

## РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

Е. А. Урецкий<sup>1</sup>, В. В. Мороз<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Инженер-эколог, Брест, Беларусь

<sup>2</sup> К. т. н., ст. преподаватель кафедры водоснабжения, водоотведения и теплоснабжения, начальник регионального центра тестирования и профессиональной ориентации учащейся молодежи УО «Брестский государственный технический университет», Брест, Беларусь

### Реферат

Обследование многочисленных предприятий приборо- и машиностроения СНГ показало, что большинство очистных сооружений этих предприятий запроектировано только для обработки сточных вод производства защитных покрытий. А на единичных предприятиях, где есть эти технологии, они, как правило, энергозатратны, материалоемки и требуют значительных производственных площадей. Положение усугубляется тем, что на очистные сооружения также осуществляется сброс сточных вод производств печатных плат, содержащих фтор и его соединения.

Авторами статьи разработана ресурсосберегающая технология обработки фторсодержащих сточных вод, которая позволяет обеспечить надежное их обезвреживание. Отличительной особенностью этой технологии является то, что ее реализация решается в рамках традиционных очистных сооружений сточных вод гальванического производства реагентного типа. Технология малозатратна и не требует значительных производственных площадей.

**Ключевые слова:** технология, очистные сооружения, фтор, приборо- и машиностроение, концентрация, защитные покрытия, гальваническое производство.

### DEVELOPMENT AND IMPLEMENTATION OF RESOURCE-SAVING TECHNOLOGY FOR NEUTRALIZATION OF FLUORINE-CONTAINING WASTE WATER

E. A. Uretsky, V. V. Moroz

### Abstract

A survey of numerous enterprises of the instrument-making and mechanical engineering industries of the CIS showed that most of the wastewater treatment plants of these enterprises were designed only for the treatment of wastewater production of protective coatings. And at individual enterprises where there are these technologies, they are usually energy-intensive, material-intensive and require significant production space. The situation is aggravated by the fact that wastewaters from the production of printed circuit boards containing fluorine and its compounds are also discharged to the treatment plant.

The authors of the article have developed a resource-saving technology for the treatment of fluorine-containing wastewater, which allows for their reliable neutralization. A distinctive feature of this technology is that its implementation is solved within the framework of the traditional sewage treatment plants of galvanic production of reagent type. The technology is low-cost and does not require significant production space.

**Keywords:** technology, treatment facilities, fluorine, instrument and machine building, concentration, protective coatings, electroplating.

### Введение

Обследование многочисленных предприятий приборо- и машиностроения СНГ показало, что подавляющее большинство очистных сооружений этих предприятий запроектировано только для обработки сточных вод защитных покрытий (ПЗП) и только для традиционных загрязнителей в них [1, 2, 3]. Как правило, технологии обезвреживания фторидов в них отсутствуют либо энергозатратны, материалоемки и требуют значительных производственных площадей.

Положение усугубляется тем, что производства печатных плат (ППП) осуществляют сброс сточных вод, содержащих не специфические загрязнения, и в том числе фтор, на очистные сооружения ПЗП, непригодные для их обезвреживания. Такой подход стал причиной выбросов в канализацию фтора.

Для решения проблемы очистки слабо концентрированных (менее 20 мг/л) сточных вод от фтора были проведены исследования по обезвреживанию сточных вод ПЗП и ППП от фтора в рамках существующих очистных сооружений реагентного типа.

### Анализ материалов и результаты исследований

В процессе производства защитных покрытий и печатных плат в промышленные сточные воды сбрасываются фторсодержащие соединения. Для обезвреживания указанных соединений согласно [4] необходима двухстадийная обработка на отдельной технологической линии, так как добиться необходимой степени очистки от фтора в рамках традиционной реагентной схемы, эксплуатируемой на предприятии, невозможно.

