

О.Н. ЦЫБУЛЬСКАЯ, Т.В. КСЕНИК,
А.А. КИСЕЛЬ, А.А. ЮДАКОВ, А.В. ПЕРФИЛЬЕВ

Доработка технологических узлов опытно-промышленной установки для обезвреживания опасных отходов производства

В работе представлена опытно-промышленная установка для нейтрализации хромсодержащих производственных отходов. Описаны конструктивные особенности узла подготовки реагентов. Показано, что разработанный узел позволяет обезвреживать отработанные кислоты и щелочи. Приведены результаты исследования процесса обезвоживания труднофильтруемых осадков, определены оптимальные условия фильтрации.

Ключевые слова: опытно-промышленная установка, реагентная обработка, хромсодержащие отходы, гидроксиды металлов, обезвоженный осадок, шлам, фильтрация.

Rework of technological units of the pilot plant for the disposal of hazardous production wastes.
O.N. TSYBULSKAYA, T.V. KSENIK, A.A. KISEL, A.A. YUDAKOV, A.V. PERFILEV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

A pilot plant for the neutralization of chromium-containing industrial wastes is presented. The design features of the reagent preparation unit are described. It is shown that the unit of the plant allows neutralizing the spent acids and alkalis. The results of studying the filtering process of sediments difficult to filter are presented, the optimal filtration conditions are determined.

Key words: pilot plant, reagent treatment, chromium wastes, metal hydroxides, dehydrated sludge, sludge, filtration.

Введение

Проблема обезвреживания экологически опасных жидких отходов актуальна для многих промышленных предприятий. Нейтрализация жидких гальванических отходов различной концентрации, электролитов, ингибирующих растворов связана с реализацией и совершенствованием существующих технологий, подбором или разработкой эффективного оборудования. Кроме того, на ряде предприятий в огромных количествах скапливаются химически активные растворы, подлежащие утилизации, в частности щелочи и кислоты, отработанные или с истекшими сроками хранения, не соответствующие необходимым требованиям. Эти растворы, объемы которых исчисляются десятками тысяч тонн, относятся к промышленным отходам I и II классов опасности и представляют значительную проблему с экологической и экономической точек зрения.

*ЦЫБУЛЬСКАЯ Оксана Николаевна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, КСЕНИК Татьяна Витальевна – научный сотрудник, КИСЕЛЬ Алексей Альфредович – ведущий инженер, ЮДАКОВ Александр Алексеевич – доктор технических наук, заведующий Инженерно-технологическим центром, ПЕРФИЛЬЕВ Александр Владимирович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: ont55@mail.ru

Работа выполнена [частично] в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 0265-2019-0002.

В Институте химии ДВО РАН разработана опытно-промышленная установка (ОПУ) для обезвреживания хромсодержащих отходов гальванического производства [2]. Авторами изучены технологические особенности реагентной обработки концентрированных и разбавленных хромсодержащих растворов, проанализированы преимущества и недостатки применения различных реагентов-восстановителей (сульфита натрия, сульфата железа, отходов металлообработки). В производственных условиях успешно испытана реагентная технология для нейтрализации ингибирующих растворов.

Известно, что реагентный метод обезвреживания отходов достаточно прост и эффективен, однако его реализация требует использования в больших объемах химически опасных реагентов (щелочи и кислоты). Это связано с созданием и эксплуатацией специального оборудования, а также с необходимостью соблюдения правил техники безопасности.

Опыт показал, что технология и ОПУ после доработки отдельных узлов и технологических режимов могут успешно применяться для обезвреживания больших объемов отходов нестабильного состава и различной концентрации.

Цель настоящего исследования – доработка конструкции ОПУ, разработка узла установки, необходимого для подготовки реагентов и нейтрализации химически активных растворов, а также отработка основных технологических приемов при обезвреживании осадков (шламов), изучение процессов фильтрации.

Узел подготовки реагентов

Опытно-промышленная установка (рис. 1) состоит из трех технологических узлов: *I* – реагентной обработки, *II* – подготовки реагентов, *III* – фильтрации.

