

**Академия Наук Республики Узбекистан
Институт общей и неорганической химии**

На правах рукописи
УДК 541.183:77.4(575.1)+631.6.02

ШНЕКАЕВ ВЛАДИСЛАВ ВИКТОРОВИЧ

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ
ФЛОКУЛЯНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ
СТОЧНЫХ ВОД**

Специальность: 02.00.11 – коллоидная и мембранная химия

**А в т о р е ф е р а т
д и с с е р т а ц и и
на соискание ученой степени кандидата технических наук**

Ташкент – 2011

Работа выполнена на кафедре «Промышленная экология» Ташкентского химико-технологического института

Научный руководитель:

кандидат технических наук, доцент
Мухамедов Кабилджан Гафурович

Официальные оппоненты:

Ведущая организация:

Защита состоится « ____ » _____ 2010 года в « 14 » часов на заседании Специализированного Совета Д.015.13.01 при Институте общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан по адресу: 100170, г.Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а.

Тел.: (99871) 262-56-60, Факс: (99871) 262-76-57.

E-mail: ionxanruz@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке Академии наук Республики Узбекистан по адресу: г.Ташкент, ул. Муминова, 13.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2010 г.

Ученый секретарь
Специализированного Совета
канд.хим.наук, ст.н.с.

М.А.Ибрагимова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность работы. Успешное решение технологических задач во многих промышленных производствах – химическом, гидрометаллургическом, машиностроительном и других неразрывно связано с применением поверхностно-активных веществ (ПАВ) низко – (НМ) и высокомолекулярного (ВМ) характера, в частности, водорастворимых полиэлектролитов (ВРП), выполняющих роль флокулирующих, стабилизирующих и структурообразующих агентов, что обуславливает необходимость разработки научных основ управления с помощью ПАВ свойствами природных и технических дисперсных систем, играющих важную роль в сельском хозяйстве, строительстве, тяжелой промышленности и др.

Перспективность исследований в области создания новых ВРП – флокулянтов связана с важностью решения многих технических задач, а также расширения ассортимента ПАВ и сырьевой базы их производства.

Несмотря на достигнутые за последние годы успехи в области разработки водорастворимых полимеров, многие из них не отвечают задачам и потребности различных отраслей по доступности, эффективности и селективности действия, что вызывает необходимость поиска их новых разновидностей. Проблема синтеза и разработки технологии производства ВРП на основе промышленных отходов и кубовых остатков перегонки различных органических веществ – кислот, спиртов, циклических соединений и т.п. и применение их для управления свойствами дисперсных систем, в частности, при очистке промышленных сточных вод, должно обеспечить улучшения технико-экономических показателей работы соответствующих отраслей промышленности, уменьшения загрязнения окружающей среды, т.е. иметь большое экономическое, социальное и экологическое значение. В связи с этим, исследование по утилизации промышленных отходов и получение новых ВРП на их основе с дальнейшим применением их в процессах очистки промышленных сточных вод, является основой для организации безотходных технологий. В этом аспекте большую актуальность представляет использование в качестве основных сырьевых источников при получении флокулянтов отходов химических производств, например, - производства волокна «Нитрон» (ОПВН) и фурановых соединений. В связи с вышеизложенным, получение новых флокулянтов на основе указанных отходов, исследование коллоидно-химических свойств их водных растворов, а также изыскание новых областей эффективного их практического применения, например, для очистки производственных стоков химических, машиностроительных и др. производств, представляет большой научно-практический интерес и является весьма актуальным.

Степень изученности проблемы. Флокулянты серии «Ф» получены впервые. Технология очистки сточных вод гальванического производства и производства кальцинированной соды с применением флокулянтов серии «Ф», в отличие от существующих, обеспечивает интенсификацию процесса, позволяет очистить воды до содержания примесей на уровне ПДК, что может обеспечить использование сточных вод в качестве оборотных. При очистке сточных вод машиностроительного и химического производств от ионов, соответственно, тяжелых металлов, а также железа, кальция и магния реагентным способом в качестве флокулянтов нередко применяются импортируемые реагенты. Наряду с расходом валюты, транспортные затраты на доставку их огромные, что приводит к повы-

шению себестоимости процесса очистки сточных вод. Поэтому проведение исследований по замене этих реагентов флокулянтами, полученными на основе местного сырья, обеспечивает импортозамещение. Разработка технологии очистки сточных вод с применением разработанных флокулянтов соответствует приоритетным направлениям научно-технического развития в республике.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР. Диссертационная работа выполнена на кафедре «Промышленная экология» Ташкентского химико-технологического института в соответствии с темой хоздоговора №14/06 «Разработка технологии производства кальцинированной соды с использованием углекислой соли аммония» (2006-2008г.г.).

Цель работы. Целью работы является получение новых высокоэффективных флокулянтов на основе нитрила акриловой кислоты, отходов производства волокна «Нитрон» и фурановых соединений, разработка технологии их производства и применения при очистке промышленных сточных вод.

В соответствии с этой целью, в работе определены и решены следующие задачи:

- проведение процесса полимеризации кубовых остатков нитрила акриловой кислоты в присутствии инициатора азо-бис-изобутиронитрила для получения полимера последующее щелочное омыление и фуранметилирование которого формалином и кубовым остатком фурфуролового спирта позволит получить флокулянт Ф-1;

- изучение взаимодействия продукта щелочного гидролиза ОПВН с тетрагидрофурфуроловым спиртом в присутствии формалина для получения водорасстворимого флокулянта Ф-2;

- изучение комплекса физико-химических и коллоидно-химических свойств полученных флокулянтов серии «Ф», их водных растворов в зависимости от таких факторов, как концентрация, температура, рН-среды и установление их функционального состава;

- изыскание возможности применения и установление оптимальных условий проявления эффективности действия флокулянтов Ф-1 и Ф-2 на очистку промышленных стоков для обеспечения замкнутой системы водоснабжения в гальваническом производстве (НПО «Фотон»), а также в производстве кальцинированной соды на Кунградском содовом заводе;

- проведение опытно-промышленных испытаний разработанных технологий очистки производственных сточных вод с последующей выдачей рекомендаций по их внедрению в практике;

- изыскание возможности практического применения шламов очистки вод в производстве керамических плит строительного назначения, чтобы обеспечить безотходность технологий.

Объект и предмет исследования:

- разработка новых видов полиэлектролитов – флокулянтов с применением в качестве основного сырья отходы производства волокна «Нитрон» и кубовые остатки производства фурановых соединений;

- эффективное применение разработанных флокулянтов при очистке промышленных сточных вод: гальванического производства от ионов тяжелых металлов, содового производства – от ионов железа, кальция и магния.

Методы исследования. В работе использованы химические, физические и физико-химические методы, методы элементного анализа, вискозиметрические, потенциометрического титрования, хроматографического анализа, ИК-спектроскопии и др.

Основные положения, выносимые на защиту. Совокупность результатов исследования по получению и изучению физико-химических и коллоидных свойств флокулянтов Ф-1 и Ф-2, их влиянию на процесс очистки производственных сточных вод, выражающаяся в следующих положениях:

- разработка технологии получения новых флокулянтов Ф-1 и Ф-2 на основе отходов производства фурановых соединений и волокна «Нитрон», кубовых остатков производства НАК;
- разработка технологии очистки сточных вод гальванического производства от ионов тяжелых металлов с использованием новых флокулянтов Ф-1 и Ф-2;
- разработка технологии очистки сточных вод производства кальцинированной соды с применением флокулянтов Ф-1 и Ф-2.

Научная новизна:

На основе отходов производства НАК, фурановых соединений и волокна «Нитрон» впервые получены новые высокоэффективные флокулянты серии «Ф», позволившие интенсифицировать процессы флокуляционной очистки стоков гальванического производства от ионов тяжелых металлов, а также стоков производства кальцинированной соды от ионов кальция, магния и железа, углубить степень осветления этих вод до содержания примесей на уровне ПДК, что позволит создать на соответствующих производствах систему оборотного водоснабжения.

Показано, что целенаправленное изменение функционального состава разработанных флокулянтов Ф-1 и Ф-2, в отличие от известных ПАА, К-9 и КО-1, позволит обеспечить относительно большую эффективность полученных флокулянтов за счет придания им ионообменных свойств. Разработана технология получения и применения флокулянтов серии «Ф», которая с положительным результатом опробована в опытно-промышленных условиях.

Автор защищает:

- результаты научной разработки по получению новых флокулянтов Ф-1 и Ф-2 на основе отходов производства фурановых соединений и волокна «Нитрон»;
- научное обоснование процессов очистки производственных сточных вод гальванического производства от ионов тяжелых металлов с использованием флокулянтов Ф-1 и Ф-2;
- результаты разработки технологической схемы очистки сточных вод производства кальцинированной соды от ионов железа, кальция и магния с применением новых флокулянтов Ф-1 и Ф-2;
- утилизация шламов водоочистки в качестве добавок к композиционным материалам строительного назначения.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований определяется установлением оптимальных условий и режимов технологии получения и эффективного применения созданных флокулянтов. Практическая значимость связана с созданием но-

вых видов эффективных флокулянтов, позволяющих обеспечить глубокую очистку промышленных стоков упомянутых выше производств, расширить ассортимент практически важных реагентов-флокулянтов, характеризующихся особенностью состава функциональных групп.

Реализация результатов. Получена опытная партия водорастворимых полимеров Ф-1 и Ф-2, которая была использована в процессах очистки сточных вод гальванического производства на НПО «Фотон» от ионов тяжелых металлов, а также Кунградского содового завода от ионов кальция, магния и железа и от взвешенных частиц и минеральных солей. Показана возможность утилизации шламов водоочистки в качестве добавок для композиционных материалов строительного назначения.

По данным лабораторных исследований и опытно-промышленных испытаний разработан технологический регламент по очистке промышленных сточных вод (НПО «Фотон», Кунградский содовый завод) с применением флокулянтов серии «Ф».

Апробация работы. Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на: Республиканской научно-технической конференции «ТХТИ-2004» (Ташкент 2004 г.); Международной научно-технической конференции «Высокие технологии и перспективы интеграции образования, науки и производства» (Ташкент 2006 г.); Республиканской научно-технической конференции «Современные технологии переработки местного сырья и продуктов» (Ташкент 2007 г.); Республиканской научно-технической конференции «Технология переработки местного сырья и продуктов» (Ташкент 2008 г.); Республиканской научно-практической конференции «Роль женщин-ученых в развитии научно-технического прогресса» (Ташкент, 2008 г.); Республиканской научно-технической конференции молодых ученых: докторантов, аспирантов, научных сотрудников и студентов бакалавриата и магистратуры «Умидли кимёгарлар-2009» (Ташкент 2009 г.); научном семинаре Специализированного Совета Д 015.13.01 при Институте общей и неорганической химии АН РУз от 27 апреля 2010 г..

Опубликованность результатов. Основное содержание диссертации отражено в 10 опубликованных работах, в том числе, в 3 научных статьях и 1 патент РУз (№ IAP 03738), 6 тезисах докладов в сборниках Международных и Республиканских научных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованной литературы, состоящего из 116 наименований и приложений. Диссертационная работа изложена на 122 страницах машинописного текста, включает 29 рисунков и 23 таблиц.

