

Рис. 2. Сезонные изменения температурного режима вод озера Белое (2001 – 2006 гг.)

площади водоема. Площадь придонных слоев подогреваемых на 1 °С достигает 24 %.

До начала функционирования ГРЭС озеро покрывалось льдом в конце ноября - декабре, период ледостава составлял 113-130 суток, толщина льда при этом достигала 51 см. В результате искусственного подогрева вод озера ледостав с полыньями у сбросных каналов на озере Белом формируется только в суровые зимы и покрывает около 60 % акватории водоема. Толщина льда на оз. Белом не превышает 10 см, продолжительность ледостава – 2-3 декады [2].

Несмотря на соблюдение установленных нормативов, отмечено существенное изменение термического и гидрологического режима озера. Зона поверхностных вод с температурой, повышенной на 1 °С, в озере занимает 84 % акватории, влияние подогрева на 7-8 °С отмечается на 0,1-0,4 % от общей площади водоема. Площадь придонных слоев, подогреваемых на 1°С, достигает 24 %.

До начала функционирования ГРЭС озеро покрывалось льдом в конце ноября - декабре, период ледостава составлял 113-130 суток, толщина льда при этом достигала 51 см. В результате искусственного подогрева вод озера ледостав с полыньями у сбросных каналов на озере Белом формируется только в суровые зимы и покрывает около 60 % акватории водоема. Толщина льда на оз. Белом не превышает 10 см, продолжительность ледостава 2-3 декады [2].

Значительные объемы сбрасываемой подогретой воды, нарушают не только естественный температурный режим, но и плотностную и ветровую циркуляцию вод. До строительства ГРЭС водные массы перемешивались до дна, температура воды равномерно распределялась по глубине, термическая стратификация отмечалась в области максимальных глубин. Сбрасываемые подогретые воды обладают пониженной плот-

ностью и движутся в верхних слоях водоема, распределяясь по акватории под действием ветра. Слой смешения подогретых и озерных вод [4] составляет 1 м.

Таким образом, в результате поступления подогретых сточных вод повысилась динамическая активность водных масс, произошли существенные изменения термического режима и, соответственно, ледового режима. В свою очередь изменение гидрологического и термического режимов вызвали изменение ряда гидрохимических и гидрофизических параметров озерных вод и, следовательно, изменили экологическую ситуацию в целом.

Выводы

В республике нормирование отведения сточных вод в водотоки производится без учёта интересов выше- и нижерасположенных водопользователей.

Точки аналитического контроля сточных вод не всегда располагаются с учётом особенностей формирования объёмов и качества сточных вод, образующихся в процессе производства.

Нормирование сброса сточных вод предприятия зачастую выполняется без разделения по категориям отводимых сточных вод (нормативно-чистым и нормативно-очищенным).

Отсутствуют нормативные документы, регламентирующие отведение сточных вод в озёра и водохранилища и их нормирование.

Перечень нормируемых показателей качества сточных вод тепловых станций не является единым и колеблется от 5 до 16 ингредиентов на различных объектах с аналогичной схемой водоснабжения и водоотведения.

В отдельных случаях на тепловых станциях не нормируется температура сточных вод, хотя одним из факторов ухудшения качества вод в водотоках и водоёмов является тепловое загрязнение, обусловленное сбросом подогретых вод.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Инструкция по нормированию сбросов сточных вод в поверхностные водные объекты/ 813982 Нац. реестр правовых актов РБ 2000. № 36.
2. Антропогенная трансформация озер Беларуси: геоэкологическое состояние, изменение, прогноз / Власов Б.П.- Мн.: БГУ, 2004. – 207 с.
3. Бондарев А.А., Назарова Л.Н., Грабик В.А. Влияние различных схем технического водоснабжения ТЭС на качество поверхностных вод // Гидрохимические материалы. – 1983. – т. 106. - С. 144 – 150.
4. Гурьянова Л.В. Гидрологический режим водоемов – охладителей тепловых электростанций (на примере Беларуси) // Гидрографическая сеть Беларуси и регулирование речного стока – Мн., 1992. – С. 26 – 31 с.

Статья поступила в редакцию 29.03.2007

УДК 628. 316

Урецкий Е.А. Мороз В.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ «ПОПУТНОЙ» ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ СТОЧНЫХ ВОД, ЗАГРЯЗНЁННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫМИ ИНГРЕДИЕНТАМИ

Введение

Крайне опасными загрязнителями сточных вод промыш-

ленных предприятий являются разнообразные органические вещества окрасочных производств. Эти вещества характери-

Урецкий Евгений Аронович, доцент кафедры водоснабжения, водоотведения и теплоснабжения Брестского государственного технического университета.

