

Очистка сточных вод предприятий железнодорожного транспорта. Технология удаления сульфатов и ионов тяжелых металлов

Проанализированы существующие методы очистки сточных вод от сульфатов и тяжелых металлов. Предложена оригинальная технология осаждения сульфатов, основанная на использовании в качестве реагентов гидроксида алюминия и глиноземистого цемента марки ГЦ-40.

Ключевые слова: *сточные воды, сульфаты, этtringит.*

Программа инновационного развития ОАО «Российские железные дороги» [1] определяет приоритетные направления, обеспечивающие повышение эффективности деятельности компании и конкурентоспособности на мировом рынке. Одним из таких направлений является повышение энергоэффективности и экологической безопасности железнодорожного транспорта, а также внедрение ресурсосберегающих технологий. Для реализации поставленных задач в ОАО «РЖД» принята Экологическая стратегия ОАО «Российские железные дороги» на период до 2015 г. и на перспективу до 2030 г., которой предусматриваются следующие стратегические ориентиры в области экологии и охраны окружающей среды:

- снижение негативного воздействия на окружающую среду на 35 % к 2015 г. и на 70 % к 2030 г.;
- внедрение эффективных ресурсосберегающих природоохранных технологий и экологически чистых материалов, рациональное использование природных ресурсов;
- повышение экологической безопасности и социальной ответственности за деятельность компании.

В сфере охраны и рационального использования водных ресурсов в рамках реализации Экологической стратегии должны быть решены следующие задачи:

- сокращение потребления водных ресурсов;
- увеличение объема оборотной и повторно используемой воды;
- снижение сброса загрязненных сточных вод в поверхностные водные объекты;
- недопущение сброса загрязненных сточных вод без очистки.

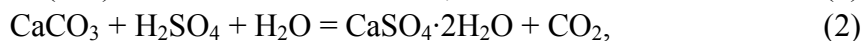
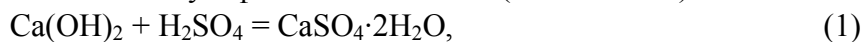
Одним из практических вариантов реализации данной стратегии является строительство и модернизация локальных очистных сооружений вагонных и локомотивных депо, промывочно-пропарочных станций, пунктов подготовки пассажирских и грузовых вагонов и других предприятий и объектов дорожного подчинения. Сточные воды предприятий железнодорожного транспорта достаточно разнообразны по своему составу, они содержат взвешенные вещества, нефтепродукты, фенолы, сульфаты, тяжелые металлы, кислоты, щелочи и другие вредные вещества. Большинство существующих схем очистки сточных вод включают удаление тяжелых металлов и нефтепродуктов и последующую нейтрализацию воды перед сбросом на городские очистные сооружения или в открытые водоемы. Удаление сульфатов, поступающих в общий сток с участков по нанесению гальванических покрытий и обслуживанию аккумуляторов, а также со станций умягчения воды, как правило, не

производится. Вместе с тем очистка таких сточных вод с одновременным снижением в них солесодержания позволит существенно сократить потребление воды питьевого качества на производственные нужды и сократить сброс загрязняющих веществ на городские сооружения биологической очистки сточных вод.

Целью данной работы является разработка метода снижения солесодержания в производственных сточных водах путем удаления ионов тяжелых металлов, сульфатов и таких анионов, как F^- , CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} и др. При разработке метода руководствовались тремя критериями: эффективностью удаления сульфатов и ионов тяжелых металлов, доступностью и готовностью к внедрению на предприятиях ОАО «РЖД», стоимостью проекта.

Существует много методов очистки сточных вод с высоким солесодержанием, которые включают очистку от сульфатов и тяжелых металлов осаждением известью или солями бария, использование обратного осмоса, электродиализа, ионного обмена, бактериальное восстановление сульфатов с одновременным осаждением тяжелых металлов в виде сульфидов и др. [2]. Анализ существующих на большинстве предприятий ОАО «РЖД» схем очистки сточных вод, а также применяемых в мировой практике методов удаления сульфатов и ионов тяжелых металлов показал, что химическая обработка стоков известью с последующей доочисткой путем связывания сульфат-ионов минеральными осадителями, содержащими в своем составе алюминий (гидроксид алюминия, алюминаты кальция), отвечает указанным выше критериям.

