

Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов методом натрий-катионирования

На предприятиях металлоперерабатывающей промышленности в технологических процессах образуются сточные воды, загрязненные солями тяжелых металлов. Эти вещества являются токсичными для водных организмов и растений, а в более высоких концентрациях и для человека. Поэтому сточные воды, обладающие высокой токсичностью, не могут быть сброшены в открытые водоемы без соответствующей обработки.

Применение ионообменных смол позволяет обеспечить не только глубокую очистку сточных вод, но и вернуть в производство ценные продукты. Примером может служить ионообменная технология очистки сточных вод, которая используется на целом ряде предприятий машиностроения и металлообработки.

Сточная вода последовательно проходит катионитовые фильтры, заполненные смолой КУ-2 в Н-форме, и анионитовые фильтры, в которые загружена смола АВ-17 в ОН-форме. Такая технологическая схема позволяет получить почти полностью обессоленную воду. Остаточное солесодержание очищенной воды не превышает 15 мг/л. Поэтому такая вода без всяких ограничений может быть использована для любых технологических целей.

Вместе с тем технологическая схема полного обессоливания сточных вод с применением метода ионообмена имеет целый ряд недостатков, а именно:

- большие затраты на строительство установки и ее эксплуатацию;
- сложную и дорогостоящую схему переработки элюатов;
- труднобалансируемые расходы кислот и щелочных промывных вод от фильтров и, как следствие, снижение производительности установки;
- возможность гипсациии загрузки катионитовых фильтров вследствие применения в цикле регенерации концентрированных растворов серной кислоты.

Технологическая схема ионообменного способа очистки сточных вод от солей тяжелых металлов может быть значительно упрощена за счет применения натрий-катионирования. В этом случае вода проходит через фильтр, заполненный катионитом в Na-форме. При этом все ионы металлов и ионы водорода, содержащиеся в стоках, обмениваются на ион натрия. Вода после натрий-катионитовых фильтров становится умягченной и нетоксичной. Такую воду можно не только использовать для охлаждения оборудования и

первичной промывки изделий, но и допустимо применять в качестве питательной воды для котлоагрегатов среднего давления.

При использовании для очистки сточных вод натрий-катионирования значительно упрощается аппаратное оформление, а также снижаются затраты на регенерацию фильтров. Как показали исследования, наиболее целесообразно применение натрий-катионирования при очистке стоков, загрязненных преимущественно одним компонентом. В этом случае одновременно решаются задачи использования очищенной воды и утилизации ценного компонента.

Сточные воды заводов обработки цветных металлов представляют собой сложную солевую систему следующего состава, мг/л: серная кислота – 290–780, медь – 60–350, цинк – 22–190, кальций – 40–100.

В целях определения возможности использования метода натрий-катионирования для кондиционирования сточных вод такого сложного состава были изучены равновесные и кинетические закономерности сорбции ионов меди, цинка и кальция на катионите КУ-2 в натриевой форме. Было найдено, что скорость сорбции ионов тяжелых металлов на катионите в Na-форме практически не отличается от скорости ионообмена на катионите в Н-форме. На основании полученных изотерм сорбции были рассчитаны константы обмена для меди, цинка и кальция. Для условий обмена ионов натрия на ионы Cu, Zn и Ca из растворов с $\text{pH} = 5\div 7$, которые по концентрации индивидуальных компонентов соответствовали составу сточных вод, значения констант обмена оказались равными $\text{KCu}/\text{Na} = 16,3$; $\text{KZn}/\text{Na} = 14,4$; $\text{KCa}/\text{Na} = 19,1$. Из приведенных данных следует, что наименее сорбируемым в системе является ион цинка. Вместе с тем исследования показали, что при сорбции ионов тяжелых металлов из кислых растворов с величиной $\text{pH} = 2\div 3$ катионитом КУ-2 в Na-форме наименее сорбируемым оказывается ион водорода.

Так как карбоксильные катиониты типа КБ-4П, имеющие в своем составе карбонильные функциональные группы (-COOH), энергично поглощают ионы водорода, эта смола была испытана в качестве ионообменного материала для фильтров второй ступени очистки сточных вод заводов обработки цветных металлов (ЗОЦМ). На первой стадии обработки стоков производится их фильтрация через катионит КУ-2 в на-

триевой форме. При этом ионы металлов обмениваются на ионы натрия, а ион водорода сорбируется лишь частично. Нейтрализация воды за счет сорбции ионов водорода из раствора осуществляется при фильтрации стоков через катионит КБ-4П в Na-форме.