Известный метод обезвреживания сточных вод, содержащих фтор, на первом этапе предусматривает обработку раствором известкового молока (CaOH)<sub>2</sub> при pH = 10,5 - 11,0. При этом необходимая доза извести в пересчете на CaO на первом этапе составляет 1,5 мг/л на 1 мг фторид-иона. При этом остаточная концентрация в осветленных сточных водах фторидов 20–40 мг/л, что значительно выше ПДК (1,5 мг/л) установленных контролирующими организациями. Основная реакция осаждения фторида кальция:



Произведение растворимости CaF<sub>2</sub> равно 4·10<sup>-11</sup>, соответственно растворимость его в 100 г при 20°C составляет 1,6·10<sup>-3</sup> г, или 16 мг/л, вследствие чего остаточная концентрация фторид-ионов в обработанной таким образом воде составит 20–40 мг/л. По установленным предельно допустимым нормам, концентрация фторидов не должна превышать 1,5 мг/л. Следовательно, очищаемая осадением фторида кальция вода должна быть либо доочищена другими методами, или разбавлена многократно, т. е. необходим второй этап ее обработки.

На втором этапе сточные воды обрабатываются либо раствором сернокислого алюминия (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), либо раствором двухосновного фосфорнокислого натрия, или суперфосфата в щелочной среде. При обработке сернокислым алюминием в нейтральной среде (pH = 6,0–7,0) все фториды вступают во взаимодействие с ним и обеспечивают очистку до 1,5 мг/л фтора. Расчетная доза сернокислого алюминия очень велика и составляет 50 мг/л сернокислого алюминия на 1 мг фторид-иона.

После этого производится отстаивание, в результате которого содержание фторидов в осветлённых сточных водах снижается до 1,5 мг/л [4].

При фосфатной обработке фторсодержащих стоков на втором этапе доза фосфатных реагентов рассчитывается с 5–10% увеличением по иону  $\text{HPO}_4^{2-}$  по реакции:



Для поддержания щелочной среды в этом случае добавляют известь в виде 5% раствора  $\text{CaO}$  (известкового молока) в количестве 1000 мг/л при использовании реагентов  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  к 500 мг/л при применении  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Время контакта сточных вод на первом этапе принимается не менее 15 минут, на втором этапе с сернокислым алюминием – не менее 20 минут, а с реагентами при фосфатной обработке не менее 1,5 часа. Время осветления сточных вод на первом этапе – 2 часа, на втором 4 часа. Объём осадка зависит от концентрации фтора и может составлять 12% объёма стоков [4].

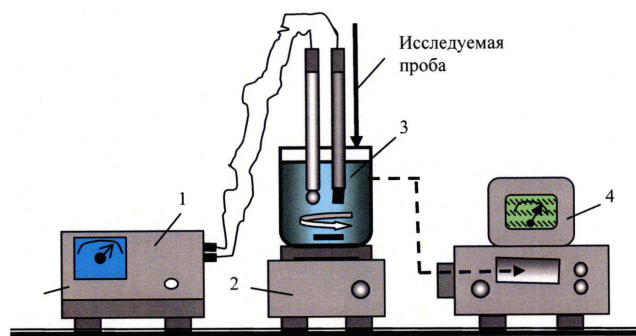
Как следует из изложенного, процесс обезвреживания промывных фторсодержащих сточных вод весьма сложен и требует громоздкой дорогостоящей аппаратуры, значительных производственных площадей для ее размещения, большого количества реагентов. Расходы на техническое решение по обработке фторсодержащих промывных вод при традиционных подходах иногда сопоставимы с затратами на все водоохранное техническое решение по очистке всех других сточных вод ПЗП и ППП.

Авторами была опробована очистка фторсодержащего стока известью с целью выяснения фактической остаточной концентрации фтор-иона в осветлённой воде.

В исследованиях использовался натурный сток, базового предприятия БЭМЗ и Гомельского завода «Коралл», а также модельные растворы.