Известь $Ca(OH)_2$ и известняк $CaCO_3$ традиционно используются для нейтрализации кислых стоков, удаления тяжелых металлов в виде нерастворимых гидроксидов и одновременного осаждения сульфатов в виде гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$):

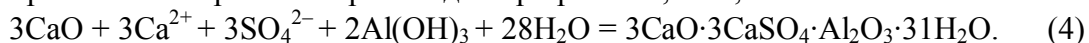


Уровень снижения концентрации сульфатов контролируется растворимостью гипса, которая составляет 1 500–2 000 мг/л в зависимости от температуры, состава и ионной силы раствора. Осаждение металлов в виде гидроксидов происходит в области значений $pH = 8-11$. При этом необходимо учитывать, что многие металлы обладают явно выраженной амфотерностью и оптимальные значения pH должны соответствовать минимальной растворимости их гидроксидов. Основными недостатками данного метода являются большой объем осадка и наличие в осадке гидроксидов тяжелых металлов, что делает дальнейшую утилизацию гипса затруднительной.

Очевидно, что при наличии в воде ионов тяжелых металлов требуется их удаление перед осаждением гипса. Анализ литературы показывает, что очистку стока от ионов тяжелых металлов лучше всего осуществлять путем их осаждения в виде сульфидов [3]. В отличие от широко распространенных способов осаждения тяжелых металлов с применением Na_2S или H_2S в качестве реагентов нами предлагается использовать сульфид кальция CaS . Применение CaS в качестве осадителя позволяет при необходимости, регулируя pH среды, последовательно (селективно) удалять из сточной жидкости сульфиды меди, никеля, цинка. При этом в воде за счет частичного гидролиза CaS образуется гидроксид кальция $Ca(OH)_2$, который понадобится на следующей ступени очистки. Точное дозирование реагента позволит избежать вторичного загрязнения воды сульфид-ионами.

Дальнейшие шаги по снижению концентрации ионов кальция и сульфатов до уровня, позволяющего повторно использовать очищенную воду в производственных процессах ($\text{Ca}^{2+} < 150$ мг/л; $\text{SO}_4^{2-} < 200$ мг/л) или в теплоэнергетике ($\text{Ca}^{2+} < 50$ мг/л; $\text{SO}_4^{2-} < 50$ мг/л), сводятся к осаждению сульфатов в виде этtringита – нерастворимого гидросульфоалюмината кальция $3\text{CaO} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ [2].

Образование этtringита происходит при $\text{pH} = 11,4\text{--}12,4$ по схеме



При $\text{pH} < 11,4$ этtringит неустойчив из-за низкой растворимости $\text{Al}(\text{OH})_3$ (рис. 1) [4]. При $\text{pH} > 12,4$ нерастворимым становится $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а избыток гидроксида алюминия при наличии в растворе достаточного количества одновалентных катионов Na^+ (K^+), наоборот, растворяется, образуя алюминаты $\text{Na}(\text{K})\text{Al}(\text{OH})_4$. Максимальное количество этtringита образуется при мольном соотношении $[\text{Ca}^{2+}] / [\text{SO}_4^{2-}] = 2$.

Этtringит может оставаться устойчивым при небольших отклонениях в составе без изменения кристаллической структуры. Так, согласно [5] в этtringите Al^{3+} может частично замещаться на Ti^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , что приводит к синтезу этtringитоподобных фаз типа $\text{Ca}_6[\text{M}(\text{OH})_6](\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. Возможно также замещение SO_4^{2-} на CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , Cl^- , CO_3^{2-} и Ca^{2+} на Ba^{2+} , Ni^{2+} и др. [6]. Очевидно, что образование этtringитоподобных фаз значительно расширяет диапазон применения рассматриваемого метода в

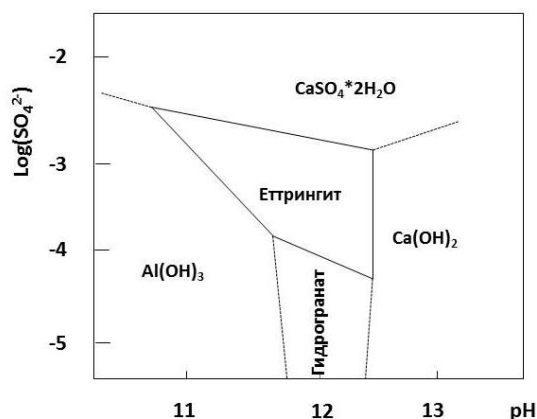


Рис. 1. Область устойчивости этtringита в зависимости от pH и концентрации сульфатов в воде