2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и определена степень изученности проблемы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, указаны научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

Первая глава посвящена анализу современного состояния вопроса получения и применения водорастворимых полиэлектролитов-флокулянтов, в частно-

сти, рассмотрены вопросы, имеющие отношение к процессам и проблемам получения и применения флокулянтов при очистке промышленных сточных вод.

Вторая глава посвящена выбору объектов и методов исследования. Для решения поставленных задач в диссертации выбраны широко используемые физико- и коллоидно-химические методы: элементный анализ, ИК-спектроскопия, вискозиметрия, потенциометрия, кондуктометрия, колориметрия, седиментационный анализ и др. В качестве объектов исследования выбраны водорастворимые полимеры – производные полиакрилонитрила, полученные путем его омыления в присутствии формалина и кубового остатка фурфуролового спирта, а также щелочного гидролиза отходов производства волокна «Нитрон» (ОПВН) в присутствии тетрагидрофурфуролового спирта, известные и применяемые в практике флокулянты полиакриламид (ПАА), КО-1, К-9 и др., сточные воды гальванического производства, содержащие ионы тяжелых металлов (Cr (VI), Ni, Zn, Си, Cd, Pb, Sn, Fe_{общ}) и Кунградского содового завода, содержащие ионы Fe, Ca, Mg и другие примеси – разнообразные по химической природе вещества, требующие специфических методов воздействия для обезвреживания или выведения из системы. Степень загрязненности очищаемой воды гальванического производства определяется содержанием токсичных ионов тяжелых металлов порядка 5000-10000 мг/л и присутствием других растворенных примесей, на что указывает высокое значение ХПК.

Третья глава посвящена синтезу и изучению свойств флокулянтов Ф-1 и Ф-2, разработке технологии их производства. Проведением реакции полимераналогичного превращения полиакрилонитрила, полученного полимеризацией нитрила акриловой кислоты, и ОПВН, получены флокулянты Ф-1 и Ф-2 с заданными функциональными составами и гидрофильно-лиофильными балансами. При этом фактически осуществлено фуранометилирование полимеров К-9 и КО-1 под воздействием формальдегида и фурановых соединений.

Способ получения водорастворимого флокулянта Ф-1. В трехгорлую колбу емкостью 500 мл снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, наливали $2,4 \cdot 10^{-3}$ кг дистиллированной воды и при перемешивании добавляли по каплям концентрированную серную кислоту до тех пор, пока рН - среды не снизилось до 2-3, затем добавляли 24 мл кубового остатка производства нитрила акриловой кислоты. При интенсивном перемешивании к смеси добавляли 5 мл инициатора полимеризации азо-бис-изобутиронитрила. Колбу с реакционной смесью при интенсивном перемешивании постепенно нагревали на водяной бане. Процесс полимеризации протекает в течение 1,5-2 час в интервале температур 338-343⁰К. При этом образуется суспензия белого цвета с крупными полимерными частицами нерастворимыми в воде. Далее проводили процесс омыления полимера щелочью в присутствии формалина и кубового остатка фурфуролового спирта, т.е. фуранметилировали. При этом образуемые при омылении амидные группы вступают во взаимодействие с фурановыми соединениями посредством формальдегида. Полученный продукт назван флокулянтом Ф-1.

Способ получения водорастворимого флокулянта Ф-2. В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, наливали $50 \cdot 10^{-3}$ кг раствора NaOH (5%), затем в колбу помещали $50 \cdot 10^{-3}$ кг измельченного отхода производства волокна "Нитрон" и выдер-

живали при 353⁰К в течение 45-60 мин для полного его набухания. После этого в колбу добавляли 25•10⁻³ кг тетрагидрофурфурилового спирта. Процесс проводили при температуре 373⁰К в течение 1,5-3,0 час в присутствии 12,5 10⁻³ кг формалина. Полученный продукт представляет собой однородную массу темно-коричневого цвета, хорошо растворимую в воде. Он назван флокулянт Ф-2. Соотношение компонентов для получения флокулянтов серии "Ф" было выбрано таким образом, чтобы конечный продукт, представляющий собой пастообразную массу, содержал 10% полимера, как в случае товарных препаратов К-9 и КО-1. Оптимальное соотношение компонентов при синтезе Ф-2 следующее: волокно «Нитрон» : тетрагидрофурфуриловый спирт : формалин (37%)=10 : 1 : 0,5, соответственно. Для исследования физико– и коллоидно-химических свойств, флокулянты Ф-1 и Ф-2 осаждали из раствора с помощью 10%-ной соляной кислоты при рН=3-4, затем промывали ацетоном или спиртом. Образцы сушили в вакуум-сушильном шкафу при температуре 353⁰К в течение 6-8 часов до постоянного веса.

Таким образом, методом полимераналогичных превращений получены водорастворимые флокулянты содержащие, наряду с амидными и карбоксилатными группами, гидроксильные и альдегидные группы. Введение в макромолекулы флокулянтов гидроксильных и альдегидных групп способствует улучшению флокулирующих свойств при их применении в процессе очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Для применения их в качестве флокулянтов были изучены их физико-химические свойства и коллоидные свойства растворов.

Определение функционального состава флокулянтов. Для определения функционального состава и строения макромолекул полученных полимеров Ф-1 и Ф-2, были использованы методы элементного анализа, потенциометрического титрования, сняты ИК-спектры полимеров. Химический состав и некоторые характеристики полученных флокулянтов приведены в табл.1.

Таблица 1
Химический состав и некоторые характеристики флокулянтов Ф-1 и Ф-2

№ пп	Наименование полимера	Содержание, %				
		Углерода	водорода	азота	серы	кислорода
1	Ф-1	41,15	4,12	7,85	-	42,95
2	Ф-2	47,65	3,65	2,70	-	33,45
Продолжение табл.1						
№ пп	Наименование полимера	Содержание, мг		Кислотное число, мг.экв КОН/100г ВРП	Вязкость 1%-ного раствора	
		Na ₂ O	CO ₂			
1	Ф-1	7,15	466	20-30	20-30	
2	Ф-2	13,27	495	12-25	12-25	

ИК-спектры поглощения были сняты для исходных продуктов: кубовых остатков фурфурола, фурфурилового и тетрагидрофурфурилового спиртов. Установлены характерные полосы поглощения, обусловленные наличием фуранового кольца, при 1050-1035 см⁻¹, валентные колебания сопряженных двойной связью, характерные для фуранового кольца - 1600-1300 см⁻¹, водорода – 915-885 см⁻¹ и карбонильной группы-1695 см⁻¹, а также фурфурола. Интенсивная полоса поглощения в области 1378-1358 см⁻¹ характеризует 2,5 - дизамещенность фуранового

ядра и широкая полоса поглощения в области 3400 см^{-1} – гидроксильные группы. В ИК-спектрах флокулянта Ф-1 (рис.1), полученного путем модификации КО-1 кубовым остатком фурффурилового спирта в присутствии формалина отмечено усиление полосы поглощения в области $1650\text{-}1750\text{ см}^{-1}$. Это может быть отнесено к связи типа $\text{-CONH-CH}_2\text{-R}$, где R – радикал тетрагидрофурффурилового спирта (ТГФС). Полосы поглощения при 1461 см^{-1} характерны для -COOH - групп (КО-1); а смещение полос в области $1300\text{-}1400\text{ см}^{-1}$ характерно для карбоксильных групп, связанных в эфирах. Наблюдается также новая широкая полоса поглощения в области $1110\text{-}1300\text{ см}^{-1}$, характерная спиртовым гидроксилам ($\text{-CH}_2\text{OH}$) и карбоксилам (-COOH).

В ИК-спектрах флокулянта Ф-2, полученного на основе отходов производства волокна “Нитрон” и кубовых остатков тетрагидрофурффурилового спирта (ТГФС), имеется смещение в областях $1670\text{-}1700\text{ см}^{-1}$ и $1300\text{-}1450\text{ см}^{-1}$ за счет образования $\text{C-CH}_2\text{-R}$ (R - ТГФС) и водородных связей. Усиливается полоса поглощения в области 1220 см^{-1} , характерная для CH_2 групп за счет связывания $\text{-CH}_2\text{-R}$, образования мостиков через формалин. Широкая полоса поглощения в области $3000\text{-}3600\text{ см}^{-1}$ характерна для -COOH – групп, связанных с гидроксильными.

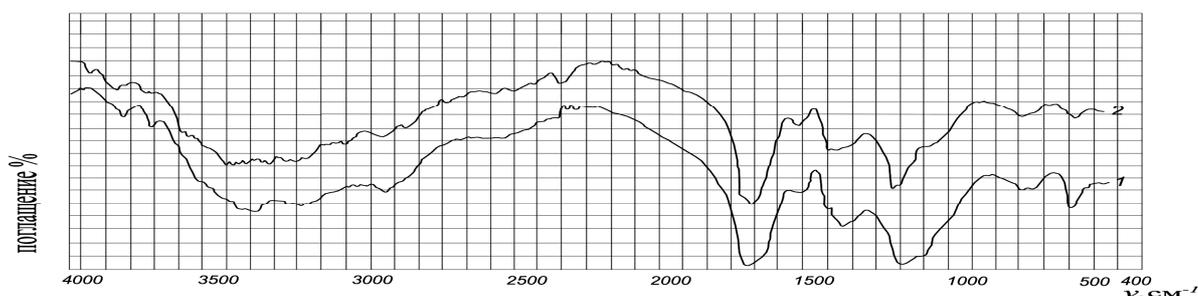


Рис. 1. ИК – спектры поглощения флокулянтов: 1 – Ф-1; 2 – Ф-2.