Обезвреживание жидких хромсодержащих отходов осуществляется в узле *I* установки в такой последовательности: восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного, регулировка pH среды, выдержка для прохождения реакции, осаждение гидроксидов, отстаивание, фильтрация [3, 4]. В качестве реагентов-восстановителей используются 10–30%-е растворы сульфита натрия или сульфата железа, для регулировки pH среды дозируется раствор серной кислоты, для осаждения гидроксидов производится подщелачивание 10–20%-м раствором гидроксида натрия. Необходимые водные растворы реагентов

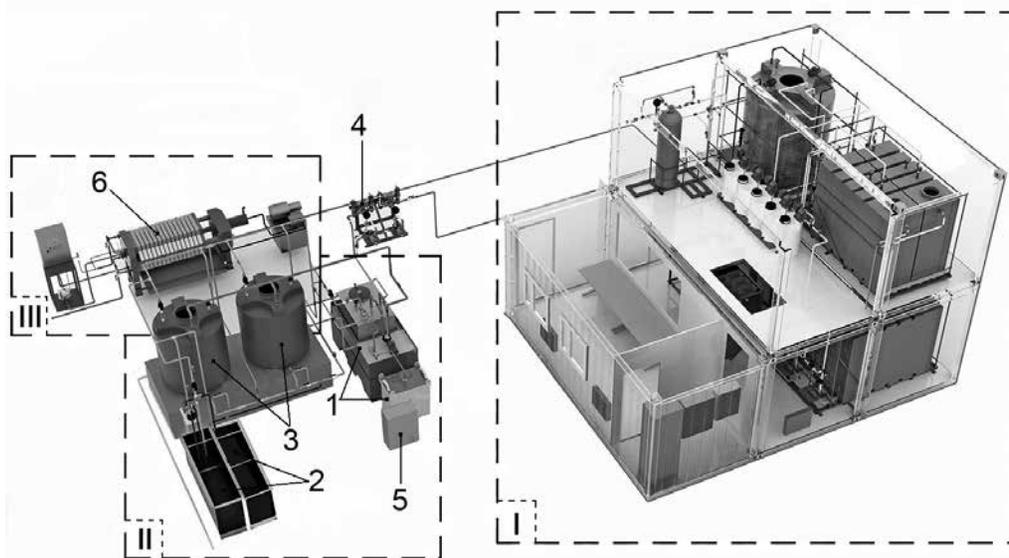


Рис. 1. Схема опытно-промышленной установки для обезвреживания жидких отходов производства (пояснения в тексте)

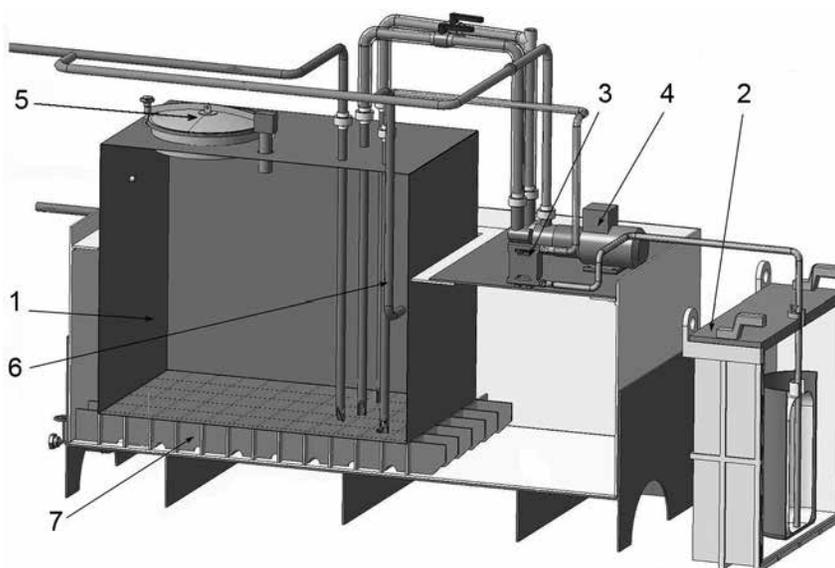


Рис. 2. Устройство для подготовки раствора кислоты (пояснения в тексте)

подготавливаются в технологическом узле II установки, который включает устройство подготовки раствора кислоты 1; ванны 2 для подготовки реагента-восстановителя и щелочи; накопительные баки 3.