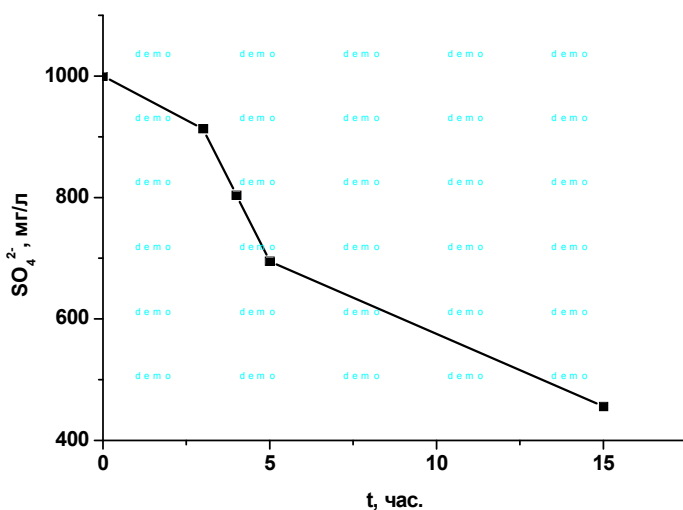


Рис. 2. Снижение концентрации сульфатов в модельном растворе:

$\text{pH} = 12,9$; $[\text{Ca}^{2+}] / [\text{SO}_4^{2-}] = 4,5$ моль/моль; $[\text{Al}^{3+}] / [\text{SO}_4^{2-}] = 1,2$ моль/моль; $t = 20$ °C; $V = 800$ мл; мешалка 200 об/мин

сти осаждения сульфатов из сточной воды.

практике очистки сточных вод с большим солесодержанием.

На рис. 2 представлены полученные в данной работе экспериментальные данные по осаждению сульфатов из модельного раствора K_2SO_4 в условиях, неблагоприятных для синтеза этtringита. В качестве алюминийсодержащего реагента применяли аморфный гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$. Полученные результаты показывают, что регулирование pH и оптимальное соотношение реагентов на стадии образования этtringита являются главными факторами эффективно-

Технологическая схема очистки сульфатсодержащих сточных вод с использованием извести и $\text{Al}(\text{OH})_3$ в качестве реагента для синтеза этtringита (SAVMIN-процесс) [2] представлена на рис. 3.

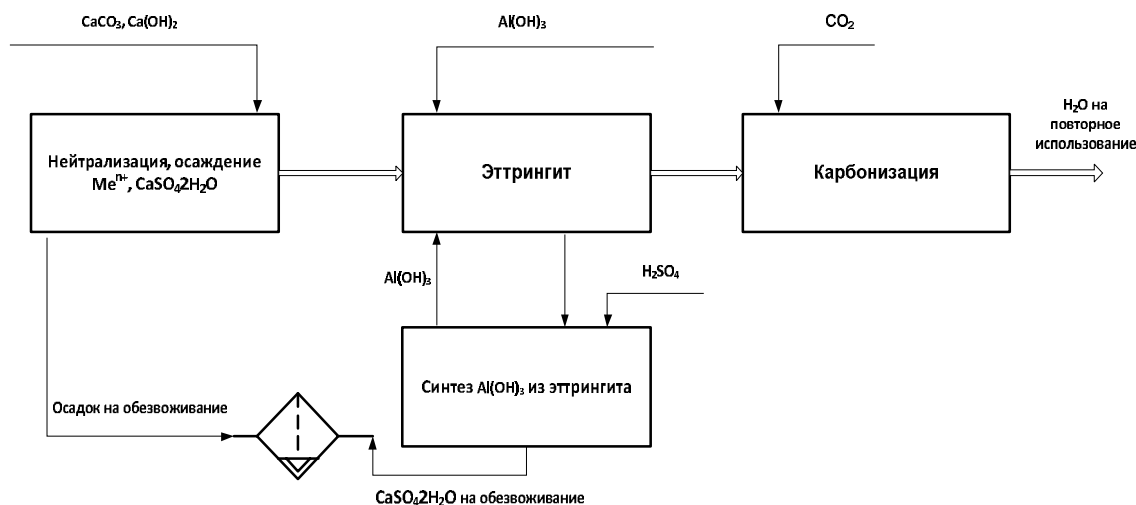
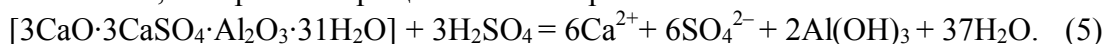