### Результаты

Модельные растворы готовили непосредственно перед проведением исследований путём разбавления рабочего отработанного раствора. Определение концентрации фтора осуществлялось на фотоэлектрокалориметре КФК-2, используя схему, состоящую из измерительного фторидного электрода и вспомогательного хлорсеребряного по ГОСТ 4386-81 иономера ЭВ-74 с магнитной мешалкой. Опытная установка, показана на рис. 1.



1 – ионномер ЭВ-74; 2 – магнитная мешалка; 3 – стакан с исследуемой пробой; 4 – фотоэлектрокалориметр КФК-2

Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки

В качестве реагента применяли 5% раствор известкового молока. Количество необходимого для осаждения фторида кальция известкового молока вычисляли по реакции (1), к нему добавляли реагент в некотором избытке для нейтрализации присутствующих в стоке кислот и для осаждения катионов кальция, обеспечивающую возможную наименьшую остаточную концентрацию фторидов в очищенной воде. В пробу модельного фторсодержащего стока различных концентраций добавляли рассчитанное количество известкового молока (с избытком до 25%), перемешивали в течение 15 минут. После перемешивания сточные воды отстаивались в течение 2-х часов.

Данные по результатам работы сведены в таблицу 1. В ходе исследований установлено, что очистка сточной воды от фторидов

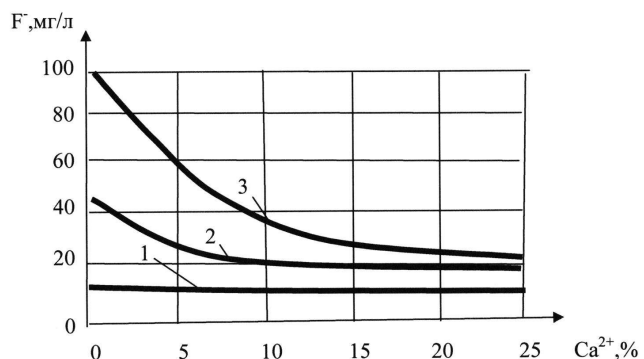
известью происходит сравнительно эффективно при большой концентрации фторидов (100мг и выше), хуже при концентрации (25–100мг/л) и совсем не происходит, если концентрация фторидов менее 10–20 мг/л.

Результаты обработки фторсодержащего стока известью (модельный раствор)

Таблица 1

Исходные фторсодержащие сточные воды		Доза извести (в пересчёте на $\text{Ca}^{2+}$ ), мг/л	Обработанные сточные воды	
pH исх.	Содержание фтор-иона, мг/л		pH	Содержание фтор-иона, мг/л
6,3	10,9	22,5	11,6	9,1
6,3	25,1	45,0	11,8	12,0
6,25	50,2	90,0	11,8	18,1
6,16	97,7	180,0	11,5	20,4
6,2	1000	1800,0	12,1	20,5

Независимо от исходной концентрации фтор-иона его концентрация в очищенной воде составляет 9-20мг/л (рис. 2).



Начальная концентрация фторидов: 1 – 10,9 мг/л; 2 – 50,2 мг/л; 3 – 1000 мг/л

Рисунок 2 – Зависимость остаточного содержания фторидов от избытков ионов кальция

На базовом предприятии концентрация фторидов в промывных сточных водах колеблется в пределах 2,5–20 мг/л. При таких исходных данных концентрации возможна очистка сточной воды без предварительной обработки известью.

Авторами была опробована технология очистки фторсодержащих сточных вод (исходной концентрации фтора 25 мг/л) путём обработки его 5% раствором сульфата алюминия. Доза реагентов для обработки воды при  $\text{pH}=6,06$  составила 75 мг/мг фтора.

После отстаивания сточных вод в течение двух часов концентрация фтора оказалась равной 0,76 мг/л. Принимая во внимание, что в основе этого метода лежит сорбция на оксигидрате, целесообразно использовать их сорбирующую способность.

Для выяснения возможностей «путной» технологии очистки сточных вод, содержащих фтор, была опробована технология совместной обработки его с кислотно-щелочными стоками.