Мороз Владимир Валентинович, ст. преподаватель кафедры водоснабжения, водоотведения и теплоснабжения Брестского государственного технического университета.

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

Водохозяйственное строительство и теплоэнергетика

зуются сложным и переменным составом, высокой токсичностью, преимущественным содержанием растворенных, а не взвешенных веществ. Поэтому их выделение представляет задачу чрезвычайной сложности. Полное удаление органических веществ известными технологиями либо невозможно, либо связано с очень большими энергетическими затратами, высокой стоимостью технологического оборудования, дефицитностью реагентов и потребностью в значительных производственных площадях.

Помимо этого, на стадиях подготовки изделий под покраску (обезжиривание, фосфатирование, травление и т.п.) и в процессе нанесения самого лакокрасочного покрытия на изделие образуются сточные воды, загрязненные веществами минерального происхождения и соединениями тяжелых металлов. Тяжелые металлы входят в состав красок (например, белила цинковые и титановые; желтые краски, содержащие хром; свинец в грунтовках и эмалях) [9].

Опыт, накопленный авторами статьи по использованию "попутных" технологий в процессах очистки сточных вод, позволяет с высокой степенью вероятности предположить возможность эффективной совместной обработки указанных стоков в рамках очистных сооружений гальванического производства. При этом под «попутной» технологией обработки лакокрасочных загрязнений авторы понимают её реализацию в рамках традиционных очистных сооружений стоков гальванических покрытий реагентного типа с использованием ранее смонтированного оборудования, применением тех же реагентов при сохранении основных параметров технологических процессов, а также систем автоматического регулирования (САР).

Возможность «попутной» обработки лакокрасочных стоков в линии восстановления хрома (VI) до хрома (III) предопределяет тот факт, что большинство органических загрязнений окисляется на 95-98% бихроматами до CO_2 и H_2O [1]. Деструкции органических загрязнений способствует и окисление их кислородом воздуха [2,3,4]. Дальнейшее снижение содержания органических загрязнителей можно ожидать при сорбции их на оксигидратном коллекторе, образующемся в процессе нейтрализации гальванических стоков [5,6]. Важным является и тот факт, что «попутной» обработкой стоков возможно решение проблемы удаления тяжелых металлов (ТМ), вносимых в стоки в процессе нанесения лакокрасочных покрытий, как правило, в известных технологиях очистки лакокрасочных стоков проблема тяжелых металлов априори вообще не рассматривалась, т.к. наличие в подобных стоках тяжелых металлов не предполагалась.

Следует добавить, что в технологических процессах нанесения защитных покрытий используется широкий спектр веществ, которые превращаются в отходы, сходные по составу с реагентами, применяемыми при очистке органозагрязнённых сточных вод. То есть имеют место предпосылки для многократного снижения объема используемых товарных реагентов, а значит и неизбежного вторичного загрязнения сточных вод.

Учёт перечисленных доводов при выборе «попутной» технологии очистки стоков лакокрасочного производства сулит серьезные экономические выгоды и ряд практических преимуществ, связанных с резким сокращением потребности в энерго- и материалоёмком технологическом оборудовании и соответственно снижением потребности в производственных площадях.

Для подтверждения возможности создания «попутной» технологии были проведены соответствующие исследования.

1. Исследование процессов совместной обработки сточных вод окрасочного производства со стоками гальванического производства

Цель проводимых исследований заключалась в установлении возможности и целесообразности объединения потоков, содержащих хромсодержащие и лакокрасочные загрязнения с последующей их обработкой по традиционно принятой реагентной схеме очистки стоков гальванического производства.

Исследования и разработка «попутной» технологии обработки промывных сточных вод, загрязнённых лакокрасочными ингридентами осуществлялись на базовом предприятии (Брестский электромеханический завод). Характеристики стока представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики исследуемого стока

Показатели	Результат анализа
Температура, °С	16÷22
Цвет	от желтого, до светло-коричневого
Запах	специфичный
pH	6,30÷8,45
Цветность, градус	380÷2200
Прозрачность, см	3,5
Электропроводность	420÷1440
ХПК, мг/л O_2	250÷2600
Фенол, мг/л	10,0÷35,0
Ксилол, мг/л	25,0÷40,0
Формальдегид, мг/л	40,0÷110,0
Ацетон, мг/л	20,0÷45,0

Замечено, что при повышении концентрации органических веществ в стоке некоторые его показатели ухудшаются. Однако строгой корреляции между величинами не отмечено.

