

ВЛИЯНИЕ ПОДОГРЕВА И ДОБАВКИ АЦЕТОНА НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ ИЗ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ПРОМЫВНЫХ ВОД

К одному из распространенных видов промышленных сточных вод относятся промывные медьсодержащие серноокислые сточные воды травильных отделений кабельных заводов с расходом, превышающим 2 млн м³/год. Большую опасность для водоемов представляет ядовитая и токсичная ионная медь, ПДК по которой для водоемов бытового водопользования 1,0 мг/л и водоемов рыбохозяйственных 0,001 мг/л.

Для предотвращения попадания медьсодержащих стоков в водоемы и системы канализации необходимо создавать системы оборотного и повторного использования воды. Однако в целом вопрос создания оборотных систем водоснабжения в травильных отделениях кабельных заводов еще не решен.

До настоящего времени практически единственным признанным методом очистки медьсодержащих серноокислых сточных вод, имеющих концентрацию загрязнений, близкую к промывным водам травильных отделений кабельных заводов, является нейтрализация известковым молоком [1–4]. Однако при этом образуются устойчивые пересыщенные растворы по сульфату кальция, происходит гипсование системы, что значительно усложняет эксплуатацию систем очистки и оборотного водоснабжения. В этой связи перспективным направлением в решении задачи создания системы оборотного водоснабжения в травильных отделениях кабельных заводов может служить реагентный метод очистки промывных вод (нейтрализация известью) при одновременном усовершенствовании стабилизационной обработки нейтрализованных стоков. Регенерация меди из промывных вод ввиду ее низкой концентрации в этих водах, как правило, нецелесообразна.

Изучению вопроса стабилизационной обработки посвящен ряд работ, в которых исследовалось влияние температуры и pH среды [5], гидродинамического режима и температуры [6], добавок ацетона и этанола [7], температуры и добавки пропилового спирта [8] на кристаллизацию сульфата кальция из пересыщенных растворов.

В настоящей работе изложены результаты изучения совместного влияния состава промывных вод, температуры подогрева и добавки ацетона на скорость кристаллизации сульфата кальция из нейтрализованных известковым молоком промывных медьсодержащих серноокислых сточных вод.

Исследования проводились в лабораторных условиях на искусственно приготовленных стоках. Концентрация сульфата меди и серной кислоты в промывных водах, температура подогрева, количество добавляемого ацетона, а также методика проведения исследований приняты на основании литературных данных [8]. Остаточное содержание сульфата кальция в растворе определено по кальцию трилонометрическим методом [9].

Для изучения влияния температуры подогрева и добавки ацетона на кристаллизацию сульфата кальция был применен метод математического планирования эксперимента. Реализован полный факторный эксперимент типа 2³.

Пределы варьирования факторов, выбранные с таким расчетом, чтобы охватить наиболее часто встречающиеся на практике значения, представлены в табл. 1.

Параметрами оптимизации приняты остаточное содержание сульфата кальция в момент нейтрализации, после 15-, 30- и 60-минутного перемешивания и последующего 2-часового отстаивания. Усредненные опытные данные (по двум параллельным опытам) и расчетные значения исследуемых факторов представлены в табл. 2.

На основании статистического и регрессионного анализа экспериментальных данных [10] получены уравнения.

Для остаточного содержания сульфата кальция в воде в момент нейтрализации

$$\gamma^{(0)} = 2665,4 + 304,4 X_1 - 129,9 X_2 - 146,9 X_3 - 145,4 X_1 X_2 - 77,4 X_1 X_3. \quad (1)$$