Для этого пробу сточных вод, содержащих фтор, смешивали с кислотно-щелочными сточными водами в соотношении 1:5, подщелачивали смесь известковым молоком до  $\text{pH}=8,5-9,0$  и перемешивали в течение 15 минут. После перемешивания смесь сточных вод отстаивалась в течение двух часов, в осветлённой воде определяли концентрацию фтора.

Параллельно пробы сточных вод, содержащих фтор, в таком же соотношении смешивали с дистиллированной водой. Данные по результатам этой работы сведены в таблицу 2.

Из таблицы видно, что при совместной обработке сточных вод, содержащих фтор с кислотно-щелочными сточными водами, и создании  $\text{pH}=8,5-9,0$  дополнительная очистка от фтор-ионов происходит за счёт сорбции на образующихся гидроксидах металлов, кото-

рые находятся в кислотнo-щелочных сточных водах и образования фторида кальция при введении известкового молока.

По предварительным лабораторным исследованиям было признано, что при концентрации фтор-иона до 20 мг/л, необходимым соотношении расходов сточных вод содержащих фтор, и кислотнo-щелочных промывных сточных вод нет необходимости в отдельной обработке фторсодержащего стока. Для каждого конкретного предприятия соотношение стоков должно проверяться опытным путём.

**Таблица 2** – Результаты совместной обработки фторсодержащего стока с кислотнo-щелочным (натурные сточные воды)

Исходные фторсодержащие сточные воды		Исходные Фторсодержащие сточные воды разбавленные дистиллированной водой		Совместно обработанные сточные воды		
pH исх.	Содержание фтора, мг/л	Соотношение сточных вод	Содержание фтора, мг/л	Соотношение сточных вод	pH	Содержание фтора, мг/л
6,16	3,30	1:5	0,67	1:5	8,56	0,20
6,21	5,60	1:5	1,1	1:5	8,60	0,54
6,30	7,92	1:5	1,6	1:5	8,62	1,1
6,15	19,70	1:5	3,9	1:5	8,52	1,55
6,32	20,90	1:5	4,2	1:5	8,50	1,50

Важным условием при совместной обработке сточных вод содержащих фтор, и кислотнo-щелочных сточных вод является полное исключение попадания концентрированных отработанных фторсодержащих растворов в промывные воды. ОТР, содержащие фториды, необходимо собирать в отдельный накопитель для последующей обработки по рекомендациям [4].

На рисунке 3 приведено проектное решение по очистке фторсодержащих сточных вод МГПИ для ОАО «Брестский электромеханический завод». Оно, согласно [4], предусматривало реагентную очистку фторсодержащих сточных вод в два этапа. На первом этапе сточные воды обрабатывались при pH=10,5–11,0 и отстаивались в течение двух часов с доведением концентрации по фтору до 20–40 мг/л. На втором этапе сточные воды обрабатывались раствором сернокислого алюминия при pH = 6,0–7,0, а и затем отстаивались в течение четырех часов. При этом расчётная доза алюминия  $Al_2(SO_4)_3$  составляла не менее 50 мг на 1 мг фтора [4].

При таких подходах подобное техническое решение неизбежно требовало значительных затрат и приводило к огромному вторичному загрязнению сточных алюминием.

На основании проведенных исследований предприятию было предложена одностадийная обработка сточных вод, загрязнённых фтором. Это позволило многократно снизить как капитальные, так и эксплуатационные затраты, отказаться от реагента – сернокислого алюминия и соответственно избежать вторичного загрязнения сточных вод алюминием.

На рисунке 3 показана принципиальная схема обработки фторсодержащих сточных вод, разработанная МГПИ и внедрённая на ОАО «Брестский электромеханический завод» до реконструкции, а на рисунке 4 – внедрённый по рекомендациям авторов на ОАО «Брестский электромеханический завод» фрагмент автоматизированной технологической схемы совместной очистки фторсодержащих сточных вод ПЗП и ППП в одну стадию.