Такая схема очистки позволяет не только надежно проводить кондиционирование сточной воды, но и экономить реагенты на стадии регенерации катионита. При последовательной фильтрации кислых сточных вод через сульфостирольный и карбоксильный катиониты на первом происходит сорбция тяжелых цветных металлов, а на втором – обмен ионов натрия на водород. Так как катионит КБ-4П может работать только в натриевой форме, для его регенерации и перевода в натриевую форму необходимо последовательное применение серной кислоты и щелочи. При двухступенчатой очистке кислых стоков с использованием ионитов КУ-2 и КБ-4П в Na-форме кислота для регенерации не требуется, так как на стадии сорбции катионит КБ-4П переходит в Н-форму.

Большая часть выполненных к настоящему времени теоретических и прикладных работ для описания ионообменных равновесий базируется в основном на информации, полученной при исследовании процесса обмена водорода на ионы щелочных и щелочно-земельных металлов на сульфостирольных катионитах. Имеющиеся литературные данные не позволяют представить закономерности обмена ионов тяжелых металлов на этих катионитах в натриевой форме, что необходимо для расчета ионообменных промышленных установок. В связи с этим в каждом конкретном случае, особенно при использовании ионитов для очистки промышленных растворов сложного солевого состава, необходимо проводить подбор и детальное изучение условий и закономерностей процесса сорбции.

Применение натрий-катионирования для кондиционирования сточных вод, возвращаемых в оборотную систему, приводит, как показали исследования, к накоплению в воде солей натрия.

Известно, что присутствие в воде кроме сорбируемого компонента других конкурирующих ионов в значительной степени влияет на емкость ионита по основному элементу. Характер изменения емкости катионита в процессе водооборота очищаемой воды приведен в табл. 1.

Таблица 1. Изменение солесодержания воды и емкости катионита КУ-2 при водообороте очищаемой воды

Показатель	Количество циклов										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Солесодержание исходной воды, мг/л	1120	991	1610	1944	2320	2832	2850	3257	3213	3244	3087
Солесодержание очищенной воды, мг/л	938	1012	1569	1794	1722	2631	2720	2999	3121	2996	2909
Емкость КУ-2, мг-экв./г сухой смолы	3,89	4,85	2,3	2,5	3,6	2,84	2,8	3,06	3,5	3,3	3,18

Примечание. Подпитка оборотной системы в экспериментах составляла 20 %.

С помощью метода математического планирования эксперимента была определена зависимость динамической обменной емкости (ДОЕ) КУ-2 в натриевой форме от концентрации в растворе меди, натрия и свободной кислоты. Условия проведения опытов по изучению влияния состава раствора на ДОЕ КУ-2 и результаты этих опытов представлены в табл. 2.

После математической обработки результатов было получено уравнение регрессии, выражающее зависимость емкости катионита по меди от ее концентрации в исходном растворе, а также от концентрации натрия и кислоты:

$$Y = 1,0824 + 0,118x_1 - 0,1097x_2 - 0,9647x_3 - 0,074x_1x_3 + 0,1147x_2x_3 + 0,0388x_1x_2x_3.$$

С помощью полученного уравнения можно рассчитать емкость катионита для условий сорбции меди из водных

растворов, в которых концентрация меди колеблется в диапазоне от 50 до 250 мг/л; цинка – от 30 до 170 мг/л; натрия – от 0,7 до 4,7 г/л; кислотность – от 0 до 20 мг-экв./л.

Требования практической задачи обусловили необходимость ведения процесса очистки сточных вод до проскока наименее сорбируемого иона. В этом случае многокомпонентную систему можно рассчитывать как однокомпонентную, если принять концентрацию наименее сорбируемого иона равной суммарной концентрации смеси. Для условий очистки сточных вод ЗОЦМ при соотношении ионов $Cu/Zn > 1,5$ в воде наименее сорбируемым компонентом является медь.