Разнообразие органических веществ, содержащихся в сточной воде лакокрасочного производства, затрудняло возможность определения каждого из них в отдельности.

Поэтому степень очистки краскосодержащего стока определялась косвенным путем - методом окисления, в основном по химическому потреблению кислорода.

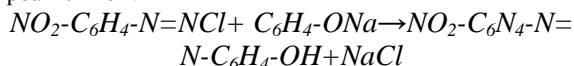
Практически полного окисления почти всех растворимых в воде, а также многих нерастворимых органических примесей, достигали обработкой пробы раствором бихромата калия в сильно сернокислой среде в присутствии сульфата серебра в качестве катализатора и сульфата ртути в качестве маскирующего хлориды вещества [2, 8].

Из индивидуальных органических веществ до и после очистки определялись: фенол, формальдегид, меланин, ксилол, ацетон.

Определение ксилола осуществлялось колориметрическим методом, основанным на образовании окрашенного в коричневый цвет продукта взаимодействия ароматических углеводов со смесью формальдегида с серной кислотой (реакция А.М.Настюкова) [8].

Определение ацетона осуществлялось также колориметрическим методом. Метод основан на образовании окрашенного в красный цвет продукта взаимодействия фурфурола с ацетоном [2,8,].

Метод определения фенола основан на реакции образования азокрасителя при азосочетании фенола с диазо-п-нитроанилином:



Продукт азосочетания фенола с диазо-п-нитроанилином имеет оранжевый цвет.

Ход определения. Пробу сточной воды 1÷10 мл, в зависимости от предполагаемого содержания фенола, помещали в мерную колбу ёмкостью 100 мл, добавляли воду до 10 мл, 2,5 мл раствора карбоната натрия и 10 мл свежеприготовленного раствора диазо-п-нитро-анилина доливали раствор водой до метки, перемешивали, сразу же переносили в кювету $f=20$ мм и измеряли оптическую плотность на фотоколориметре с синим светофильтром [5].

Наличие меланина в сточной воде определялось качественно: в пробу с реактивом Швейцера прибавляли избыток аммиачного раствора гидроксида меди. В присутствии меланиноформальдегидной смолы выпадает кристаллический осадок светло-фиолетового цвета [7].

Таблица 2

№№ п/п	Показатели	Исходный краскосодержащий сток	Смесь стоков после окисления	Эффект очистки
1.	pH	6,9	2,8	—
2.	ХПК, мг/л O ₂	1580	640	19,0*
3.	Фенол, мг/л	155,0	13,6	82,0
4.	Ацетон, мг/л	25,0	28,0	28,0

Примечание: *Эффект очистки определен без учета ХПК в исходном хромсодержащем стоке и травильном растворе

Таблица 3

№№ пп	Показатели	Исходный краскосодержащий сток	Смесь стоков после второго этапа	Эффект очистки, %
1.	pH	6,9	4,05	-
2.	ХПК, мг/л O ₂	1580	220	72,0
3.	Фенол, мг/л	155,0	4,6	94,0
4.	Ацетон, мг/л	25,0	3,3	74,0
5.	Ксилол, мг/л	21,5	2,43	77,4
6.	Формальдегид, мг/л	93,2	30,1	70,0

Таблица 4

№№ п/п	Показатели	Исходный краскосодержащий сток	Смесь стоков после III этапа	Эффект очистки, %
1.	pH	6,9	8,5	-
2.	ХПК, мг/л	1580	56,0	93,0
3.	Фенол, мг/л	155,0	0,58	99,0
4.	Ксилол, мг/л	21,0	0,1	99,0
5.	Ацетон, мг/л	25,0	1,0	92,0
6.	Формальдегид, мг/л	93,2	6,1	93,0
7.	Цветность, град.	1750	6,5	99,6