Технология реализуется следующим образом. Отработанные технологические растворы ПЗП и ППП, содержащие фтор, по трубопроводу 13 направляются в оборудованный датчиками уровня при-

ёмный резервуар ОТР емкостью  $V = 2 \text{ м}^3$ , поз. 1. По мере его наполнения, сточные воды с помощью насосной установки подаются в реактор обработки фторсодержащих ОТР емкостью  $V = 0,63 \text{ м}^3$  поз. 2, оборудованный механической мешалкой. В этом реакторе с помощью раствора известкового молока поддерживается pH = 11,0–11,3 и происходит связывание фтора в ограниченно растворимое соединение  $CaF_2$ . Повышение или понижение указанных пределов величины pH ведет к повышению концентрации фтора в осветленной воде. Время контакта ОТР с раствором известкового молока не менее 15 минут. После завершения реакции сточные воды насосной установкой, управляемой датчиками уровня, направляются для осветления в отстойник обработанных фторсодержащих ОТР емкостью  $V = 5 \text{ м}^3$ , поз. 3.

Время пребывания сточных вод в нём не менее двух часов. Из отстойника осветлённая вода, содержащая не более 20 мг/л ионов фтора самотёком направляется в нижнюю зону (под мешалку) реактора-нейтрализатора всех видов сточных емкостью  $V = 10 \text{ м}^3$ , поз. 5, оборудованного пропеллерной мешалкой. В нём с помощью системы автоматического регулирования (САР) щелочными или кислыми растворами поддерживается pH = 8,9–9,0. В реакторе-нейтрализаторе ионы фтора сорбируются на образующем оксигидратном коллекторе, который представляет из себя совокупность гидроксидов металлов ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и др.). Причём основным компонентом оксигидратного коллектора, является гидроксиды  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ . Далее сточные воды направляются в отстойник, где они осветляются и содержание фторидов более не превышает 1,5 мг/л.