При перемешивании в течение 15, 30 и 60 мин:

$$\gamma^{(15)} = 2312,8 + 69,5 X_1 - 198,5 X_2 - 210,3 X_3 - 127,8 X_1 X_2 - 68 X_1 X_3 + 35,5 X_2 X_3 + 100,8 X_1 X_2 X_3; \quad (2)$$

$$\gamma^{(30)} = 2211 + 52,4 X_1 - 191 X_2 - 227,4 X_3 - 119,4 X_1 X_2 - 127 X_1 X_3 + 75,9 X_2 X_3 + 128 X_1 X_2 X_3; \quad (3)$$

$$\gamma^{(60)} = 2115,3 - 159,8 X_2 - 198,3 X_3 - 42 X_1 X_2 - 125,5 X_1 X_3 + 73,8 X_2 X_3 + 111 X_1 X_2 X_3. \quad (4)$$

После 2-часового отстаивания:

$$\gamma^{(120)} = 2069,5 - 135,8 X_2 - 174 X_3 - 43,3 X_1 X_2 - 122 X_1 X_3 + 55,8 X_2 X_3 + 108,3 X_1 X_2 X_3. \quad (5)$$

Табл. 1. Пределы варьирования факторов

Показатели	Содержание в стоках сульфата меди, г/л	Температура подогрева, °С	Количество добавляемого ацетона, мл/л
Кодовые обозначения	X_1	X_2	X_3
Основной уровень (0)	2,5	60	17,5
Интервал варьирования	1	20	12,5
Верхний уровень (+)	3,5	80	30,0
Нижний уровень (-)	1,5	40	5,0

Табл. 2. Опытные и расчетные данные исследуемых факторов

Номер опы- та	Содер- жа- ние суль- фата меди, г/л	Темпера- тура по- догрева, °C	Коли- чест- во ацето- на, мл/л	Содержание сульфата кальция, мг/л									
				момент нейтрали- зации		при перемешивании в течение						после 2-часового отстаи- вания	
						15 мин		30 мин		60 мин			
				У (0) опыт.	У (0) расчет.	У (15) опыт.	У (15) расчет.	У (30) опыт.	У (30) расчет.	У (60) опыт.	У (60) расчет.	У (120) опыт.	У (120) расчет.
1	1,5	40	5	2425	2415,0	2391	2391,0	2316	2278,5	2243	2268,7	2140	2161,5
2	3,5	40	5	3492	3464,4	3123	3123,2	3095	3132,0	2851	2825,7	2730	2708,7
3	1,5	80	5	2436	2446,0	2380	2380,2	2202	2239,5	2082	2107,5	2060	2081,5
4	3,5	80	5	2896	2918,8	2198	2198,0	2141	2103,5	2078	2052,5	2044	2022,3
5	1,5	40	30	2266	2276,0	2237	2237,0	2220	2181,9	2172	2197,5	2141	2162,5
6	3,5	40	30	2998	3020,8	2294	2294,0	1978	2015,5	1834	1808,5	1810	1788,5
7	1,5	80	30	2317	2307,0	1965	1965,0	1897	1934,5	1862	1887,5	1851	1872,5
8	3,5	80	30	2493	2470,2	1914	1914,0	1840	1802,5	1800	1774,5	1780	1758,5

Примечание. Концентрация серной кислоты во всех опытах постоянна – 1 г/л.

Здесь X_1 , X_2 , X_3 — в кодированном выражении соответственно содержание сульфата меди, температура подогрева и количество добавляемого ацетона.

Переход от кодированных значений к натуральным для нашего случая осуществляется по формулам:

$$X_1 = \text{CuSO}_4 - 2,5; X_2 = 0,05 T - 3; X_3 = 0,08a - 1,4,$$

где CuSO_4 — содержание сульфата меди, г/л; T — температура подогрева, °C; a — количество добавляемого ацетона, мл/л.

Обработка экспериментальных данных показала, что дисперсии опыта однородны; все коэффициенты регрессии статистически значимы, за исключением $b_{23} = +16,4$ и $b_{123} = +6,4$ (уравнение (1)); $b_1 = +25,5$ (уравнение (4)); $b_1 = +21,5$ (уравнение (5)). Ошибка опыта S_y для уравнений (1)–(5) соответственно составила: 34–46 мг/л, а доверительные интервалы коэффициентов регрессии Δb_i : 19,6–26,6.

