

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

КАРМАКОВА АЛЬФИРА ФАРИДОВНА

**«ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И ПРИМЕНЕНИЕ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАВ В ПРОЦЕССАХ
ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ
МЕТАЛЛОВ»**

Диссертационная работа выполнена на соискание академической степени
магистра по специальности 5А585101 «Защита окружающей среды»

Научный руководитель:
к.х.н., доц.

Адылова К.М.

Научный консультант,
к.х.н.

Курбанбаева О.Э

Представлена к защите по решению
заседания кафедры «Промышленная экология»

№ ___ «___» _____ 2008 год

доц. Турсунов Т.Т.

Зав. кафедры, к.х.н., доц.

Зав. отдел магистратуры,
д т.н.

Ибадуллаев А.С.

Ташкент - 2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. Очистка промышленных СТОЧНЫХ ВОД.....	6
1.1 Общая характеристика и методы очистки сточных вод.....	6
1.2 Физико-химические основы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.....	17
1.3 Применение коагулянтов и флокулянтов для очистки сточных вод...	22
1.4 Получение и свойства высокомолекулярных ПАВ.....	32
ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	37
ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	45
3.1 Исследование вязкости растворов высокомолекулярных ПАВ.....	45
3.2 Исследование поверхностно-активных свойств ВМПАВ.....	48
3.3 Исследование технологии очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.....	50
3.4 Исследования по реагентной обработке сточных вод флокулянтами...	55
3.4.1. Определение оптимальной дозы флокулянта.....	56
3.4.2. Определение оптимальной области рН при флокуляции.....	59
ГЛАВА IV. ВЫВОДЫ.....	65
V. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	66
VI. СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ НАУЧНЫХ ТРУДОВ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	68

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов в условиях бурного роста промышленного производства стала одной из актуальных проблем современности. В процессе материального производства на предприятиях многих отраслей образуются многотоннажные отходы, которые в виде газопылевых выбросов, сточных вод, твердых отходов попадают в различные части биосферы и загрязняют атмосферный воздух, водный бассейн, наносят вред растительности, животному миру, а также здоровью человека. Все это вызывает необходимость разработки мероприятий по охране здоровья населения, создания требуемых санитарно-гигиенических условий в результате предотвращения загрязнения окружающей природной среды [1].

Из-за отсутствия в настоящее время современных высокоэффективных технологий по очистке воды и воздуха в водные объекты республики ежегодно сбрасывается около 300 млн. куб. метров загрязненных сточных вод, а в атмосферу выбрасывается около 4 млн. тонн вредных веществ [2].

Одним из важных объектов окружающей среды является вода. Вода – это ценнейший природный ресурс, который играет исключительную роль в процессах обмена веществ, составляющих основу жизни. Рост промышленного производства сопровождается расходом огромных объемов воды. Все это приводит к образованию сточных вод, содержащих токсические примеси, которые сбрасываются в природные водоемы.

К сожалению широко применяемые в настоящее время методы очистки сточных вод не всегда обеспечивают удаление загрязнений в соответствии с санитарными нормами, и характеризуются пока еще малой эффективностью [3].

Выбор оптимальных технологических схем очистки воды – достаточно сложная задача, что обусловлено преимущественным

многообразием находящихся в воде примесей и высокими требованиями, предъявляемыми к качеству воды [4].

Применяемые схемы очистки должны обеспечивать максимальное использование очищенных вод в основных технологических процессах и минимальный их сброс в открытые водоемы. В связи с этим разработка и внедрение эффективных способов очистки сточных вод и подбор эффективных реагентов для очистки воды является в настоящее время актуальной задачей, требующей безотлагательного решения [5].

Степень изученности проблемы. Высокомолекулярные поверхностно-активные вещества находят все большее применение в качестве эффективных реагентов в процессах очистки сточных вод. Несмотря на многочисленные исследования, проводимые в этой области, ассортимент применяемых ВМПАВ остается ограниченным, а их свойства недостаточно изученными.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР. Диссертационная работа проводилась в рамках исследований проводимых на кафедре «Промышленная экология» по теме: «Получение высокомолекулярных ПАВ, флокулянтов, ионитов на основе промышленных отходов».

Цель и задачи работы.Целью данной работы являлось исследование возможности применения высокомолекулярных ПАВ, полученных на основе сополимера стирола с малеиновым ангидридом путем модификации его алифатическими спиртами и моноэтаноламином в качестве флокулянтов в процессе очистки сточных вод ПО «Максам-Чирчик» от ионов тяжелых металлов.

В соответствии с поставленной целью в работе были поставлены и решены следующие задачи:

- проведены исследования по получению высокомолекулярных ПАВ на основе сополимера стирола с малеиновым ангидридом;
- изучены полиэлектролитные и поверхностно-активные свойства растворов высокомолекулярных ПАВ;

-проведены исследования по реагентной обработке сточных вод и определены оптимальные условия процесса флокуляции.

Основные положения, выносимые на защиту. Результаты исследований по получению высокомолекулярных ПАВ на основе стиромалея, изучению их флокулирующих свойств и определению оптимальных условий процесса очистки сточных вод ПО «Максам Чирчик» от ионов тяжелых металлов.

Научная новизна работы заключается в том, что показана эффективность и целесообразность применения высокомолекулярных ПАВ в качестве эффективных реагентов в процессе очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Определены оптимальные условия реагентной обработки сточных вод высокомолекулярными ПАВ.

Практическая значимость работы состоит в том, что применение высокомолекулярных ПАВ с различным набором функциональных гидрофильных групп и гидрофобных углеводородных радикалов и обладающих наряду с полиэлектролитными также и поверхностно-активными свойствами в качестве флокулянтов при очистке сточных вод позволит довести концентрацию взвешенных веществ в воде до уровня ПДК, отвечающего сбросу сточных вод в водоемы, а также позволит сократить объем потребляемой воды для технологических нужд за счет использования очищенных сточных вод в системе оборотного водоснабжения.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на научно-технической конференции ТХТИ «Умидли кимегарлар-2007» и «Умидли кимегарлар-2008»

Публикации. По теме диссертации опубликована 1 статья.

ГЛАВА I. Литературный обзор.

Очистка промышленных сточных вод.

1.1 Общая характеристика и методы очистки сточных вод.

Вода - ценнейший природный ресурс. Она играет исключительную роль в процессах обмена веществ, составляющих основу жизни. Огромное значение вода имеет в промышленном и сельскохозяйственном производстве. Общеизвестна необходимость ее для бытовых потребностей человека, всех растений и животных. Для многих живых существ она служит средой обитания [6].

Рост городов, бурное развитие промышленности, интенсификация сельского хозяйства, значительное расширение площадей орошаемых земель, улучшение культурно-бытовых условий и ряд других факторов все больше усложняет проблемы обеспечения водой.

Это в полной мере относится и к суверенной Республике Узбекистан, где экологические проблемы приобрели особую остроту и актуальность.

Социально-экономическое развитие республики в течении последних лет характеризуют следующие особенности:

- централизованное командно-административное управление народным хозяйством на базе государственной собственности на средства производства и отсутствие у субъектов экономики ответственности за экологические последствия их деятельности;

- экстенсивный путь экономического развития, направленный на рост производительных сил за счет расширения использования природных ресурсов;

- приоритетное развитие крупномасштабных производств химической, металлургической, нефте- и газоперерабатывающих отраслей промышленности, порождающих чрезмерно высокие нагрузки на окружающую среду;

- однобокая структура сельского хозяйства с ориентацией на монокультуру хлопчатника.

Все это привело к тому, что экологическая обстановка в республике в последние годы резко ухудшилась.

Наращивание объемов производства хлопка-сырца требовало освоения новых земельных массивов, строительства широкой сети оросительных систем для полива хлопчатника. В результате неправильной политики водопользования и безвозвратного изъятия почти всего стока рек Сырдарьи и Амударьи объем воды в Аральском море в последнее время уменьшился на 54%. Уровень воды в море продолжает падать, а соленость повышается.

Нерациональное использование минеральных удобрений и пестицидов приводит к накоплению их в почве, самоочищения, который практически не происходит или происходит очень медленно. Это вызывает изменение химического состава почвы, приводит к отравлению природных водоемов, гибели животного и растительного мира, ухудшению качества питьевой воды.

Все эти факторы привели к тому, что в регионе Средней Азии создалась экологически кризисная ситуация. Происходит закисление почв, опустынивание земель и гибель лесов, загрязнение рек и водоемов, исчезают многие виды животных и растений, возникают новые болезни, ощущается нехватка питьевой воды. Все это требует принятия срочных мер по оздоровлению экологической безопасности республики, является самой приоритетной задачей государственного масштаба.

К основным экологическим проблемам в Республике Узбекистан можно отнести следующие:

Во-первых, постоянно возрастает угроза ограниченности земли и ее низкий качественный состав. Большой экологической проблемой Узбекистана стала высокая степень засоленности земель. К этому привело массовое их освоение, когда в оборот, крупными, сплошными массивами

вводились засоленные и непригодные к мелиорации земли. Уровень применения неорганических минеральных удобрений, гербицидов и пестицидов в Узбекистане в десятки раз превышал предельно-допустимые нормы. Загрязнялись почвы, реки, озера, подземные и питьевые воды.

Во-вторых, с точки зрения экологической безопасности Узбекистана большую тревогу вызывает острая нехватка и загрязненность водных ресурсов, в том числе поверхностных и подземных. Загрязненность речных вод ухудшает эколого-гигиеническую и санитарно-эпидемиологическую обстановку, особенно в их низовьях.

В-третьих, острейшей экологической проблемой, можно сказать национальным бедствием, стала проблема исчезновения Аральского моря.

В-четвертых, угрозой экологической безопасности в республике является загрязнение воздушного пространства. По данным специалистов, ежегодно в атмосферный воздух республики поступает около 4 млн. тонн вредных веществ.

Все это требует принятия эффективных мер по защите окружающей среды от выбросов.

Потребности в воде огромны и ежегодно возрастают. Ежегодный расход воды на земном шаре по всем видам водоснабжения составляет 3300-3500 км³. При этом 70% всего водопотребления используется в сельском хозяйстве.

Много воды потребляют химическая и целлюлозно-бумажная промышленность, черная и цветная металлургия. Развитие энергетики также приводит к резкому увеличению потребности в воде. Значительное количество воды расходуется для потребностей отрасли животноводства, а также на бытовые потребности населения. Большая часть воды после ее использования для хозяйственно-бытовых нужд возвращается в реки в виде сточных вод.

Дефицит пресной воды уже сейчас становится мировой проблемой. Все более возрастающие потребности промышленности и сельского

хозяйства в воде заставляют все страны, ученых мира искать разнообразные средства для решения этой проблемы.

На современном этапе определяются такие направления рационального использования водных ресурсов: более полное использование и расширенное воспроизводство ресурсов пресных вод; разработка новых технологических процессов, позволяющих предотвратить загрязнение водоемов и свести к минимуму потребление свежей воды [7,8].

К сожалению широко применяемые в настоящее время методы очистки сточных вод не всегда обеспечивают удаление загрязнений в соответствии с санитарными нормами, и характеризуются пока еще малой эффективностью.

Выбор оптимальных технологических схем очистки воды – достаточно сложная задача, что обусловлено преимущественным многообразием находящихся в воде примесей и высокими требованиями, предъявленными к качеству воды. При выборе способа очистки примесей учитывают не только их состав в сточных водах, но и требования, которым должны удовлетворять очищенные воды: при сбросе в водоем – ПДС (предельно допустимые сбросы) и ПДК (предельно допустимые концентрации веществ), а при использовании очищенных сточных вод в производстве – те требования, которые необходимы для осуществления конкретных технологических процессов.

Для приготовления из сточных вод технической воды или обеспечения условий сброса очищенных сточных вод водоемов большое значение имеет технико-экономическая оценка способов подготовки воды. Экономическое преимущество имеют, как правило, замкнутые системы водоиспользования. Однако процесс замены современных производств безотходными, в том числе и с полностью замкнутой системой водоиспользования, достаточно длительный. Поэтому часть очищенных сточных вод сбрасывают в водоемы. В этих случаях необходимо соблюдать

установленные нормативы для относительной концентрации вредных веществ в очищенных сточных водах.