Таким образом, на основе изучения ИК-спектров полученных флокулянтов установлено, что методом полимераналогичных превращений получены реагенты, содержащие, наряду с амидными и карбоксилатными группами, гидроксильные и альдегидные группы. Введение в макромолекулы содержащие -COO^- и -CONH_2 групп, дополнительно гидроксильных и альдегидных групп способствует усилению флокулирующих свойств (ионный обмен) флокулянтов, применяемых при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Исследование электропроводности растворов. Поскольку полученные водорастворимые полиэлектролиты сочетают свойства полимеров и электролитов, представляет интерес исследование их растворов электрохимическими (кондуктометрия, потенциометрия) и коллоидно-химическими (вискозиметрия, нефелометрия, определение поверхностной активности) методами. На рис.2 представлены кривые потенциметрического титрования растворов Ф-1, Ф-2 0,1 %-ными растворами соляной кислоты (0,1 н), гидроксида натрия (0,1н), по характеру которых можно оценить кислотно-основные свойства, т.е. проявление амфотерности и полифункциональности. Измерение электропроводности растворов полиэлектролитов дает возможность охарактеризовать степень ионизации макромолекул в растворе и влияние различных факторов (концентрация, ионная сила, pH) на электрохимическое поведение макромолекул. Из рис.3 видно, что с увеличе-

нием концентрации растворов Ф-1, Ф-2 увеличивается удельная электропроводность до определенной концентрации, а затем с изменением концентрации изменяется незначительно, как в случае слабых электролитов. Это может быть объяснено тем, что полимер подвергается ионизации не по всем ионогенным группам и переносу ими электричества мешают какие-то другие факторы, например, стерические или структурообразование. Рис.4 дает зависимость $\frac{\kappa}{C} = C$ и начальный участок (падающий) кривой соответствует области полной ионизации функциональных групп и термодинамической устойчивости системы, а прямолинейный учас-

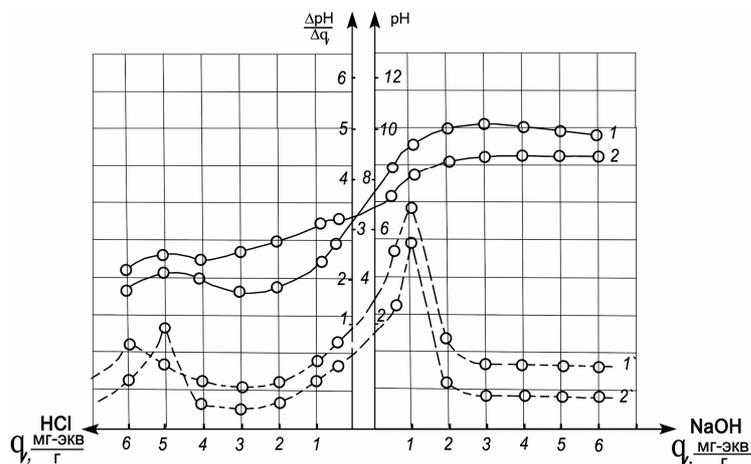


Рис. 2. Интегральные (сплошные) и дифференциальные (пунктирные) кривые потенциметрического титрования растворов водорастворимых флокулянтов: 1 – Ф-1 ; 2 – Ф-2.

ток, параллельный оси абсцисс, соответствует области структурированных растворов, в которых макромолекулы ассоциированы.

Таким образом по зависимости эквивалентной электропроводности растворов полиэлектролитов Ф-1, Ф-2 от рН среды можно заключить, что наличие низкомолекулярных подвижных ионов сказывается и на конформационном состоянии макромолекул в растворе в результате изменения и, соответственно, распределения зарядов на макромолекулярной цепочке, что обуславливается как внутри- так и межмолекулярным взаимодействием.

Гидродинамические свойства растворов. По гидродинамическим свойствам растворов водорастворимых полимеров можно судить не только о состоянии, но и о поведении макромолекул в растворе, зависящем от различных факторов: концентрации, молекулярной массы, рН, присутствия электролитов, а также охарактеризовать типы взаимодействий, протекающих в системе. По зависимости изменения удельной вязкости растворов флокулянтов серии “Ф” от их концентраций (рис.5) можно заключить, что исследуемые препараты подчиняются общим закономерностям, характерным для растворов полимеров, содержащих ионизируемые функциональные группы. Увеличение числа кинетических единиц в объеме раствора и ассоциация макромолекул приводят к повышению вязкости. Исходя из того, что при одинаковой концентрации и ионной силе значения удельной вязкости растворов полимеров серии “Ф” различны, можно предположить, что различны также их молекулярная масса, объемы макромолекулярных клубков, степень ассоциирования и силы взаимодействия макромолекул с растворителем. Зависимость приведенной вязкости ($\zeta_{уд} / C$) от концентрации растворов Ф-1 и Ф-2 имеет (рис.6) аномальный ход, что характерно для высокомолекулярных полиэлектролитов. Это обусловлено влиянием ионизируемых гидрофильных групп на гидро-

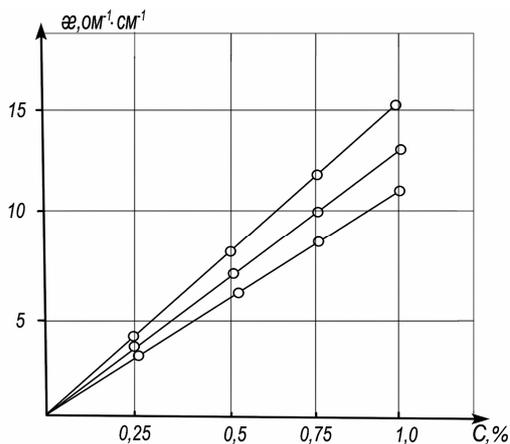


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности от концентрации раствора: 1 – КО-1; 2 – Φ-1; 3 – Φ-2.

динамический объем макромолекулярных клубков. Отклонение приведенной вязкости от линейной зависимости в области разбавленных растворов полимеров серии “Φ” обусловлено тем, что с разбавлением усиливается диссоциация ионогенных групп и электростатическое отталкивание одноименно заряженных функциональных групп в полимерной цепочке, что ведет к распрямлению макромолеку-

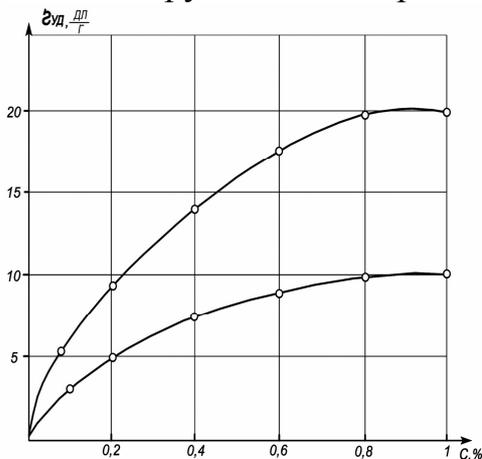


Рис.5. Зависимость удельной вязкости растворов флокулянтов: 1 – Φ-1; 2 – Φ-2.

лярного клубка и, следовательно, к увеличению гидродинамического объема и вязкого сопротивления системы. На гидродинамические свойства растворов флокулянтов значительное влияние оказывает рН среды и степень ионизации макромолекул. Ход кривых $\zeta_{уд}$ для растворов флокулянтов Φ-1 и Φ-2 в зависимости от рН, создаваемый добавками кислоты или щелочи (рис.7) показывает зависимость гидродинамического объема макромолекул от ионизации функциональных групп. Максимум на кривых зависимости $\zeta_{уд}$ - рН соответствует рН 7,5-7,8. Аналогичная зависимость имеет место и в случае К-4 и КО-1. В этой области рН среды макромолекулы принимают наиболее развернутую конформацию благодаря ионизации функциональных групп и оптимальному значению ионной силы раствора. Все полимерные препараты серии К и Φ в этой области рН проявляют свойст-

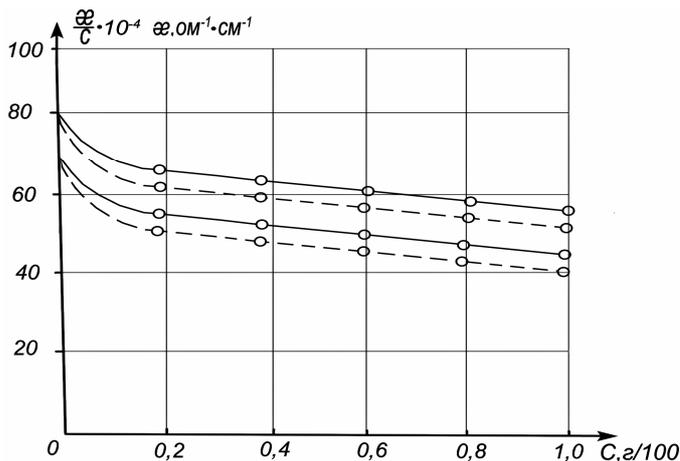


Рис.4. Зависимость электропроводности от концентрации растворов: 1.1 – Φ-1; 2.2 – Φ-2 (диализованные – пунктирные, недиазисованные – сплошные линии).

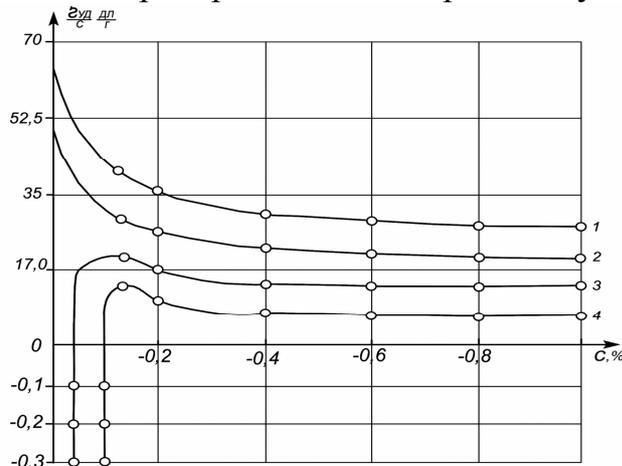


Рис.6. Зависимость приведенной вязкости растворов флокулянтов: 1 – Φ-1; 2 – Φ-2.

ва анионных ПЭ.

Таким образом, макромолекулы флокулянтов серии "Ф" при рН=3,5-4,0 находятся в свернутом состоянии, отвечающем изоэлектрическому их состоянию. При изменении рН они переходят от одной конформационного состояния к другому. При рН=4,0-4,5 макромолекулы выпрямляются и это способствует увеличению вязкости раствора, а максимальное значение вязкости у всех образцов наблюдается при рН=7,0-8,0.

Поверхностно-активные свойства. Макромолекулы синтезированных флокулянтов по своей структуре имеют дифильное строение, они содержат массивную гидрофобную группу и гидрофильную часть, что позволяет отнести их к высокомолекулярным поверхностно-активным веществам, так как ВРП способны адсорбироваться и понижать межфазную свободную энергию. Для изучения поверхностно-активных свойств синтезированных нами полиэлектролитов серии "Ф" проводили измерение поверхностного натяжения их водных растворов методом наибольшего давления пузырьков. Исследуемые растворы ВРП необходимой концентрации готовили методом разбавления их концентрированных растворов. На рис.8 представлены соответствующие изотермы растворов. Ход кривых показывает, что, как и обычные ПАВ, они проявляют поверхностно-активные свойства на границе раздела жидкость-газ. Скорость установления равновесия в адсорбционном слое зависит от гибкости

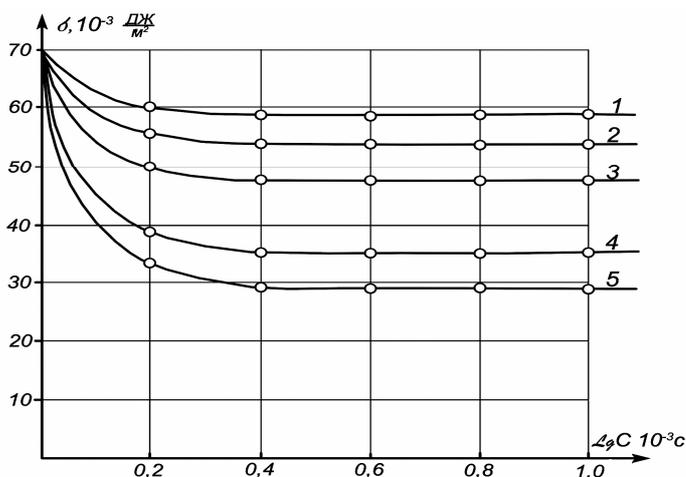


Рис.8. Изотермы поверхностного натяжения в водных растворах: 1 – КО-1; 2 – Ф-1; 3 – Ф-2.