#### Заключение

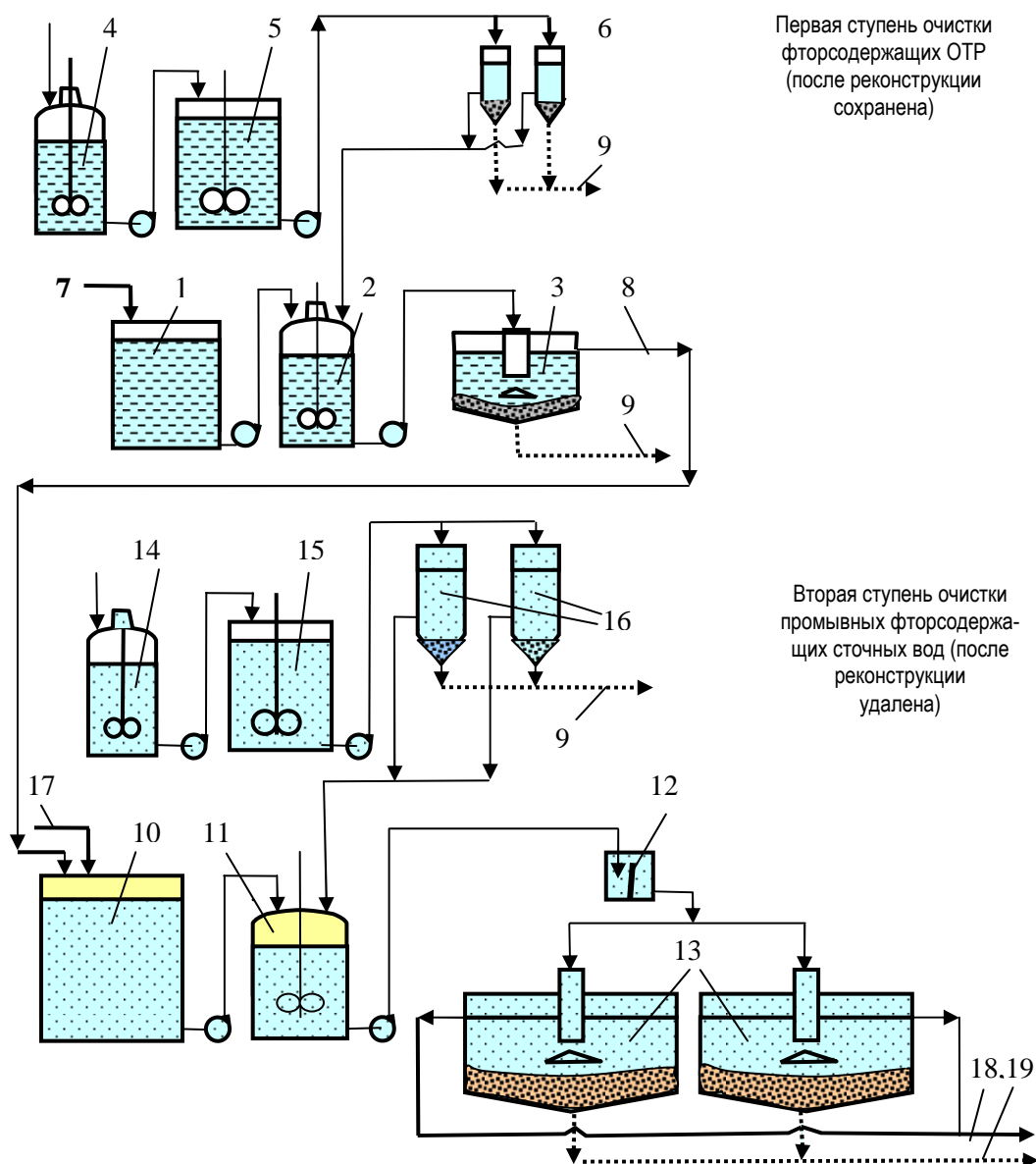
1. Показана возможность проведения очистки сточных вод, загрязнённых фтором, в одну стадию. При этом многократно снижаются капитальные и эксплуатационные затраты, а также вторичное загрязнение сточных вод алюминием.
2. Разработана и внедрена на базовом предприятии ОАО «Брестский электромеханический завод» ресурсосберегающая технология очистки сточных вод от фтора. Она реализована в рамках традиционных очистных сооружений сточных вод гальванического производства реагентного типа, при тех же параметрах ведения процессов и без привлечения новых реагентов.

#### Список цитированных источников

1. Урецкий, Е. А. Ресурсосберегающие технологии в водном хозяйстве промышленных предприятий : монография / Е. А. Урецкий. – Брест : БрГТУ, 2008. – с илл. – 320 с.
2. Гогина, Е. С. Ресурсосберегающие технологии промышленного водоснабжения и водоотведения / Е. С. Гогина, А. Д. Гуринович, Е.А. Урецкий. – М. : АСВ, 2012. – 312 с.
3. Урецкий, Е. А. Ресурсосберегающие технологии в водном хозяйстве промышленных предприятий : монография – LAP LAMBERT Academic Publishing, Germany – 358 с.
4. Рекомендации по проектированию водоснабжения и канализации цехов гальванопокрытий : БЗ-79. – М., 1992.