В целях уточнения результатов лабораторных исследований проведена экспериментальная проверка кондиционирования сточных вод методом натрий-катионирования на полупромышленной установке, смонтированной на одном из уральских заводов обработки цветных металлов. В состав установки входили: два катионитовых фильтра, сборник для сточных вод, бак для растворения хлористого натрия, сборник фильтрата, насос для подачи воды и растворов на установку, система трубопроводов с запорной арматурой.

Катионитовый фильтр представлял собой колонку диаметром 50 мм и высотой 2000 мм, выполненную из органического стекла. Высота слоя сорбента – 1000 мм.

Результаты опытов очистки сточных вод ЗОЦМ на полупромышленной установке приведены в табл. 3.

Полученные данные подтвердили возможность использования метода натрий-катионирования для кондиционирования сточных вод, содержащих свободную кислоту и соли тяжелых металлов.

Главной статьей расхода при ионообменном способе очистки воды является стоимость реагентов, идущих на регенерацию смол. Так, по данным американских исследователей, стоимость реагентов для сильнокислотных катионитов равна 46 % от стоимости очищенной воды.

При использовании двухступенчатой схемы натрий-катионирования с применением смол КУ-2 и КБ-4П их регенерацию проводят соответственно 10%-ными растворами NaCl и NaOH. Исследования показали, что путем смешения в определенных пропорциях полученных элюатов удается выделить часть тяжелых металлов в виде гидроокисного осадка, а осветленный раствор после корректировки значения pH использовать в качестве элюента на стадии регенерации. Таким образом, за счет применения химического способа переработки элюатов возможно не только снизить затраты на утилизацию уловленных из сточных вод ценных компонентов, но и сократить удельные расходы реагентов на регенерацию катионита в 1,5–2 раза.

На многих заводах по обработке цветных металлов в сточных водах присутствует шестивалентный хром. При очистке стоков по схеме Н-ОН-ионирования хром сорбируется на анионите. Последующая регенерация ионита связана с большими затратами реагентов и постепенным снижением его ДОЕ, одновременно возникает проблема, связанная с обезвреживанием хромосодержащих элюатов.

В случае применения для кондиционирования сточных вод метода натрий-катионирования шестивалентный хром остается в очищаемой воде. Поэтому для его восстановления в технологическую схему натрий-катионирования было рекомендовано включить электрокоагуляционную установку.

Предварительную электрокоагуляционную обработку общего стока предприятия целесообразно проводить при pH = 4÷8. При pH ниже 4 необходимо все хромосодержащие стоки восстанавливать локально в местах их образования.

Исследования показали, что электрокоагуляционная обработка общего стока позволяет не только очищать воду