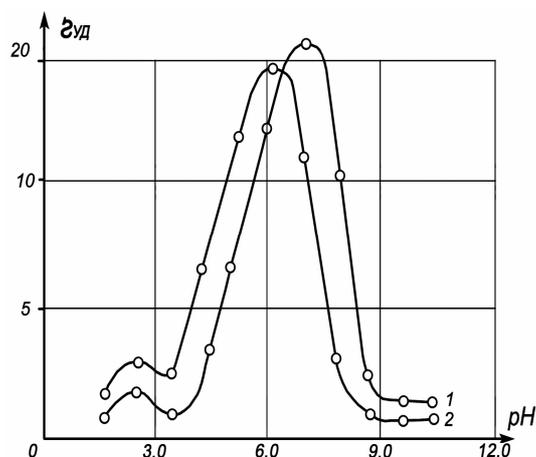


Рис.7. Зависимость удельной вязкости от рН среды растворов флокулянтов: 1 - Ф-1; 2 - Ф-2.

(жесткости) цепи макромолекул, их строения и функционального состава и обусловлена либо диффузией макромолекул к границе раздела фаз, либо дегидратацией и релаксационными процессами. Чем более гидрофобна макромолекула полиэлектролита, тем дольше устанавливается равновесие, но тем ниже предельное значение поверхностного натяжения. С увеличением концентрации адсорбционное равновесие определяется релаксационными процессами, обусловленными перегруппировкой макромолекул в поверхностном слое.

Технологическая схема получения флокулянтов Ф-1 и Ф-2. Флокулянт Ф-1 получен в виде 10%-ной густой пасты из кубовых остатков нитрила акриловой кислоты (НАК) и кубовых остатков фурфуроливого спирта (ФС) с последующим

омылением полимеризованного продукта гидроксидом натрия. Технологическая схема получения Ф-1 представлена на рис.9. Для получения полиэлектролита Ф-1 в реактор марки RN поз.6, снабженной мешалкой и рубашкой для нагрева и охлаждения заполняют водой в рассчитанном количестве. Затем из мерника поз.1. добавляют концентрированную серную кислоту (H_2SO_4) при тщательном перемешивании в течении 5-10 мин, доводят рН реакционной среды до 2-3. Остановив мешалку реактора, из поз.2 добавляют кубовые остатки НАК, затем из поз.3 и порциям засыпают парафор (азо-бис-изобутиронитрил или персульфат калия) и перемешивая путем кратковременного включения мешалки, растворяют его в реакционной смеси. Подают сухой пар в рубашку включения мешалки и доводят температуру реакционной смеси постепенно до 328-333°K. При этой температуре начинается процесс полимеризации НАК, в ходе этого процесса температура самопроизвольно повышается до 338-343°K. Перемешивание при процессе полимеризации осуществляют периодически, включая мешалку реактора на 1-2 минуту через каждые 5-10 мин. Процесс полимеризации длится 1,5-2,0 часа и в конечном итоге продукт представляет собой творожную массу белого цвета. Окончание процесса полимеризации характеризуется прекращением повышения температуры реакционной смеси и определяется по остаточному содержанию НАК в отбираемой из реактора пробе. Полное отсутствие НАК в пробе свидетельствует об окончании процесса полимеризации. После окончания процесса полимеризации включают мешалку реактора и поднимают температуру реакционной суспензии до 348-353°K после чего из поз.7 добавляют в расчетном соотношении кубовые остатки фурфуролового спирта и тщательно перемешивают при температуре 348-353°K в течении 2,5-3,0 часов. Реакция сопровождается бурным выделением аммиака в первые 30-35 минут, при этом происходит изменение цвета реакционной смеси от белого в темно-коричневый, а затем светлокоричневый. Полученный продукт представляет собой 10%-ную пастообразную массу светлокоричневого цвета хорошо растворимую в воде. После окончания процесса полимераналогичного превращения реакционная смесь самотеком поступает в поз.9, где упакуется в специальные емкости.

Флокулянт Ф-2 получен в виде 10%-ной пастообразной массы на основе производственных отходов волокна «Нитрон», кубовых остатков тетрагидрофурфуролового спирта (ТГФС) и формальдегида. Технологическая схема получения полиэлектролита Ф-2 представлена на рис.10. В реактор поз.3 загружают рассчитанное количество измельченного на измельчителе поз.4 производственных отходов волокна «Нитрон», после чего из мерника поз.5 добавляют нужное количество 5%-ного раствора гидроксида натрия, и выдерживают при 353°K в течении 45-60 мин для полного набухания волокна «Нитрон». После процесса набухания волокна, температуру постепенно поднимают до 363-373°K подавая сухой пар в рубашку реакционного аппарата. При этой температуре начинается растворение волокна «Нитрон». Процесс растворения длится 1,5-2,0 час. Полученный продукт представляет собой пастообразную вязкую массу светлокоричневого цвета, хорошо растворимую в воде. Далее, для достижения поставленной задачи, т.е. для получения водорастворимых полиэлектролитов с заданными функциональными составами, гидрофильно-лиофильными балансами, процесс продолжа-

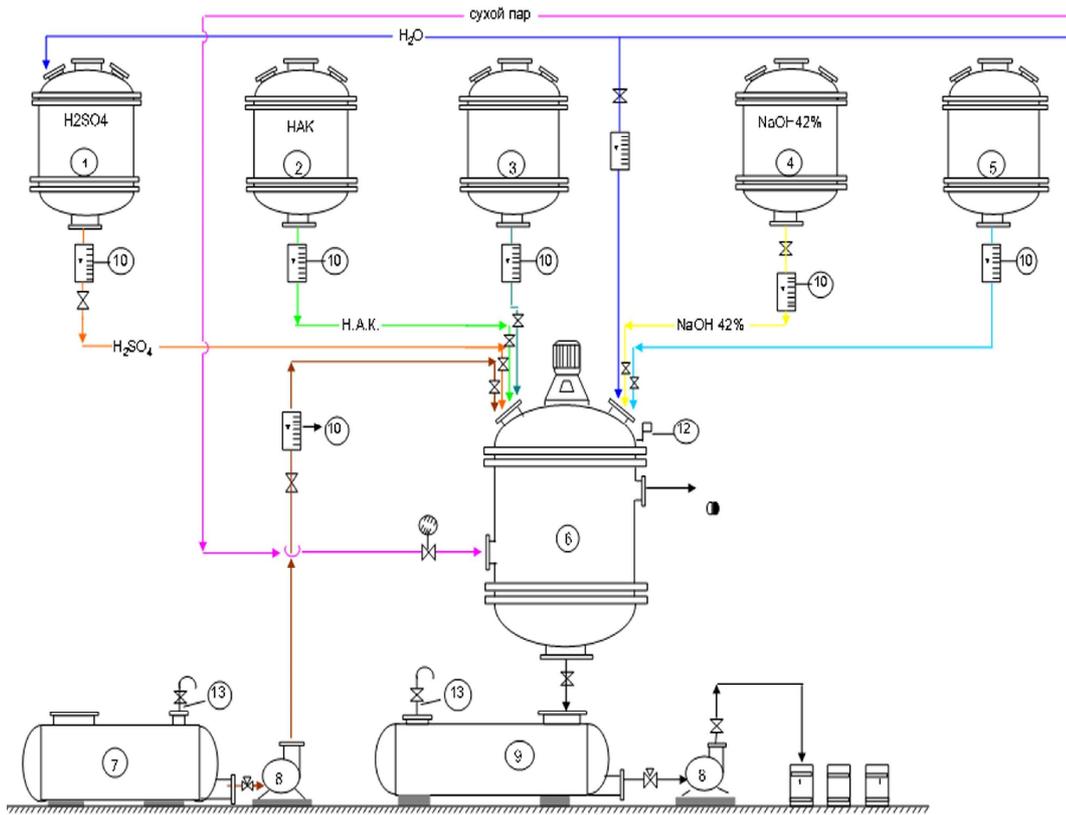


Рис. 9. Технологическая схема производства флокулянта Ф-1 на основе кубовых остатков нитрила акриловой кислоты и фурфурилового спирта.

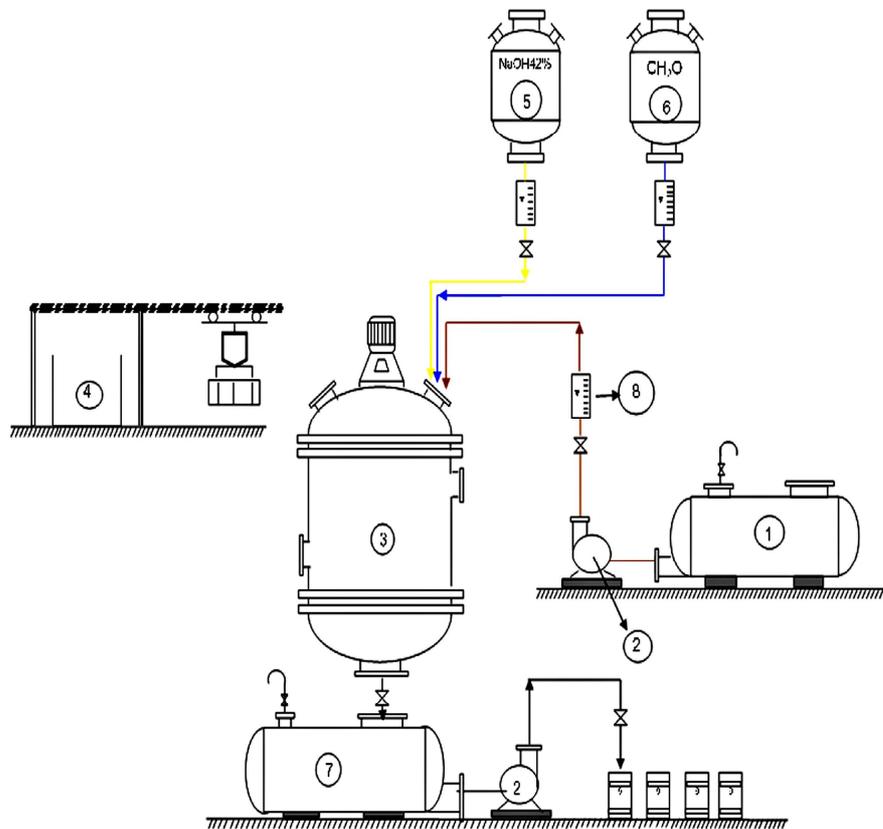


Рис.10. Технологическая схема производства флокулянта Ф-2 на основе отходов волокна «нитрон» и кубовых остатков тетрагидрофурфурилового спирта.