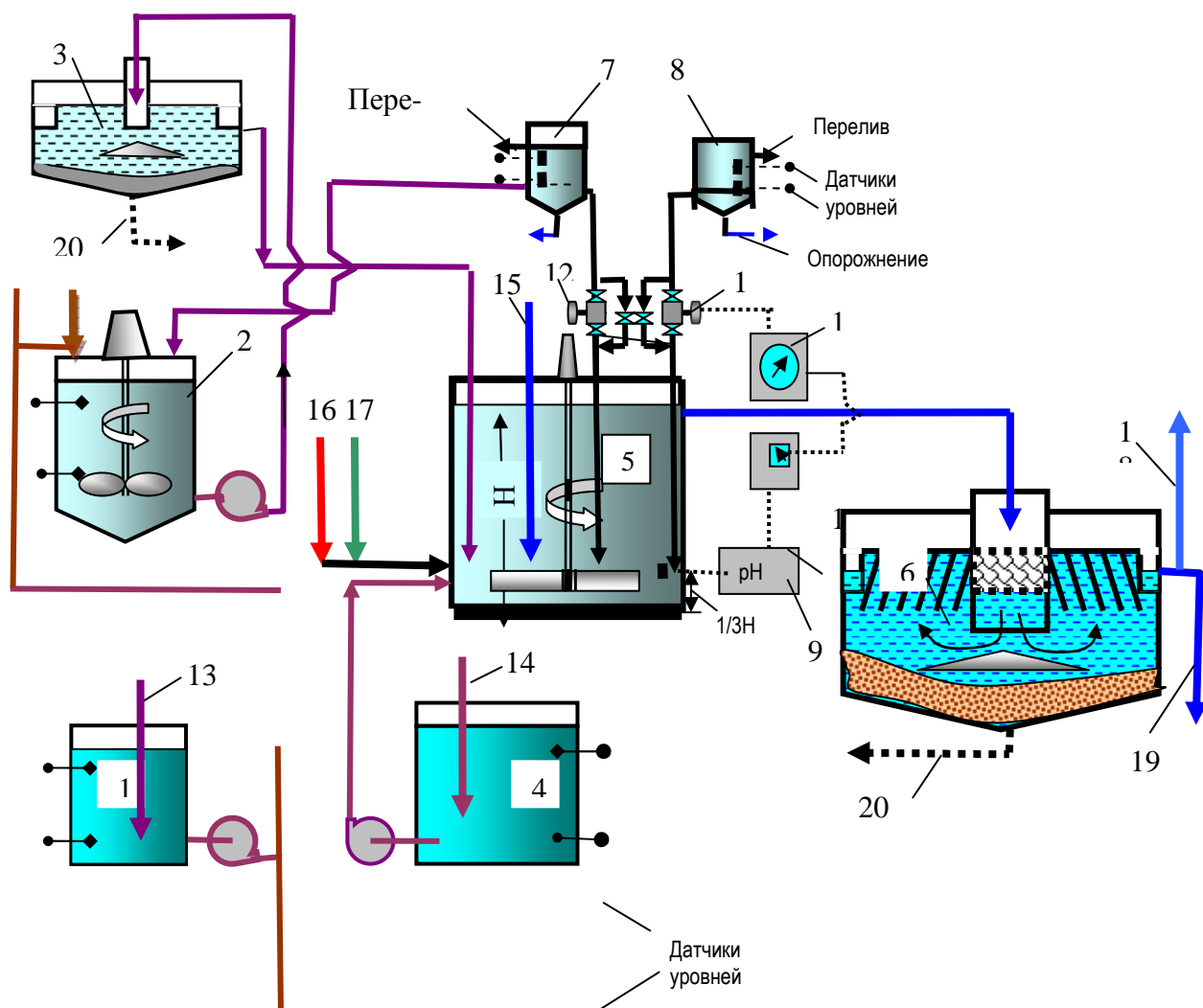
#### References

1. Uretsky, E. A. Resource-saving technologies in the water industry of industrial enterprises : monograph / E. A. Uretsky. – Brest : BSTU, 2008.
2. Gogina, E. S. Resource-saving technologies of industrial water supply and sanitation / E. S. Gogina, A. D. Gurinovich, E.A. Uretsky. – М. : ASV, 2012. – 312 p.
3. Uretsky, E. A. Resource-saving technologies in the water industry of industrial enterprises : monograph – LAP LAMBERT Academic Publishing, Germany – 358 p.
4. Recommendations for the design of water supply and sewerage of electroplating workshops : BZ-79. – М., 1992.