Применяемые схемы очистки должны обеспечивать максимальное использование очищенных вод в основных технологических процессах и минимальный их сброс в открытые водоемы. При широком внедрении оборотных систем имеются дополнительные резервы по сокращению расхода свежей воды и уменьшению сброса в открытые водоемы. При широком внедрении оборотных систем имеются дополнительные резервы по сокращению расхода свежей воды и уменьшению сброса сточных вод в водоемы (совершенствование технологических процессов, повышение эффективности очистки сточных вод). Сточные воды являются чистыми, если их отведение в водные объекты не приводит к нарушению норм качества воды в контролируемом створе или пункте водоиспользования.

Степень очистки сточных вод при сбросе их в водоемы определяется нормативами качества воды водоема в расчетном створе и в большей степени зависит от фоновых загрязнений. Для снижения концентрации вредных примесей, присутствующих в сточных водах, до требуемых величин необходима достаточно глубокая очистка. Поэтому важное значение имеет надежный контроль степени очистки сточных вод, так как с ужесточением требований к качеству очищенных вод значение ПДК большинства вредных веществ снижается, и следовательно, возрастают трудности их определения. Кроме того, контроль усложняется при определении концентрации вредных веществ в сильно разбавленных сточных водах.

Под загрязнением водных ресурсов понимают любые изменения физических, химических и биологических свойств воды в водоемах в связи со сбрасыванием в них жидких, твердых и газообразных веществ, которые причиняют или могут создать неудобства, делая воду данных водоемов опасной для использования, нанося ущерб народному хозяйству, здоровью и безопасности населения.

Загрязнение поверхностных и подземных вод можно распределить на такие типы:

1. *механическое* - повышение содержания механических примесей, свойственное в основном поверхностным видам загрязнений;
2. *химическое* - наличие в воде органических и неорганических веществ токсического и нетоксического действия;
3. *бактериальное и биологическое* - наличие в воде разнообразных патогенных микроорганизмов, грибов и мелких водорослей;
4. *радиоактивное* - присутствие радиоактивных веществ в поверхностных или подземных водах;
5. *тепловое* - выпуск в водоемы подогретых вод тепловых и атомных электростанций.

Основными источниками загрязнения и засорения водоемов является недостаточно очищенные сточные воды промышленных и коммунальных предприятий, крупных животноводческих комплексов, отходы производства при разработке рудных ископаемых; воды шахт, рудников, воды, образующиеся при обработке и сплаве лесоматериалов; сбросы водного и железнодорожного транспорта; отходы первичной обработки льна, пестициды и т.д. [9].

Загрязняющие вещества, попадая в природные водоемы, приводят к качественным изменениям воды, которые в основном проявляются в изменении физических свойств воды, в частности, появление неприятных запахов, привкусов и т.д.); в изменении химического состава воды, в частности, появление в ней вредных веществ, в наличии плавающих веществ на поверхности воды и откладывании их на дне водоемов.

Производственные сточные воды загрязнены в основном отходами и выбросами производства. Количественный и качественный состав их разнообразен и зависит от отрасли промышленности, ее технологических процессов; их делят на две основные группы: содержащие неорганические примеси, в т.ч. и токсические, и содержащие яды.

К первой группе относятся сточные воды содовых, сульфатных, азотно-туковых заводов, обогатительных фабрик свинцовых, цинковых, никелевых руд, в которых содержатся кислоты, щелочи, ионы тяжелых металлов. Сточные воды этой группы в основном изменяют физические свойства воды.

Сточные воды второй группы сбрасывают нефтеперерабатывающие, нефтехимические заводы, предприятия органического синтеза, коксохимические и др. В стоках этих предприятий содержатся различные нефтепродукты, аммиак, альдегиды, смолы, фенолы и другие вредные вещества. Вредоносное действие сточных вод этой группы заключается главным образом в окислительных процессах, вследствие которых уменьшается содержание в воде кислорода, увеличивается биохимическая потребность в нем, ухудшаются органолептические показатели воды.

Нефть и нефтепродукты на современном этапе являются основными загрязнителями внутренних водоемов, вод и морей, мирового океана. Попадая в водоемы, они создают разные формы загрязнения: плавающую на воде нефтяную пленку, растворенные или эмульгированные в воде нефтепродукты, осевшие на дно тяжелые фракции и т.д. При этом изменяется запах, вкус, окраска, поверхностное натяжение, вязкость воды, уменьшается количество кислорода, появляются вредные органические вещества, вода приобретает токсические свойства и представляет угрозу не только для человека, но и для других живых организмов. Так, например, 12 г нефти делают непригодной для употребления тонну воды.

Довольно вредным загрязнителем промышленных вод является фенол. Он содержится в сточных водах многих нефтехимических предприятий. При этом резко снижаются биологические процессы водоемов, процесс их самоочищения, вода приобретает специфический запах карболки.

На жизнь населения водоемов пагубно влияют сточные воды целлюлозно-бумажной промышленности. Окисление древесной массы сопровождается поглощением значительного количества кислорода, что

приводит к гибели икры, мальков и взрослых рыб. Волокна и другие нерастворимые вещества засоряют воду и ухудшают ее физико-химические свойства. Из гниющей древесины и коры выделяются в воду различные дубильные вещества. Смола и другие экстрактивные продукты разлагаются и поглощают много кислорода, вызывая гибель рыбы, особенно молоди и икры. Кроме того, молевые сплавы сильно засоряют реки, а топляк нередко полностью забивает их дно, лишая рыб нерестилищ и кормовых мест[8].

Атомные электростанции загрязняют радиоактивными отходами реки. Радиоактивные вещества концентрируются мельчайшими планктонными микроорганизмами и рыбой, затем по цепи питания передаются другим животным. Установлено, что радиоактивность планктонных обитателей в тысячи раз выше, чем воды, в которой они живут. Сточные воды, имеющие повышенную радиоактивность (100 кюри на 1 л и более), подлежат захоронению в подземные бессточные бассейны и специальные резервуары.

Рост населения, расширение старых и возникновение новых городов значительно увеличили поступление бытовых стоков во внутренние водоемы. Эти стоки стали источником загрязнения рек и озер болезнетворными бактериями и гельминтами. В еще большей степени загрязняют водоемы моющие синтетические средства, широко используемые в быту. Они находят широкое применение также в промышленности и сельском хозяйстве. Содержащиеся в них химические вещества, поступая со сточными водами в реки и озера, оказывают значительное влияние на биологический и физический режим водоемов. В результате снижается способность вод к насыщению кислородом, парализуется деятельность бактерий, минерализующих органические вещества.

Вызывает серьезное беспокойство загрязнение водоемов пестицидами и минеральными удобрениями, которые попадают с полей вместе со струями дождевой и талой воды. В результате исследований, например, доказано, что инсектициды, содержащиеся в воде в виде суспензий растворяются в

нефтепродуктах, которыми загрязнены реки и озера. Это взаимодействие приводит к значительному ослаблению окислительных функций водных растений. Попадая в водоемы, пестициды накапливаются в планктоне, бентосе, рыбе, а по цепочке питания попадают в организм человека, действуя отрицательно как на отдельные органы, так и на организм в целом.

В связи с интенсификацией животноводства все более дают о себе знать стоки предприятий данной отрасли сельского хозяйства.

Сточные воды, содержащие растительные волокна, животные и растительные жиры, фекальную массу, остатки плодов и овощей, отходы кожевенной и целлюлозно-бумажной промышленности, сахарных и пивоваренных заводов, предприятий мясомолочной, консервной и кондитерской промышленности, являются причиной загрязнения водоемов органическими веществами.

В сточных водах обычно содержится около 60% веществ органического происхождения, к этой же категории органических веществ относятся биологические загрязнения (бактерии, вирусы, грибы, водоросли), которые содержатся в коммунально-бытовых, медико-санитарных водах и отходах кожевенных и шерстомойных предприятий.

Нагретые сточные воды тепловых электростанций и других производств причиняют "тепловое загрязнение", которое угрожает довольно серьезными последствиями: в нагретой воде меньше кислорода, резко изменяется термический режим, что отрицательно влияет на флору и фауну водоемов, при этом возникают благоприятные условия для массового развития в водохранилищах сине-зеленых водорослей - так называемого "цветения воды"

Методы очистки сточных вод

В реках и других водоемах происходит естественный процесс самоочищения воды. Однако он протекает медленно. Пока промышленно-бытовые сбросы были невелики, реки сами справлялись с ними. В наш индустриальный век в связи с резким увеличением отходов водоемы уже не

справляются со столь значительным загрязнением. Возникла необходимость обезвреживать, очищать сточные воды и утилизировать их.

Очистка сточных вод – это процесс обработки сточных вод с целью разрушения или удаления из них вредных веществ. Освобождение сточных вод от загрязнения -сложное производство. В нем, как и в любом другом производстве имеется сырье (сточные воды) и готовая продукция (очищенная вода).

Методы очистки сточных вод можно разделить на механические, химические, физико-химические и биологические, когда же они применяются вместе, то метод очистки и обезвреживания сточных вод называется комбинированным. Применение того или иного метода в каждом конкретном случае определяется характером загрязнения и степенью вредности примесей[10,11].

Сущность *механического метода* состоит в том, что из сточных вод путем отстаивания и фильтрации удаляются механические примеси. Грубодисперсные частицы в зависимости от размеров улавливаются решетками, ситами, песколовками, септиками, навозоуловителями различных конструкций, а поверхностные загрязнения -нефтеловушками, бензомаслоуловителями, отстойниками и др. Механическая очистка позволяет выделять из бытовых сточных вод до 60-75% нерастворимых примесей, а из промышленных до 95%, многие из которых как ценные примеси, используются в производстве.

Химический метод заключается в том, что в сточные воды добавляются различные химические реагенты, которые вступают в реакцию с загрязнителями и осаждают их в виде нерастворимых осадков. Химической очисткой достигается уменьшение нерастворимых примесей до 95% и растворимых до 25%

При *физико-химическом методе* обработки из сточных вод удаляются тонко дисперсные и растворенные неорганические примеси и разрушаются органические и плохо окисляемые вещества, чаще всего из физико-

химических методов применяется коагуляция, окисление, сорбция, экстракция и т.д. Широкое применение находит также электролиз. Он заключается в разрушении органических веществ в сточных водах и извлечении металлов, кислот и других неорганических веществ. Электролитическая очистка осуществляется в особых сооружениях - электролизерах. Очистка сточных вод с помощью электролиза эффективна на свинцовых и медных предприятиях, в лакокрасочной и некоторых других областях промышленности.

Загрязненные сточные воды очищают также с помощью ультразвука, озона, ионообменных смол и высокого давления, хорошо зарекомендовала себя очистка путем хлорирования.

Среди методов очистки сточных вод большую роль должен сыграть биологический метод, основанный на использовании закономерностей биохимического и физиологического самоочищения рек и других водоемов. Есть несколько типов биологических устройств по очистке сточных вод: биофильтры, биологические пруды и аэротенки.

В *биофильтрах* сточные воды пропускаются через слой крупнозернистого материала, покрытого тонкой бактериальной пленкой. Благодаря этой пленке интенсивно протекают процессы биологического окисления. Именно она служит действующим началом в биофильтрах [12].

В *биологических прудах* в очистке сточных вод принимают участие все организмы, населяющие водоем [7].

Аэротенки - огромные резервуары из железобетона. Здесь очищающее начало - активный ил из бактерий и микроскопических животных. Все эти живые существа бурно развиваются в аэротенках, чему способствуют органические вещества сточных вод и избыток кислорода, поступающего в сооружение потоком подаваемого воздуха. Бактерии склеиваются в хлопья и выделяют ферменты, минерализующие органические загрязнения. Ил с хлопьями быстро оседает, отделяясь от очищенной воды. Инфузории, жгутиковые, амёбы, коловратки и другие мельчайшие животные,

пожирая бактерии, неслипающиеся в хлопья, омолаживают бактериальную массу ила.

