

Рис. 1. Вариант обвязки автоматизированных реакторов восстановления Cr<sup>6+</sup> и нейтрализации всех видов сточных вод

1 – реактор хромсодержащих сточных вод; 2 – реактор-нейтрализатор всех видов сточных вод; 3 –дозатор восстановителя; 4 – дозатор кислых растворов; 5 – потенциометр КСП-3п с изотропным пневматическим пропорционально-интегральным (ПИ) – регулятором; 6 – вторичный прибор хром –метра СХ-1; 7 – вторичный прибор рН-метра - П-215; 8 – первичный датчик хром-метра ЭЗ-01; 9 – погружной датчик рН-метра ДПГ-4м; 10 – мембранный исполнительный механизм (МИМ)

Внедрение усовершенствованных реакторов [6, 7, 8, 9] позволяет многократно сократить время пребывания сточных вод в аппаратах против установленных СНиП и ТУ при одновременном повышении эффективности очистки стоков.

#### СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Васильцов Е.А., Ушаков В.Г. Аппараты для перемешивания жидких сред. Справочное пособие. - Л.: Машиностроение, 1979.- 272с.
2. Урецкий Е.А., Сахарук Ю.И. Рациональная технология решения экологических проблем, повышения эффективности ресурсо- и энергосбережения предприятия. БелАПЭ и ЭИМ. Информ. бюллетень за январь-март 1999. - Мн.- С.7-9
3. Урецкий Е.А., Дарманян А.П., Романов С.Н., Тишин О.А. Исследование структуры потоков аппаратов с якорными мешалками. Всесоюзная научная конференция "Повышение эффективности, совершенствование процессов и аппаратов химических производств". ПАХТ-85. Тезисы докладов. - Харьков, 1985. - С.144-145.
4. Урецкий Е.А., Венецианов Е.В. Модель кинетики сорбционной очистки растворов от токсичных примесей в процессе соосаждения и её практическое применение// Вестник БГТУ. 2005.

5. НИР Технологическая линия по очистке производственных сточных вод гальванического участка дорожно-ремонтного предприятия Белорусской железной дороги. г. Лида. для проекта ИП АЕТЕ (Американские экологические технологии и оборудование) рук. темы Урецкий. Е.А. ИП. АЕТЕ. ОДО «САФАРИ», 1997.
6. Урецкий Е.А. и др. Устройство для очистки промышленных сточных вод. А.С. №998365. Приоритет изобретения 23 февраля 1983.
7. Урецкий Е.А.и др. Устройство для реагентной обработки промышленных сточных вод. А.С. №1098194. Приоритет изобретения 24 декабря 1982.
8. Урецкий Е.А. и др. Устройство для реагентной обработки промышленных сточных вод. А.С.№1476803. Приоритет изобретения 30 июля 1987.
9. Урецкий Е.А. и др. Устройство для регулирования процесса обезвреживания промышленных сточных вод. А.с. №956434 Приоритет изобретения 16 сентября 1980.

Материал поступил в редакцию 20.03.08

#### URETSKY E.A. Perfecting of automatized reactors intended for a wastewater treatment of the plants of instrument making and a machine industry

Are reduced: a state of a problem, formula for analytical definition of optimal stay time of sewages in automatized reactors, the conditions are rotined, at which one the effective work of automatized reactors, ampere-second is possible, where the indicated conditions realised.

УДК 628.

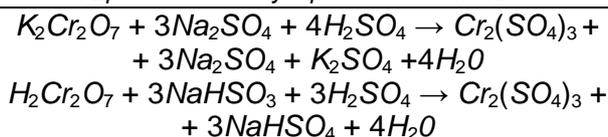
Урецкий Е.А.

### ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА

#### ВВЕДЕНИЕ

При обработке сточных вод гальванического производства реагентным методом для восстановления шестивалентного хрома ши-

роко используют соли сернистой кислоты и двуокиси серы. Реакция протекает в кислой среде по известной схеме [1] при значительном (2-2,5 раза больше стехеометрического) избытке восстановителя.