ется путем фуранометилирования полученного продукта в присутствии формальдегида и тетрагидрофурурилового спирта. Из поз.6. подают рассчитанное количество формальдегида и при интенсивном перемешивании добавляют из поз.1. с помощью химического насоса тетрагидрофуруриловый спирт. Процесс фуранметелирования длится 1,5-2 часа при температуре 363-373°K. Реакция сопровождается бурным выделением аммиака в первые 30-35 мин, при этом наблюдается изменение цвета реакционной смеси от белого до красного, а затем при добавлении тетрагидрофурурилового спирта – до светлокоричневого цвета. После окончания технологического процесса полимераналогичного превращения полученный продукт самотеком поступает в специальную емкость в поз.7, где упаковывается в специальные тары.

Четвертая глава диссертации посвящена разработке способа очистки производственных сточных вод от ионов тяжелых металлов с применением флокулянтов Ф-1 и Ф-2.

Разработка способа очистки сточных вод гальванических производств. Задача разработки способов очистки металлосодержащих сточных вод заключается в подборе эффективных реагентов и оптимизации условий их применения, что необходимо для управления химическими и коллоидно-химическими процессами, протекающими в сложной многокомпонентной многофазной системе "сточная вода + реагент + осадитель". Разработанный нами способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов заключается в следующем: во избежание образования ферритов растворяют FeSO_4 в 5% растворе H_2SO_4 и при перемешивании доводят до полного растворения FeSO_4 и, затем разбавлением водой концентрацию раствора доводят до 5%-ной. Процесс восстановления Cr(VI) до Cr(III) в исследуемой сточной воде проводят в интервале pH 2,0-3,5 при непрерывном перемешивании системы и добавлением 5%-ного раствора FeSO_4 . Завершение процесса перевода Cr(VI) в Cr(III) определяют по качественной реакции с помощью индикатора-спиртового раствора дифенилкарбазида (0,1% раствор). При его добавлении к сточной воде не должно быть окрашивания в вишневый цвет. При содержании в сточной воде Cr(VI) 250-350 мг/л требуется 10-15 мл 5%-ного раствора FeSO_4 . Расчеты показывают соответствия этого соотношения реагирующих веществ стехиометрическому окислительно-восстановительному процессу. Далее добавлением известкового молока до значений pH, соответствующих осаждению гидроксидов тяжелых металлов, осуществляли перевод всех ионов в нерастворимые соединения.

Для определения размера частиц и доли фракционного состава, нами был проведен седиментационный анализ сточных вод после их обработки FeSO_4 и Ca(OH)_2 без флокулянта и в присутствии флокулянтов Ф-1, Ф-2. На рис.11 приведены кривые распределения дисперсной фазы сточной воды гальванического производства ОАО «Фотон» по размерам частиц. Видно, что в случае очистки сточной воды без флокулянта (кривая I), т.е. обработкой только с FeSO_4 и Ca(OH)_2 , образуется осадок и наибольший средний радиус частиц r_{cp} составляет 5-6 мкм. Но при дальнейшей обработке воды флокулянтами Ф-1 и Ф-2 наблюдается увеличение r_{cp} до 12 мкм, в результате чего резко ускоряется процесс осаждения осадка. Для ускорения процесса осаждения и уплотнения осадка, а также повышения эффекта осветления, использованы флокулянты ПАА, КО-1 и серии

"Ф". Флокулянты добавляли в обработанную оптимальными соотношениями FeSO_4 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ сточную воду в таком количестве, чтобы их доза составляла от 2 до 40 мг/л.

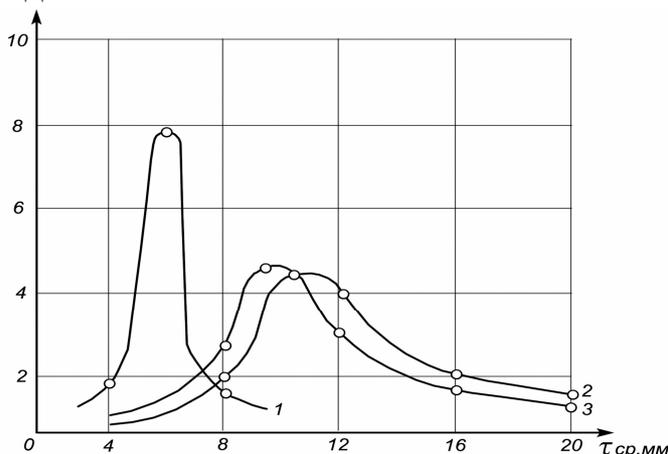


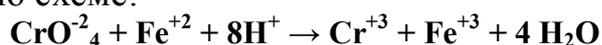
Рис.11. Кривая распределения дисперсной фазы по размерам частиц сточной воды гальванических производств ОАО «Фотон»: после обработки $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (1); флокулянтом Ф-1 (2) и флокулянтом Ф-2 (3).

С увеличением дозы флокулянтов до определенных значений (16-20 мг/л) эффект осветления сточных вод растет, а затем наблюдается его снижение при дозах (30-40 мг/л), превышающих оптимальную, т.е. наблюдается процесс стабилизации. Таким образом установлено, что в присутствии полиэлектролитов процесс осаждения ускоряется в 6-7 раз. Сопоставление флокулирующих свойств флокулянтов ПАА, КО-1 и серии "Ф" показывает, что Ф-1 действует в 2,3 раза эффективнее чем ПАА. Однако интервал концентрации, где проявляется оптимальное флокулирующее действие Ф-2 узок, что требует тщательного контроля дозировки. Флокулирующая способность флокулянтов убывает в следующем порядке: Ф-1 > Ф-2 > ПАА > КО-1. Данные анализа содержания ионов металлов в сточных водах до и после очистки показывают, что в случае комбинирования реагентов FeSO_4 как восстановителя, известкового молока в качестве нейтрализующего агента и Ф-1, Ф-2 как флокулянтов, имеет место наилучшая очистка от ионов металлов, достигающая значений ПДК.

Таким образом, разработанный реагентный способ позволяет очистить сточные воды гальванических производств от ионов тяжелых металлов до предельно допустимых норм. Кроме того, применение новых синтезированных полимерных флокулянтов серии "Ф" ускоряет процесс осаждения дисперсной фазы в 6-7 раз за счет флокуляции частиц и повышает степень осветления воды, что дает предпосылки к разработке локальной системы очистки вод.

Технологическая схема очистки сточных вод гальванических производств. Результаты проведенных исследований послужили основой для разработки принципиальной технологической схемы, включающей замкнутые оборотные системы водоснабжения с очисткой оборотных вод (рис.12). Сточные воды, образовавшиеся в результате травления, а также электрохимических процессов (окисление и электрополирование) состоят из сравнительно концентрированных отработанных растворов и промывных вод. Сброс промывных вод идет непрерывно, а отработанных кислых и щелочных растворов - периодически. Отработанные растворы и промывные воды от операций травления и окисления направляются по трубопроводу на очистные сооружения, а от процессов электрополирования поступают в усреднитель, а затем на восстановление шестивалентного хрома и перевод в гидроксиды. В составе маточных и промывных вод со-

держатся ионы тяжелых металлов: хром (VI и III), медь, никель, кобальт, цинк, железо, свинец, олово и. т.д., а также соляная, фосфорная и азотная кислоты. Суточный расход воды, загрязняемой технологическими процессами, равен от 50 до 500 м³, например: НПО "Сигнал". - 150 м³/сутки, УМЗ - 360 м³/ч, ПО "Станко-строительный завод" - - 300 м³ /ч. В связи с этим при очистке вод реагентным способом необходимо разработать дозировочные коэффициенты и установить оптимальные расходы рекомендуемых реагентов, строгий режим поддержания рН в каждом конкретном случае. Ниже представлена разработанная принципиальная технологическая схема очистки сточных вод гальванических производств от ионов тяжелых металлов с применением синтезированных полиэлектролитов. Металлосодержащие стоки от цеха гальванопокрытий самотеком поступают в накопитель емкостью 25 м³ (поз.16), рН 3-5. Накопитель расположен в приямке, покрыт внутренней гидроизоляцией химстойкими материалами типа битумной мастики толщиной 2-3 мм. Перемешивание стоков осуществляется с помощью кислотостойкого насоса типа Х-К (поз.3) или воздухом. Перед подачей в реактор-смеситель (поз.2) сточную воду при необходимости подкисляют в усреднителе (поз.16), т.к. её рН должно быть в пределах 2,0-3,5. Подкисление осуществляют с помощью концентрированной серной кислоты (поз.8). Для автоматизированного дозирования серной кислоты при выходе из усреднителя устанавливают рН-метр марки ДИ6М-2 рН-261 шка.0-14, рН КСПЗА шкала 0-14, рН БПДУ-А. Подачу серной кислоты осуществляют через расходомер-ротаметр РПД-320 ВІ и вторичный регистрирующий прибор ПВ10-ІЭ с блоком. Усредненные стоки (рН 2,0-3,5) затем через насос (поз.3) подаются в реактор (поз.2) для дальнейшей обработки. Одновременно туда же из расходного бака (поз.7) через ротаметр подают 5%-ный водный раствор железного купороса. Для приготовления 5%-ного раствора железного купороса необходимое его количество (5 кг) растворяют в 5%-ном водном растворе Н₂-S0₄(5 л), после чего разбавляли водой (95 л). При обработке стоков происходит восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного железным купоросом по схеме:



Расход железного купороса на 1 м³ сточной воды составляет 20-30 л. Для полноты реакции восстановления необходимо непрерывное перемешивание в течение 20-25 минут. Полноту восстановления контролируют индикатором – спиртовым раствором дифенилкарбазида, который при присутствии шестивалентного хрома окрашивает пробу в вишневый цвет. В растворенном состоянии ионы необходимо перевести в гидроксиды с помощью 5%-ного водного раствора известкового молока, который одновременно выполняет функцию нейтрализатора кислых стоков.