Сточные воды перед биологической очисткой подвергают механической, а после нее для удаления болезнетворных бактерий и химической очистке, хлорированию жидким хлором или хлорной известью. Для дезинфекции используют также другие физико-химические приемы (ультразвук, электролиз, озонирование и др.).

Биологический метод дает большие результаты при очистке коммунально-бытовых стоков. Он применяется также и при очистке отходов предприятий нефтеперерабатывающей, целлюлозно-бумажной промышленности, производстве искусственного волокна [13].

1.2 Физико-химические основы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Во многих отраслях промышленности перерабатывают или применяют различные соединения ртути, хрома, кадмия, цинка, свинца меди, никеля и другие вещества, что ведет к загрязнению ими сточных вод.

Для удаления из сточных вод ионов тяжелых металлов, в настоящее время наиболее распространены реагентные методы очистки, сущность которых заключается в переводе растворимых в воде веществ в нерастворимую форму при добавлении различных реагентов с последующим отделением их от воды в виде осадков. Недостатком реагентных методов очистки является безвозвратная потеря ценных веществ с осадками. Эффективность реагентных методов во многом определяется правильным подбором реагентов [10,14].

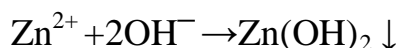
В качестве реагентов для удаления из сточных вод ионов тяжелых металлов используют гидроксиды кальция и натрия, карбонат натрия, сульфиды натрия, различные отходы, например, феррохромовый шлак, который содержит (в %): CaO - 51,3; MgO - 9,2; SiO₂ - 27,7; Cr₂O₃ - 4,13; Al₂O₃ ~ 7,2; FeO - 0,73.

Наиболее широко в настоящее время применяется гидроксид кальция. Осаждение металлов происходит в виде гидроксидов. Процесс проводится при различных значениях рН.

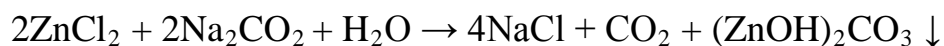
Значения рН, соответствующие началу осаждения гидроксидов различных металлов и полному осаждению зависит от природы металлов, концентрации их в растворе, температуры, содержания примесей. Например, при совместном осаждении двух или нескольких ионов металлов при рН=const достигаются лучшие результаты, чем при осаждении каждого из металлов в отдельности. При этом образуются смешанные кристаллы и происходит адсорбция на поверхности твердой фазы ионов металлов, благодаря чему достигается более полная очистка от некоторых металлов.

Для удаления из сточных вод солей цинка, меди и никеля чаще всего используются оксид кальция и гидроксид натрия. При обработке кислых вод оксидом кальция и гидроксидом натрия ионы данных металлов связываются в труднорастворимые соединения. Состав солей зависит от рН среды. Так, при рН=7 осаждается гидроксид – сульфат цинка состава $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2$, а при повышении рН до 8,8 составу осадка соответствует формула $ZnSO_4 \cdot 5Zn(OH)_2$. В сильнощелочной среде твердая фаза представляет собой в основном гидроксид.

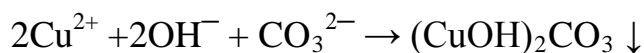
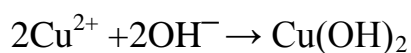
При обработке стоков, содержащих соли цинка гидроксидом натрия, дозирование реагентов необходимо проводить при строгом контроле за рН о том, чтобы не условий для растворения амфотерных гидроксидов. Выделение катионов Zn^{2+} щелочами основано на переводт их в труднорастворимый гидроксид цинка:



При действии соды на сточные воды, содержащие соли цинка, образуются гидрокарбонаты:



Очистка сточных вод от меди связана с осаждением ее в виде гидроксида или гидроксид-карбоната:

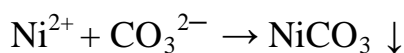
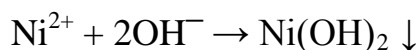


Осаждение гидроксида меди происходит при $\text{pH}=5,3$.

Возможен процесс извлечения меди из сточных вод осаждением ферроцианидом калия. Этот реагент может быть использован и для осаждения других ионов тяжелых металлов.

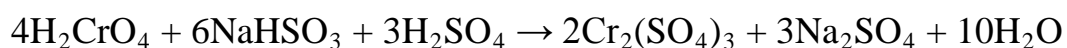
Для удаления из сточных вод меди и кадмия разработан процесс контактирования их с диоксидом серы или сульфитами и порошкообразным металлом, например, цинком или железом. При этом металл восстанавливает сульфиты до сульфидов, которые с тяжелыми металлами образуют труднорастворимые сульфиды.

Очистка сточных вод от никеля основана на выделении из раствора в виде труднорастворимых соединений:

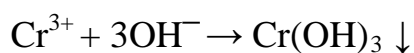


Метод очистки сточных вод от веществ, содержащих шестивалентный хром, основан на восстановлении его до трехвалентного с последующим осаждением в виде гидроксида в щелочной среде. В качестве восстановителей могут быть использованы активный уголь, сульфат железа закисного, бисульфат натрия, водород, диоксид серы, отходы органических производств, пиритные огарки и др.

На практике для восстановления наиболее часто используют бисульфат натрия:



Реакция протекает быстро при $\text{pH}=3-4$ и избытке серной кислоты. Для осаждения трехвалентного хрома применяют щелочные реагенты $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH и др.



Несмотря на то, что в сточных водах обычно содержатся катионы нескольких металлов, применение для удаления каждого из них специфического осадителя и метода невозможно. Поэтому, сточную воду обрабатывают обычно гидроксидом кальция (известковым молоком). При этом происходит одновременное осаждение катионов тяжелых металлов в виде гидроксолей, гидроксидов и карбонатов. Установлено, что при совместном осаждении нескольких металлов достигаются лучшие результаты, чем при осаждении каждого из металлов в отдельности. Это связано с образованием смешанных кристаллов и адсорбцией ионов металлов на поверхности твердой фазы.

Более глубокая очистка от тяжелых металлов достигается при обработке сточных вод сульфидом натрия. Это связано с тем, что растворимость сульфидов тяжелых металлов значительно меньше растворимости любых других труднорастворимых соединений – гидроксидов и карбонатов.

Поскольку гидроксиды и сульфиды тяжелых металлов образуют устойчивые коллоидные системы для интенсификации процесса их осаждения в сточные воды необходимо вводить коагулянты и флокулянты [15,16]. Схема реагентной очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с отделением осадков приведена на рис. 1.

Недостатком реагентной очистки является образование большого количества труднообезвоживаемого шлама. Кроме этого, очищенная вода содержит большое количество солей кальция, поэтому, ее трудно использовать в оборотном водоснабжении [17,18]. Исходя из этого, предложено обрабатывать слив после отстаивания последовательно хлоридом кальция и содой. При этом происходит соосаждение карбонатов металлов с карбонатом кальция. Образующиеся кристаллические осадки карбонатов металлов имеют незначительный объем и легко обезвоживаются. Это создает возможность использования очищенной воды в системе оборотного водоснабжения.



**Рис. 1. Схема реагентной очистки сточных вод
От ионов тяжелых металлов**

1.3 Очистка сточных вод методами коагуляции и флокуляции.

Коагуляция – это слипание частиц коллоидной системы при их столкновениях в процессе теплового движения, перемешивания или направленного перемещения во внешнем силовом поле. В результате коагуляции образуются агрегаты – более крупные (вторичные) частицы, состоящие из скопления мелких (первичных). Первичные в таких агрегатах соединены силами межмолекулярного взаимодействия непосредственно или через прослойку окружающей (дисперсионной) среды. Коагуляция сопровождается прогрессирующим укрупнением и уменьшением их общего числа в объеме дисперсионной среды.

Производственные сточные воды в большинстве случаев представляют собой слабоконцентрированные эмульсии или суспензии, содержащие коллоидные частицы размером 0,001 – 0,1 мкм, мелкодисперсные частицы размером 0,1 – 10 мкм, а также частицы размером 10 мкм и более.

В процессе механической очистки из сточных вод достаточно легко удаляются частицы размером 10 мкм и более, мелкодисперсные и коллоидные частицы практически не удаляются. Таким образом, сточные воды многих производств после сооружений механической очистки представляют собой агрегативно-устойчивую систему. Для их очистки применяют методы коагуляции: агрегативная устойчивость при этом нарушается, образуются более крупные агрегаты частиц, которые удаляются из сточных вод механическими методами[13].

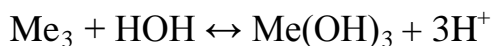
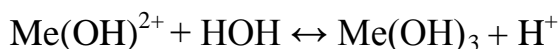
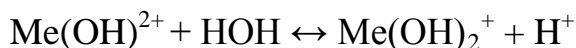
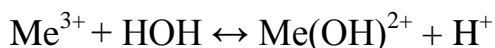
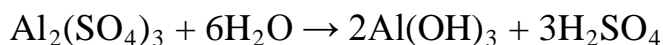
Одним из видов коагуляции является флокуляция, при которой мелкие частицы, находящиеся во взвешенном состоянии, под влиянием специально добавленных реагентов – флокулянтов, образуют интенсивно осаждающие рыхлые хлопьевидные осадки.

При коагуляции хлопья образуются сначала за счет части взвешенных частиц и коагулянта или только коагулянта. Образовавшиеся хлопья

последнего сорбируют вещества, загрязняющие сточные воды и, осаждаясь вместе с ними, очищают воду.

Основным процессом коагуляционной очистки производственных сточных вод является гетерокоагуляция – взаимодействие коллоидных и мелкодисперсных частиц сточных вод с агрегатами, образующимися, при введении в сточную воду коагулянтов[19,20].

При использовании в качестве коагулянтов солей алюминия и железа в результате реакции гидролиза образуются малорастворимые в воде гидроксиды железа и алюминия, которые сорбируют на развитой хлопьевидной поверхности взвешенные, мелкодисперсные и коллоидные вещества и при благоприятных гидродинамических условиях оседают на дно отстойника, образуя осадок:



Образующиеся в процессе гидролиза серную и соляную кислоты следует нейтрализовать известью или другими щелочами.

В целях уменьшения расходов коагулянтов процесс коагуляции следует осуществлять в диапазоне оптимальных величин рН.

Для обеспечения высокой степени очистки сточных вод в ряде случаев одной биохимической очистки недостаточно, поэтому в последние годы отмечено возрастающее применение физико-химических методов. Широкое распространение получили коагуляция и флокуляция. Реагентный способ очистки достаточно эффективен и прост. Этот способ можно применять практически при неограниченных объемах сточных вод. Совместное использование коагулянтов и флокулянтов позволит еще более расширить использование этих реагентов для очистки сточных вод. Большие

резервы интенсификации метода коагуляции и флокуляции связаны как с более глубоким исследованием механизмов явлений, сопровождающих эти процессы, так и с более эффективным использованием различных физических воздействий.

Данные зарубежных исследователей показывают, что значительного повышения эффективности реагентного способа можно добиться оптимизацией технологии очистки, предусматривающей смешение реагентов с водой, а также подбором используемых коагулянтов и флокулянтов[14].

Эффективность реагентного способа также можно повысить, применяя физические воздействия на обрабатываемую воду и водные системы (например, электрические и магнитные поля, ультразвук, радиацию и другие способы). Однако внедрение этих методов интенсификации коагуляции и флокуляции тормозится недостаточной изученностью процессов, протекающих на молекулярном и ионном уровне.

Количество коагулянта, необходимое для осуществления процесса коагуляции, зависит от вида коагулянта, расхода, состава, требуемой степени очистки сточных вод и определяется экспериментально.

Образующиеся в результате коагуляции осадки представляют собой хлопья размером от нескольких микрометров до нескольких миллиметров. Рыхлая пространственная структура хлопьев осадка обуславливает их высокую влажность – до 96 – 99,9 %. Плотность хлопьев осадка составляет обычно 1,01 – 1,03т/м³. Для обесцвечивания высококонцентрированных и интенсивно окрашенных вод расходы коагулянтов достигают 1 – 4 кг/м³; объем осадка, получающегося в результате коагуляции, достигает 10-20 % объема обрабатываемой сточной воды. Значительный расход коагулянтов, большой объем получающегося осадка, сложность его обработки и последующего складирования, увеличение степени минерализации обрабатываемых сточных вод не позволяют в большинстве случаев рекомендовать коагуляцию как метод самостоятельной очистки.