Для безопасной транспортировки, откупоривания бутылей с кислотой, ее перекачки и получения раствора необходимой концентрации разработано устройство для перелива и разведения кислоты (рис. 2), включающее в себя емкость для разведения из нержавеющей стали 1 и транспортно-перегрузочный контейнер 2, насосы и технологическую оснастку.

В транспортно-перегрузочный контейнер 2 помещаются стандартные бутыли с кислотой в обрешетке для безопасной транспортировки с места хранения на территорию участка подготовки реагентов. Контейнер 2 с двойной стенкой изготовлен из химически устойчивого полимерного материала, оснащен уплотняющейся крышкой и пробкой с трубкой для забора кислоты из бутылки. Перекачивание кислоты в емкость для разведения 1 осуществляется при помощи мембранного пневматического химического насоса для агрессивных сред 3. Емкость 1 предварительно заполняется водой, объем воды зависит от того, раствор какой концентрации необходимо получить, и учитывается расходомером. Для проведения реагентной обработки жидких хромсодержащих отходов на ОПУ используется 10–30%-й раствор серной кислоты.

Перемешивание раствора кислоты в емкости 1 производится насосом 4 в режиме циркуляции. Емкость 1 для разведения кислоты снабжена технологическим люком 5 и оборудована датчиками контроля и управления. Для защиты емкости от перегрева устройство подключено к контуру водяного охлаждения 6. Емкость 1 установлена на решетчатое основание 7 в защитный кожух из химически стойкого пластика. В конструкции предусмотрены выводы для слива раствора и промывки оборудования в случае аварийных выплесков.

Подготовленный в устройстве 1 раствор подается в один из накопительных баков 3 (рис. 1). Накопительные баки установлены на защитном поддоне и снабжены пробоотборниками, необходимыми для контроля концентрации раствора.

Для подготовки раствора реагента-восстановителя и раствора щелочи используются ванны 2 из нержавеющей стали с перегородками в виде сетки-ловушки, задерживающей нерастворенные частицы реагента. Перемешивание растворов в ваннах осуществляется при помощи насосов в режиме циркуляции, подготовленные растворы по трубопроводам перекачиваются в баки-накопители.

Подготовленные растворы реагента-восстановителя, кислоты и щелочи по магистралям трубопровода из технологического узла II через фильтры грубой очистки 4 (рис. 1) подаются для проведения реагентной обработки в технологический узел I установки. Все трубопроводы помещены в защитный кожух. Для точной идентификации назначения трубопроводов на них нанесена цветовая маркировка согласно ГОСТ 14202-69. Узел подготовки реагентов оборудован системой промывки труб. Управление работой системы узла II осуществляется со щита управления 5.

Разработанная опытно-промышленная установка с узлом подготовки реагентов может также использоваться для нейтрализации опасных химически активных растворов (кислот и щелочей). В частности, на ряде предприятий актуальной остается утилизация скопившихся неорганических кислот (соляной, серной, ортофосфорной, азотной), а также гидроксидов щелочных металлов. С использованием описанного выше технологического оборудования можно осуществить нейтрализацию кислот или щелочей с последующим сбросом образующегося раствора в виде сточных вод в систему канализации предприятия. Для серной кислоты не требуется проведение специальной нейтрализации, так как рациональным является ее использование в технологическом цикле реагентной обработки хромосодержащих жидких отходов производства в виде 10–20%-го водного раствора для регулировки pH среды. Нейтрализацию химической активности соляной, ортофосфорной, азотной кислот производят при взаимодействии кислоты и основания с образованием соли и воды. Для щелочей также используют метод нейтрализации путем добавления кислот с результирующим образованием солей (осадков). Состав образующихся осадков зависит от исходных реагентов, в дальнейшем осадки также подлежат утилизации с понижением класса опасности. Следует отметить, что при нейтрализации химических растворов кислотного и щелочного типов все реакции сопровождаются значительным тепловыделением, что учтено при разработке установки и подборе оборудования.