Относительная величина этого избытка зависит от начальной концентрации шестивалентного хрома в растворе и возрастает с уменьшением её. При расчете оборудования для реагентной очистки сточных вод невозможно обойтись без знания кинетических закономерностей этого процесса. Однако в литературе (таблица 1) имеются противоречивые данные о скорости реакции восстановления шестивалентного хрома. Согласно рекомендациям [3], разработанным в развитие СНиП 2.04.02-84 и 2.04.03-85, (см. табл.1), необходимое время контакта для перевода шестивалентного хрома в трёхвалентный (при отсутствии соответствующих исследований) составляет 30 минут. В литературе отсутствуют сведения о численных значениях константы скорости реакции и зависимости ее от различных технологических параметров, например кислотности среды. Поэтому возникла необходимость в изучении кинетики реакции восстановления хрома. Проведение подобных исследований может позволить снизить объём химических реакторов, их металло- и энергоёмкость на порядок.

**Таблица 1.** Сведения о кинетике реакции восстановления шестивалентного хрома в зависимости от величины pH

Величина pH	Продолжительность реакции до степени превращения 99%, мин.	Литературный источник
2,5-3	мгновенно	[2]
2,5-3,5	30,0	[3]
2,0-3,0	8,0 - 10,0	[4]
2,0	10,0	[5]

#### ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

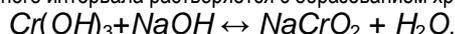
Для проведения экспериментов была создана установка, схема которой представлена на рис.1. Установка состояла из реактора объемом V=500мл, снабженного лопастной мешалкой. В реакторе был установлен термометр для замера температуры, замер величины pH среды осуществлялся с помощью стандартных стеклянных электродов и иономера ЭВ-74

#### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для исследования кинетики реакции был использован метод остановки [6] по следующей методике. Сначала в реактор с мешалкой заливался раствор, содержащий соль шестивалентного хрома, затем добавлялась серная кислота, обеспечивающая требуемую величину pH среды. Содержимое реактора хорошо перемешивали и термостатировали; затем в реактор вливали раствор сульфита натрия в количестве, обеспечивающем мольное соотношение:

$$m = \frac{[Na_2SO_3]_0}{[Cr^{6+}]_0} = 6.6,$$

где  $[Na_2SO_3]_0$ ;  $[Cr^{6+}]_0$  - начальные концентрации сульфита натрия шестивалентного хрома соответственно. Температура содержимого реактора и раствора сульфита натрия, были одинаковыми и равными 20°C. Через определенный промежуток времени в реактор вливали раствор щелочи (NaOH), и реакция останавливалась. При этом объем приливаемого раствора выбирали таким, чтобы значение pH смеси находилось в диапазоне 8-12. Гидроокись хрома образующаяся при остановке реакции в щелочной среде выше указанного интервала растворяется с образованием хромитов [7]



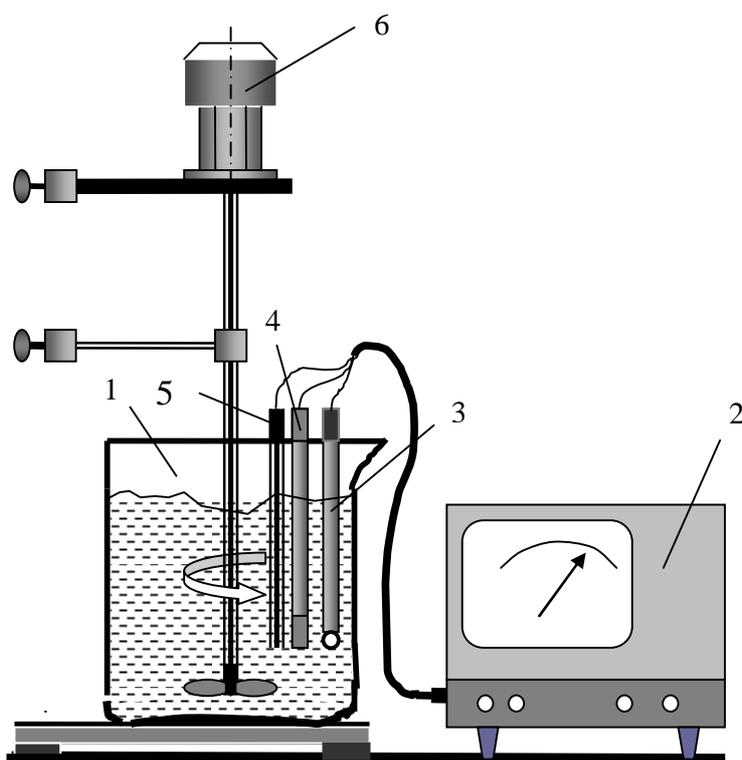
Предварительно было установлено, что при  $pH \leq 4$   $pH \leq 12$  образующаяся при остановке реакции гидроокись хрома практически нерастворима (рис. 2). Так же было установлено, что при  $pH > 8,9$  реакция восстановления хрома(VI) прекращается (рис. 2).