Рис. 3. SAVMIN-процесс

После того как реакция образования этtringита завершается (на это требуется от 30 до 300 мин), суспензию направляют в отстойник. Из отстойника осадок сбрасывают в уплотнитель и нейтрализуют серной кислотой до $\text{pH} = 7 \dots 8$. В нейтральном растворе этtringит разлагается с образованием гипса и нерастворимого гидроксида алюминия, который возвращают на повторное использование:



Из пересыщенного раствора с помощью затравки из кристаллов гипса осаждают сульфат кальция и направляют его на обезвоживание. Очищенную воду обычно нейтрализуют углекислым газом.

Похожий метод очистки сточных вод от сульфатов – CESR (Walhall)–процесс – отличается только тем, что вместо гидроксида алюминия для образования этtringита используется патентованный реагент, основными компонентами которого, судя по всему, являются алюминаты кальция [2]. В CESR-процессе рецикл алюминия на стадии образования этtringита не предусмотрен.

На рис. 4 представлены результаты экспериментального изучения возможности применения метода CESR путем осаждения сульфатов из растворов, состав которых имитировал сточную жидкость с участков по промывке кислотных аккумуляторов. В качестве алюминийсодержащего реагента на стадии синтеза этtringита использовали глиноземистый цемент марки ГЦ-40.

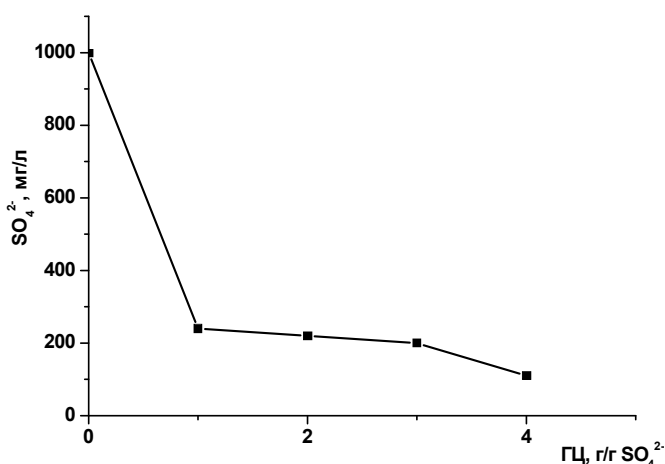


Рис. 4. Снижение концентрации SO_4^{2-} в зависимости от дозы цемента ГЦ-40:
 $[\text{Ca}(\text{OH})_2] / [\text{SO}_4^{2-}]$, г/г; $\text{pH} = 11,5$; $V = 800$ мл; время перемешивания (200 об/мин) = 2 ч

Химический состав глиноземистого цемента следующий: Al_2O_3 – 30–50 %; CaO – 35–45 %; SiO_2 – 5–15 %; Fe_2O_3 – 5–15 %. Наиболее важные соединения – алюминаты кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$. Алюминаты кальция получают посредством высокотемпературной реакции извести и оксида алюминия. Продукт такой реакции – кальцево-алюминатный клинкер. Измельченный в порошок клинкер называется кальцево-алюминатным (глиноземистым) цементом. Подробный анализ процессов гидратации алюминатных фаз глиноземистого цемента представлен в [7]. Образующийся при гидролизе алюминатов гидроксид кальция сразу связывается другими продуктами гидролиза — гидроалюминатами кальция. Если гидратация алюминатов протекает в присутствии сульфатов, хлоридов, нитратов и др., то на основе каждого вида гидратных алюминатных фаз возможно образование одной или нескольких разновидностей двойных солей. В случае гидратации метаалюмината кальция $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ при наличии сульфатов обычно образуется сульфогидрометаалюминат состава $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, особенно в начальный период гидратации. В дальнейшем, по мере достижения необходимой концентрации реагирующих ионов в жидкой фазе, наблюдается образование сульфогидроалюминатных фаз состава $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а затем и кристаллизация эттрингита $3\text{CaO} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$. Важно отметить, что в насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ эттрингит сначала выделяется в коллоидном тонкодисперсном состоянии и, осаждаясь на поверхности частиц алюминатов кальция, замедляет их гидратацию. Избыток $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в реакционной смеси «сточная вода – реагенты», когда сульфаты осаждают гидроксидом алюминия (SAVMIN-процесс), также может существенно повлиять на количество образующегося эттрингита (см. рис. 2). Эти обстоятельства накладывают определенные ограничения на кинетику процесса связывания сульфатов и порядок дозирования реагентов как на стадии нейтрализации сточной жидкости, так и на стадии образования эттрингита.