- 1 – приёмный резервуар фторсодержащих сточных вод объёмом  $V = 2,0 \text{ м}^3$ ;
- 2 – реактор обработки фторсодержащих ОТР объёмом  $V = 0,63 \text{ м}^3$ ;
- 3 – осветлитель фторсодержащих ОТР объёмом  $V = 5 \text{ м}^3$ ;
- 4 – аппарат для приготовления раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с механической мешалкой, объёмом  $V = 0,63 \text{ м}^3$ ;
- 5 – ёмкость для рабочего раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с механической мешалкой, объёмом  $V = 1,0 \text{ м}^3$ ;
- 6 – дозаторы раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  объёмом  $V = 0,2 \text{ м}^3$ ;
- 7 – трубопровод фторсодержащих ОТР;
- 8 – трубопровод подачи осветлённых сточных вод на вторую ступень обработки;
- 9 – трубопровод подачи осадка на узел обезвоживания;
- 10 – приёмный резервуар промывных и осветлённых ОТР фторсодержащих сточных вод объёмом  $V = 5,0 \text{ м}^3$ ;
- 11 – реактор обработки фторсодержащих сточных вод объёмом  $V = 1,0 \text{ м}^3$ ;
- 12 – гаситель напора объёмом  $V = 0,4 \text{ м}^3$ ;
- 13 – два осветлителя фторсодержащих сточных вод второй ступени объёмом  $V = 25 \text{ м}^3$ ;
- 14 – аппарат для приготовления раствора  $\text{Al}_2(\text{OH})_3$  с механической мешалкой объёмом  $V = 1,0 \text{ м}^3$ ;
- 15 – ёмкость для рабочего раствора  $\text{Al}_2(\text{OH})_3$  с механической мешалкой;
- 16 – два дозатора раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  объёмом  $V = 0,4 \text{ м}^3$ ;
- 17 – трубопровод подачи промывных сточных вод, содержащих фтор;
- 18 – трубопровод подачи сточных вод в нейтрализатор всех видов сточных вод на очистные сооружения;
- 19 – трубопровод подачи осадка на узел обезвоживания

Рисунок 3 – Схема обработки фторсодержащих сточных вод



- 1 – приёмный резервуар ОТП, содержащих фтор  $V = 2 \text{ м}^3$ ;
- 2 – реактор обработки фторсодержащих ОТП  $V = 0,63 \text{ м}^3$ ;
- 3 – отстойник обработанных фторсодержащих ОТП  $V = 5 \text{ м}^3$ ;
- 4 – приёмный резервуар промывных сточных вод, содержащих фтор  $V = 5 \text{ м}^3$ ;
- 5 – реактор нейтрализации всех видов сточных вод  $V = 10 \text{ м}^3$ ;
- 6 – вертикальный отстойник с встроенными камерой хлопьеобразования и полочным модулем  $V = 200 \text{ м}^3$ ;
- 7 – дозатор щелочных ОТП или раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   $V = 0,2 \text{ м}^3$ ;
- 8 – дозатор кислых ОТП или резервной покупной  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $V = 0,2 \text{ м}^3$ ;
- 9 – первичный датчик pH-метра ДПГ-м;
- 10 – вторичный прибор pH-метра П-205;
- 11 – потенциометр КСП -4п;
- 12 – мембранный исполнительный механизм с пневмозадвижкой;
- 13 – ОТП, содержащие фтор;
- 14 – промывные сточные воды, содержащие фтор;
- 15 – смесь кислотно-щелочных сточных вод;
- 16 – обезвреженные сточные воды, содержащие комплексные соединения ТМ;
- 17 – обезвреженные сточные воды, содержащие хром;
- 18 – сточные воды, направляемые на фильтрование;
- 19 – сброс сточных вод в канализацию;
- 20 – осадок на обезвоживание

Рисунок 4 – Фрагмент автоматизированной технологической схемы совместной очистки фторсодержащих сточных вод ПЗП и ППП на ОАО «Брестский электромеханический завод».

Материал поступил в редакцию 09.03.2020