Коагуляционный метод очистки применяется в основном при небольших расходах сточных вод и при наличии дешевых коагулянтов.

Расширению оптимальных областей коагуляции (по рН и температуре) способствуют флокулянты, повышающие плотность и прочность образующихся хлопьев, снижающие расход коагулянта, повышающие надежность работы и пропускную способность очистных сооружений[21].

При растворении в сточных водах флокулянты могут находиться в неионизированном и ионизированном состоянии. Последние носят название растворимых полиэлектролитов. В зависимости от состава полярных групп флокулянты бывают:

Неионогенные – полимеры, содержащие неионогенные группы: -ОН, >СО (крахмал, оксиэтилцеллюлоза, поливиниловый спирт, полиакрилонитрид и др.);

Анионные – полимеры, содержащие анионные группы: -СООН, -SO₃H,-OSO₃H (активная кремниевая кислота, полиакрилат натрия, альгинат натрия, лигносульфонаты и др.);

Катионные – полимеры, содержащие катионные группы: -NH₂, =NH (полиэтиленимин, сополимеры винилпиридина, ВА-2, ВА-102, ВА-212 и др.);

Амфотерные – полимеры, содержащие одновременно анионные и катионные группы: полиакриламид, белки и др.

Скорость и эффективность процесса флокуляции зависят от состава сточных вод, их температуры, интенсивности перемешивания и последовательности введения коагулянтов и флокулянтов. Доза флокулянтов принимаются обычно 0,1 – 10 г/м³, а в среднем 0,5- 1 г/м³. [22].

Очистка производственных сточных вод реагентным способом включает несколько стадий, основными из которых являются:

- 1) Приготовление и дозирование реагентов;
- 2) Смешение реагентов с водой;
- 3) Хлопьеобразование;

4) Отделение хлопьевидных примесей от воды.

Приготовление реагентов. Правильная организация процесса приготовления реагентов позволит при минимальном их расходе получить максимальный эффект очистки воды. От качества приготовленных растворов зависит не только эффективность воздействия коагулянтов на загрязнения, но и работа оборудования этого узла. Наибольшее применение в качестве коагулянтов получили сульфат алюминия, гидроксохлорид алюминия и хлорид железа(III). В несколько меньшем масштабе используются сульфаты железа, смешанные коагулянты в виде солей алюминия и железа. Заметно в меньших количествах используют алюмоаммонийные и алюмокалиевые квасцы. Возрастает использование коагулянтов, в первую очередь железа и алюминия, получаемых электрохимическим способом. В этом случае их свойства как коагулянтов резко улучшаются.

Реагенты как в твердом, так и в виде концентрированных растворов, необходимо доводить до рабочей концентрации (5-15%). В связи с этим следует проанализировать растворение солей и в первую очередь солей алюминия и железа

Зная основные закономерности процесса растворения реагентов в воде, можно выбрать оптимальный режим растворения реагентов в воде и подобрать для этого необходимое оборудование.

Эффективность очистки сточных вод с использованием коагулянтов и флокулянтов в значительной мере зависит от точности поддержания основных параметров, основными параметрами регулирования являются рН обработанных сточных вод, электропроводность, мутность, окислительно-восстановительный потенциал.

В настоящее время широко используются разработанные ВНИИВодгео системы автоматического регулирования (САР), предназначенные для управления реагентной очисткой сточных вод. Повышение уровня автоматизации процессов физико-химической очистки промышленных сточных вод позволяет уменьшить расходы реагентов.

В практике очистки вод, как правило, применяют объемнопропорциональные дозирующие системы. В основном по такому принципу построены САР подачи растворов коагулянтов и флокулянтов.

Дозаторы, используемые в САР реагентной очистки сточных вод, должны надежно работать и при подаче растворов, содержащих взвешенные частицы, осадки, шламы, так как часто в качестве реагентов используют отходы различных производств.

При использовании предварительно осветленных растворов реагентов можно применять плунжерные насосы-дозаторы с ручным регулированием производительности.

Для нормального функционирования узла реагентной обработки с использованием плунжерных насосов-дозаторов необходима предварительная очистка растворов реагентов. В противном случае насос-дозатор забивается взвешенными частицами, а следовательно необходимо его останавливать и промывать.

Оптимизация дозы реагентов . Для технологии очистки воды и обезвреживания осадков большое значение имеет рациональное использование реагентов, так как годовой расход только флокулянтов составляет сотни тонн. Определение оптимальной дозы реагентов представляет собой весьма сложную задачу, так как в практике очистки воды возможно одновременное изменение ряда факторов, например состава и количества примесей.

Следует отметить, что при коагуляции примесей в объеме воды и при контакте с зернистой загрузкой оптимальная доза будет различной, так как кинетические условия коагуляции на поверхности фильтрующего материала значительно лучше, чем в объеме воды.

Эффективность процессов очистки воды в аппаратуре всех типов обусловлена прочностью и плотностью коагуляционной структуры.

Для тонкодисперсной суспензии с частицами заданного размера одним из основных критериев выбора дозы коагулянта является прочность структуры.

Одновременного увеличения прочности и плотности коагуляционной структуры можно достичь комбинированным воздействием на структуру гидродинамических условий перемешивания и дозы коагулянта. Выбор оптимального режима очистки воды с использованием реагентов возможен на основе цепочечно-ячеистой модели коагуляционной структуры[19].

Представляет интерес определение оптимальной дозы реагента при добавлении его в воду электрохимическим способом. В этом случае наиболее легко оптимизировать процесс изменением плотности тока и продолжительности обработки в зависимости от количественного состава сточных вод.

Применяя известные методы математического моделирования можно определить оптимальный режим электрохимической обработки. Существующие устройства для автоматического дозирования реагентов дают возможность, как правило, поддерживать только их расход, установленный на основе предварительных исследований. Поддержание оптимальной дозы реагентов для соблюдения основных качественных параметров процесса коагуляции пока еще затруднено.

Перемешивание сточных вод с реагентами. Приготовленный раствор через дозирующее устройство и смеситель вводят в воду. Перемешивание воды с реагентами целесообразно осуществлять в две стадии, причем первую стадию проводить в режиме, приближающемся к режиму идеального смешения, а вторую - в режиме идеального вытеснения по жидкой фазе. Это обусловлено тем, что на первой стадии должно быть обеспечено равномерное распределение реагента по всему объему очищаемых сточных вод, а на второй - создание условий, исключающих распад образовавшихся агломератов частиц загрязнений. Первый режим можно осуществить,

например, в аппарате с интенсивно вращающейся мешалкой, а второй - в слое взвешенного осадка.

Как показывают результаты многих исследований, процесс перемешивания воды с реагентами, в частности с неорганическими коагулянтами, необходимо проводить с максимальной скоростью. Оптимизация режима смешения коагулянта с водой может привести к более эффективному использованию, а в некоторых случаях и к сокращению расхода коагулянта [23].

Эффективность мгновенного перемешивания заключается в изменении степени дисперсности продуктов гидролиза коагулянтов, абсорбирующихся на поверхности частиц загрязнений. При более интенсивном перемешивании увеличивается вероятность сорбции на поверхности частиц загрязнений мелких частиц продуктов гидролиза коагулянтов, что приводит к экономии коагулянта и одновременному увеличению прочности связи частиц в микрохлопьях.

При выборе режима смешения коагулянта необходимо учитывать состав и физико-химические свойства сточных вод, а также вводимых реагентов. Важность определения оптимальных параметров режима смешения обусловлена также большой ролью ортокинетической стадии коагуляции в процессах агрегации частиц загрязнений. Вероятность столкновений между коагулирующими частицами возрастает с увеличением интенсивности перемешивания. Однако при достижении определенного скоростного градиента образующиеся хлопья начинают разрушаться. Для применяемых коагулянтов значение скоростного градиента составляет примерно $20-70 \text{ с}^{-1}$. В качестве критериальной оценки процесса смешения реагентов с водой наряду со скоростным градиентом применяют также произведение последнего на продолжительность смешения, введенное Кэмпом (критерий Кэмпа).

В направлении интенсификации перемешивания воды с реагентами развивается и разработка смесителей. Рекомендуется при выборе типа,

конструкции и режима действия перемешивающих устройств на стадиях быстрого смешения воды с реагентами и медленного перемешивания воды в камерах хлопьеобразования учитывать закономерности коагуляционного структурообразования, определяющие начальные значения Скоростного градиента, необходимость постепенного перемешивания и концентрации твердой и жидкой фаз на поверхности раздела.

Быстрое перемешивание реагентов с водой может быть достигнуто в смесителях с псевдоожиженной насадкой и предварительной электрообработкой смеси.

Наиболее просты в аппаратном оформлении смесители, содержащие камеру электрообработки, в которой установлены два или несколько электродов. В результате воздействия электрического поля на растворы электролитов происходит эффективное смешение воды с коагулянтом, что позволяет существенно сократить время перемешивания, а также расход реагентов на очистку стоков. Электролиз проводят, как правило, в режимах без заметного выделения газов (кислорода и водорода).

Другим простейшим вариантом электромагнитного перемешивания является использование генераторов магнитного поля, устанавливаемых на участке трубы, где одновременно подают воду и раствор коагулянта (электролита). Такие смесители весьма просты и их легко установить практически на любом участке технологической линии. Кроме того, смесители с использованием постоянных магнитов могут быть установлены в помещениях любой категории.

Высокая интенсивность очистки достигается в электромагнитных смесителях с магнитоожиженной насадкой, состоящей из ферромагнитных частиц.

В тех случаях, когда недопустимо загрязнение очищаемой воды примесями железа, вместо смесителей с магнитоожиженной насадкой можно применить электромагнитные смесители типа статора асинхронного

двигателя с использованием в качестве насадки многоосевого ротора с подвижными элементами.

Отделение взвешенных частиц от воды. Очистка воды от взвешенных коагулированных частиц является многостадийным процессом, включающим, по крайней мере, образование агрегатов и отделение их от воды. Процесс начинается с образования агрегатов частиц, затем происходит их распад, переход агрегатов в осадок, выпадение агрегатов частиц из осадка снова в жидкую фазу, выпадение монодисперсных частиц из жидкости в осадок, минуя стадию агрегатообразования. Процесс отделения агрегатов частиц от воды называется отстаиванием[24].

Для отделения скоагулированных частиц примесей от воды используют также флотацию или фильтрацию. Отстаивание представляет собой экстенсивный процесс, однако, являясь универсальным методом, позволяет очищать сточные воды различного состава. Интенсификация процесса отстаивания связана как с улучшением седиментационных характеристик скоагулированных частиц примесей, так и с оптимизацией конструкции отстойников.

В последнее время для очистки сточных вод все чаще используют флотацию. Преимущество ее - достаточно высокая эффективность извлечения примесей из воды. процесс флотации зависит как от свойств частиц, так и от их размера, а также от ряда физико-химических свойств осветляемых токсидисперсных суспензий, включая и сточные воды, все это приводит к определенным трудностям внедрения флотационного способа очистки вод.

Использование реагентов при флотации позволяет в ряде случаев добиться высоких показателей очистки. В практике флотационного разделения суспензий известно достаточно много способов насыщения жидкости пузырьками газов (воздуха). Однако для очистки сточных вод наибольший интерес представляет способ напорной флотации с образованием пузырьков газа в жидкости при снижении давления,

электронный способ аэрирования сточных вод, способ подачи сжатого воздуха через фильтры (пневматический), электролитический способ.

В последние годы для электролитической очистки жидкостей применяют электрофлотаторы и электрокоагуляторы. Действие электрофлотационных аппаратов основано на принципе аэрации жидкости и пузырьками газов, образующимися при электролизе воды. Высокая интенсивность метода электрофлотации обусловлена получением тонкодисперсных пузырьков электролизных газов и незначительным перемешиванием в камере электрофлотационного аппарата. За рубежом известны аппараты для одновременного проведения электрокоагуляции и электрофлотации. Известны аппараты в которых совмещены электрохимическая обработка и электрофлотация, а также аппараты, совмещающие электрохимическую обработку и напорную флотацию.

