



# ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ЛАКОКРАСОЧНЫХ И ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ПРЕДПРИЯТИЙ ПРИБОРО- И МАШИНОСТРОЕНИЯ

Гуринович А.Д.<sup>1</sup>  
д-р техн. наук,  
профессор

Мороз В.В.<sup>2</sup>  
начальник  
центра

1 - Белорусский национальный технический университет

2 - Региональный центр тестирования и профессиональной ориентации молодежи, Брестский государственный технический университет

Представлена технология с тремя стадиями обработки сточных вод. На первой, при предварительном барботировании сжатым воздухом сточных вод с ЛКМ с интенсивностью  $3-5 \text{ дм}^3/(\text{с}\cdot\text{м}^2)$  в течение 20 минут достигается снижение ХПК более чем на 20%. На второй, при обработке сточных вод объединённого потока сточных вод, содержащих ЛКМ и хром, с использованием в качестве реагента-восстановителя кислых отработанных растворов, содержащих железо (II), в течение 7–10 минут при  $\text{pH}=2,5-3,0$  достигается снижение ХПК еще не менее, чем на 30%. На третьей, в процессе нейтрализации общего потока сточных вод при  $\text{pH}=8,0-9,0$  образуется оксигидратный коллоид (совокупность гидроксидов металлов), на котором сорбируются лакокрасочные материалы и снижение ХПК после осветления возможно до  $30-40 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ . Использование отработанных технологических растворов вместо покупных реагентов уменьшило их потребность не менее, чем на 80%.

**Ключевые слова:** сточные воды, ЛКМ (лакокрасочные загрязнения), ОТР (отработанные технологические растворы), ПЗП (производства защитных покрытий), промывные воды, реагенты, осадок.

## Введение

Предприятия приборо- и машиностроения, как правило, помимо гальванического имеют и покрасочное производство. Крайне опасными загрязняющими веществами сточных вод лакокрасочных производств являются разнообразные органические вещества (растворители, поверхностно-активные вещества, пигменты и др.). Сточные воды характеризуются сложным и переменным составом, высокотоксичными соединениями, преимущественным содержанием растворенных веществ. Поэтому их удаление представляет задачу чрезвычайной сложности [1, 2, 7]. Известные методы очистки такого вида сточных вод (ультрафильтрация, сжигание, ионный обмен и др.), связаны с очень большими энергетическими затратами, высокой стоимостью технологического оборудования и реагентов, а также потребностью в значительных производственных площадях [1, 2, 3, 4, 5, 6].

**Цель работы** – создание эффективной ресурсосберегающей технологии совместной очистки сточных вод лакокрасочного и гальванического производства предприятий приборо- и машиностроения [1, 2, 3].

Были проведены исследования, направленные на создание эффективной ресурсосберегающей технологии очистки таких сточных вод, которая позволила бы не только очистить сточные воды лакокрасочного производства до требуемых норм, но и значительную их часть повторно использовать.

Обследование систем водоснабжения и канализации лакокрасочного производства показало, что окраска крупных изделий осуществляется, как правило, методом пневматического распыления. При этом на поверхность изделий наносится лишь 45-75% краски, а остальная часть сбрасывается со сточными водами.

Помимо этого данные производства создают проблемы при очистке сточных вод из-за наличия в них тяжелых металлов, которые поступают в сточные воды при подготовке под окраску поверхности изделий, а также при сбросе загрязненных вод из гидрофильтров лакокрасочных камер, представленных на рисунке 1.

При окраске изделий вода в гидрофильтре постоянно циркулирует по схеме: водяная завеса – ванна гидрофильтра – насосная