После добавления щелочи смесь в реакторе выдерживалась в течение 30 мин., после чего её дважды фильтровали. Поскольку шестивалентный хром гидроокиси не образует, то не прореагировавший хром (VI) остаётся в фильтрате, а на фильтре - гидроокись хрома (III). Фильтрат анализировался на содержание хрома общего. Реакция восстановления хрома общего исследовалась при различных значениях pH среды. Результаты экспериментов приведены на рис. 2. Для анализа кинетических данных использовали интегральный метод [8,17] с последующей статистической обработкой результатов экспериментов [9].

Скорость реакции восстановления описывается уравнением второго порядка:

$$d[Cr^{6+}] / dt = -k [Cr^{6+}]^2,$$

где  $[Cr^{6+}]$  – концентрация шестивалентного хрома;



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки для изучения процесса восстановления шестивалентного хрома

1 - лабораторный реактор; 2 – ионномер ЭВ-74; 3 – измерительный электрод; 4 – электрод сравнения; 5 – электрод термокомпенсации; 6 - электродвигатель с мешалкой

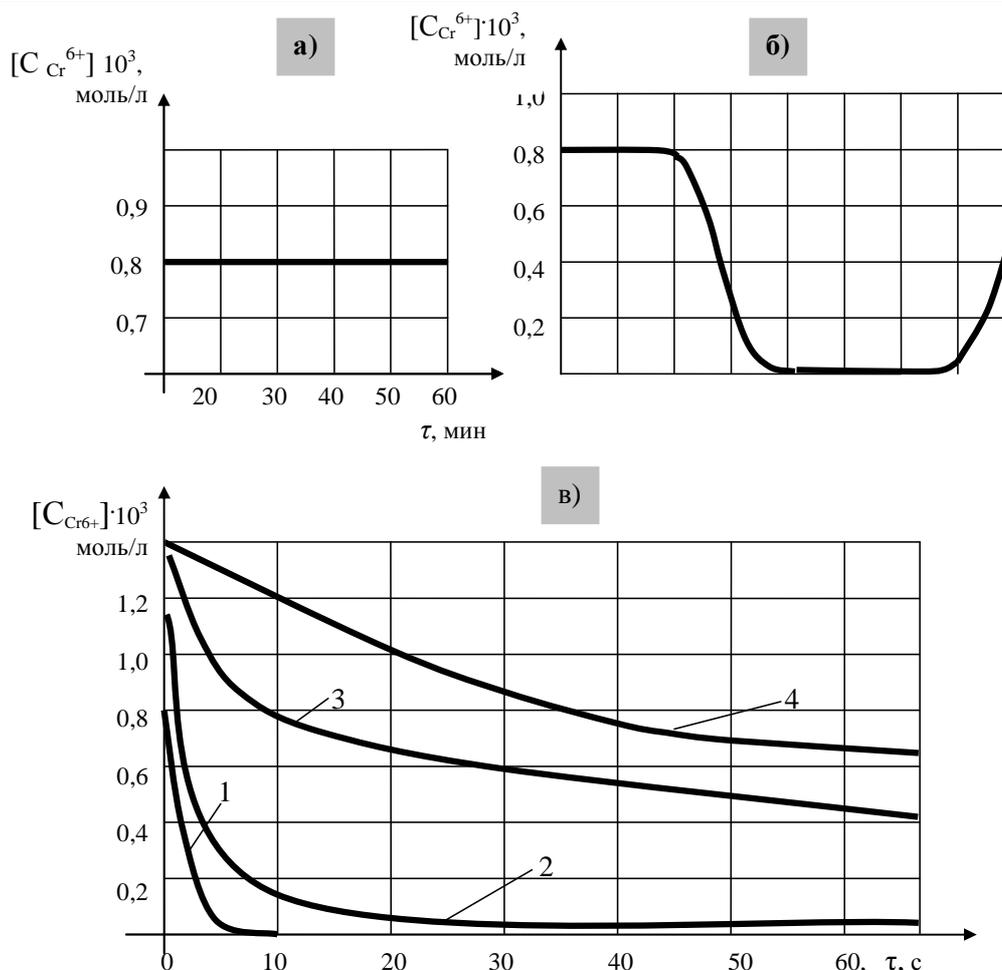


Рис. 2. Результаты кинетических исследований

- а) Изменение концентрации  $Cr^{6+}$  ( $pH=8,76; M=6,6$ );
- б) Влияние  $pH$  на концентрацию  $Cr^{6+}$  в растворе;
- в) Изменение концентрации  $Cr^{6+}$  во времени ( $M=6,6; T=20^{\circ}C$ );  
 1 –  $pH=3,5$ ; 2 –  $pH=4,5$ ; 3 –  $pH=5,5$ ; 4 –  $pH=6,0$

$k$  - константа скорости реакции .

Значения константы скорости, соответствующие опытным данным, определялись путем минимизации параметра  $W$

$$W = \sum_{i=1}^n \{ [Cr^{6+}]_e - [Cr^{6+}]_i \}^2,$$

$$[Cr^{6+}]_i = \frac{1}{\frac{1}{[Cr^{6+}]_0} + kt_i},$$

где  $[Cr^{6+}]_0$ ;  $[Cr^{6+}]_e$ ;  $[Cr^{6+}]_i$  - начальное, экспериментальное и расчётное значение концентрации, соответственно;

$n$  - число экспериментальных точек в опыте.

По найденным значениям констант скоростей реакций при различных значениях  $pH$  была установлена ее зависимость от величины  $pH$  среды:

$$k = k_0 e^{-a \cdot pH},$$