1.4. Получение и свойства высокомолекулярных ПАВ.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) - это соединения, молекулы которых имеют дифильное строение, т. е. состоят из двух частей, резко различающихся по молекулярной природе и свойствам - неполярной гидрофобной части и полярной гидрофильной группы. Дифильная структура ПАВ придает им способность адсорбироваться на границе раздела фаз, образуя на ней мономолекулярные (или полимолекулярные) слои ориентированных молекул, что позволяет резко изменять природу поверхности.

Теоретически любое химическое соединение, содержащее в молекуле гидрофильные и гидрофобные участки, может быть поверхностно-активным, но только некоторые из этих веществ обладает эффективными моющими, стабилизирующими, пленкообразующими и другими практически важными свойствами. Различная поверхностная активность их связана с природой и

строением ПАВ. По природе раствора все ПАВ делятся на две большие группы - истинно растворимые в воде и коллоидные (мылоподобные [25,26] . Молекулы истинно растворимых ПАВ имеют слабую полярную группу (спирты, амины), либо недостаточно развитый углеводородный радикал (низшие жирные кислоты и их соли); они не образуют мицеллярных структур ни в объеме раствора, ни в адсорбционных слоях и являются слабыми моющими агентами пенообразователями, стабилизаторами и т. д.

Коллоидные ПАВ содержащие развитые углеводородные радикалы и сильные полярные группы, обуславливающие их растворимость в воде, находят в настоящее время большое практическое применение. Особенностью коллоидных ПАВ является их способность при определенной концентрации - критической концентрации мицеллообразования (ККМ) - образовывать в растворе агрегаты молекул - мицеллы или мицеллоподобные сетчатые структуры в адсорбционных слоях. При этой происходит резкое изменение объемных свойств раствора ПАВ. Способность коллоидных ПАВ к мицеллообразованию в сочетании с высокой поверхностной активностью придает им целый ряд практически важных свойств: солубилизирующую способность, высокую эффективность стабилизирующего, эмульгирующего, смачивающего, моющего действия [27,28].

По характеру диссоциации в водных растворах ПАВ делятся на: анионактивные, катионактивные, амфолитные, которые содержат кислую и основную функциональные группы и неионогенные.

По характеру адсорбции и механизму стабилизации дисперсных систем в настоящее время выделяют два больших класса ПАВ – низко- и высокомолекулярные ПАВ (ВМПАВ), в которых чередуются гидрофильные и гидрофобные группы, равномерно распределенные по всей длине полимерной цепи [29].

Низкомолекулярные ПАВ достаточно изучены и систематизированы, а круг нерешенных вопросов в области исследования свойств ВМПАВ и особенностей их поведения в водных растворах остается достаточно

широким, что затрудняет их рациональное использование в различных областях народного хозяйства.

Высокомолекулярные ПАВ или полимыла содержат наряду с полярными ионогенными группами, длинные неполярные углеводородные радикалы, и их можно представить в виде множества обычных низкомолекулярных ПАВ, соединенных в одну полимерную цепочку.

По знаку заряда высокомолекулярных ионов, образующихся при диссоциации ВМПАВ, они также, как обычные ПАВ, разделяются на катионные, анионные, неионогенные и полиамфолитные, которые в зависимости от рН-среды могут заряжаться как положительно, так и отрицательно.

Свойства полимыл зависят от числа и химической природы введенных в полимерную цепь групп.

Макромолекулы полимыл отличаются от типичных полиэлектролитов тем, что в растворе за счет гидрофобных взаимодействий боковых неполярных групп, стремящихся изолироваться от воды, принимают компактную структуру, состоящую из неполярного ядра, защищенного от воды гидрофильными полярными группами.

Штраусс У. П. с сотрудниками [30] на примере катионных полимеров, полученных при реакции поли-4-винилпиридина с н-додецилбромидом, показал переход от типичного полиэлектролита к полимерному мылу. При низком содержании додецильных групп силы электростатического отталкивания заряженных групп преобладают над силами гидрофобного взаимодействия неполярных групп, и полимеры проявляют свойства типичных полиэлектролитов. С увеличением содержания додецильных групп силы гидрофобного взаимодействия преодолевают электростатическое отталкивание заряженных групп, и макромолекула становится все более компактной. При этом наблюдалось некоторое критическое содержание додецильных групп (10 мол. %), при котором компактность молекул полимера была максимальна, и которое

можно рассматривать как внутримолекулярный аналог ККМ для растворов обычных коллоидных электролитов. Критическое содержание додецильных групп снижается с увеличением длины углеводородного радикала.

Перспективным в смысле образования полимерных мыл классом анионных макромолекул авторы [31] считают сополимеры переменной длины эфиров алкильных производных винилового спирта и малеинового ангидрида. Если алкильных цепочек мало или они слишком короткие, то такие полимеры при гидролизе ангидридных групп проявляют свойства типичных полиэлектролитов. Переход к полимерному мылу происходит по мере увеличения длины алкильных цепей и возникновения внутримолекулярного агрегирования неполярных групп. Так, например, если R-этил, то из данных о зависимости вязкости от степени диссоциации следует, что конформационный переход типа компактный клубок - рыхлый клубок отсутствует и происходит только обычное расширение клубка слабой поликислоты из-за электростатического отталкивания ионизованных кислотных групп. А если R-бутил или гексил, то при низких значениях степени диссоциации полимеры существуют в аномально компактном состоянии. В таком компактном состоянии они могут солубилизировать нерастворимые в воде липофильные красители. Наиболее интересные соединения этого класса получаются при промежуточном количестве атомов углерода в алкильных группах.

На примере производных поли-2-винилпиридина также показано, что критическое содержание боковых алкильных групп при котором начинают проявляться свойства полимыл, уменьшается с увеличением их количества или длины алкильных цепей.

Полимерные мыла могут быть получены путем реакции сополимеризации мономеров различной природы содержащих ионогенные группы и длинные гидрофобные радикалы, реакции поликонденсации и методом полимераналогичных превращений, путем введения боковых гидрофобных групп в полимерную цепь [32].

Среди всех других методов полимераналогичных превращений обладает тем преимуществом, что позволяет целенаправленно придавать полимерам поверхностно-активные свойства путем введения углеводородных радикалов различной длины и регулировать их содержание в цепи полимера, сохраняя неизменной его молекулярную массу, т.е. без разрыва основной цепи. Этот метод может быть применен для модификации полимеров, содержащих реакционноспособные группы (карбоксильные, амидные, гидроксильные, ангидридные циклы и т.д.).

Анионные полимерные мыла на основе стиромалея путем этерификации его алифатическими спиртами кипячением среди диоксана в течении 5-10 часов с дальнейшей обработкой водным раствором щелочи были получены Демченко П.А. с сотрудниками [33]. Полученные полимеры являются продуктами нейтрализации щелочью кислых эфиров стиромалея и представляют собой белые или слегка желтоватые аморфные вещества, не растворимые в воде, углеводородах и растворимые в водных растворах щелочей.

Одним из наиболее эффективных способов модификации стиромалея является амидирование его различными аминсоединениями. При этом образуются сополимеры, содержащие карбоксильные, амидные, карбоксилатные группы, а также гидрофобные фенильные радикалы. Варьируя содержание различных по природе функциональных групп вдоль цепи можно целенаправленно придавать полимерам заранее заданные свойства.

Таким образом, получение водорастворимых полимеров, обладающих как полиэлектролитными, так и поверхностно-активными свойствами предопределяет возможность их использования в качестве эффективных реагентов флокулянтов в процессах очистки сточных вод.

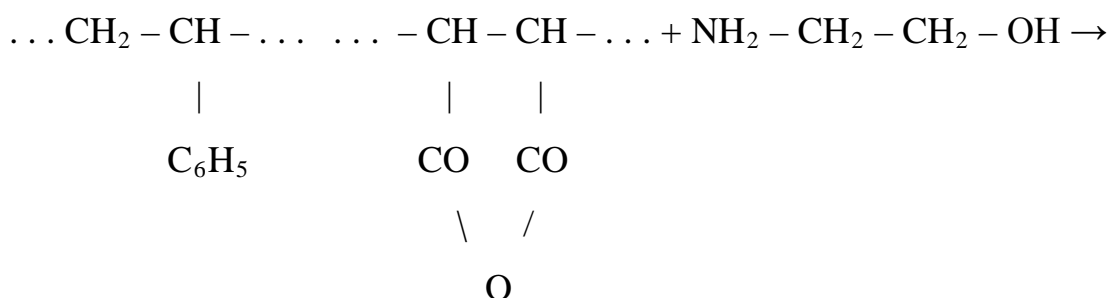
ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

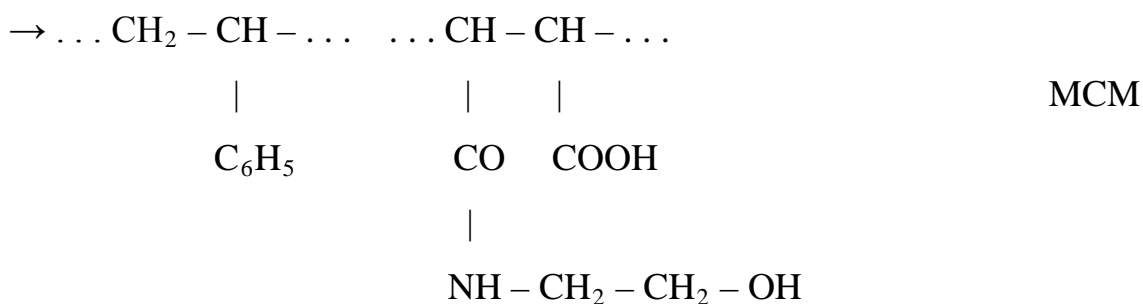
Целью данной работы являлось исследование флокулирующей способности водорастворимых высокомолекулярных ПАВ в зависимости от их строения в процессе очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, реагентным методом. Для достижения поставленной цели был синтезирован ряд полимеров путем модификации сополимера стирола с малеиновым ангидридом (стиромалея), содержащих в своей структуре гидрофильные функциональные группы и различной длины боковые углеводородные радикалы.

Водорастворимые полимеры были получены путем амидирования стиромалея и частично этерифицированных производных стиромалея моноэтаноламином в водно-органической среде при температуре 25° С.

1. Реакцию стиромалея с моноэтаноламином проводили в двухгорлой колбе, снабженной механической мешалкой и капельной воронкой. В колбу вводили 6,13 г моноэтаноламина, растворенного в 100 г воды. В капельную воронку вводили 100 мл 10 %-ного раствора стиромалея в ацетоне. Далее раствор стиромалея прикапывали в реакционную колбу при интенсивном перемешивании в течении 20 мин. После полного смешения раствор подкисляли соляной кислотой (HCl) до pH=5. Выпавший осадок сополимера отфильтровывали и промывали водой. После высушивания полимер представляет собой гранулы белого цвета, растворимые в воде и водных растворах щелочей.