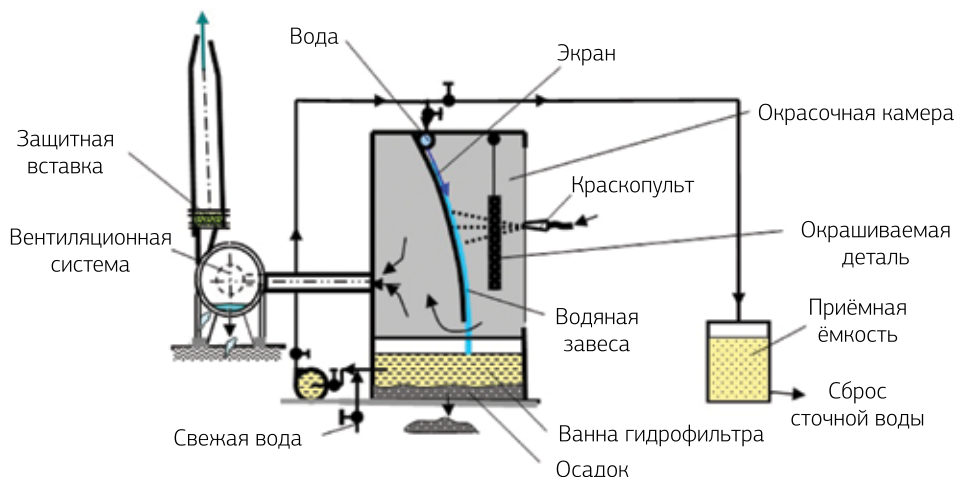


Рисунок 1

Покраска методом пневматического распыления с использованием гидрофилтра.

установка – водяная завеса. При контакте с водой лакокрасочного материала происходит частичное растворение входящих в его состав химических веществ, концентрации которых в водяной завесе с каждым циклом увеличиваются. После достижения в воде ванны гидрофилтра максимально допустимых концентраций загрязняющих веществ водяная завеса теряет свои задерживающие свойства.

Поэтому такая вода из ванны гидрофилтра должна сливаться, образовавшиеся донные отложения лакокрасочного материала удаляться, а ванна гидрофилтра пополняться свежей водой. Воздух, очищенный от токсичной аэрозоли, с помощью вентиляционных систем отводится в атмосферу.

## Методика исследований

Для разработки технологии совместной очистки сточных вод лакокрасочных и гальванических производств были:

- исследованы производственные процессы лакокрасочных и гальванических производств;
- изучен качественный и количественный состав отработанных технологических растворов с целью их использования в процессе очистки сточных вод;
- определено рациональное формирование потоков сточных вод гальванического и лакокрасочного производства у мест их образования;

- исследована кинетика агрегирования и сорбции лакокрасочного материала на оксигидратных коллекторах в смеси сточных вод лакокрасочного и гальванического производства;
- изучены гидродинамические процессы в лабораторных и производственных условиях;
- разработаны автоматизированные реакторные узлы.

Исследования динамики хлопьеобразования и сорбции лакокрасочного материала на оксигидратных коллекторах при определенных условиях осуществлялось на лабораторной установке (рис. 2).

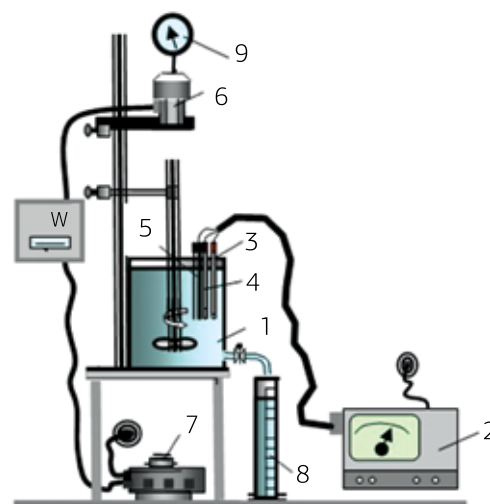
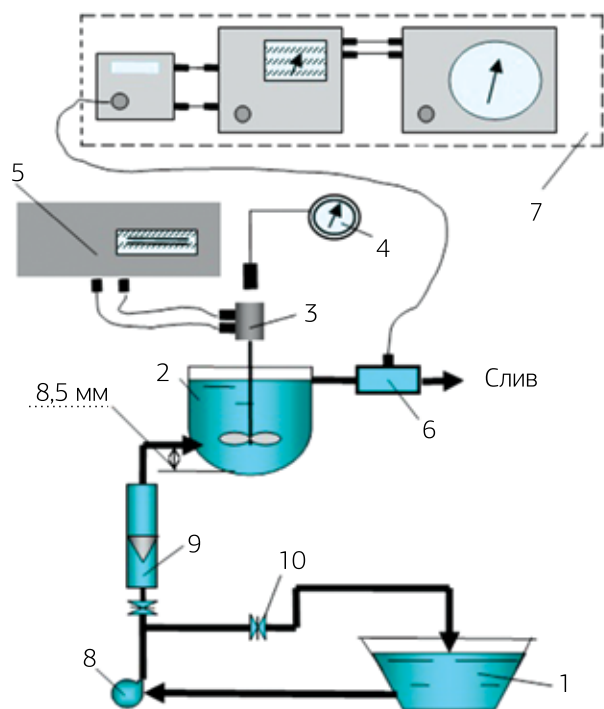