Таблица 5

№№ п/п	Показатели	Результаты анализов				
		Исходный краскосодержащий сток/ Осветленный сток				
1	pH	6,85 /8,5	7,1/11,8	7,9/9,4	7,6/8,8	7,6 /8,4
2.	ХПК, мг/л O ₂	1120/78,2	1510/75,5	330/16	1240/86,6	1010/70,7
3.	Цветность, град	1362/56	1550/84	-/-	1100/7,5	950/4,5
4.	Прозрачность, см	3,9/4,7	-/-	-/-	-/-	-/-
5.	Электропроводность, см ⁻¹	600/900	900/1200	360 /600	540/870	500/840
6.	Ацетон, мг/л	18, 0/1, 3	45,0/3,0	8,0/отс	17,3/1,0	36,0/1,5
7.	Ксилол, мг/л	21,5/ отс	40,0/0,43	12-6/отс	15,0/-	20,0/-
8.	Фенол, мг/л	10,0/3,1	35,0/8,3	0,5/отс	20,0/отс	15/отс
9.	Формальдегид (качественный анализ)	+/отс	+/отс	+/отс	-/-	-/-
10	Железо (общ), мг/л	-/0,045	+/0,002	-/02	-/0,2	-/0,015
11.	Хром (общ), мг/л	-/0,15	~/0,13	-/-	-/0,1	-/отс
12.	Медь, мг/л	~/0,5	-/ отс	-/-	-/0,5	отс/0,3
13.	Кадмий, мг/л	-/-	-/-	-/-	-/420	-/440
14.	Жесткость, мг-экв/л	-/-	-/-	-/-	-/14	-/12

Определение меламина в исходном краскосодержащем стоке осуществлялось колориметрическим методом с применением гидрохлорида фенилгидразина. Метод основан на том, что при прибавлении фенилгидразина к раствору, содержащему формальдегид, в присутствии окислителя гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ происходит окисление фенилгидразина до фенилгидронона, причем промежуточный продукт этого окисления конденсируется с формальдегидом, образуя вещество, окрашенное в оранжево-красный цвет.

Главным преимуществом метода является его большая избирательность: даже значительные количества фенола, ацетона и т.п. совершенно не отражаются на окрасках, получаемых с различными количествами формальдегида [8].

В осветленной воде формальдегид определялся качественно.

Проба с резорцином. Смешивали 1 каплю 0,5%-ного раствора резорцина с 1 мл исследуемой воды. Выливали смесь по стенке в наклоненную пробирку, содержащую 2÷3 мл концентрированной серной кислоты. На поверхности раздела жидких фаз появлялось красно-фиолетовое окрашивание. Затем в водном слое появлялся белый осадок, цвет которого постепенно переходил в красно-фиолетовый. Этим методом открывались незначительные количества формальдегида. Для более полной характеристики качества осветленной воды, кроме органических загрязнений, определялись до и после очистки pH, цветность, прозрачность, электропроводность; после очистки – жесткость



Определение осуществлялось по известным методикам [8].

1.2. Отработка режимов предполагаемого технологического процесса

Для отработки режимов технологического процесса очистки исследования были условно разбиты на три этапа:

- на первом этапе выяснялся эффект окисления органических веществ хромосодержащим стоком и кислородом воздуха (при отдувке);
- на втором этапе – эффективность адсорбции органических веществ на образовавшихся гидроксидах металлов;
- на третьем этапе – процессы коагуляции и соосаждения совместно со стоками гальванического производства.

1.3. Подготовительные работы

В хромосодержащем стоке предварительно была определена оптимальная концентрация хрома (VI), при которой наиболее эффективно протекают процессы окисления. Для этой цели в хромпромывной сток добавляли хромконцентрированный сток до значений $Cr^{6+} = 25, 50, 75, 100, 125, 150$ мг/л. В каждую пробу с известным содержанием Cr^{6+} вводили рассчитанное количество отработанного травильного раствора хлорного железа, доводили pH до 1,5÷2,0. Для подкисления использовали серную кислоту.

Обработанный таким образом хромосодержащий сток перемешивали в течение 1÷2 минут и смешивали с краскосодержащим стоком в соотношении 1:1. Зависимость эффекта окисления от концентрации Cr^{6+} определялась по содержанию фенола (легкоокисляемого вещества) в исходном стоке и смеси с хромосодержащим стоком.

В результате установлено, что оптимальной концентрацией хрома (VI) в хромстоке является 100÷120 мг/л.

1.4. Первый этап

Пробу краскосодержащего стока (6;5 л) смешивали с хромосодержащим стоком (1:1), в хромосодержащий сток предварительно вводили рассчитанное количество травильного раствора; при необходимости смесь подкисляли серной кислотой до pH=1,5÷2,0. Далее смесь стоков подвергали отдувке воздухом в течение 30 мин. Основные результаты опытов первого этапа сведены в таблицу 2.