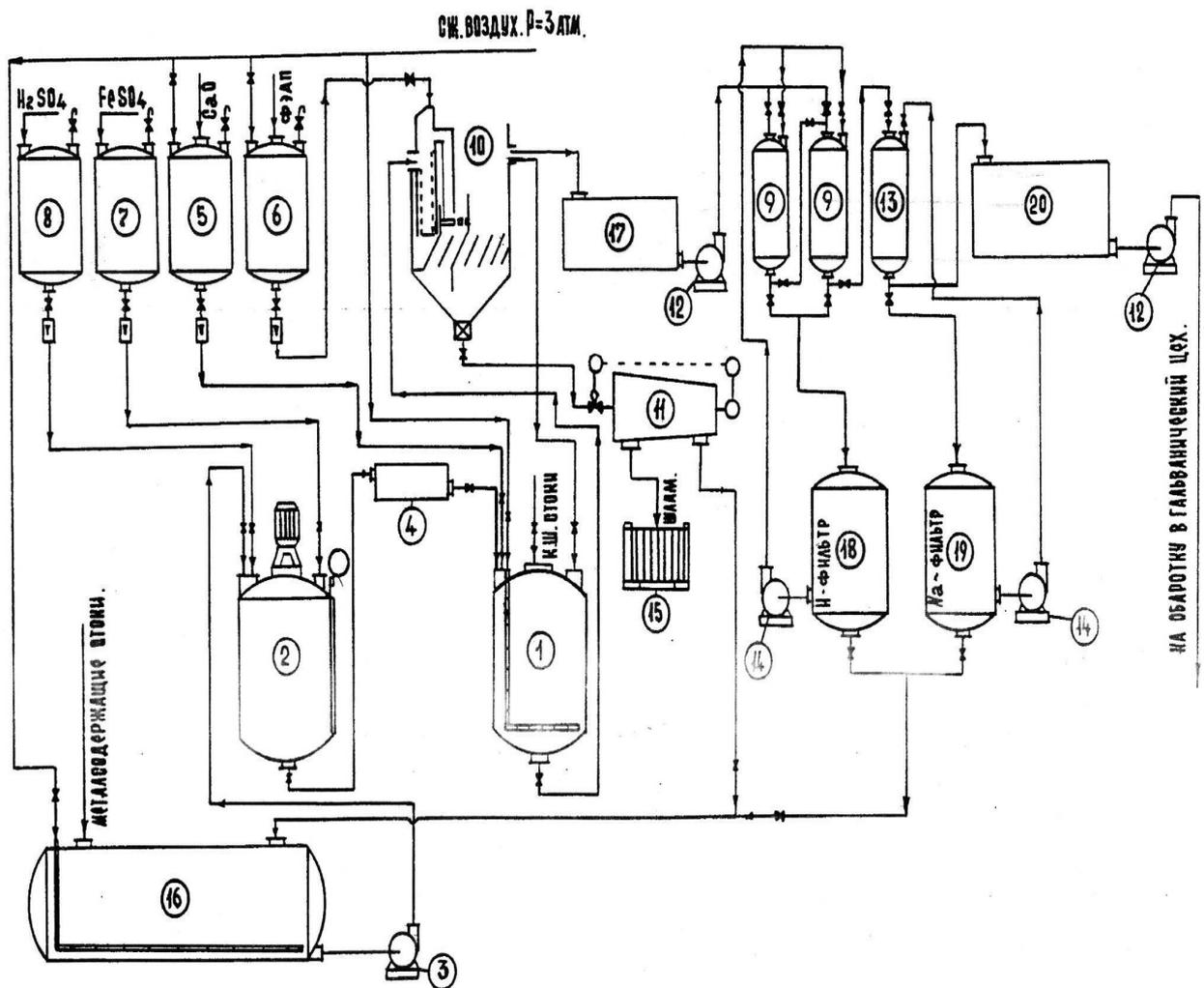


Рис. 6.1.1. Предлагаемая технологическая схема очистки сточных вод гальванических производств от ионов тяжелых металлов с применением водорастворимых полиэлектролитов серии "Ф"

Для этого стоки, обработанные в емкости (поз.2.2) под давлением сжатого воздуха подают в емкость (поз.1.1), где добавляют из поз.5 5%-ное известковое молоко. Процесс нейтрализации осуществляется при перемешивании в течении 10-15 мин. При нейтрализации необходимо поддерживать рН 8,5-9,5, и ионы металлов гидролизуются с выделением гидроксидов ($Me(OH)_x$). Эффективность очистки сточных вод от ионов металлов зависит, главным образом, от величины рН. Вследствие этого система автоматического дозирования реагента должна обеспечить постоянство рН при восстановлении хрома в пределах 2-3,5 а при нейтрализации-8,5-9,5 на выходе из емкости (поз.1). Для ускорения процесса отделения твердой фазы из сточных вод (отстаивание и центрифугирование) от взвешенных веществ и доведения процесса очистки до санитарных норм содержания ионов металлов необходимо добавление флокулянта. Обработка стоков (суспензии) флокулянт производится при прохождении их через турбулизатор с отверстиями. В отстойник-осветлитель (ламельный отстойник) поз.10 под давлением сжатого воздуха из поз.6 подают 0,1%-ный раствор флокулянта. Расход раствора на $1m^3$ сточной воды составляет 5 л. Стоки поступают через патрубок в ламельный отстойник, туда же подают через патрубок раствор флокулянта. Оба патрубка связаны друг с другом и в камере смешения происходит интенсивное перемешивание суспензии и флокулянта, что обеспечивает мгновенное образование основ-

ной части крупных флокул. Далее суспензия поступает в специальные камеры ламельного отстойника где происходит захват мелких частиц. Окончательное образование однородных по размерам флокул происходит во внутренней части камеры осветления. Далее крупные флокулы осаждаются, а мелкие захватываются восходящим потоком и поступают в камеры с наклонными пластинками, где происходит дополнительное осаждение флокул на поверхности пластин и образование осадка. Осадок движется по пластинке вниз и под действием сил тяжести агрегаты осаждаются на конусообразном дне отстойника. Осветленная жидкость поступает в верхнюю часть корпуса и выводится из отстойника через сливной карман в емкость (поз.17). Выпавший осадок удаляется под действием гидростатического напора и направляется в поз.11, где для обезвоживания шлама подают в осадительную центрифугу (поз.11). Осветленную воду (при необходимости повторного использования) подают в ионнообменные фильтры Ду-700 (натрий-катионитные и водород-катионитные) I и II ступеней. Фильтры-ионообменники предназначены для умягчения вод методом ионного обмена: обрабатываемая вода пропускается через слой помещенного в фильтр катионита.

Исходя из вышесказанного, составление технологической схемы очистки кислых сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов сводится к подбору и установлению таких оптимальных условий, чтобы обеспечить максимальный перевод ионно-диспергированные примеси в гетерогенное состояние, которое позволяет полностью отделить их в виде твердой фазы. Оптимальные условия обеспечиваются варьированием различных параметров: вида и количества восстановителя, щелочного реагента, pH среды и порядка добавления реагентов.

Разработка способа очистки сточных вод производства кальцинированной соды. Очистку сточных вод Кунградского содового завода осуществляли слабой суспензией известкового молока, получаемой после промывки крупных отходов гашения (крупного недомола) и с использованием для транспортировки мелких отходов гашения (мелкого недомола).

Процесс обработки воды включает стадии получения частично умягченной и глубоко умягченной воды: для получения частично умягченной воды предусматривается предварительная очистка исходной воды в осветлителях и фильтрование через осветлительные двухкамерные фильтры; далее для глубокого умягчения частично умягченной воды используется метод двухступенчатого Накатионирования.

Предварительную очистку воды в осветлителях осуществляли путем совмещения процессов реагентного умягчения, коагуляции, флокуляции, осветления. При этом происходит снижение щелочности и жесткости воды, удаление взвешенных веществ, снижение соединений кальция, магния и железа. Для интенсификации процесса флокуляции предусматривается обработка воды при помощи флокулянтов Ф-1 и Ф-2. Их действие сопоставляли с действием известного флокулянта ПАА. Экспериментально осуществляли подготовку частично умягченной воды с использованием суспензии слабого известкового молока, получаемой после промывки крупных отходов гашения, затем флокулянтов Ф-1 и Ф-2. Установлены оптимальные концентрации флокулянтов Ф-1 и Ф-2 для удаления ионов кальция, магния и железа. Из табл.2 видно что, при применении 0,1%-го раствора флокулянты Ф-1 и Ф-2 при pH=9 обеспечивают максимальную

степень извлечения ионов кальция, магния и железа, при этом флокулирующая способность флокулянтов серии «Ф» в 1,5-2 раза эффективнее по сравнению с известным флокулянт ПАА.

Технологическая схема очистки сточных вод Кунградского содового завода. Схема очистки сточных вод Кунградского содового завода состоит из трех стадий: - перевода ионов кальция в нерастворимое соединение путем обработки каустической содой-в сборнике; - перевода ионов магния и железа в нерастворимое соединение при помощи известкового молока – в реакторе смесителе; - осаждения труднорастворимых соединений кальция и гидроксида магния и железа путем коагуляции и флокуляции – в реакторе-осадителе; - отстаивания шлама от жидкой фазы – в реакторе осадителе.

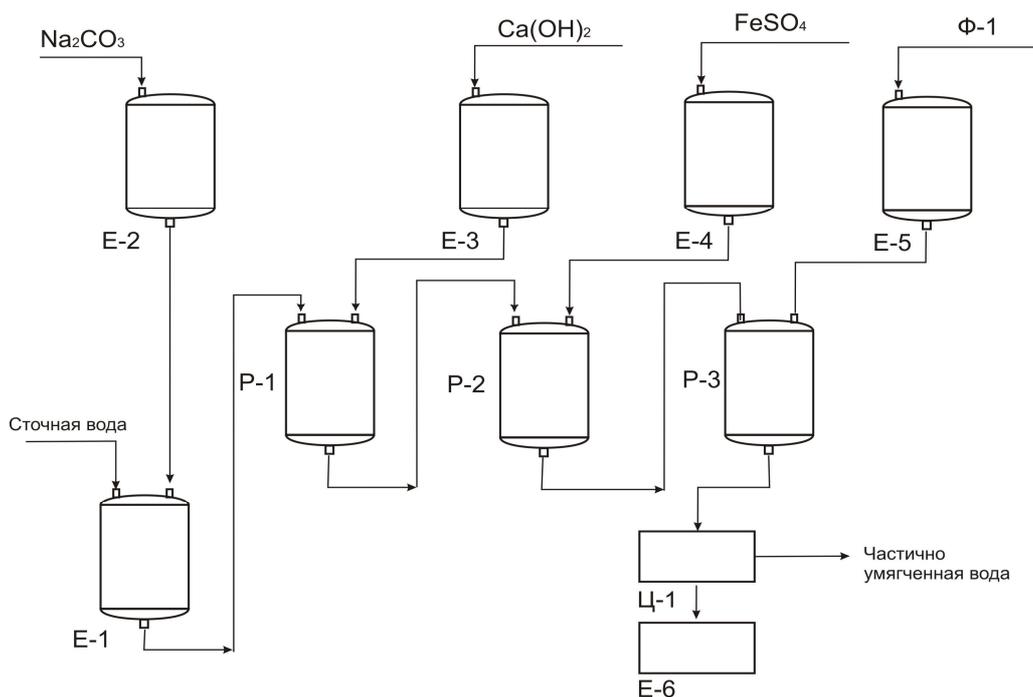


Рис.13. Принципиальная схема очистки сточных вод Кунградского содового завода от ионов кальция, магния и железа.

Принципиальная схема очистки сточных вод приведена на рис.13. Сточная вода содержащая ионы кальция, магния и железа поступает в реактор смеситель E-1 куда подают кальцинированную соду Na_2CO_3 для перевода растворенных ионов кальция в нерастворимое соединение CaCO_3 . далее сточная вода насосом Н-1 подается в реактор-смеситель P-1 куда подают 10%-ный раствор известкового молока $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для перевода растворенных ионов магния и железа в нерастворимые соединения гидроксиды – $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Из реактора смесителя сточная вода при помощи насоса Н-2 подается в реактор-смеситель P-2 куда подают 5% раствор сернокислого железа FeSO_4 , что способствует укрупнению нерастворимых частиц $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ после чего сточная вода подается при помощи насоса P-3 в отстойник P-3, потом при помощи флокулянта Ф-1 ускоряют процесс осаждения взвешенных частиц и очищенную воду отделяют в отстойнике. А шлам самотеком поступает в центрифугу Ц-1, где обезвоживается и передается в шламонакопитель E-6.