Рисунок 2

Экспериментальная установка: 1 – реактор; 2 – иономер; 3 – измерительный электрод; 4 – электрод сравнения; 5 – электрод термокомпенсации; 6 – мешалка; 7 – трансформатор; 8 – мерный цилиндр; 9 – тахометр; 10 – ваттметр.



**Рисунок 3**

Схема экспериментальной лабораторной установки для изучения структуры потоков в аппаратах, оборудованных механическими мешалками: 1 – ёмкость с дистиллированной водой; 2 – аппарат с мешалкой; 3 – электродвигатель; 4 – тахометр; 5 – система регулирования числа оборотов мешалки; 6 – кондуктометрическая ячейка; 7 – система замера электропроводности; 8 – насос; 9 – ротаметр; 10 – вентили.

В реакторе объемом  $V=10 \text{ дм}^3$  в течение 10 минут мешалкой перемешиваются сточные воды лакокрасочного и гальванического производства, а затем отстаиваются в мерных цилиндрах 30 минут. Величина pH контролируется иономером.

На первом этапе происходит реакция гидролиза солей металлов Cr (III), Fe (III) и других, с образованием мицелл и последующим их агрегатированием в более крупные частицы золя. На втором этапе начинается построение цепочных структур и образование огромного количества мельчайших хлопьев, которые агрегируются в более крупные и, достигнув определенных размеров, под действием силы тяжести оседают.

При продолжительном механическом перемешивании происходит деструкция образующихся

хлопьев, которые в результате уменьшения их гидравлической крупности плохо оседают.

Экспериментальные исследования гидролиза солей, применяемых в качестве коагулянтов, показывают, что в условиях малоконцентрированных водных растворов он протекает практически мгновенно [9, 10].

С целью оценки достоверности данных гидродинамических процессов в реальном аппарате и с целью уменьшения погрешности, которая неизбежно возникает при масштабном переносе результатов, были предварительно проведены исследования на лабораторной установке, показанной на рисунке 3.

Установка состоит из аппарата с пропеллерной мешалкой. Привод от электромотора постоянного тока (12 вольт). Число оборотов вала мешалки регистрируется тахометром. Вода в аппарат поступает с помощью насоса из емкости. Расход регулируется вентилем, установленным на напорной линии, и измеряется ротаметром.

Электропроводность раствора определяется с помощью кондуктометра и фиксируется на самописце. Использованный раствор сливался в канализацию. В качестве рабочей жидкости использовали дистиллированную воду, индикатором является хлористый калий (KCl). Жидкость подавали в область мешалки.

Структура потоков исследовалась с помощью анализа реакции системы на возмущение [9, 10]. Перед началом опыта аппарат заполняли дистиллированной водой до требуемого уровня, включали мешалку. В аппарат вводили индикатор.

На входе в аппарат вводили индикатор (раствор KCl), причем момент ввода принимался за начало эксперимента, на диаграмме прибора делалась соответствующая отметка. В ходе эксперимента поддерживали постоянный расход воды и число оборотов мешалки. Измерение электропроводности осуществлялось непрерывно в ходе эксперимента, опыт прекращали тогда, когда значение электропроводности становилось равным электропроводности дистиллированной воды.

Полученные кривые откликов в относительных координатах приведены на рисунке 4.