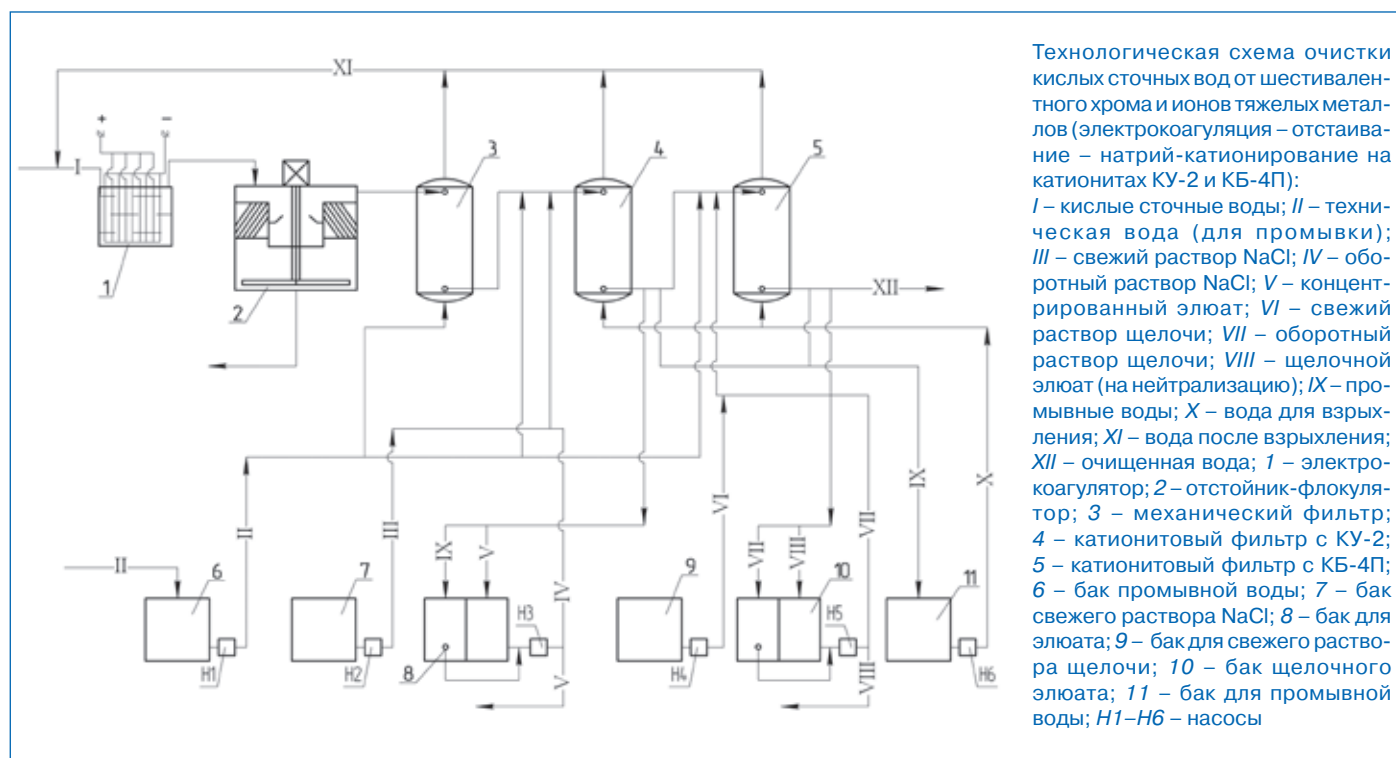
Таблица 2. Условия, матрица планирования и результаты опытов по сорбции меди

Номер опыта и область изменения фактора	Планируемые факторы			Значение отклика
	Концентрация ионов, мг/л меди, натрия, водорода			
	X_1	X_2	X_3	ДОЕ
1	50	0	0,71	2,04
2	250	0	0,71	2,50
3	50	10	0,71	1,67
4	250	20	0,71	1,97
5	50	0	4,71	0,117
6	250	0	4,71	0,118
7	50	20	4,71	0,04
8	250	20	4,71	0,205
Основной уровень	150	10	2,71	–
Интервал варьирования	100	10	2	–
Верхний уровень(+1)	250	20	4,71	–
Нижний уровень(-1)	50	0	0,71	–

Таблица 3. Результаты очистки промышленных сточных вод методом натрий-катионирования

Фильтроцикл	Марка смолы	Масса загрузки, г	Объем загрузки, мл	Сорбция				Элюирование					Промывка	
				Скорость фильтрации, м/ч	Пропущено		ДОЕ, мг-экв./л	Объем рег. раствора, л	Уд. объем	Уд. расход, г/г-экв.	Макс. содержание Cu/Zn, г/л	Степень регенерации, %	Режим промывки	Уд. расход воды, м³/м³
					л	Удельный объем								
I	КУ-2	912,03	1962,5	10	185,4	94,47	3,19	9	4,59	201	12,7/10,2	100/99	Снизу вверх	4,07
	КБ-4П	449,74	2158,75	10	185,4	85,9	7,87	5	2,3	141	–	–	Сверху вниз	3,7
II	КУ-2	912,03	1962,5	10	207	105,5	3,14	11	5,61	285	10,8/8,58	77/91	Сверху вниз	5,1
	КБ-4П	306,64	1471,9	10	207	140,6	6,14	3	2,04	159,4	–	–	Снизу вверх	10,2
III	КУ-2	884,65	1903,6	10	203	106,6	3,28	8	4,2	226	12,96/10,1	72/100	Сверху вниз	5,2
	КБ-4П	327	1570	10	203	129,3	6,27	4	2,55	195	–	–	Снизу вверх	3,9
IV	КУ-2	574,6	1236,4	15	113,5	91,8	2,63	6	4,85	419	5,65/6,3	81/100	–	–
	КБ-4П	286,2	1373,75	15	113,5	82,6	3,57	–	–	–	–	–	–	–

Примечание. Состав сточных вод: pH = 2,2,5÷3,5; кислотность – 4,4 мг-экв./л; Cu – 178 мг/л; Zn – 70–145 мг/л, Ca – 12–76 мг/л, Mg – 7–50 мг/л, Fe – 12–45 мг/л, сухой остаток – 2400–6100 мг/л. Регенерирующий раствор (элюент) – 10%-ный раствор NaCl и 10% NaOH.



