

Филипчук Л. В., старший викладач (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

КОМПЛЕКСНЕ СТУПІНЧАСТЕ РЕГУЛЮВАННЯ pH та Eh СТИЧНИХ ВОД ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ СИСТЕМИ АВТОМАТИЧНОГО ВВЕДЕННЯ РЕАГЕНТІВ

Наведено результати досліджень щодо комплексного регулювання параметрів pH та Eh багатокомпонентних металовмісних стічних вод при застосуванні системи автоматичного ведення реагентів.

Ключові слова: pH та Eh, багатокомпонентні металовмісні стічні води, комплексне регулювання, автоматичне введення реагентів.

Приведены результаты исследований по комплексному регулированию параметров pH и Eh многокомпонентных металлосодержащих сточных вод при использовании системы автоматического введения реагентов.

Ключевые слова: pH и Eh, многокомпонентные металлсодержащие сточные воды, комплексное регулирование, автоматическое введение реагентов.

Results of researches on complex regulation of pH and Eh parameters of multicomponent metallcontaining waste waters at use of automatic reagent-dosing system are shown.

Keywords: pH and Eh, multicomponent metallcontaining waste waters, complex regulation, automatic reagent-dosing.

При очищенні багатокомпонентних стічних вод, що вміщують складні сполуки важких металів, широко застосовується регулювання активної реакції (pH) та окисно-відновного потенціалу (Eh) середовища шляхом введення кислот, луг, окисників, відновників. Так, для окислення ціаністих комплексів, органічних сполук з металами застосовується підвищення Eh за допомогою окисників з одночасним підлуженням. Для відновлення комплексних іонів хрому (VI) в хром (III) використовується зниження Eh з відповідним підкисленням середовища [1]. На практиці у більшості випадків під час очищення стічних вод застосовують системи автоматичного регулювання, які за деяким законом змінюють роздільно величини pH та Eh незалежно від поточної зміни кожного із зазначених параметрів [2].

Однак під час очищення стічних вод від важких металів із застосуванням роздільного регулювання величин Eh та pH зміна цих параметрів ускладнюється тим, що сам окисник або відновник може змінювати pH середовища. Так, при окисленні забруднень можливе використання підлужуючих (гіпохлорит натрію) і підкислюючих (газоподібний хлор) окисників та підлужуючих (бісульфіт натрію) і підкислюючих (сульфат закису заліза) відновників. В результаті цього при додаванні газоподібного хлору pH середовища знижується.

ся, а при введенні гіпохлориту натрію, сірковмісних відновників рН середовища підвищується з відповідним протилежним підвищенням Eh у першому випадку і зниженням Eh у другому випадку [3].

Крім того, необхідно враховувати, що в процесі протіканні хімічної реакції окислення-відновлення проходить споживання гідроксильних і водневих іонів, що також порушує динаміку зміни рН і Eh водного середовища. Так, у більшості випадків при окисленні забруднень рН води знижується, а при відновленні – рН збільшується, в той час як реакції окислення потребують лужного середовища, а відновлення – кислого.

Також потрібно зазначити, що оптимальна швидкість та повнота реакції окислення-відновлення досягається при стабільному значенні величини рН в деякому визначеному діапазоні, що потребує її підтримки під час протікання окисно-відновного процесу.

Зазначені вище явища негативно впливають на протікання окисно-відновних процесів, гальмують їх, призводять до значних перевитрат хімічних реагентів при регулюванні рН і Eh шляхом одноразового введення хімічних реагентів, а в деяких випадках навіть унеможливають забезпечення повного окислення або відновлення металовмісних домішок. Також, при використанні систем автоматичного регулювання, застосування алгоритмів керування окремо кожного з параметрів стічних вод не дозволяє ефективно підтримувати їх необхідні значення, що призводить до перевитрати реагентів. Це пояснюється значною стрибкоподібною зміною одного з параметрів при регулюванні іншого.

Метою даної роботи є дослідження комплексної зміни величин рН та Eh води під час очищення стічних вод від важких металів для застосування отриманих результатів в системі автоматичного дозування реагентів.

Методика проведення досліджень. Для проведення лабораторних досліджень використовувались модельні розчини важких металів, приготовлених на водопровідній воді, оскільки вона має природну карбонатну буферність і є основною для промивних операцій у виробництві, де утворюються металовмісні стічні води.