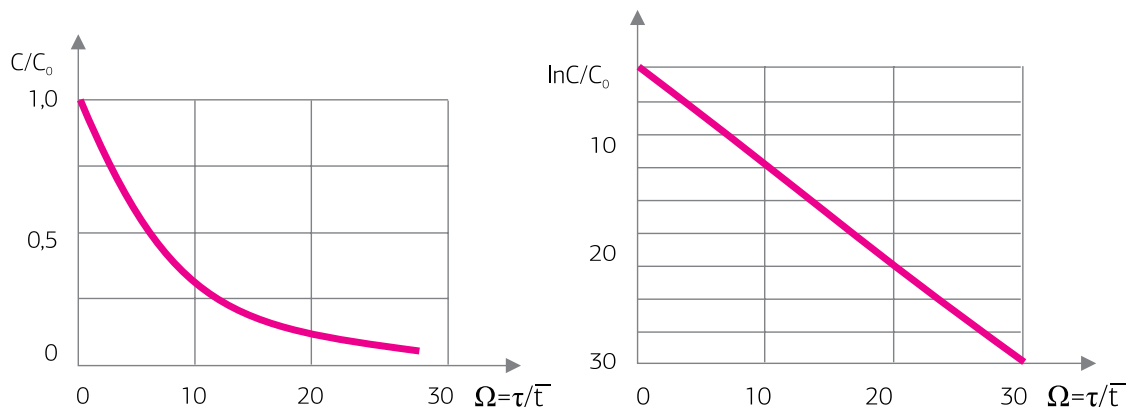


Рисунок 4  
Кривые откликов в относительных координатах.

## Результаты исследований на лабораторном реакторе

Анализ результатов исследований показал, что кривые откликов, снятые при различных расходах жидкости и разных оборотах мешалки (190-300 об/мин), соответствующих числам оборотов мешалок стандартных химических аппаратов идентичны, т. е. структура потоков в аппарате в этом интервале оборотов мешалки практически не зависит от скорости вращения мешалки и расходов подачи жидкости. Структура потоков близка к модели идеального перемешивания и подобный аппарат может быть отнесен к реактору-смесителю.

Для выбранной геометрии аппарата, в исследованном диапазоне расхода жидкости и скоростей вращения мешалки, гидродинамическая обстановка в лабораторном аппарате соответствует условиям идеального перемешивания и с достаточной степенью точности описывается моделью идеального перемешивания.

При использовании вместо покупных реагентов отработанных травильных растворов стальных изделий, содержащих высокие концентрации Fe (II) и Fe (III) ( $\text{Fe (III)}$  более  $20 \text{ г/дм}^3$ ) для восстановления Cr (VI) до Cr (III), стандартная система автоматического регулирования процессом восстановления Cr (VI) оказалась неработоспособной. Это было связано с тем, что чувствительный элемент сигнализатора хрома при содержании Fe (III) более  $5 \text{ мг/дм}^3$  становился неработоспособным.

Лабораторными исследованиями произведен поиск такого технического решения, которое исключало бы воздействие ионов Fe (III) на чувствительный элемент сигнализатора хрома и

позволило осуществлять автоматическое управление по редокс-потенциалу. Для устранения «мешающего фона» использовали способность ионов Fe (III) образовывать устойчивые комплексные ионы с некоторыми соединениями [8]. При этом степень влияния «мешающего фона» на чувствительный элемент системы автоматического регулирования процессом восстановления Cr (VI) до Cr (III) была уточнена лабораторными исследованиями.

В пробу, взятую из реактора для обработки смеси сточных вод, содержащих лакокрасочный материал и хром, вводили комплексообразующие реагенты, которые в водных растворах легко реагируют с ионами Fe (III).