Технологическая схема очистки кислых сточных вод от шестивалентного хрома и ионов тяжелых металлов (электрокоагуляция – отстаивание – натрий-катионирование на катионитах КУ-2 и КБ-4П): I – кислые сточные воды; II – техническая вода (для промывки); III – свежий раствор NaCl; IV – оборотный раствор NaCl; V – концентрированный элюат; VI – свежий раствор щелочи; VII – оборотный раствор щелочи; VIII – щелочной элюат (на нейтрализацию); IX – промывные воды; X – вода для взрыхления; XI – вода после взрыхления; XII – очищенная вода; 1 – электрокоагулятор; 2 – отстойник-флокулятор; 3 – механический фильтр; 4 – катионитовый фильтр с КУ-2; 5 – катионитовый фильтр с КБ-4П; 6 – бак промывной воды; 7 – бак свежего раствора NaCl; 8 – бак для элюата; 9 – бак для свежего раствора щелочи; 10 – бак щелочного элюата; 11 – бак для промывной воды; Н1–Н6 – насосы

Таблица 4. Основные технологические параметры

Процесс электрокоагуляции	
Плотность тока, А/дм²	0,8–1,2
Время обработки, мин	15
Расход электроэнергии, кВт·ч/м³	1,5–2
Расход железа, г/г хрома	3–4
Процесс натрий-катионирования	
Емкость КУ-2 в Na-форме по сумме катионов, мг-экв./г	3,0
Емкость КБ-4П в Na-форме по H-иону, мг-экв./г	6,7
Скорость фильтрации, м/ч	10–15
Скорость регенерации, м/ч	1–3
Расход NaCl, г/г-экв.	200–300
Расход NaOH, г/г-экв.	150–200
Расход воды на промывку: катионита КУ-2, м³/м³	4–5
катионита КБ-4П, м³/м³	5–10
Расход воды на взрыхление, м³/м³	2–3

от хрома, но и снижать на 20–40 % содержание в воде ионов тяжелых цветных металлов. За счет снижения концентрации ионов тяжелых металлов в сточных водах, прошедших электрокоагуляционную установку, увеличивается продолжительность рабочего цикла катионитового фильтра в 1,2–1,4 раза.

В ходе экспериментов на полупромышленной установке по очистке сточных вод с использованием методов электрокоагуляции и натрий-катионирования установлены основные технологические параметры (табл. 4).

На основании результатов выполненного исследования разработана технологическая схема комплексной установки для кондиционирования сточных вод, имеющих в своем составе свободные кислоты, шестивалентный хром и соли тяжелых металлов (см. рисунок).

Процесс очистки сточных вод складывается из следующих технологических операций: 1) электрокоагуляции; 2) тон-

кослойного отстаивания с использованием отстойника – флокулятора, конструкция которого разработана НПФ «Эко-проект»; 3) фильтрации через механический фильтр с двухслойной загрузкой (антрацит, песок); 4) фильтрации через фильтр с катионитом КУ-2; 5) фильтрации через фильтр с катионитом КБ-4П.

Очищенная вода используется в оборотном водоснабжении предприятия в качестве подпиточной воды. Внедрение разработанной технологии кондиционирования сточных вод, загрязненных солями тяжелых металлов, позволит снизить на 30–45 % капитальные и эксплуатационные затраты по сравнению с технологической схемой полного обессоливания воды, а также создаст условия по переходу предприятия на замкнутую систему водоснабжения с минимизацией сброса сточных вод в водные объекты.

Г.А. Селицкий, канд. хим. наук,
Ю.А. Галкин, НПФ «Эко-проект»