Реакцию стиромалея с моноэтаноламином можно представить в следующем виде:



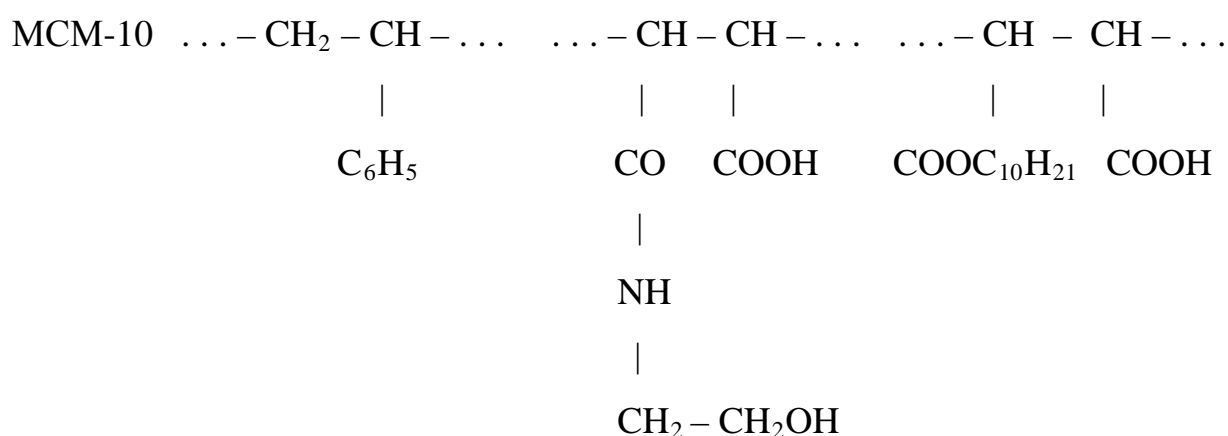
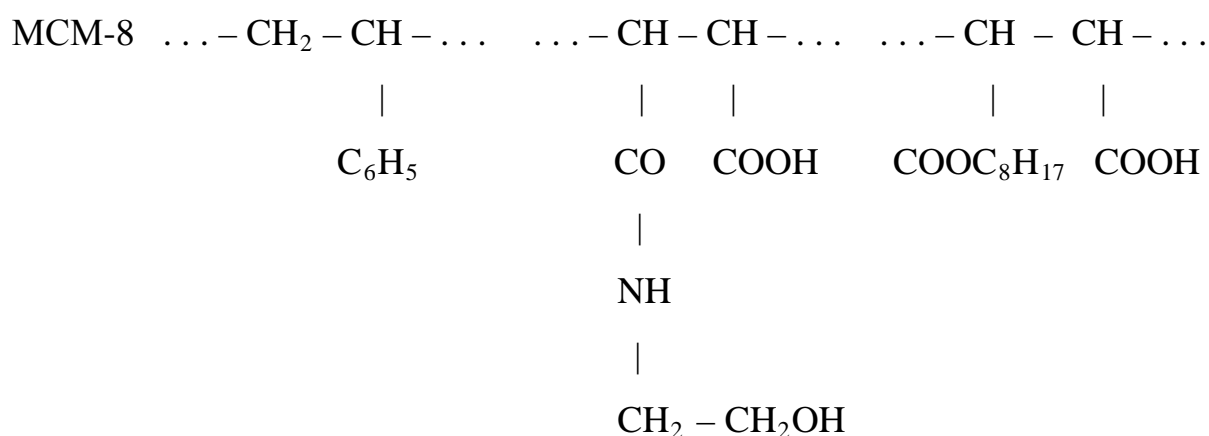
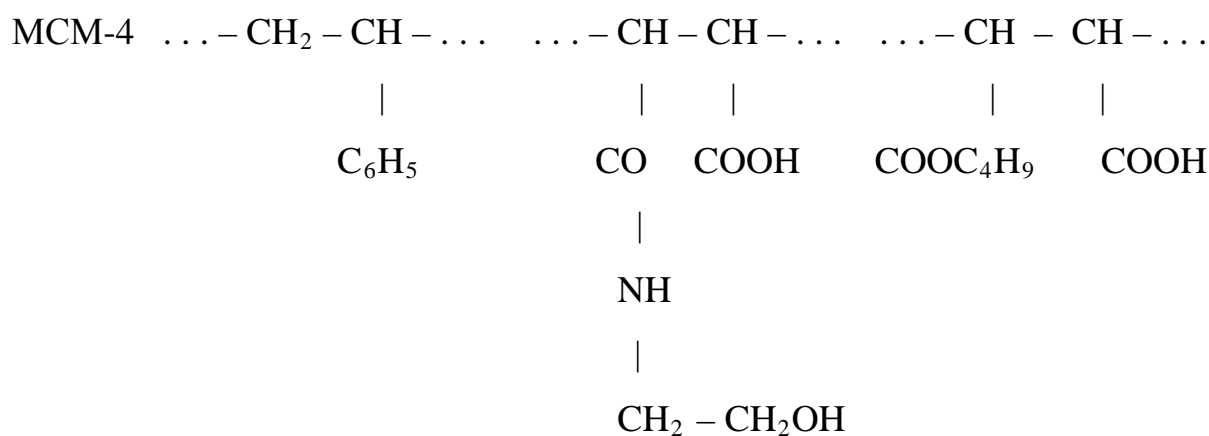


Данный сополимер условно назван МСМ и содержит гидрофильные, карбоксильные, амидные, гидроксильные группы и гидрофобные фенильные группы вдоль полимерной цепи.

2. Для получения амидированных производных стиромалея, содержащих длинные углеводородные радикалы в цепи, были взяты этерифицированные производные стиромалея. Для этого предварительно проводили этерификацию стиромалея алифатическими спиртами с последующим амидированием моноэтаноламином. Спирт добавляли в количестве 30 % от стехеометрического соотношения.

В реакционную колбу, содержащую 10 г стиромалея, растворенного в 50 г циклогексанона, приливали 1,14 г бутилового (2,01 г октилового, 2,44 г децилового) спирта и перемешивали в течении 2 ч при 150° С на песчаной бане. После окончания реакции смесь охлаждали и добавляли 80 г ацетона. Полученный раствор прикапывали из капельной воронки в колбу, содержащую 4,49 г моноэтаноламина и 130 г воды при температуре 20-25° С. После полного смешения раствор разбавляли водой и подкисляли соляной кислотой до рН=5. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали водой. После высушивания полимеры представляют собой порошки белого цвета, растворимые в водных растворах щелочей.

Полученные полимеры условно названы по числу углеводородных групп в боковой цепи и содержат остаток бутилового, октилового и децилового спиртов – МСМ-4, МСМ-8, МСМ-10. Они имеют следующее строение:



Таким образом, были получены сополимеры, отличающиеся набором функциональных гидрофильных групп и длиной боковых углеводородных радикалов в цепи. К гидрофобным группам относятся фенильные радикалы (C_6H_5), различной длины углеводородные радикалы (C_4H_9 , C_8H_{17} , $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$), придающие полимерам поверхностно-активные свойства, а к гидрофильным – полярные карбоксильные, амидные, гидроксильные группы, придающие им

растворимость в воде, т.е. они обладают как полиэлектролитными, так и поверхностно-активными свойствами.

В качестве объектов исследования были взяты сточные воды, образующиеся в катализаторном цехе производственного объединения Максам-Чирчик, прошедшие реагентную очистку от ионов тяжелых металлов и имеющие следующие показатели:

Температура - 25-30⁰С ;

Цветность по разбавлению - 1:20 ;

Прозрачность по Снеллену, см – 2-2,5 ;

Запах - слабый, специфический, желтый;

Показатель рН - 6 – 8,5 ;

Содержание взвешенных веществ – 380 мг/л ;

Сухой остаток – 280 – 290 мг/л;

В работе были применены следующие методы исследования:

Определение вязкости растворов сополимеров проводили с помощью капиллярного вискозиметра Оствальда. Для этого измеряли время истечения раствора сополимера определенной концентрации через капилляр определенного диаметра. Приведенную вязкость растворов для концентраций 0,001-1 % определяли по формуле:

$$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{C}$$

$$\eta_{уд} = \eta_{отн} - 1 = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0} - 1$$

Где, С – концентрация раствора сополимера,

τ , τ_0 – время истечения раствора сополимера и чистого растворителя (воды) соответственно.

Поверхностное натяжение. Для определения поверхностного натяжения использовали сталагмометрический метод. Сталагмометр – стеклянная трубка с расширением в средней части и капилляром на конце. Для определения τ (н/м) подсчитывали число капель, истекающих из объема заключенного между верхней и нижней метками. Поверхностное натяжение исследуемой жидкости рассчитывают по формуле:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{n_0}{n}$$

σ_0 – поверхностное натяжение чистой воды

n_0 – число капель для чистой воды

n – число капель исследуемой жидкости

Изучение флокулирующей способности сополимеров проводили на приборе Уккена в градуированных цилиндрах в зависимости от концентрации добавляемого реагента. Определяли объем осветленной части сточной воды в зависимости от времени отстаивания суспензии. Эффект осветления сточной воды определяли по мутности раствора.

Для этого в цилиндры помещали по 30 мл исследуемой сточной воды, мутность которой предварительно замеряли на приборе Снеллена. После введения флокулянтов содержимое цилиндров тщательно перемешивали, затем цилиндры оставляли в покое на 20 минут и вели наблюдение за образованием и осаждением хлопьев. По истечении 20 минут производят замеры объема осадка в цилиндрах и отбирают пробы для определения мутности.

Относительный объем осадка A_0 определяли по формуле:

$$A_0 = \frac{a}{V} \cdot 100\%$$

где a – объем осадка, мл;

v – общий объем воды в цилиндре, мл.

Эффект осветления сточной воды определяли по формуле:

$$\Xi \frac{M_0 - M_{\phi}}{M} \cdot 100\%$$

где, M_0 – мутность воды до флокуляции;

M_{ϕ} – мутность воды после флокуляции.

Прибор Снеллена для определения мутности сточной воды представляет собой градуированный через 1 см стеклянный цилиндр высотой 30-35 см, диаметром 2,5-3 см. Пробу сточной воды наливают в прибор до уровня, при котором «крест» или «шрифт» на дне цилиндра становится невидимым. Воду спускают через резиновую трубку до появления в поле зрения «креста» и записывают толщину слоя воды в см. Толщина слоя воды в см в момент появления (видимости) «креста» характеризует прозрачность. Пользуясь калибровочной таблицей, полученной на стандартных суспензиях, приготовленных из отмученного каолина, прозрачность (см) переводится на мутность (мг/л).

Определение взвешенных веществ в воде проводят путем фильтрования воды через различные пористые материалы – мембранные фильтры, бумажные, стеклянные, матерчатые фильтры. Наиболее полно отделяют взвешенные вещества мембранные фильтры, особенно при определении небольших количеств грубодисперсных примесей.

Сухой остаток – это масса осадка, полученного путем выпаривания профильтрованной пробы сточных вод и высушиванием при 103-105° С. Эта величина должна выражать суммарное количество растворенных в пробе веществ, органических и неорганических. Если остаток высушивается при 103-105° С, то в нем сохранится вся или почти вся кристаллизационная вода солей, образующих кристаллогидраты, а также связанная вода. С другой стороны, при выпаривании и высушивании удаляются все летучие вещества,

органические вещества, растворимые газы, а также CO_2 из гидрокарбонатов, которые при этом превратятся в карбонаты. [34,35].

Ход определения: в прокаленную, охлажденную и взвешенную фарфоровую или кварцевую чашку помещают 50-200 мл анализируемой сточной воды, предварительно ее профильтровав. Воду выпаривают на водяной бане досуха. Затем переносят чашку с остатком в сушильный шкаф и высушивают при $103-105^\circ \text{C}$ до постоянной массы.

Содержание сухого остатка (x) в мг/л вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(m_1 - m_2)}{V} \cdot 1000$$

где, m_1 – масса чашки с сухим остатком, мг/л;

m_2 – масса пустой чашки, мг/л;

v – объем анализируемой сточной воды, мл.

Прокаленный остаток – цель этого определения получить приближенное представление о содержании органических и неорганических в пробе (в мг/л): при прокаливании органические вещества удаляются, а неорганические остаются. Однако, это разделение неточно. Вместе с органическими веществами при прокаливании удаляются CO_2 из карбонатов, кристаллизационная вода, оставшаяся после высушивания остатка, все аммонийные соли. Частично с выделением газообразных продуктов, могут разложиться и другие неорганические вещества. С другой стороны часть органических веществ (летучие с водяным паром) исчезнут еще в первой операции – высушивании осадка, и поэтому не будут здесь учтены.

Ход определения: чашку с сухим остатком помещают в муфельную печь, предварительно разогретую до $570-600^\circ \text{C}$ и прокаливают 15-20 мин, затем дают остыть на воздухе. После полного охлаждения чашку с остатком взвешивают. Прокаливание повторяют до достижения постоянной массы. Результат рассчитывают по той же формуле, что и при определении сухого остатка.