Фильтрация осадков

Перед дальнейшей переработкой образующихся в процессе реагентной нейтрализации осадков необходимы их промывка, обезвоживание (фильтрация) и комплексная оценка свойств с целью определения возможностей их дальнейшей утилизации.

Для удаления остатков жидкой фазы (фильтрата) с поверхности и из внутренних пор частиц применяется многократная промывка декантацией в реакторе-осветлителе в узле реагентной обработки ОПУ [4]. После промывки и получения удовлетворительной пробы на полноту промывания осадок фильтруют.

Фильтрация – одна из сложных и трудоемких технологических задач, решение которой требует специального подхода, подбора оборудования и фильтровального материала. В результате реагентной обработки хромосодержащих растворов образуются аморфные сжимаемые полидисперсные осадки, представляющие собой преимущественно смеси гидроксидов металлов. В состав осадков входят мелкодисперсные частицы, сильнообводненные хлопьевидные составляющие. Такие осадки относятся к труднофильтруемым. Следует отметить, что фильтруемость осадков значительно зависит от их макроструктуры, которая характеризуется фазовым составом и дисперсностью. В работе [3] определены основные факторы (или «условия осаждения»), которые влияют на состав и свойства получаемых осадков. К ним относятся концентрация растворов; природа анионов и катионов осадителей; тип, число и соотношение гидроксидов металлов в системе; температура, pH среды.

Объемы осадков, содержащих гидроксиды металлов, и их свойства определяются содержанием неструктурной воды – межслоевой и адсорбированной. Количество неструктурной воды зависит от дисперсности осадка: чем больше дисперсность, тем больше обводнены осадки. Именно мелкие хлопьевидные фракции делают осадок труднофильтруемым. Такие осадки требуют индивидуальной обработки технологических параметров процесса обезвоживания.

Опыт эксплуатации разработанной установки в производственных условиях показал, что усредненная величина объема всех осадков, образующихся в процессе реагентной обработки отходов различной концентрации, может составлять 10–30 % от объема жидких отходов.

Для определения условий фильтрации, скорости осаждения, скорости процесса фильтрации, выбора оборудования и фильтровального материала проведен ряд предварительных экспериментов по осаждению гидроксидов в пробе отработанного хромсодержащего раствора в лабораторных условиях. Методом атомно-адсорбционного анализа раствора установлено содержание металлов в исходной пробе (мг/л): Cr – 1720; Mg – 1044,8; Na – 7895,0; Ca – 322,8; Sr – 9,28; Zn – 0,043; Al – <1,0; Pb – <0,5; Cu – <0,1; Ni – <0,1; Mn – <0,1; Cd – <0,01.

После реагентной обработки с использованием сульфита натрия в качестве реагента-восстановителя для получения частично обезвоженной суспензии (пульпы) проводили опыты по сгущению осадка методом естественного осаждения твердых частиц. Длительность осаждения составила в среднем 4–5 ч. Осадок, содержащий преимущественно гидроксиды хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$, представлял собой плотную суспензию (рис. 3). Промытую пробу осадка упаривали до получения пастообразного шлама при атмосферном давлении и окончательно просушивали при температуре 145 °С в сушильном шкафу, после чего шлам измельчали и усредняли.

После обработки хромсодержащего раствора указанного выше состава сульфатом железа FeSO_4 образовывался осадок, содержащий гидроксиды железа и хрома. В растворе наблюдались мелкодисперсные очень медленно оседающие хлопья, длительность осаждения составила в среднем 10 ч. Значительно увеличился объем осадка, представляющего собой илистую рыхлую суспензию. Промывка и фильтрация полученного осадка были затруднительны.