При моделюванні процесів окислення-відновлення металовмісних домішок у водопровідній воді попередньо розчинялись різні різні хімічні речовини з окисними або відновними властивостями і при необхідності коригувалась початкова величина рН кислотою або лугом. Під час проведення досліджень зміни Eh до змодельованої води, яка знаходилась у лабораторному механічному змішувачі-реакторі, покроково піпеткою додавався окисник або відновник малими порціями, витримувалась час для стабілізації параметру і замірювалась величина Eh, яка фіксувалась після встановлення стаціонарного значення. Крім того, на кожному кроці зміни Eh коригувалась зміна рН середовища для встановлення оптимальних значень реакції окислення або відновлення домішок. Досліджувалась зміна рН та Eh при окисленні сечовини си-

льним окисником $NaOCl$ та відновленні $K_2Cr_2O_7$ сильним відновником Na_2SO_3 .

Лабораторний механічний реактор-змішувач являє собою скляний циліндричний стакан, який розміщено на підставці, всередині якої знаходиться магніт, приєднаний до моторчика. На дні стакана розміщується рухомий циліндричний магніт, який при включеному моторчику під дією магнітного поля магніта підставки обертається, перемішуючі розчин. Електроди рН та Eh з термокомпенсацією розміщені на відстані половини радіусу основи ємності від центру, та занурені на глибину половини висоти розчину, що знаходиться в стакані. Дозування реагентів відбувалось в точку, що знаходилась на відстані половини радіусу основи ємності від центру в діаметрально протилежній стороні від точки розміщення електродів.

При окисненні сечовини лужним гіпохлоритом натрію під час його введення в стічну воду Eh середовища підвищується. Однак цей реагент має сильнолужну реакцію, що призводить до підлужування води до рН 10,0-11,5 з відповідним значним зниженням Eh, що не дозволяє підвищити цю величину до потрібних значень Eh, необхідних для окислення сечовини навіть при значних дозах окисного реагенту. В цьому випадку реагент вводять у воду до першого, деякого проміжного потенціалу +250 мВ (рис.1, суцільна лінія Eh) при якому починає протікати реакція окислення. Одночасно за рахунок гіпохлориту натрію рН води також підвищується (штрихова лінія рН). Оскільки найбільш високий окисно-відновний потенціал гіпохлоритні іони мають при рН 7,8-8,5, то в стічну воду вводиться кислота для зниження рН до цієї величини (суцільна лінія рН). При цьому за рахунок зниження рН величина Eh середовища додатково підвищується, що інтенсифікує реакцію окислення.

Далі подача реагентів припиняється і протікає реакція окислення забруднень. В процесі окислення споживаються іони водню, в результаті чого величина рН стічної води може знизитись (штрихова лінія рН) до критичного значення $pH_{крит} < 6.7$, нижче якого можливе виділення із стічної води газоподібного хлору. Крім того, величина Eh стічної води також знижується (штрихова лінія Eh) за рахунок окислення забруднень, в результаті чого реакція окислення гальмується. В стічну воду знову дозуються послідовно окисник до більш високої величини величини Eh +500 мВ (суцільна лінія Eh) і далі знову кислота (суцільна лінія рН). Наступні два кроки дозування $NaOCl$ проводяться відповідно до Eh +700 мВ та Eh +850 мВ з потрібним регулюванням величини рН води кислотою. В тому випадку, якщо Eh води впродовж 15 хвилин не знижується нижче +650 мВ, реакція окислення сечовини вважається закінченою.

Подібним чином відбувається зміна рН та Eh при відновленні забруднень. Зокрема, при використанні підлужуючих сірковмісних відновників для відновлення хрому (VI) воду, що має Eh=0,55-0,60 В попередньо підкислюють кислотою для зниження рН до оптимальної величини $pH < 3.0$ (рис. 2, лінія 1), при якій може ефективно протікати реакція відновлення. Внаслідок цього ве-

личина Eh води підвищується до 0,70-0,75 В. Далі у воду вводять розчин сульфату натрію для зниження величини Eh до першого, деякого умовно стабільного проміжного потенціалу Eh=0,5 В (рис.2, лінія 2), при якому починається реакція відновлення. Далі подача реагентів припиняється і протікає реакція відновлення хрому(VI). У процесі реакції споживаються іони водню рН води, в результаті чого величина рН стічної води може підвищитись (рис. 2, лінія 3), вище критичного значення рН>3,0, що призводить до її гальмування.