Из рисунка 5 видно, что сигнализатор наличия Cr (VI), а, следовательно, и вся система автоматического регулирования становится работоспособной при введении в реакционную

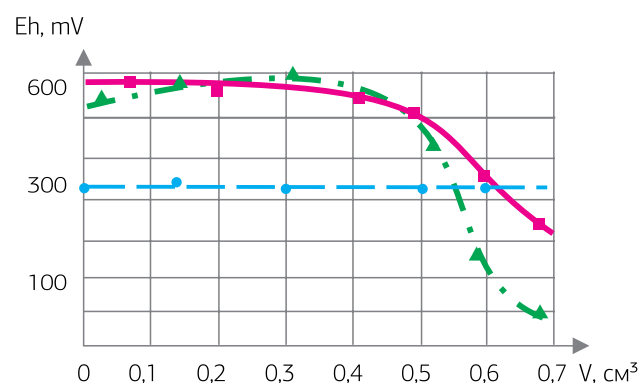


Рисунок 5  
График изменения окислительно-восстановительного потенциала Eh в процессе восстановления Cr (VI) отработанным травильным раствором, содержащим Fe (II) и Fe (III): 1 – без комплексообразователя; 2 – с добавлением комплексообразователя «А»; 3 – с добавлением комплексообразователя «В».



среду комплексообразующего реагента. При добавлении в раствор восстановителя, необходимого для полного восстановления, происходит резкий скачок потенциала.

Комплексообразование, вызывая изменение концентрации свободных ионов окисленной формы, обуславливает изменение редокс-потенциала системы и избирательно убирает влияние «мешающего» фона в работе хромметра. Эта особенность устраняла возникшие затруднения, однако не решала вопрос о месте ввода в технологическую схему комплексообразующего реагента. При введении маскирующего комплексообразующего реагента непосредственно в обрабатываемую среду потребовалось бы его большое количество и дополнительное оборудование по приготовлению рабочего раствора.

Вследствие происшедшей реакции ионы Fe (III) связываются в комплекс, т.е. устраняется «мешающий фон». В случае появления в обезвреженной воде хроматов на электродах чувствительного элемента появляется электродвижущая сила, которая усиливается преобразователем. Усиленный сигнал поступает в блок управления, где управляется пневмозадвижкой. В результате из дозатора в основной реактор добавляется рабочий реагент, восстанавливающий Cr (IV). После полного восстановления Cr (IV) пневмозадвижка закрывается.

При использовании усовершенствованных стандартных систем автоматического регулирования открылась возможность рационального использования создающих «мешающий

фон» отработанных технологических растворов вместо покупных реагентов.

Проведены исследования поэтапной обработки сточных вод, содержащих лакокрасочный материал.

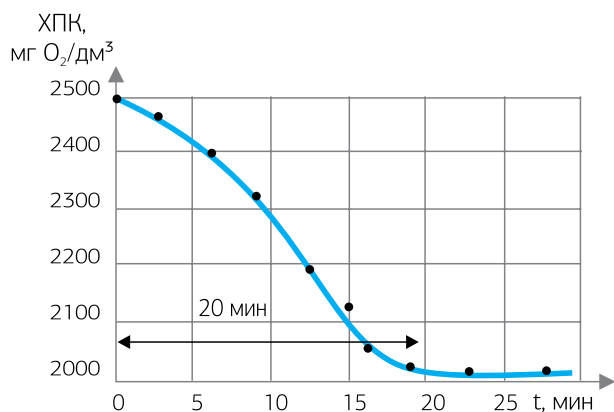
**На первом этапе** осуществлялось барботирование сточных вод, содержащих лакокрасочный материал, в течение 20 минут. При этом значение ХПК снизилось на 20% (рис. 6).

**На втором этапе**, в результате окисления органических загрязнений в смеси сточных вод, содержащих лакокрасочный материал и хром, в течение 10 минут, значение ХПК снизилось ещё на 25% (рис. 7).

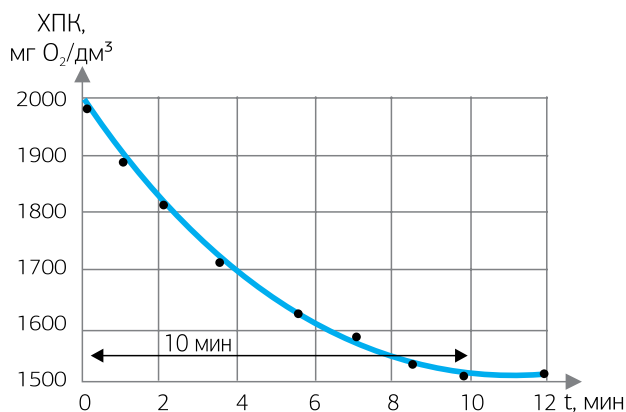
**На третьем этапе** после нейтрализации всех видов сточных вод и образования оксигидратного коллектора, сорбирующего на своей поверхности органические и минеральные загрязнения, с последующем осветлением в отстойнике, произошло снижение ХПК до  $25 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$  (рис. 8).