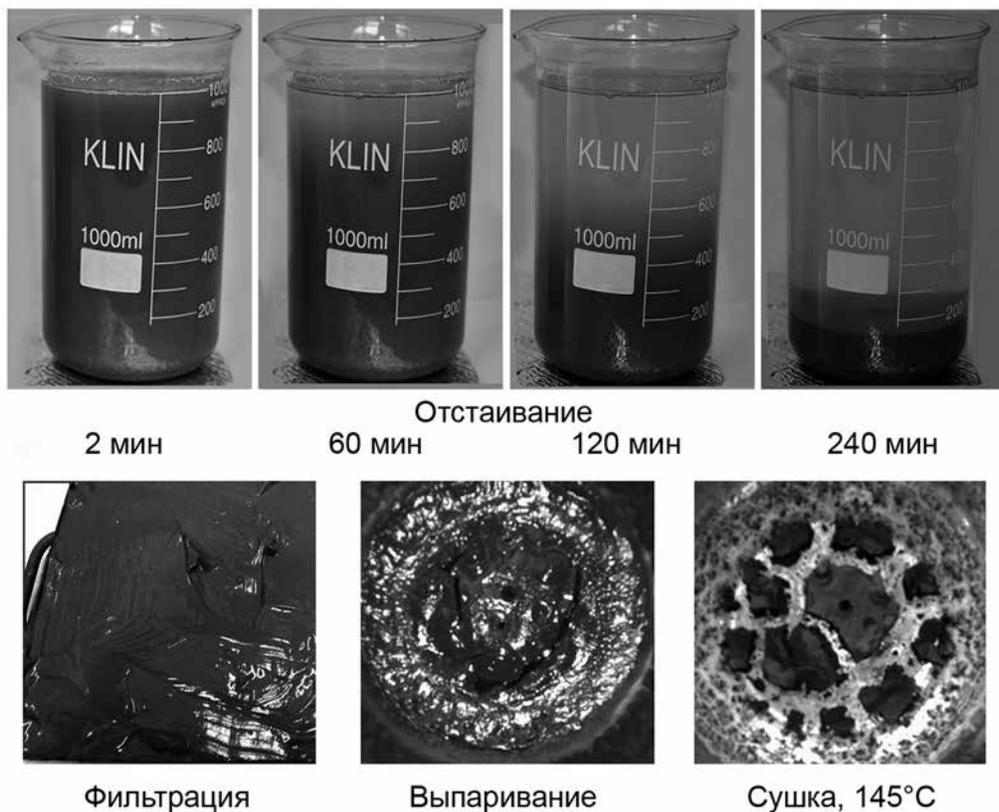


Рис. 3. Получение обезвоженного осадка (шлама) в лабораторных условиях

Для увеличения скорости фильтрации после реагентной обработки сульфатом железа были опробованы в качестве коагулянтов соли алюминия и железа (Аква-Аурат и FeCl_3). Использование коагулянтов незначительно увеличило скорость фильтрации, лучший результат показали эксперименты с использованием FeCl_3 .

Опыт фильтрации больших объемов осадков показал, что особое внимание необходимо уделять выбору фильтрующего материала, от которого во многом зависят производительность фильтрации и чистота получаемого фильтрата. Ввиду очень большого разнообразия типов фильтровальных полотен, а также условий фильтрации и свойств осадков выбрать подходящий материал достаточно трудно.

Известно, что фильтровальные характеристики осадков определяются сложной по своему физическому смыслу величиной удельного сопротивления осадка (r , см/г), зависящей от многих факторов – температуры, pH, наличия примесей и др. Литературные сведения о величине удельного сопротивления для осадков, содержащих гидроксиды и, особенно, смеси гидроксидов, значительно различаются [1]. Значение r можно определить расчетным путем, однако более надежный метод – опытный.

Для фильтрации осадков (шламов), полученных в производственных условиях на опытно-промышленной установке, использовались рукавные фильтры и фильтр-пресс. При фильтрации в рукавном фильтре были испытаны различные виды фильтровальных полотен из тканых хлопчатобумажных и нетканых синтетических материалов на основе полиэфирных и полипропиленовых волокон с толщиной фильтрации 10–60 мкм.