Несложные расчеты показывают, что для осаждения сульфатов из воды в форме эттрингита на 1 г SO_4^{2-} требуется 1 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и 1 г цемента ГЦ-40. Учитывая, что большинство сульфогидроалюминатов кальция образуется за счет топохимического взаимодействия, для получения требуемых результатов дозу цемента можно увеличивать (см. рис. 4).

Предметом дальнейших исследований является способ и порядок введения реагентов, интенсификация топохимических реакций образования сульфогидроалюминатов кальция в водных растворах, изучение кинетики процессов соосаждения SO_4^{2-} и CrO_4^{2-} , F^- , PO_4^{3-} и др.

Итак, при строительстве или реконструкции сооружений очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов (в том числе алюминия) и сульфатов потребуются:

- помещение для хранения реагентов (известь (пушонка) и ГЦ);
- помещение для установки реакторов осаждения гипса и эттрингита;
- дозирующие устройства для подачи реагентов;
- станция нейтрализации очищенной воды методом карбонизации;
- сгустители, фильтр-пресс, насосы;
- станция автоматизации технологических процессов.

Библиографический список

1. Программа инновационного развития ОАО «РЖД» / Утв. решением совета директоров ОАО «РЖД» (протокол № 13 от 24.06.2011). М., 2011.
2. Treatment of Sulphate in Mine Effluents. Network for Acid Prevention (INAP). Salt Lake City, 2003.
3. Soya K., Mihara N., Kuchar D., etc. Selective Sulfidation of Copper, Zinc and Nickel in Plating Wastewater Using Calcium Sulfide // International Journal of Civil and Environmental Engineering. 2010. Vol. 2. Iss. 2. P. 93–97.
4. Hampson C.J., Bailey J.E. On the Structure of Some Precipitated Calcium Aluminosulphate Hydrates // Journal of Materials Science. 1982. Vol. 17. Iss. 11. P. 3341–3346.
5. Bensted J., Varma S.P. Ettringite and Its Derivatives II: Chromate Substitution // Silicates Ind. 1972. Vol. 37. P. 315–318.
6. McCarthy G.J., Hassett D.J., Bender J.A. Synthesis, Crystal Chemistry and Stability of Ettringite, a Material with Potential Applications in Hazardous Waste Immobilization // Advanced Cementitious System: Mechanisms and Properties. Materials Research Society Symposium Proceedings. 1992. Vol. 245. P. 129–149.
7. Глиноземистый цемент, производство и применение глиноземистого цемента // ООО «ВосЦемент-Продукт». URL: <http://www.voscem.ru/articles/cement-vidy/glinozemcem> (дата обращения: 15.12.2012).

A.A. Ryazantsev, D.V. Glazkov, K.V. Serov. Railway Waste Water Cleaning. A Technology for Removing Sulphates and Heavy-metal Ions from Sewage. Available methods for cleaning sewage by removal of sulfates and heavy-metal ions are analyzed. A novel technology for sulfate sedimentation based on the use of aluminium hydroxide and GC-40 grade calcium aluminate cement as reagents is proposed.

Keywords: *sewage, sulfates, ettringite.*

Рязанцев Анатолий Александрович – доктор технических наук, профессор кафедры «Гидравлика, водоснабжение, водные ресурсы и экология» СГУПС. Область научных интересов: геоэкологические аспекты природно-технических систем, экологическая безопасность, ресурсосбережение и утилизация отходов. E-mail: raastu@academ.org

Глазков Дмитрий Владимирович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Гидравлика, водоснабжение, водные ресурсы и экология» СГУПС. Область научных интересов: очистка природных и сточных вод, обработка осадков очистных сооружений. E-mail: gdv@myttk.ru

Серов Константин Владимирович – аспирант кафедры «Гидравлика, водоснабжение, водные ресурсы и экология» СГУПС. Область научных интересов: очистка природных и сточных вод. E-mail: cvserov@gmail.com