При отдувке смеси воздухом кроме окисления органических примесей происходит выделение из воды избыточного количества углекислого газа, образование на поверхности газовых пузырьков зародышей твердой фазы продуктов гидролиза, а также специфическое механическое перемешивание воды пузырьками воздуха. Кроме того, при отдувке образуется устойчивый слой пены. Способностью создавать пену обладают различные ПАВ, находящиеся в краскосодержащем стоке (спирты, моющие средства и т.д.). Из этого следует, что часть органических примесей СПАВ уносится в пенный продукт.

1.5. Второй этап

После отдувки смесь стоков переносили в колбу, подщелачивали 5%-ным раствором известкового молока до pH=3,5÷4,0 и тщательно перемешивали в течение 10 минут.

Основные результаты опытов второго этапа сведены в таблицу 3.

При величине pH=3,5÷4,0 образуются крупные хлопья гидроксида железа (III), на которых происходит сорбция трудно окисляемых ароматических углеводородов (ксилол, толуол), недоокисленных органических примесей (фенол, ацетон) и промежуточных органических веществ (органических кислот), получившихся в процессе окисления.

1.6. Третий этап

После подщелачивания до pH=3,5÷4,0, перемешивания в течение 10 минут смесь краско- и хромосодержащих стоков

смешивали с кислотно щелочным стоком а соотношения 2:5, подщелачивали известковым молоком до pH=8,5÷8,0 и тщательно перемешивали в течение 10 мин. После перемешивания смесь стоков отстаивалась в течение 1,5 часа,

Основные результаты третьего этапа сведены в таблицу 4.

При величине pH=8,0÷8,5 адсорбируется и осаждается оставшаяся часть органики.

После поэтапной обработки процесса была проведена серия сквозных опытов очистки краскосодержащего стока с полным анализом исходной и осветленной воды.

Данные результатов опытов сведены в таблицу 5.

Эффект очистки по одному из показателей (ХПК) показан на рис. 1.

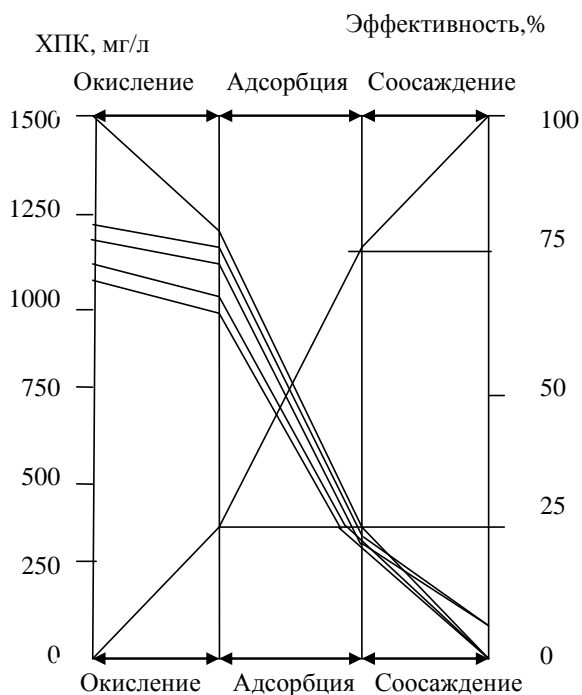


Рис. 1. Диаграмма поэтапной обработки

Проведенные исследования показывают возможность «попутной» очистки краскосодержащего стока в рамках реагентной технологии обработки сточных вод гальванического производства предприятия.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. – Л.: Химия, 1997.
2. Коренман М. Методы определения органических веществ. – М.: Химия, 1975.
3. Лейте В.. Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод. – М.: Химия / Перевод с нем., 1975.
4. Петров А.А., Бальян Х.В., Трошенко А.Т. Органическая химия – М.: Высшая школа, 1973.
5. Бабенков Е.Д. Очистка вод коагулянтами – М.: Наука, 1977. – С. 94-140.
6. Краюхина Т.А., Чурбанова И.Н. Химия и микробиология – М.: Стройиздат, 1974.
7. Методы анализа лакокрасочных материалов – М.: Химия, 1974.
8. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод – М.: Химия, 1974.
9. Лидское ОАО «Лакокраска», письмо №22/878 от 12.03.1998 года главному инженеру Лидского завода электротехнических изделий Лапко Л.А.

Статья поступила в редакцию 09.02.2007