Технология реализуется следующим образом.

Сточная вода, содержащая лакокрасочные загрязнения, направляется в накопитель, в котором проводится продувка сточных вод сжатым воздухом в течение не менее 20 минут с интенсивностью перемешивания  $3-5 \text{ л}/(\text{с}\cdot\text{м}^2)$ . После этого обработанная сточная вода, содержащая лакокрасочный материал, дозированно подается в резервуар совместно со сточными водами, содержащими хром, и кислыми промывными сточными водами, содержащими восстановитель Fe (II).



**Рисунок 6**  
График снижения ХПК барботажом сжатым воздухом (1 стадия).



**Рисунок 7**  
График снижения ХПК окислением хромсодержащим потоком (усреднённые данные) (2 стадия).

Далее эта смесь сточных вод подаётся в реактор-восстановитель Cr (VI). Поддержание в нём pH=2-3 осуществляется кислыми отработанными травильными растворами травления черных металлов, содержащими до 90% Fe (II), остальное Fe (III). При этом происходит восстановление Cr (VI) до Cr (III), а также деструкция органических загрязнений бихроматами и катализирующим этот процесс традиционным катализатором хромом. Время обработки сточных вод – до 10 минут.

Блок-схема технологии очистки сточных вод от лакокрасочных материалов показана на рисунке 9.

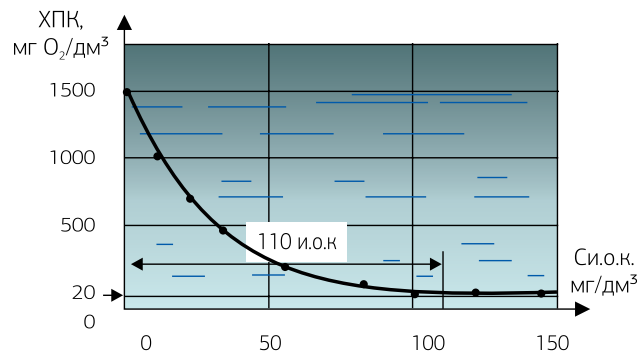


Рисунок 8

График снижения ХПК, сорбцией оксигидратным коллектором с последующим 2-часовым отстаиванием (усреднённые данные) (3 стадии).

Этап	Схема, потоки, реагенты	Стадии процесса	Время обработки, мин
1	<p>Сточные воды, содержащие ЛКМ Накопитель Сжатый воздух Дозатор</p>	<p>Накопление сточных вод с ЛКМ</p> <p>Подмешивание сточных вод с ЛКМ в сточные воды, содержащие хром</p>	<p>Продувка сточных вод сжатым воздухом не менее 20 минут</p> <p>Усреднение, не менее 10 минут</p>
2	<p>Сточные воды, содержащие хром Промывные кислые сточные воды, содержащие Fe<sup>2+</sup> Накопитель сточных вод, содержащих хром</p>	<p>Восстановление Cr<sup>6+</sup> в объединённом потоке с ЛКМ pH=2-3,0</p>	<p>t = 7-10 минут</p>
3	<p>Травильный раствор, кислота Кислотно-щелочные и др. сточные воды Реактор-восстановитель</p>	<p>Нейтрализация всех видов сточных вод pH=8-9.0</p>	<p>t = 7-10 минут</p>
4	<p>Щелочные ОТР, известковый раствор Реактор-нейтрализатор всех видов сточных вод</p>	<p>Осветление</p>	<p>Интервал времени, в зависимости от типа осветлителя</p>
5	<p>Флокулянт Осветлитель</p>		

Рисунок 9

Схема «путной» технологии очистки сточных вод, загрязнённых лакокрасочными материалами (ЛКМ), на очистных сооружениях гальванического производства реагентного типа.