где  $k_0$   $a$  - экспериментальные параметры, найденные в результате обработки экспериментальных данных.

Статистические величины определялись по следующим соотношениям. Среднее значение величины:

$$x_{cp} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i.$$

Среднее квадратичное отклонение:

$$G = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_{cp} - x_i)^2}.$$

Интервальные оценки (для уровня значимости  $q=5\%$  и степени свободы  $f = n-1$ ):

$$\Delta = \pm \frac{tgG}{\sqrt{n}},$$

где  $x_{cp}$  - среднее значение;

$x_i$  - опытное значение;

$n$  - число параллельных опытов;

$tg$  - критерий Стьюдента.

В результате обработки получено выражение для константы скорости реакции в виде:

$$k = (1.34 \pm 0.26) \cdot 10^7 \cdot e^{-(2.29 \pm 0.034)pH},$$

позволяющее определить значение  $pH \leq 6,0$  (для кислой среды).

Как следует из экспериментов, уровень кислотности среды оказывает существенное влияние на ход процесса. При этом необходимо отметить, что уменьшение  $pH$  на 1 увеличивает константу скорости на порядок. При  $pH = 3,0$  реакция восстановления хрома (VI) может быть отнесена к категории мгновенных, что соответствует данным работы [2], при увеличении величины  $pH$  скорость реакции падает. Полученные данные могут быть использованы для расчета реакторов восстановления хрома (VI) реагентным методом.

Таблица 2. Результаты обработки экспериментальных данных

рН	<i>K<sub>ср</sub></i>	<i>G</i>	<i>t<sub>г</sub></i>	$\Delta K = \pm \frac{G \cdot t_g}{\sqrt{n}}$ л/моль·с	<i>K</i> ±Δ <i>K</i> по эксперименту	<i>K</i> ±Δ <i>K</i> по формуле
	л/моль·с					
4,5	448,0	20,55	4,3	51,02	448 ±51,02	450± 49,8
5,5	44,9	5,30	4,3	13,16	44,9±13,16	45,6 ±2,90
6,0	14,4	1,35	4,3	3,1	14,4± 3,1	14,5 ±0,57
<i>lnK<sub>0</sub></i> =16.41		0.992	4.3	<i>lnK<sub>0</sub></i> =16.41±0.23		
<i>d</i> =2,29		0.014	4.3	<i>d</i> =2.29±0.034		

**РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Результаты обработки экспериментальных данных приведены в таблице 2.