Разработка способа применения шламов водоочистки в производстве строительных композиционных материалов. При очистке сточных вод гальва-

нических производств от ионов тяжелых металлов образуются осадки-шламы. Химическим анализом нами установлено, что шламы состоят из: SiO₂ - до 66%, Fe₂O₃ - до 30,3%, оксидов Ca, Zn, Cu - до 12%, а также оксидов Al, Cr, Ti, K, Na и сульфиты металлов. Было выяснено, что состав шлама близок к составу элементарного стекла, следовательно, его можно отнести к ситаллам, т.к. ситалл представляет собой каталитически закристаллизованное стекло. В лабораторных условиях составили несколько вариантов составов, включающих отходы водоочистки гальваники, в качестве основы, добавки – бой стекла,

Таблица 2.

Степень извлечения ионов кальция, магния и железа при различной концентрации флокулянтов Ф-1, Ф-2 и ПАА

Концентрация раствора флокулянтов, %	pH - среды	Массовая концентрация ионов кальция, мг/дм ³	Степень извлечения, %	Массовая концентрация ионов магния, мг/дм ³	Степень извлечения, %	Массовая концентрация ионов железа, мг/дм ³	Степень извлечения, %
Флокулянт Ф-1							
0.001	5.5	1.82	21.5	2.41	20.6	2.32	20.5
0.01	7.5	0.54	35.6	1.83	35.1	2.08	34.8
0.1	9.0	0.21	88.2	0.33	89.6	0.26	92.5
0.25	10.0	0.66	55.4	1.73	50.3	1.84	45.8
0.5	11.1	0.82	50.2	1.21	44.7	1.96	42.6
1.0	12.0	1.84	48.4	0.94	46.9	2.02	40.2
Флокулянт Ф-2							
0.001	5.5	1.84	20.8	2.41	20.5	0.32	19.8
0.01	7.5	0.62	36.2	2.12	34.8	0.28	33.4
0.1	9.0	0.31	87.4	0.41	88.2	0.09	88.9
0.25	10.0	0.43	56.1	2.36	46.3	0.41	44.2
0.5	11.1	0.52	51.3	2.31	42.4	0.57	41.8
1.0	12.0	0.34	49.2	2.20	40.5	0.63	38.4
Флокулянт ПАА							
0.001	5.5	2.86	10.6	3.88	10.8	0.61	10.3
0.01	7.5	1.08	21.4	3.54	19.2	0.52	18.2
0.1	9.0	0.62	62.4	0.78	48.3	0.21	49.9
0.25	10.0	1.81	50.6	4.11	22.4	0.78	23.1
0.5	11.1	2.04	43.4	4.51	20.5	1.02	20.3
1.0	12.0	2.58	42.8	3.92	19.8	1.21	20.2

доломит, поташ, кварцевый песок, а также отвердитель – техническая сода. В составе указанных компонентов содержатся элементы, которые придают получаемому продукту соответствующее окрашивание, блеск и оттенок. В сухом виде смешивая шлам с другими компонентами, получили мелкозернистую однородную шихту, которую помещали в корундовый тигель и производили варку. Режим варки стекла: температура 1300 - 1350°C, время выдержки 35 мин, после достижения указанной температуры. Полученный при этом продукт был испытан в качестве сырья в производстве стеклокристаллического материала, цветного стекла, а также керамических плиток. Результаты исследований представлены в табл.3. Из данных табл.3 можно сделать вывод, что шлам водоочистки гальвани-

ки может быть использован как добавка и в то же время как вторичное сырье в производстве стеклокристаллических материалов, цветного стекла, а также для выпуска плиток из каменного литья с заранее заданными строительно-техническими показателями. Полученные продукты представляют собой дешевый материал, обладающие повышенными физико-механическими свойствами.

Ионообменная очистка электрохимического производства сточных вод содержащих ионы тяжелых металлов после первичной очистки для создания замкнутой системы водоснабжения. С целью подготовки для нужд технологических процессов сточная вода после очистки от ионов тяжелых металлов подвергается дополнительной ионообменной очистке. Использование ионообменной очистки после реагентной очистки до ПДК от вредных веществ в воде и водоемах (для выброса в канализацию) способствует созданию замкнутых оборотных систем водоснабжения, т.е. ведет к снижению себестоимости общей схемы и ионообменной очистки (себестоимость 1м³ воды составляет 9500-10000 сум). После очистки сточных вод по рекомендуемой технологической схеме в очищенной воде остаются растворенные соли в виде FeCl₃, NiCl₂, CaCl₂, CuCl₂, CuSO₄, FeSO₄. С целью их удаления из раствора предлагается ионообменная очистка, заключающаяся в фильтрации раствора через Н-Na-катионит и ОН-NO₃-анионит. Были апробированы известные катиониты КУ-1 и КУ-2 и аниониты АВ-17, АВ-18. Подготовку ионитов проводили по общепринятой методике: 200 г катионита, предварительно набухшего в Н₂О, помещали в стакан, затем приливали к 5%-ному раствору НСl (соотношение катионит к 5%-ному НСl=1:5), через 40 минут раствор выливали и катионит обрабатывали 10%-ным раствором НСl при таком же соотношении. Через 40 минут отделяли катионит от раствора НСl и промывали 10-кратным объемом воды. Промытый Н-катионит является готовым для его использования в процессе очистки сточных промвод. Далее проводили динамические опыты очистки промсточных вод в системе "ионит-раствор", для этого 100 мл набухшего ионита загружали в ионнообменную колонку диаметром 2,0-2,5 см и длиной 20-25 см и через слой катионита фильтровали промсточную воду со скоростью 0,1 см/сек; фильтрат собирали порциями по 1000 мл, затем проводили анализ катионов металлов. Раствор продолжали пропускать до выравнивания концентрации ионов в поступающем и вытекающем растворах. При этом общее количество катионов составил 90-100 мг-экв/л солей, анионов - 82 мг-экв/л, ОН-ионов - 8 мг-экв/л.

Пятая глава диссертации посвящена предварительной оценке процесса очистки сточных вод гальванического производства флокулянтами серии «Ф». Экономическая оценка мероприятия по ограничению поступления сточных вод гальванического производства, загрязненных кислотами и щелочами, а также солями тяжелых металлов произведена в соответствии с рекомендациями «Методики определения экономической эффективности использования в народном хозяйстве новой техники, изобретений и рационализаторских предложений», М., 1977 г. По предлагаемому варианту в расчетах учитывали показатели запроектированной очистки сточных вод флокулянтом и известью. По этому варианту очистка производится в 2 стадии: сначала производится очистка от ионов Cr⁺⁶ путем их перевода в ионы Cr⁺³, затем производится очистка кислотощелочных стоков от других ионов тяжелых металлов Zn, Cu, Ni, Cd, Fe осаждением коагулянтом - 10%-

ным известковым молоком. С учетом вышесказанного произвели общий расчет годового экономического эффекта очистки сточных вод гальванических производств, при этом ожидаемый экономический эффект от внедрения разработанной технологии составляет 65.0 млн. сум в год (при очистке 150 м³ воды в сутки).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе на основе выполненных исследований дано новое решение научно-технической задачи по обоснованию и разработке методов получения новых флокулянтов и возможности их применения в процессах эффективной очистки производственных сточных вод от ионов тяжелых металлов и взвешенных частиц.

Основные научные результаты, практические выводы и рекомендации заключаются в следующем:

1. Разработаны способы получения новых водорастворимых полиэлектролитов-флокулянтов Ф-1 и Ф-2 на основе кубовых остатков производства фурановых соединений и продукта щелочного гидролиза отхода производства волокна «Нитрон», изучены их физико-химические свойства, а также коллоидно-химические свойства растворов, их влияние на процесс очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Определены оптимальные условия процесса получения флокулянтов: путем поликонденсации фуранового кольца в кислой среде в присутствии формалина с дальнейшим сульфированием сульфитом натрия (Ф-2) и фуранметилированием водорастворимых полимеров К-9 и КО-1 в щелочной среде (Ф-1).

2. На основании изучения физико-химических флокулянтов Ф-1 и Ф-2, а также коллоидно-химических свойств их водных растворов выяснено, что они относятся к полифункциональным амфотерным полиэлектролитам, содержащим амидные, имидные, карбоксильные, гидроксильные и сульфогруппы.

3. Исследовано влияние электролитов-коагулянтов (железный купорос, известковое молоко) на процесс изменения фазово-дисперсного состояния Растворенных в сточных водах включений путем максимального их перевода от ионно-диспергированного состояния в микрогетрегенное (коллоидное) состояние и выделения в виде твердой фазы.

4. Исследование влияния водорастворимых полиэлектролитов Ф-1 и Ф-2 на процесс осаждения взвесей сточных вод гальванических производств позволило установить, что при расходе в количестве 10-40 мг/л сточной воды флокулянты ускоряют процесс агрегирования, хлопьеобразования частиц дисперсной фазы и их осаждение в десятки раз, что облегчает центрифугирование образующегося при этом шлама. Сравнительная оценка разработанных флокулянтов по сравнению с известными КО-1, ПАА и К-9 указывает, что по флокулирующим свойствам они превосходят последние.

5. Разработана безотходная технология очистки сточных вод гальванических и химических производств от ионов тяжелых металлов с учетом создания оборотного водоснабжения с применением новых полиэлектролитов-флокулянтов Ф-1 и Ф-2, а также ламельных осветителей для удерживания мелкодиспергированных коллоидных частиц (степень очистки до 95-96%). Спроектирована технологическая линия очистки вод и разработан технологический регламент.

6. Проведены опытно-промышленные испытания по очистке сточных вод гальванического и химического производств (НПО «Фотон» и Кунградский содовый завод) от ионов тяжелых металлов, взвешанных частиц и минеральных солей с использованием новых флокулянтов Ф-1 и Ф-2 с дальнейшей утилизацией шламов водоочистки в качестве добавок к композиционным материалам строительного назначения (акты опытно-промышленных испытаний от). Результаты испытания показали высокую эффективность разработанной технологической схемы и были рекомендованы к внедрению. Произведен технико-экономический расчет по внедрению способа очистки вод: ожидаемый экономический эффект от внедрения разработанной технологии составляет 65.0 млн. сум в год (при очистке 150 м³ воды в сутки).

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Мухамедов К.Г., Ниязова М.М., Шнекаев В.В. Возможности получения флокулянтов из отходов химических производств // Журн. Композиционные материалы. Ташкент, 2009. № 3. С.33-37.

2. Мухамедов К.Г., Ниязова М.М., Шнекаев В.В. Возможности применения новых флокулянтов серии «Ф» при очистке сточных вод Кунградского содового производства от ионов кальция, магния и железа // Журн. Композиционные материалы. Ташкент, 2009. № 4. С.42-46.

3. Шнекаев В.В., Мухамедов К.Г., Ниязова М.М. Получение флокулянтов из отходов производств и изучение их флокулирующей способности при очистке сточных вод Кунградского содового завода // Узбекский хим.журн. 2009. № 6. С.35-38.