№№ п/п	Наименование ингредиента	Единица измерения	Средний, доверительный интервал концентраций после реактора-нейтрализатора	Наблюдаемый максимум до и после вертикального отстойника	
				до	после
1	Хром (VI)	мг/л	отсут.	-	отсут.
2	Хром общ.	мг/л	10 - 20	не опр.	1,7
3	Цинк	мг/л	15 - 28	32,1	0,2
4	Никель	мг/л	2,2 - 4,9	5,20	0,1
5	Железо	мг/л	70 - 195	250	1,5
6	Медь	мг/л	11 - 22	28,0	0,5
7	Кислота	мг-экв/л	7,9 - 9,1	10,8	отс.
8	Щёлочь	мг-экв/л	3 - 4,2	5,25	отс.
9	рН		не опр.	не опр.	8,6
10	ХПК	мг/л	1500 - 2000	2500	21,6
Суммарное содержание основных ингредиентов (Fe <sub>общ</sub> , Cr <sub>общ</sub> , Cu, Zn, Ni), образующих оксигидратный коллентор					108,2-269,9

После этой стадии обработки сточная жидкость направляется на совместную нейтрализацию с другими видами сточных вод в реактор-нейтрализатор [3, 4, 7].

В этом реакторе с помощью нейтрализующих растворов (щелочных ОТР, а в их отсутствие известковым раствором Ca(OH)<sub>2</sub> поддерживается рН=8,0-9,0. В нём происходит гидролиз тяжёлых металлов (Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> и др.), присутствующими в нейтрализуемой смеси с образованием оксигидратного коллентора. При этом основными компонентами оксигидратного коллентора, на котором эффективно сорбируются лакокрасочные материалы и другие органические загрязнения являются гидроксиды Fe (II) и Fe (III) [1, 3].

Дальнейшее снижение концентрации лакокрасочных соединений происходит в осветлителе (этап 5) за счёт эффекта совместного осаждения взвесей. Эффективность очистки сточных вод приведена в таблице 1.

Внедрение «попутной» технологии очистки сточных вод, содержащих лакокрасочный материал, осуществлено на очистных сооружениях Брестского электромеханического завода на существующем оборудовании.

## Выводы

На основании результатов экспериментальных исследований разработана и внедрена ресурсосберегающая технология совместной очистки сточных вод лакокрасочных и гальванических производств приборо- и машиностроения на действующих реagentных очистных сооружениях гальванического производства [5, 6, 7].

Технология позволяет:

1. В 3-5 раз увеличить пропускную способность существующего технологического оборудования очистных сооружений гальванического производства, на которые сбрасываются сточные воды, загрязнённые лакокрасочными материалами, при соответствующем снижении их материалоёмкости и энергопотребления без уменьшения эффективности очистки сточных вод.
2. За счёт использования отработанных технологических растворов вместо покупных реагентов добиться экономии последних не менее чем на 80%.
3. Достигнуть глубины очистки в сбрасываемых из ванн гидрофильтров покрасочных камер

сточных водах, на выходе очистных сооружений по ХПК с 2500 мг/л  $O_2$  до 20-15 мг/л  $O_2$ , что значительно ниже величины этого показателя (250 мг/л  $O_2$ ), достигнутого контролирующими организациями предприятиям приборо- и машиностроения г. Бреста.

4. Утилизировать осадок сточных вод гальванического производства, загрязнённого лакокрасочными материалами, в производстве керамических материалов. Экологическая безопасность полученных изделий подтверждена Белорусским НИИ санитарии и гигиены.