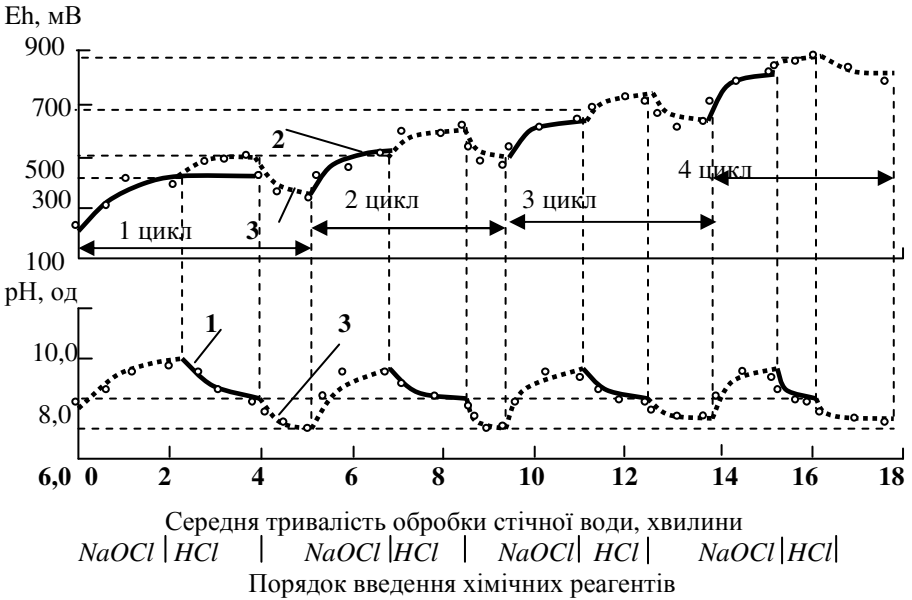


Рис. 1. Зміна величин Eh і рН водного середовища при окисненні сечовини лужним гіпохлоритом натрію ($NaOCl$) з регулюванням рН середовища кислотою (HCl) в непроточному механічному змішувачі-реакторі:
1 – рН, 2 – Eh, 3 – тривалість стабілізації

Далі в стічну воду знову дозують послідовно кислоту для зниження рН<3,0, надалі відновник до більш низької величини Eh=0,4 В і далі до Eh=0,3 В та Eh=0,15-0,20 В, при якому забезпечується повне відновлення хрому(VI). Якщо після цього під час стабілізації рН та Eh не буде підвищуватись, то реакція відновлення хрому(VI) вважається закінченою.

Якщо при окисненні забруднень використовується газоподібний хлор, який призводить до підкислення стічної води, то для підтримання необхідного значення рН перед кожним введенням окисника в стічну воду дозують луг. При застосуванні підкислюючих відновників для підтримання необхідного значення рН перед кожним введенням окисника в

стічну воду дозують кислоту, оскільки в процесі реакції рН і Eh середовища підвищуються [4].

Для ефективного проходження процесу комплексного ступінчастого регулювання величин рН та Eh рекомендовано застосовувати систему автоматичного дозування реагентів, в якій формування керуючого сигналу для дозування у воду луку (кислоти) і окисника (відновника) проходить на основі показників датчиків, які розташовані у відповідних місцях змішувача-реактора. Даний сигнал формується на базі алгоритму, який запрограмований у промисловий контролер, де програмно задають необхідні параметри дозування і використовують регулятор на основі нечіткої логіки. Далі керуючий сигнал подається на відповідні виконавчі механізми, які проводять процес дозування реагентів [5].

При використанні даної системи, на початку проводиться попереднє дозування реагенту для виходу величини рН на задане значення. В подальшому система автоматично дозує окисник/відновник до заданого значення Eh на кожному ступені, а також підтримує величину рН на необхідному значенні чи діапазоні. При цьому система враховує, як саме проходить взаємна зміна параметрів водного середовища (наприклад, збільшується/зменшується рН при зменшенні/збільшенні Eh).