4. Патент РУз № IAP 03738 Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Мухамедов К.Г., Туробжанов С.М., Шнекаев В.В., Ниязова М.М., 29.08.2008. Ташкент, 2008. Бюллетень № 8.

5. Шнекаев В.В., Мухамедов К.Г., Очистка сточных вод катализаторного цеха электрохимических производств с новыми флокулянтами серии «Ф» // Труды Респ. научно-техн. конф. «ТХТИ-2004». Ташкент. 2004. С. 40-42.

6. Мухамедов К.Г., Ниязова М.М., Шнекаев В.В. Очистка сточных вод гальванического производства флокулянтами на основе фурановых соединений // Труды Межд. научно-техн. конф. «Высокие технологии и перспективы интеграции образования, науки и производства». Ташкент. 2006. С.376-379.

7. Мухамедов К.Г., Ниязова М.М., Шнекаев В.В. Получение флокулянтов из отходов кубовых остатков фурановых соединений // Сборник трудов Респ. научно-техн. конф. «Современные технологии переработки местного сырья и продуктов» Ташкент. 2007 г. С.72-75.

8. Мухамедов К.Г., Ниязова М.М., Шнекаев В.В. Очистка сточных вод гальванического производства флокулянтами на основе фурановых соединений // Сборник трудов Респ. научно-техн. конф. «Технология переработки местного сырья и продуктов» Ташкент. 2008. С.246-249.

9. Ниязова М.М., Курбанбаева О.Э., Адылова К.М., Шнекаев В.В. Получение флокулянтов из отходов производства волокна «Нитрон» // Сборник докладов Респ. научно-практ. конф. «Роль женщин-ученых в развитии научно-технического прогресса». Ташкент. 2008. С.167-169.

10. Шнекаев В.В. Очистка сточных вод Кунградского содового производства флокулянтами на основе фурановых соединений от ионов кальция, магния и железа // Труды Респ. научно-техн. конф. молодых ученых: докторантов, аспирантов, научных сотрудников и студентов бакалавриата и магистратуры «Умидли кимёгарлар-2009» Ташкент. 2009. С.248-249.

Р Е З Ю М Е

диссертации Шнекаева Владислава Викторовича на тему: «Технология получения и применения новых эффективных флокулянтов для очистки промышленных сточных вод» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности: 02.00.11-коллоидная и мембранная химия.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, полиэлектролит, нитрил-акриловая кислота, отход фурановых соединений, отход волокна «нитрон», флокулянт, Ф-1, Ф-2, суспензии, сточные воды.

Объекты исследования: отход волокна «нитрон», кубовые остатки фурановых соединений, флокулянты Ф-1 и Ф-2, производственные сточные воды, формалин, нитрил-акриловая кислота.

Цель работы: получение новых видов высокоэффективных флокулянтов на основе нитрила акриловой кислоты, отходов производства волокна «Нитрон» и фурановых соединений, разработка технологии их производства и применения при очистке промышленных сточных вод.

Методы исследования: коллоидно-химические, физико-химические, ИК-спектроскопические и другие методы анализа.

Полученные результаты и их новизна: на основе отходов производства нитрил-акриловых кислот, фурановых соединений и волокна «Нитрон» впервые получены новые высокоэффективные флокулянты серии «Ф», позволившие интенсифицировать процессы флокуляционной очистки стоков гальванического производства от ионов тяжелых металлов, а также стоков производства кальцинированной соды от ионов кальция, магния и железа, углубить степень осветления этих вод до содержания примесей на уровне ПДК, что позволит создать на соответствующих производствах систему оборотного водоснабжения. Показано, что целенаправленное изменение функционального состава разработанных флокулянтов Ф-1 и Ф-2, в отличие от известных ПАА, К-9 и КО-1, позволит обеспечить относительно большую эффективность полученных флокулянтов за счет придания им ионообменных свойств. Разработана технология получения и применения флокулянтов серии «Ф», которая с положительным результатом опробована в опытно-промышленных условиях.

Практическая значимость: практическая значимость связана с созданием новых видов эффективных флокулянтов, позволяющих обеспечить глубокую очистку промышленных стоков гальванических и химических производств, расширить ассортимент практически важных реагентов-флокулянтов, характеризующихся особенностью состава функциональных групп.

Степень внедрения и экономическая эффективность: получена опытная партия водорастворимых полимеров Ф-1 и Ф-2, которая была использована в процессах очистки сточных вод гальванического производства на НПО «Фотон»

от ионов тяжелых металлов, а также Кунградского содового завода от ионов кальция, магния и железа и от взвешенных частиц и минеральных солей. Показана возможность утилизации шламов водоочистки в качестве добавок для композиционных материалов строительного назначения. Разработан технологический регламент по очистке промышленных сточных вод (НПО «Фотон», Кунградский содовый завод) с применением флокулянтов серии «Ф». Внедрение результатов работы в практику дает ожидаемый экономический эффект порядка 65 млн. сум в год при очистке 150 м³ сточных вод в сутки.

Область применения: очистка производственных сточных вод химических, машиностроительных и др. производств.

Техника фанлари номзоди илмий даражасига талабгор Шнекаев Владислав Викторовичнинг 02.00.11- «Коллоид ва мембрана кимёси» ихтисослиги бўйича «Саноат оқава сувларини тозалаш учун янги самарадор флокулянтлар олиш технологияси ва уларни қўллаш» мавзусидаги диссертациясининг

Р Е З Ю М Е С И

Таянч сўзлар: сирт-фаол моддалар, полиэлектролит, нитрил-акрил кислота, флокулянт, Ф-1, Ф-2, структура ҳосил қилувчилар, суспензиялар, фуран бирикмалари чиқиндиси, «нитрон» толаси чиқиндиси, суспензиялар, оқава сув.

Тадқиқот объектлари: «нитрон» толаси чиқиндиси, фуран бирикмалари куб қолдиқлари, Ф-1 ва Ф-2 флокулянтлари, саноат оқава сувлари, формалин, нитрил-акрил кислота.

Ишнинг мақсади: нитрил-акрил кислотаси, «нитрон» толаси ишлаб чиқариш чиқиндиси ва фуран бирикмалари асосида янги юқори самарали флокулянтлар олиш, уларни олиниш технологияларини ва саноат оқава сувларини тозалашда қўллаш усулларини ишлаб чиқиш.

Тадқиқот усули: коллоид-кимёвий, физик-кимёвий, ИК-спектроскопик ва бошқа тадқиқ усуллари.

Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги: биринчи мартаба нитрил-акрил кислотаси, фуран бирикмалари ва «нитрон» толаси чиқиндиларини асосида янги юқори самарали «Ф» серияли флокулянтлар олинган. Ушбу флокулянтлар гальваника саноати оқава сувларини оғир металллардан тозалаш ҳамда сода ишлаб чиқариш саноатлари оқава сувларини кальций, магний ва темир ионлари ва хархил аралашмалардан флокуляция тозалаш жараенини жадаллаштириши аниқланган. Бу эса, ўз навбатида тозаланган оқава сувни саноат учун қайта ишлатиш имкониини яратди. Маълум бўлган ПАА, К-9 и КО-1 флокулянтларига нисбатан, олинган Ф-1 ва Ф-2 флокулянтларининг самарадорлиги уларнинг функционал группалари мақсадли ўзгартирилиб ионалмашув хоссаларига эга бўлганли қўрсатилган. «Ф» серияли флокулянтларининг олиниш ва қўлланиш технологиялари ишлаб чиқилган ва саноат синовлари ижибий натижалар берган.

Амалий аҳамияти: гальваника ва кимё саноати оқава сувларини тозалашни таъминлайоладиган ўзига хос таркибдаги функционал группаларга эга бўлган янги самарали флокулянтлар олиш ва уларни қўллаш технологияси яратилган.

Тадқиқ этиш даражаси ва иқтисодий самарадорлиги: Ф-1 ва Ф-2 флдокулянтларининг тажрибавий намунаси олинган ва улар оқава сувларни

НПО «Фотон» гальваник саноатида оғир металллардан ҳамда Қўнғирот сода заводида кальций, магний ва темир ионлари ва хархил аралашмалардан (минерал тузлар ва ифлословчи заррачалар) тозалашда ишлатилган. Тозалашдан чиққан шлам чикитларини қурилиш материаллари композицияларида қўшилма сифатида ишлатиш имконлари кўрсатилган. «Ф» серияли флокулянтларини саноат оқава сувларини (НПО «Фотон», Қўнғирот сода заводи) тозалаш бўйича технологик регламент ишлаб чиқилган. Ишланмадан кутилаётган иқтисодий самара 150 м³ оқава сувни тозалаш учун 65 млн.сўмни ташкил этади.

Қўллаш соҳаси: кимё, машинасозлик ва бошқа саноат оқава сувларини тозалаш.

RESUME

Thesis of Shnekaev Vladislav Viktorovich on the scientific degree competition of a Cand.Tech.Sci., subject: «Technology of reception and application of new acrylic poly electrolytes» on a speciality: 02.00.11 – colloidal and membrane chemistry

Keywords: surface-active substances, poly electrolyte, polyacrylamide, flocculating agent, structure forming agent, the suspensions, the salted sand, fastening, additives, structurization, units, erosion, a deflation.

Subjects of research: a fibre Nitron waste, highly hydrolyzed poly electrolyte, glycerine, gossypol pitches, the salted sand, flocculant RS-2-3, structure forming agent MS-1.

The work purpose: Development of technology of reception of new kinds of highly hydrolyzed poly electrolytes on the basis of a fibre Nitron waste, modified by three-nuclear alcohol - glycerine and an oil fat industry waste the gossypol pitch, studying of their colloid-chemical properties and research of possibilities of areas of practical application.

Research methods: colloid-chemical, physical and chemical, IR-spectroscopy, microscopic and other methods of the analysis.

The results obtained and their novelty: for the first time the new technology of reception of VGPA on the basis of OPVN with high degree of hydrolysis in severe constraints and also its modified derivatives is developed: glycerine - a reagent of PS-2-3 condensation and gossypol pitch - thermal salt-resisting modified structure forming agent MS-1; it is established, that the polymers obtained do possess flocculating and structure forming properties and can be applied as regulators of colloid-chemical properties of industrial disperse systems.

The practical importance: the way of a condensation of concentrates of precious metals using structure forming structure forming flocculant PS-2-3 and a method of chemical fastening of the salted sand using structure forming agent MS-1 is developed.

Degree of embed and economic effectivity: Reagent PS-2-3 has passed trial and industrial tests in quality of flocculant for a condensation of foamy floating concentrates containing precious metals, on Angrensky GEF of Open Society «Almalyk GMK» and is introduced in manufacture with economic benefit of 300 million soums a year. Complex use of MS-1 together with wood sawdust has provided prevention of erosion of sand and improvement of ecological conditions at the drained bottom of Aral

sea. Fastening of the salted sand with complex additive MS-1 with the wood sawdust there has passed skilled-field tests with positive results at coast of Kazahdarya of drained bottom of Aral sea and is recommended for introduction.

Field of application: the condensation of concentrates of precious metals at mountain-metallurgical industry as well as fastening of the salted sands at the drained bottom of Aral sea and its region.