При использовании несмачивающегося синтетического фильтровального полотна с пропускной способностью 10–20 мкм начальная скорость фильтрации резко уменьшалась и достигала критической величины, так как частицы осадка закупоривали поры фильтровального полотна, замедляя, а затем полностью останавливая процесс обезвоживания. При использовании фильтровального полотна с пропускной способностью более 20 мкм частицы осадка проскакивали. На практике в рукавном фильтре при фильтрации осадка, полученного после обработки хромсодержащего раствора сульфитом натрия, наилучший результат достигнут при использовании плотного хлопчатобумажного фильтровального полотна с размерами пор до 10 мкм.

Для увеличения производительности фильтрации при переработке больших объемов отходов в состав ОПУ был включен фильтр-пресс камерно-мембранного типа (рис. 1, б) с общей площадью поверхности фильтрования 10 м^2 , рабочим давлением фильтрования 0,8 МПа и давлением отжима осадка 1,6 МПа. В качестве фильтровального материала после предварительных испытаний в лабораторных и производственных условиях было выбрано синтетическое тканое полотно с пропускной способностью 0,25 мкм. Использование фильтр-пресса также позволяет осуществлять в узле III ОПУ дополнительные операции с осадком, например промывку и сушку.

С целью получения данных о свойствах осадков, а также определения возможности их глубокой переработки отфильтрованный осадок, полученный после нейтрализации раствора с использованием в качестве реагента-восстановителя сульфата железа, был высушен при температуре $110 \text{ }^\circ\text{C}$ до получения сухого шлама. Затем определяли его элементный состав на стационарном энергодисперсионном флуоресцентном рентгеновском спектрометре EDX-800 HS. Содержание химических элементов в пробе шлама составило (%): Fe – 59,25; Cr – 15,74; Mg – 7,24; S – 2,88; Na – 6,17; Ca – 2,05; K – 1,0; Sr – 0,07; Si – 0,14.

Результаты термогравиметрического анализа проб представлены на рис. 4. В процессе нагрева наблюдается постепенное снижение массы всех образцов. Основное изменение массы происходит в интервале температур 100–600 $^\circ\text{C}$. Резкое уменьшение массы в интервале температур 50–150 $^\circ\text{C}$ связано с удалением физически связанной воды. На кривой ДТА наблюдается эндотермический эффект с минимумом при температуре 150 $^\circ\text{C}$ для всех образцов. Вероятно, первый эндотермический эффект связан с образованием оксида железа(III). Известно, что оксид Fe_2O_3 может быть получен при низкотемпературном (до 200 $^\circ\text{C}$) обезвоживании $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (или полигидрата $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Также температура 150 $^\circ\text{C}$