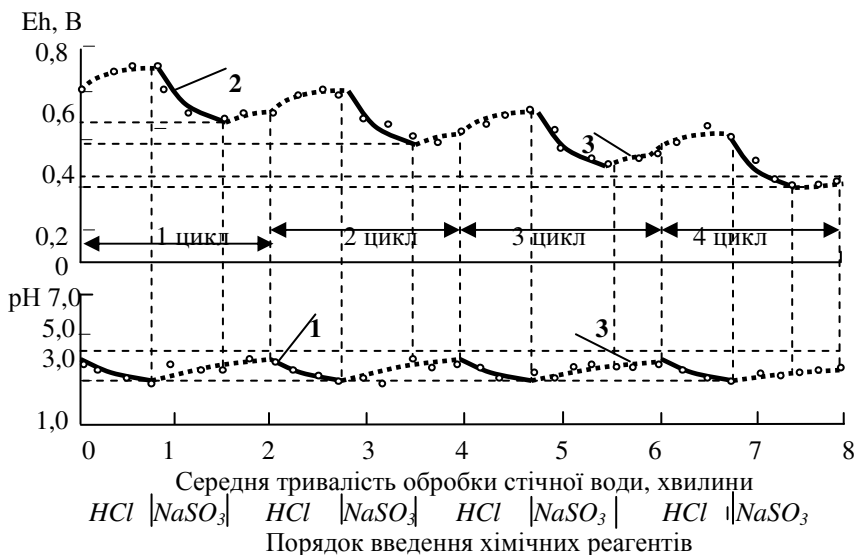


Рис. 2. Зміна величин Eh і рН водного середовища при відновленні хрому(VI) лужним сульфідом натрію (Na_2SO_3) з регулюванням рН середовища кислотою (HCl) в непроточному механічному змішувачі-реакторі:

1 – рН, 2 – Eh, 3 – тривалість стабілізації

Враховуючи значний час стабілізації величини Eh та рН водного середовища після уведення реагентів для проведення реакцій окислення-відновлення, доцільним є виділення на кожному ступені часу для стабілізації рН та Eh та з поступовим покроковим наближенням величини Eh до її кінцевого значення, при якому забезпечується повне окислення-відновлення забруднень. Кількість ступенів додавання реагентів приймають залежно від величини діапазону зміни величини Eh. Проведення такого процесу найбільш доцільне в механічному змішувачі-реакторі непроточного типу.

Перевагами даної системи є можливість підтримання величини рН на заданому рівні, а також точна зміна величини Eh при виході її на задані значення на кожному ступені. Ступінчасте регулювання рН і Eh водного середовища під час окислення-відновлення забруднень дозволяє забезпечити мінімальну кількість введених реагентів, яка відповідає їх стехіометричним витратам. Так, у порівнянні із роздільним регулюванням рН та Eh під час ступінчастого введення реагентів кількість гіпохлориту натрію на окислення сечовини додатково зменшено на 30-40%, а кількість сульфїту натрію на відновлення хрому (VI) – на 15-25%.

Таким чином, використання ступінчастого регулювання параметрів рН і Eh в системах автоматичного дозування реагентів під час очищення багатокомпонентних стічних вод від важких металів дозволяє забезпечити повноту протікання хімічних реакцій при мінімальній кількості витрачених реагентів.

1. Волоцков Ф. П. Очистка и использование сточных вод гальванических производств / Ф. П. Волоцков. – М. : СИ, 1983. – 103 с. **2.** Смирнов Д. Н. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов / Д. Н. Смирнов, В. Е. Генкин. – М. : Металлургия, 1989. – 224 с. **3.** Филипчук В. Л. Очищення багатокомпонентних металовміщуючих стічних вод промислових підприємств / В. Л. Филипчук. – Рівне: УДУВГП, 2004. – 232 с. **4.** Патент на корисну модель № 42954. Спосіб реагентного окислення та відновлення домішок у воді / Филипчук В. Л., Филипчук Л. В. – Бюл. № 14 від 27.07.2009. **5.** Патент на корисну модель № 65459. Спосіб автоматизації процесу регулювання величин рН та Eh багатокомпонентних стічних вод/ Филипчук В. Л., Клепач М. І., Филипчук Л. В. – Бюл. № 23 від 12.12.201.

Рецензент: д.т.н., професор Орлов В. О. (НУВГП)