**Определение времени перемешивания сточных вод, содержащих хром(VI), в реакторах с механическими перемешивающими устройствами, необходимого для завершения реакции восстановления.** Исследования кинетики реакции восстановления хром (VI) показали, что данная реакция в области низких рН (менее трех) относится к категории мгновенных, т.е. время ее протекания сопоставимо со временем завершения массообмена, в стандартных реакторах.

Добиться высокой степени однородности можно при условии проведения реакции в кинетической области [10]. В аппаратах с мешалками, а именно такие используются в качестве реакторов в технологических схемах реагентной очистки сточных вод, обеспечить протекание в кинетической области можно за счет ускорения процесса массообмена. Время перемешивания  $\tau_{см}$  с необходимой однородности и характеристиками реакции связано соотношением [10]:

$$\tau_{см} \leq \frac{\ln\left(\frac{1}{1-\eta}\right)}{10kC_o}$$

где  $\eta$  - степень однородности среды;

*k* - константа скорости реакции;

*C<sub>o</sub>* - начальная концентрация реагентов.

В практических условиях проведения процесса восстановления шестивалентного хрома  $C_o \cong 3,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л; степень однородности  $\eta = 0,99$ ; константа скорости реакции  $k=4600$  (рН =3,5), тогда время перемешивания будет равно:

$$\tau \leq \frac{\ln \frac{1}{1-0.99}}{4.6 \cdot 10^3 \cdot 3.4 \cdot 10^4}$$

Если реакция осуществляется при меньших рН, то время перемешивания должно быть еще меньше. Время перемешивания связано с числом оборотов мешалки соответственно [11]:

$$n \cdot \tau_{см} = A \left(\frac{D}{d_m}\right)^2$$

где *n* - число оборотов мешалки;

*D, d<sub>m</sub>* - диаметр аппарата и мешалки, соответственно;

*A* - постоянный множитель, зависящий от конструкции мешалки.

Для аппаратов наиболее распространенных в промышленности, *D*= 3,0 и число оборотов будет равно:

- для турбинной мешалки

$$n = \frac{5.1 \cdot 3^2}{3.0} \approx 15.0 \cdot 1/c;$$

- для пропеллерной мешалки:

$$n = \frac{10.7 \cdot 3^2}{3.0} \approx 32.0 \cdot 1/c.$$

Таким образом, чтобы в стандартных аппаратах обеспечить условия протекания реакции восстановления в кинетической области, необходимо сообщить мешалке большее число оборотов, что приве-

дет к значительному усложнению их конструкции и увеличению мощности привода перемешивающего устройства. Такой путь решения аппаратурного оформления нельзя считать правомерным. Поэтому необходимо разработать специальные конструктивные приемы, которые позволили бы без удорожания конструкции добиться желаемого результата. К числу таких средств можно отнести использование для перемешивания статических смесителей различной конструкции [12-15] и организацию соответствующим образом подачи технологических потоков в аппарат [16].

Однако успешное использование этих приемов в практике проектирования невозможно без теоретических исследований, подтвержденных соответствующей экспериментальной проверкой в производственных условиях.

**ВЫВОДЫ**

К настоящему времени экспериментальные исследования работы статических смесителей и аппаратов с мешалками в лабораторных и производственных условиях завершены. Получены обнадеживающие результаты. Результаты исследований и производственных испытаний будут опубликованы в последующих статьях.

**СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Гордин И.В., Манусова Н.Б., Смирнов Д.Н. Оптимизация химико-технологических систем очистки промышленных сточных вод - Л.: Химия, 1977. - 176 с.
2. Дегремон. Технические записки по проблемам воды. Пер.с англ. под ред. Карюхиной Т.А. и Чурбановой И.Н.- Т. 1 и 2. - М.: Стройиздат. - С. 607, 1062.
3. Рекомендации по проектированию водоснабжения и канализации цехов гальванических покрытий. БЗ-79. Госстрой СССР. ГПИ "Сантехпроект" - М., 1981. - 168 с.
4. Автоматическое регулирование процессов очистки природных и сточных вод. - М.: Стройиздат, 1974. - 256 с.
5. Grindley.F.I.Soc. Chem. Ind.1945. - №64 - р. 339-354.
6. Экспериментальные методы химической кинетики. Учебное пособие под ред. Эмануэля Н.М., Сергеева Г.Б. - М.: Высшая школа, 1980. - 375 с.
7. Смирнов Д.Н., Генкин В.Е. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов. - М.: Металлургия, 1980. - 186 с.
8. Левеншил О. Инженерные оформления химических процессов. - М.: Химия, 1969. - 624 с.
9. Бондарь А.Г., Статюха Г.А. Планирование эксперимента в химической технологии. - Киев: Высшая школа, 1976. - 184 с.
10. Jakao M., Jamamoto T., Murakami J., Sato J.J. Cem. Eng. Japan, 1978.11. - №6. - р. 481-486.
11. Васильцов Е.А., Ушаков В.Г. Аппараты для перемешивания жидких сред. Справочное пособие. - Л.: Машиностроение, 1979. - 272 с.
12. А.С. СССР № 1 200 957
13. А.С. СССР № 1 223 982
14. Wood F Hoop N.N. A study micromising in jet. stirred system. Proc. 2-rd. Eur. Conf. on mix. Cambridge, 1977, с. 855-864.
15. Wilkinson W., Cliff M. An in invertigation in performance of a static in-lein mixer. Proc. 2-rd. Eur. Conf. on mix. Cambridge, 1977.
16. Дарманян А.П., Тишин О.А., Тябин Н.В., Урецкий Е.А. Исследование влияния степени смешения реагентов на скорость химической реакции в проточном реакторе. В кн.:Тезисы докладов 8-ой Всесоюзной конференции. Химреактор-8. - Т. 2. - Чимкент, 1983. - с. 312-317.
17. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. - М.: Химическая кинетика, 2000. - 586 с.

Материал поступил в редакцию 14.01.08

## URETSKY E.A. Studies of kinetics of recovery of hexavalent chrome

The studies of kinetics of recovery of hexavalent chrome confirming a possibility of multiple abbreviation of stay time of sinks in automatized reactors are held. The expression of a specific reaction rate is determined.

УДК 628.356

**Брылка Ежи, Магрел Лех, Акулич Т.И., Науменко Л.Е.**

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ И УТИЛИЗАЦИИ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных проблем, возникающих при эксплуатации канализационных очистных сооружений, является обезвреживание образующихся осадков. Осадки можно разделить на сырые и биологически стабилизированные (минерализованные) в зависимости от применяемой технологии. К сырым осадкам относятся осадки механической очистки, образующиеся на решетках, песколовках, первичных и вторичных отстойниках.

Стабилизация осадков заключается в снижении органической части, восприимчивой к биологическому разложению. Стабилизацию осадков бытовых сточных вод наиболее часто осуществляют при воздействии мезофильных аэробных бактерий в камерах кислородной стабилизации, аэробных бактерий в процессе компостирования или бактерий анаэробных во время брожения осадков в метантенках. Особый способ стабилизации осадков – их сжигание.

### КЛАССИФИКАЦИЯ ОСАДКОВ, ИХ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА

Осадки бытовых сточных вод представляют собой органическую и минеральную смесь с большим содержанием коллоидных частиц и патогенных микроорганизмов. Такие осадки склонны к загниванию.

Состав осадков, образующихся на промышленных предприятиях, разнообразен и зависит от рода производства и технологических процессов. На предприятиях неорганической промышленности образуются минеральные осадки, невосприимчивые к процессам разложения. На промышленных предприятиях, отводящих стоки, загрязненные органическими веществами, возникают осадки, в которых могут присутствовать вещества органические и неорганические [2, 3].

Структуру осадка определяют элементарные частицы, размер, форму и концентрацию которых можно определить. Некоторые осадки состоят из хорошо видимых отдельных частиц, сосредоточенных в центре, и имеют зернистую структуру. Другие осадки представлены агрегатами частиц хлопьеобразной структуры. Хлопьеобразную структуру имеют также осадки искусственно флокулированные.