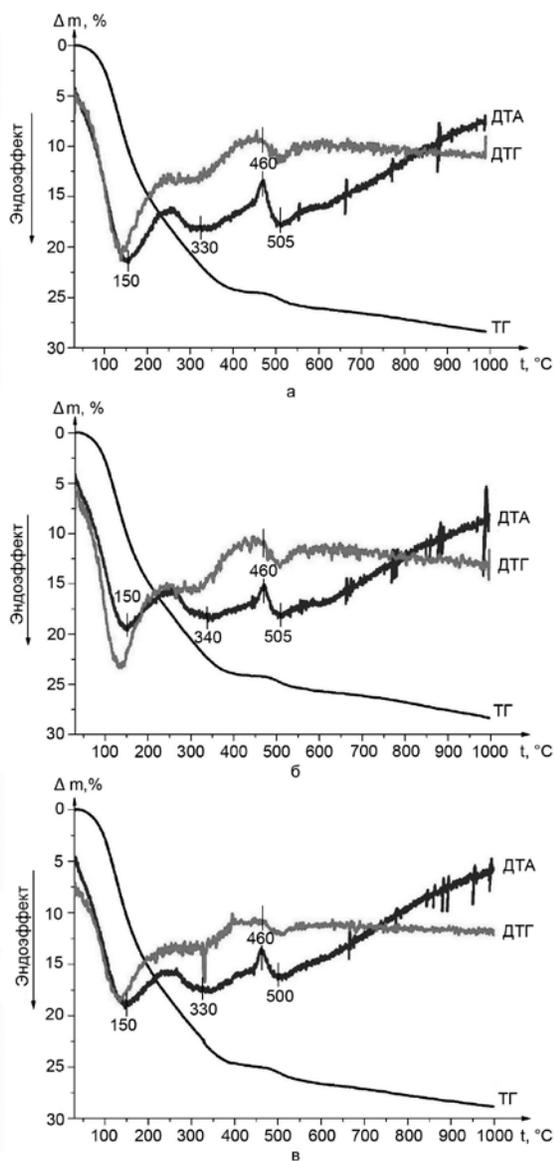


Рис. 4. Термогравиметрические кривые осадка, обработка: а – без коагулянта, б – коагулянт Аква-Аурат, в – коагулянт FeCl_3

что образцы осадка получены в результате обработки реальных отходов производства, содержащих различные примесные элементы.

Для уточнения природы эффектов проведен рентгенофазовый анализ проб, прокаленных при температуре 1000°C , который показал наличие в образцах шлама оксидов железа и хрома.

Выводы

Таким образом, разработанная опытно-промышленная установка для обезвреживания хромсодержащих производственных отходов позволяет осуществить нейтрализацию жидких отходов нестабильного состава методами реагентной обработки, а также

соответствует началу дегидратации осадка гидроксида хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (или тригидрата $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), что согласуется с результатами исследований, представленными в работе [3].

Выше показателя 150°C на кривой ДТА (рис. 4, а) наблюдаются два эндотермических эффекта: размытый эндозэффект с минимумом при температуре 330°C и эндозэффект при 505°C , а также экзозэффект при температуре 460°C , которые, вероятно, связаны с формированием оксидов железа и хрома. Причем эндозэффект при температуре 505°C сопровождается незначительным увеличением скорости потери массы образца. На термогравиметрических кривых (рис. 4, б, в) для образцов, полученных с использованием коагулянтов, характер кривых аналогичный, с незначительным (на $5\text{--}10^\circ\text{C}$) смещением максимумов температурных кривых. Выше температуры 550°C тепловые эффекты отсутствуют, что свидетельствует о завершении процесса образования оксидов.

Результат термогравиметрического анализа может зависеть от взаимного влияния компонентов, так как осадки представляют собой не индивидуальные гидроксиды или двухкомпонентные гидроокисные системы, а системы совместно осажденных гидроокисей, состоящие преимущественно из гидроксидов железа и хрома.

Также следует отметить, что на кривых ДТА и ДТГ наблюдается сильный шум, обусловленный тем,

подготовку необходимых реагентов, промывку и обезвоживание осадка. Узел подготовки реагентов также может быть использован для нейтрализации химической активности отработанных кислот и щелочей. В узле фильтрации возможно проведение дополнительной промывки и сушки осадка.

В соответствии с разработанной технологической схемой по окончании реагентной обработки нейтрализованные растворы (фильтраты), соответствующие нормам ПДК, сливаются в систему канализации предприятия. Обезвоженные осадки (шламы) отправляются для дальнейшей утилизации.

Результаты исследования процесса фильтрации осадка и изучения его свойств могут использоваться при отработке технологии обезвоживания труднофильтруемых шламов, выборе режимов процесса и фильтровального материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жужиков В.А. Фильтрация: теория и практика разделения суспензий. М.: Химия, 1980. 400 с.
2. Цыбульская О.Н., Ксеник Т.В., Юдаков А.А., Кисель А.А., Перфильев А.В. Использование железосодержащих реагентов и отходов металлообработки для обезвреживания хромсодержащих гальванических стоков // Вестн. ДВО РАН. 2016. № 6. С. 70–76.
3. Чалый В.П. Гидроокиси металлов (Закономерности образования, состав, структура и свойства). Киев: Наук. думка, 1972. 161 с.
4. Tsybulskaya O.N., Ksenik T.V., Yudakov A.A., Slesarenko V.V. Reagent decontamination of liquid chrome-containing industrial wastes // Environ. Technol. Innovation. 2019. Vol. 13. P. 1–10.