Проверка уравнений (1), (4) и (5) показала, что они в изученной области изменения факторов описывают исследуемую зависимость адекватно опытными данным (расчетные значения критерия Фишера меньше табличных). Так как число степеней свободы для выражений (2) и (3) равно 0, проверить адекватность не представилось возможным. Однако хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных для уравнения (2) и отклонение на 1,6 % для уравнения (3) позволяют их применение для расчета концентрации CaSO_4 в изученной области факторного пространства.

Анализ уравнений (1)–(5) показывает, что основное влияние на снижение содержания растворенного сульфата кальция оказывают температура подогрева и добавка ацетона. Причем влияние второго фактора в 1,1–1,3 раза выше по сравнению с влиянием температуры подогрева, о чем свидетельствуют коэффициенты при X_3 . Из равенства (1) следует, что если концентрация сульфата меди увеличивает содержание растворенного сульфата кальция в момент нейтрализации (о чем свидетельствует коэффициент при X_1), то с течением времени влияние CuSO_4 ослабевает.

Для выявления эффективности подогрева и добавки ацетона параллельно были проведены контрольные опыты (табл. 3). Установлено, что для первого состава промывной воды подогрев до 40 °C и добавка 5 мл/л ацетона снижают содержание сульфата кальция после 2-часового отстаивания на 16,4, а при

Табл. 3. Данные процесса кристаллизации без подогрева и добавки ацетона

Состав промывных вод, г/л		Содержание сульфата кальция, мг/л				
		в момент нейтрализации	при перемешивании, мин			После 2-часового отстаивания
CuSO_4	H_2SO_4		15	30	60	
1,5	1,0	2559	2559	2559	2559	2559
3,5	1,0	3594	3594	3594	3594	3594

80 °С и 30 мг/л — на 27,7 % абс., для второго состава соответственно на 24, 50,5 %. Одновременное увеличение температуры воды до 80 °С и добавка ацетона 30 мг/л позволяют при перемешивании в течение 15 мин снизить концентрацию сульфата кальция в воде до 1965 мг/л для первого и до 1914 мг/л для второго состава промывной воды. Это ниже концентрации, обеспечивающей стабильность оборотной воды.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно выбрать режим стабилизационной обработки нейтрализованных промывных вод травильных отделений кабельных заводов и по полученным уравнениям рассчитать остаточное содержание сульфата кальция.

Применяемый в качестве добавки ацетон относится к легковоспламеняющимся жидкостям (ЛВЖ). Поэтому при работе с ним необходимо руководствоваться данными источника [11]. Для уменьшения летучести органических веществ последние необходимо вводить под уровень жидкости, а сооружения и оборудование герметично закрывать и снабжать вентиляцией. Содержание ацетона в рабочей зоне допускается в пределах 200 мг/м³ [12]. Хранение его рекомендуется в виде водного раствора с содержанием менее 30 абс. %. Введение ацетона в виде водного раствора частично решает и вопрос подпитки системы по воде, которая требуется в объеме сброшенного осадка. Для травильного отделения используется регенерированный ацетон стоимостью 40–60 р/т [13].

Установлено, что добавка ацетона и подогрев воды снижают расход свежей воды на продувку системы оборотного водоснабжения на 20–40 %, обеспечивая надежную и стабильную эксплуатацию системы. Предлагаемый способ хорошо вписывается в технологический процесс и не требует дополнительных производственных площадей, повышает производительность очистных сооружений. При этом затраты на забор свежей воды снижаются в среднем в пять раз по сравнению с затратами в прямоточной системе.