## Литература:

1. Урецкий, Е.А. Ресурсосберегающие технологии в водном хозяйстве промышленных предприятий : Монография / Е.А. Урецкий ; под ред. С.Е. Березина. – Брест : БрГТУ, 2008. – 320 с.
2. Голина, Е.С. Гуринович А.Д., Урецкий Е.А. Ресурсосберегающие технологии промышленного водоснабжения и канализации / Е.С. Голина, – М. : АСВ, 2012. – 312 с.
3. Способ совместной очистки сточных вод лакокрасочных производств и производств защитных покрытий и плат : пат. 12453 Респ. Беларусь / Е.А. Урецкий, В.В. Мороз ; заявитель Брестский гос. техн. ун-т. – № а 20071107 ; заявл. 11.09.2007 ; опубл. 16.07.2009 / Гос. реестр на изобретение
4. Положительное решение на выдачу патента на изобретение «Способ очистки сточных вод лакокрасочного производства в приборо- и машиностроении» №а20170194. 17.07.2017. РБ. Респ. Беларусь / Е.А. Урецкий, В.В. Мороз ; заявитель Брестский гос. техн. ун-т. – № а 20071107 ; заявл. 11.09.2007 ; опубл. 16.07.2009 / Гос. реестр на изобретение
5. Гуринович, А. Д. Разработка методики расчета и проектирования аппаратного оформления ресурсосберегающих процессов / А. Д. Гуринович, Е. А. Урецкий, В. В. Мороз // Вестник БрГТУ. – 2014. – №2(86); Водохозяйственное строительство и теплоэнергетика. – С 58–61.
6. Урецкий, Е. А. Исследования кинетики процессов сорбции органических загрязнений на оксигидратных коллекторах и их агрегирования в смеси краскосодержащих и гальванических стоков / Е. А. Урецкий, В. В. Мороз // Вестник БрГТУ. – 2013. – №2(80); Водохозяйственное строительство и теплоэнергетика. – С. 54–57.
7. Урецкий, Е. А. Исследование возможности создания «попутной» технологии обработки сточных вод, загрязнённых лакокрасочными ингредиентами / Е. А. Урецкий, В. В. Мороз // Вестник БрГТУ. – 2007. – №2(44); Водохозяйственное строительство и теплоэнергетика. – С. 71–74.
8. Урецкий, Е. А. Совершенствование системы автоматического регулирования (САР) процесса восстановления хрома (VI) в условиях «мешающего» фона / Е. А. Урецкий, В. В. Мороз // Вестник БрГТУ. – 2007. – №2(44); Водохозяйственное строительство и теплоэнергетика. – С. 75–80.
9. Тишин, О. А. Определение условий обеспечивающих в аппаратах с мешалками распределение времени пребывания / О. А. Тишин // Известия ВУЗов. – 2002. – т.45, вып.5 – С. 70–73.
10. Виноградов, С. С. Организация гальванического производства. Оборудование, расчет производства, нормирование / С. С. Виноградов. – М.: Глобус, – 2002. – 208 с.

## НОВОСТИ

### Около 1,5 млрд. рублей планируется направить на развитие объектов водоснабжения и очистных сооружений в Иркутской области в 2019 году

В 2019 году в госпрограмме Иркутской области «Развитие жилищно-коммунального хозяйства на 2014-2020 годы» предусмотрено 305 млн. рублей для обеспечения софинансирования очередных этапов реконструкции канализационных очистных сооружений правого берега города Иркутска. За счет средств федерального бюджета на эти цели поступит 1 млрд. 147 млн. рублей. Об этом сообщил заместитель министра жилищной политики, энергетики и транспорта Иркутской области Евгений Ветров.

Замминистра отметил, что согласно предельным объемам бюджетных ассигнований на строительство, реконструкцию и модернизацию объектов водоснабжения, водоотведения и очистки сточных вод, в том числе разработку проектной документации, определенным в подпрограмме «Чистая вода» на 2014-2020 годы, всего предусмотрено 419,8 млн. рублей, включая средства на софинансирование ФЦП «Охрана озера Байкал и

социально-экономическое развитие Байкальской природной территории на 2012-2020 годы».

Получателями субсидий из областного бюджета по итогам отбора, проведенного в министерстве жилищной политики, энергетики и транспорта Иркутской области, на строительство, реконструкцию и модернизацию объектов водоснабжения, водоотведения и очистки сточных вод определены города Иркутск и Нижнеудинск, Куйтунский район.

В областном центре необходимо завершить четвертый этап реконструкции КОС правого берега и начать пятый (сумма субсидии 305 млн. рублей). В Нижнеудинском муниципальном образовании предполагается завершить реконструкцию центрального водозабора (74,7 млн. рублей). В поселке Харик Куйтунского района предполагается начать строительство локального водопровода (40 млн. рублей).

Источник: по материалам Администрации Иркутской области.