Определение цветности воды. Поскольку по правилам спуска сточных вод в водоем требуется чтобы вода в водоеме после смешения ее со сточной водой не имела видимой окраски при толщине слоя 10 см, практическое значение имеет определение степени разбавления сточной воды чистой водой, при которой цвет ее при указанной толщине слоя перестанет различаться. Для этого помещают на лист бумаги 3 цилиндра (2 = 20-25 мм) из бесцветного стекла. В первый наливают исследуемую сточную воду (H=10 см), в третий такое же количество дистиллированной воды, во второй наливают в таком же объеме разбавленную сточную воду, увеличивая каждый раз степень разбавления (1:1; 1:2; 1:3 и т.д.), пока при посматривании сверху через воду во втором и третьем цилиндрах бумага не будет выглядеть одинаково белой. Нахождение того разбавления, которое требуется после исчезновения окраски, устраняет необходимость определять количественное содержание в воде всех тех веществ, для которых установлена ПДК по цветности.

Определение запаха воды – качественное определение запаха проводят как при комнатной температуре, так и при нагревании до 60° С в колбе, накрытой часовым стеклом. Результат этого определения выражают описательно:

Хлорный – запах свободного хлора; землистый – запах влажной почвы; фенольный, запах нефти, аптечный, сероводородный, навозный, гнилостный и т.д.

Для количественного определения запаха находят так называемое пороговое число, выражающее во сколько раз надо разбавить анализируемую воду чистой. Не имеющей запаха, водой, чтобы запах пробы перестал ощущаться. Для разбавления следует применять водопроводную воду, предварительно пропущенную через колонку с активным углем.

Ход определения: Пороговое число находят следующим способом: в конические колбы вместительностью 500 мл, снабженные стеклянными пробками, наливают немного разбавляющей воды, затем вводят 2, 5, 10, 50,

150 мл анализируемой воды, разбавляют содержимое каждой колбы до 500 мл разбавляющей водой и перемешивают, закрыв стеклянной пробкой. Еще в одну колбу вместимостью 500 мл наливают 200 мл разбавляющей воды вынув пробки, попеременно подносят к носу то одну из колб с пробой, то колбу с чистой водой. Таким образом определяется наибольшее разбавление, при котором запах не будет ощущаться. Наибольшее из разбавлений, при котором запах исчезает, и есть пороговое число.

Концентрация ионов водорода. Концентрацию ионов водорода выражают величиной рН. Определение рН для сточных вод можно проводить электрометрическим методом, пользуясь стеклянным электродом. Метод основан на том, что при изменении рН на единицу – потенциал стеклянного электрода изменяется при 25° С на 59,1 мВ, при 20° на 58,1 мВ. Для измерения рН выпускаются специальные приборы – рН-метры – ЛП-5, МТ-58, ЛПУ-0,1 и другие.

Другим методом определения рН сточных вод является использование специальных индикаторов – лакмусовых полосок, при этом цвет универсальной лакмусовой бумаги сравнивается со стандартной эталонной шкалой рН (0-12).

ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Исследование вязкости растворов сополимеров

Характерной особенностью всех полиэлектролитов является их способность к полиэлектролитному набуханию, т. е. увеличению приведенной вязкости при разбавлении растворов, которое обусловлено максимальным разворачиванием макромолекулярных цепей вследствие электростатического отталкивания одноименных зарядов вдоль полимерной цепи. При этом макромолекулы способны значительно изменять свое конформационное состояние в растворе.

При низких степенях ионизации макромолекулы находятся в состоянии компактного клубка, а с увеличением степени ионизации они начинают переходить из компактной формы в развернутую.

В отличие от типичных полиэлектролитов для макромолекул высокомолекулярных ПАВ существенное влияние на конформационное состояние в растворе оказывают гидрофобные углеводородные радикалы. Гидрофобные взаимодействия углеводородных радикалов направлены против сил электростатического отталкивания ионогенных групп и способствуют сжатию макромолекул с образованием компактных структур типа глобул.

На рис.2 показана зависимость приведенной вязкости растворов исследованных сополимеров от концентрации раствора. Резкое увеличение приведенной вязкости в области малых концентраций указывает на полиэлектролитную природу полимеров. При сильном разбавлении растворов, т.е. в области концентраций 0,001-0,01% макромолекулы постепенно разворачиваются за счет отталкивания одноименно заряженных групп вдоль полимерной цепи, что и приводит к резкому увеличению вязкости раствора, которое представлено в виде пика на кривой зависимости приведенной вязкости от концентрации.

При дальнейшем увеличении концентрации раствора увеличивается также концентрация низкомолекулярного противоиона, т.е. увеличивается ионная сила раствора. Это приводит к экранированию зарядов по поверхности макромолекулы этими противоионами. При этом макромолекула сворачивается в клубок и приведенная вязкость снижается.

Исследование влияния рН на вязкость растворов показало, что максимальная вязкость наблюдается в области рН=6,5-8. В данном интервале рН силы электростатического отталкивания одноименно заряженных групп способствуют разворачиванию макромолекулы и она принимает наиболее развернутую конформацию. Конформационное состояние сополимеров оказывает существенное влияние на их флокулирующую способность, так как развернутая макромолекула способна адсорбировать большее количество частиц как за счет электростатического притяжения ионогенных групп, так и за счет гидрофобных взаимодействий углеводородных радикалов.

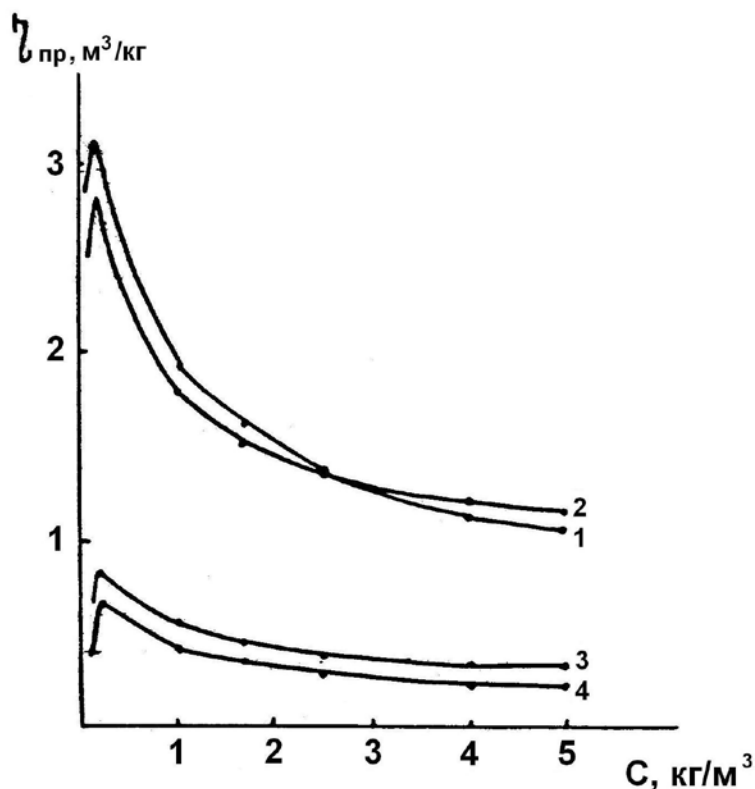


Рис.2 Зависимость приведенной вязкости водных растворов сополимеров при 298 °С : 1-МСМ, 2-МСМ-4, 3-МСМ-8, 4-МСМ-10.

3.2. Исследование поверхностно-активных свойств высокомолекулярных ПАВ.

Высокомолекулярные поверхностно-активные вещества как и обычные низкомолекулярные ПАВ способны адсорбироваться на границе раздела фаз вода – воздух, понижая поверхностное натяжение воды. Длинные углеводородные радикалы обуславливают их поверхностно-активные свойства, а полярные гидрофильные группы придают им способность растворяться в воде.

Исследование зависимости поверхностного натяжения растворов сополимеров от концентрации показало, что с увеличением концентрации растворов поверхностное натяжение понижается до определенного значения, а затем остается постоянным (рис.3). При неизменной полярной части макромолекул на их поверхностно-активные свойства влияет длина бокового углеводородного радикала. Так, например, в ряду исследованных сополимеров при переходе от сополимера МСМ к МСМ-4, МСМ-8 и МСМ-10 поверхностное натяжение падает и достигает наименьшего значения – $30 \cdot 10^{-3}$ н/м для сополимера МСМ-10, содержащего 10 углеродных атомов в боковой цепи.

Поверхностная активность сополимеров может существенно влиять на их флокулирующую способность. Механизм флокуляции заключается в электростатическом притяжении функциональных групп полимера к отрицательно заряженным частицам твердой фазы в воде. По-видимому, в дополнение к данному притяжению в случае высокомолекулярных ПАВ, содержащих длинные углеводородные радикалы, добавляются гидрофобные взаимодействия между гидрофобной частью макромолекулы и дисперсными частицами, что усиливает эффект связывания и укрупнения частиц. Это подтверждается и тем фактом, что увеличение поверхностной активности повышает флокулирующую способность полимеров.

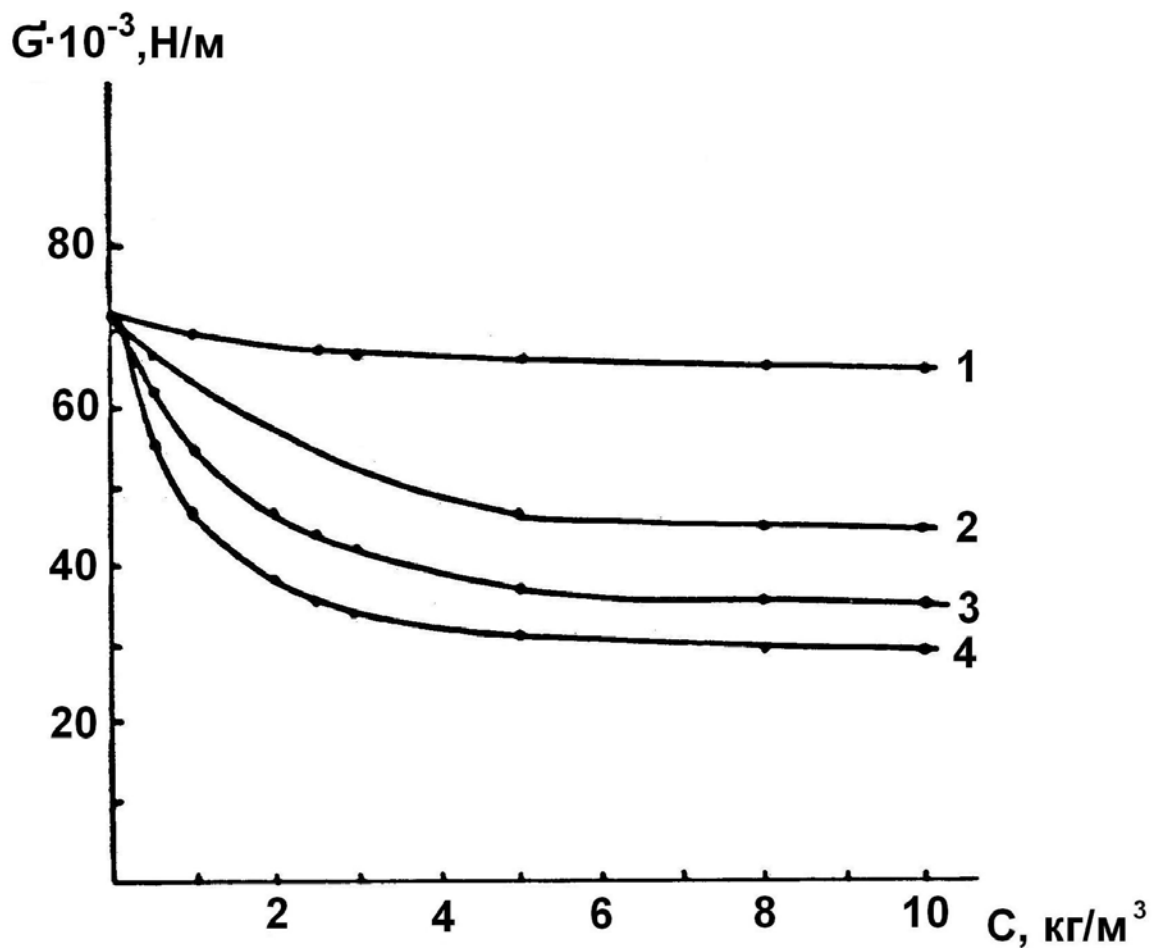


Рис. 3 Зависимость поверхностного натяжения водных растворов сополимеров : 1-МСМ, 2-МСМ-4, МСМ-8, МСМ-10.