Л и т е р а т у р а

1. М и л о в а н о в Л.В. Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии. — М., 1971. — 383 с.
2. Л а й н е р В.И. Вопросы обезвреживания сточных вод в металлургии. — М., 1962. — 65 с.
3. А с с М.И., В и н о г р а д о в а И.Г., Ф а д е е в а И.Г. Очистка сточных вод кабельного завода. Санитарная техника; Водоснабжение и канализация. — Л., 1974. — С. 89.
4. В а й н е р Р. Сточные воды в металлургической промышленности. — М., 1962. — 112 с.
5. Б у д е к а Ю.Ф., Б р у к-Л е в и н с о н Т.Л., М о й ч е н к о В.А. Влияние температуры и рН среды на кинетику удаления гипса из оборотной воды. Проблемы охраны природных и использования сточных вод. — Минск, 1974. — С. 179.
6. Б у д е к а Ю.Ф., К р а с у ц к а я В.И. Влияние гидродинамического режима на кристаллизацию гипса из промывных вод травильных отделений. Проблемы очистки и использования природных и сточных вод. — Минск, 1977. — С. 65.
7. Б р у к-Л е в и н с о н Т.Л., М о й ч е н к о В.А., К л и м к о в а В.Ф. Исследование влияния ацетона и этанола на удаление сульфата кальция из пересыщенных растворов. Использование природных и сточных вод. — Минск, 1975. — С. 105.
8. Ч е р н я в с к а я В.А., Б у д е к а Ю.Ф. Влияние подогрева и добавки пропилового спирта на кристаллизацию сульфата кальция из медьсодержащих сточных вод. Проблемы водоотведения и очистки сточных вод. — Минск, 1980. — С. 103.
9. Л у р ь е Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. — М., 1971. — 335 с.
10. С а у т и н С.Н. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. — Л., 1975. — 47 с.
11. СНиП II 106–79. — Ч. II. Нормы проектирования. — Гл.

106. Склады нефти и нефтепродуктов. — М., 1980. — 24 с. 12. Санитарные нормы проектирования промышленных предприятий (СН-245—71). Прилож. 4. Изд. офиц. — М., 1972. — 96 с. 13. Л у к и н В.Д., А н ц ы п о в и ч И.С. Рекуперация летучих растворителей в химической промышленности. — Л., 1981. — С. 37.

УДК 628.3

А.Г. ВОРОНИН, В.К. СВИСТУНОВ, кандидаты техн.наук,
В.А. ВОРОНИНА (БПИ)

УТИЛИЗАЦИЯ ОСАДКА СТОЧНЫХ ВОД ЛИТЕЙНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Сточные воды в литейном производстве образуются при гидравлической очистке литья от пригара и выбивке стержней, а также при выщелачивании остатков формовочной смеси из отливок и очистке воздуха от пыли.

В процессе очистки сточных вод литейных производств образование осадка составляет до 5—10 % от общего количества очищаемой воды. Осадок и отходы регенерированной формовочной смеси представляют значительный объем неиспользованного вторичного сырья [1].

Только в пределах Белоруссии ежегодно вывозится на свалку около 700 тыс. т (11,5 тыс. железнодорожных вагонов) формовочной земли или кварцевого песка с примесью специальных органических соединений. Утилизация обезвоженных осадков сточных вод литейных производств и отходов регенерированной формовочной смеси является актуальной проблемой безотходной технологии производства.

Известно применение регенерированной формовочной смеси — отходов производства литейных цехов для приготовления асфальтобетона. Авторами для получения асфальтобетонной смеси использовался обезвоженный осадок сточных вод литейных производств взамен применяемой для этих целей доломитовой муки. Цель введения ее в смесь — активизация взаимодействия битума с инертными составляющими.

В эксперименте использовался осадок сточных вод литейных цехов после выщелачивания остатков формовочной смеси из отливок. Был осуществлен химический анализ осадка после высушивания при $t = 105^\circ\text{C}$ (табл. 1).

Проведенный анализ позволил предположить возможность использования осадка в составе асфальтобетона в качестве минерального порошка. Было установлено также, что присутствие органических веществ в осадке до 10 % не снижает прочностных характеристик асфальтобетона.

В ходе эксперимента приготавливался минеральный порошок и исследова-

Табл. 1. Химический состав осадка сточных вод литейного цеха, %

Органические вещества	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Si
9,9	6,3—7,0	1,5—6,3	3,57	1,55	60,49