Определение свойств осадков необходимо для решения следующих задач:

- сравнить свойства осадков из разных сооружений в пределах одной очистной станции;
- сравнить свойства осадков из одних и тех же сооружений на различных очистных станциях;
- сравнить свойства осадков из одних и тех же сооружений при различных способах обработки осадка;
- выбор соответствующего процесса обработки;
- осуществить качественный контроль работы эксплуатируемых сооружений.

К основным показателям, характеризующим свойства осадков до и после процессов стабилизационной обработки, кондиционирования, обезвреживания относятся зольность, влажность, гранулометрический состав, рН и щелочность, плотность, дзетта-потенциал, удельное сопротивление, реологические свойства, коэффициент сжимаемости [1, 2].

Способы обработки осадков сточных вод непосредственно связаны с происхождением сточных вод. Очистные сооружения малой канализации не имеют решеток, песколовков и сооружений для утилизации осадков. Образующиеся осадки, первичные и вторичные, стабилизируются анаэробно в первичных отстойниках и вывозятся без обезвреживания и обеззараживания. Избыточный активный ил в

большинстве случаев подвергается аэробной стабилизации и вывозится на полигон. Такое решение утилизации осадков бытовых сточных вод является недопустимым и приводит к загрязнению окружающей среды.

Локальные очистные сооружения работают аналогично как сооружения малой канализации. Осадки сточных вод подвергаются только аэробной или анаэробной стабилизации. Отсутствие полного процесса обработки осадков сточных вод на локальных очистных сооружениях и сооружениях малой канализации продиктовано экономическими соображениями. Стоимость сооружений полной обработки осадков сточных вод составляет 50...100 % стоимости строительства сооружений по очистке сточных вод. В малых очистных сооружениях количество образующихся осадков небольшое, поэтому стоимость оборудования по обработке осадков в соотношении с количеством осадков очень высокая.

Сооружения полной обработки осадка (стабилизационная обработка, обезвреживание, обеззараживание) проектируются при производительности очистной станции более 50 м<sup>3</sup>/сут.

### КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД

Под понятием кондиционирования осадков сточных вод понимают их химическую или физическую обработку, улучшающую способность обезвреживания. Кондиционирование осадков наиболее часто осуществляется при помощи полиэлектролитов или минеральных коагулянтов, реже используется известь. При сжигании осадков сточных вод для кондиционирования применяют углеродную пыль, что улучшает качество сожженного осадка [4].

К физическим методам кондиционирования осадков относятся [1]:

- ✓ термический метод – предполагает подогрев осадка при температуре 180...220 °С при давлении 15 атмосфер. В результате поддается разрушению коллоидная структура осадка, улучшается его способность к обезвреживанию;
- ✓ вымораживание – состоит из двух фаз: медленного замораживания и размораживания. При замораживании образуется кристаллический лед, а рост давления вызывает уплотнение взвеси, которая в процессе размораживания оседает на дно. Осадок, подвергнутый процессу вымораживания, хорошо уплотняется под действием гравитации;
- ✓ промывка – заключается в переводе жидкости из связанного состояния в свободное. В результате уменьшается содержание растворенных солей, щелочность, удаляются растворенные газы, что улучшает процесс седиментации и позволяет уменьшить дозы коагулянта перед процессом фильтрации;
- ✓ использование действия ультразвукового поля – ультразвуковая волна возникает в результате ритмической вибрации центра, в котором находится. Прохождение ультразвуковой волны сопровождается такими явлениями, как кавитация, давление излучения, дисперсия, коагуляция ультразвуковая, окислительная редукция и электрокинетический потенциал;
- ✓ кондиционирование присадочными материалами (зола из котельной, от электрофильтров электрической станции, опилки) – эти вещества усиливают процесс обезвреживания осадка. Обезвреживание (сгущение) осадка может осуществляться [7]:
  - в результате действия сил гравитации;
  - флотацией;
  - механическим обезвреживанием.

**Акулич Татьяна Ивановна**, старший преподаватель кафедры водоснабжения, водоотведения и теплоснабжения УО «Брестский государственный технический университет».

ул. Московская, 267, УО БрГТУ, 224017, г. Брест, Беларусь.