3.3 Исследование технологии очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Установка очистки сточных вод от тяжелых металлов цеха нейтрализации и очистки промышленных стоков ПО «Максам», работает по трем технологическим потокам:

- медный поток - 12,5 м³/ч;
- никелевый поток - 25 м³/ч;
- цинковый поток - 12,5 м³/ч.

Извлечение меди из сточных вод проводится путем осаждения меди CuS -раствором сульфида натрия массовой долей 5-10 %.

Извлечение никеля проводится путем осаждения раствором известкового молока массовой долей 5% в виде гидроокиси никеля, а также методом гальванокоагуляции в виде никеля. Сточные воды содержат:- сульфид меди CuS; гидроокись никеля Ni(OH₂); гидроокись железа Fe(OH₂); гидроокись хрома Cr(OH₂);- гидроокись цинка Zn(OH₂).

Описание технологического процесса.

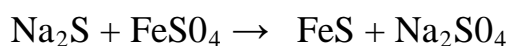
Технологический процесс каждого из потоков состоит из следующих стадий обработки стоков: сбор и усреднение сточных вод; обработка стоков реагентами; осветление стоков; обезвоживание осадков.

Медь содержащуюся в сточных водах в виде медноаммиачного комплекса Cu(NH₃)₂R₂ и других соединений, извлекают осаждением раствора сульфида натрия Na₂S массовой долей (5-10%) взятом в избытке сульфида натрия Na₂S массовой долей (5-10 %) взятой в избытке по реакции:
$$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{R}_2 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{CuS} + \text{NaNH}_3\text{R}_2$$

Медь осаждается в виде нерастворимого осадка сульфида меди.

По санитарным нормам сульфиды в воде водоёмов должны отсутствовать.

Удаление из стоков избыточного количества сульфидов производится обработкой стоков раствором сульфата железа FeSO₄, в зависимости от концентрации меди в стоках, взятого в избытке по реакции:



Стоки из цехов, содержащие медь, поступают на установку очистки сточных вод от тяжелых металлов - в приемную ёмкость, где происходит усреднение стоков по составу и объему. Для насыщения сточных вод кислородом в ёмкость предусмотрен подвод сжатого технологического воздуха.

Ёмкость представляет собой железобетонное сооружение вместимостью 50 м³, на дне которой уложены перфорированные трубы для подачи воздуха для перемешивания стоков. Затем сточные воды насосом подаются в реактор - осадитель, куда через фильтр непрерывно дозируется раствор сульфида натрия. После перемешивания сточной воды из реактора - осадителя самотеком поступают в реактор - нейтрализатор. Из реактора - нейтрализатора стоки самотеком поступают в вертикальные отстойники (вертикальные железобетонные сооружения с конусным днищем). Осветление стоков в отстойнике происходит в течение 5 часов.

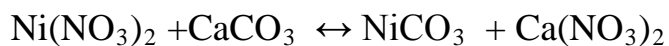
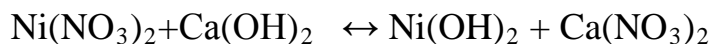
Из верхней части отстойника осветленные стоки поступают в отделение сбора и нейтрализации стоков и далее на установку НДФ, а шлам откачивают на центрифугу, потом подсушивают естественным способом и вывозят в захоронитель отходов.

Очистка стоков никелевого потока может осуществляться двумя методами:

- извлечение никеля путем осаждения раствором известкового молока;
- методом гальванокоагуляции.

Извлечение никеля путем осаждения раствором известкового молока.

Осаждение никеля происходит в виде гидроксидов и труднорастворимых солей по реакции:



По первой реакции никель выпадает в виде гидроокиси.

По второй реакции в осадок выпадает карбонат никеля.

По третьей реакции никель осаждается в виде основной угленикелевой соли. Поэтому для полного выделения катионов из раствора следует применять известь 3 сорта.

Сточные воды катализаторного цеха и цеха № 2 поступают в приёмную ёмкость, где происходит усреднение стоков. Затем сточные воды самотеком поступают в ершовый смеситель. Сюда же дозируется раствор известкового молока массовой долей 5 %. Из смесителя сточные воды самотеком поступают в нейтрализатор - эмалированный аппарат с перемешивающим устройством.

Из нейтрализатора стоки поступают в следующий последовательно Установленный ершовый смеситель, куда дозируется раствор сульфата железа либо полиакриламида. Далее обработанные стоки поступают по центральной трубе вниз вертикального отстойника, после чего осветленные стоки поступают в отделение сбора и усреднения и далее на установку НДСФ. Время отстоя в отстойнике 2 часа.

Метод гальванокоагуляции основан на использовании магнитных форм железа для удаления тяжелых металлов из сточных вод в виде ферритов, клатратов. Растворение железа электрохимическим способом происходит без использования внешних источников тока и без введения химических реактивов в режиме гальванопары, образующиеся при контакте железа с более положительными элементами «кокса» в электролите. Посредством вращения барабана обеспечивается контакт электродов гальванопары между собой, а также с очищенной средой и кислородом воздуха. В таком режиме электрогенерированные ионы двухвалентного железа окисляется до трехвалентного и при соотношении $Fe^{2+} : Fe^{3+} = 1:2$ происходит формирование кристаллов обладающих большой абсорбционной способностью.

При свободном падении скрапа контакт гальванопары прерывается, что создает необходимые условия для быстрого окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} жидкой фазы.

Проведение процесса возможно во всём интервале рН, необходимая степень очистки достигается за счет увеличения времени обработки сточных вод, образование тонко - дисперсного ферритного осадка происходит непосредственно в очищенных стоках, из которых удаляются соответствующие загрязняющие вещества, чем обеспечивается высокая степень очистки. Стоки содержащие никель и хром катализаторного цеха и цинковые стоки цеха № 62 поступают в приёмную ёмкость, где происходит их усреднение за счет аэрации воздухом. Производится отбор пробы для анализа. Исходные усредненные Промышленные стоки из емкости подаются насосами через загрузочную горловину в рабочую зону барабана, вращение которого обеспечивает перемешивание скрапа и переменный контакт его с раствором и кислородом воздуха.

В процессе гальванокоагуляции образуется мелкокристаллический осадок, обладающий плохими седиментационными свойствами. Время естественного осветления 12 - 15 часов. С целью интенсификации этого процесса используется флокулянт К-4 или 5 % сернокислородное железо, которое обладает высокими коагулирующими и флокулирующими действиями по отношению к осадкам, образующимся в процессе гальванокоагуляции, и значительно улучшает его седиментационные свойства.

Никель-цинковые стоки после обработки реагентами в ершовом смесителе поступают на осветление в заглубленные отстойники. Из отстойников осветленные промышленные стоки по отводящему лотку поступают в приёмную ёмкость установки сбора, усреднения и перекачки азотосодержащих стоков на НДСФ.

Технологическая схема очистки приведена на рис.4.

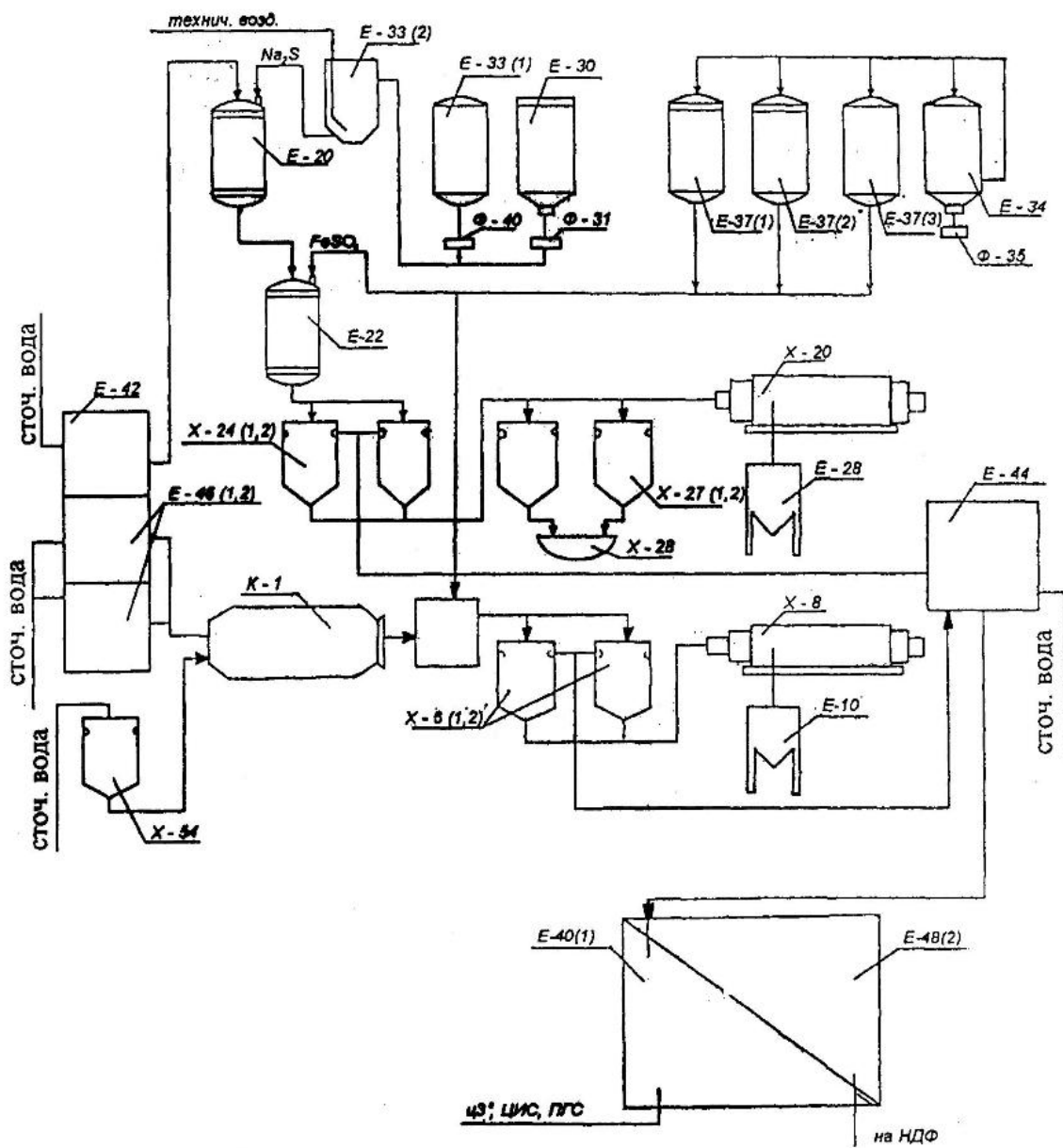


Рис.4 Технологическая схема очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов

Основное несовершенство существующей схемы - очистки от ионов тяжёлых металлов - в процессе очистки образуется большое количество труднообезвоживаемого шлама. Кроме того, очищенная вода содержит большое количество солей кальция, что затрудняет её использование в оборотном водоснабжении. Исходя из этого, можно предложить обрабатывать слив после отстаивания последовательно хлоридом кальция и содой. При этом происходит соосаждение карбонатов металлов с карбонатом металлов с карбонатом кальция. Образующиеся кристаллические осадки карбонатов металлов имеют незначительный объём и легко обезвоживаются. Одновременно происходит умягчение воды слива, что создаёт возможность использования её в системе оборотного водоснабжения.

Одним из эффективных способов осаждения мелкодисперсного осадка из сточных вод является применение коагулянтов и флокулянтов, способствующих укрупнению частиц и образованию быстрооседающих хлопьев.

3.4 Исследования по реагентной обработке сточных вод флокулянтами

В процессе обработки сточных вод реагентами на первой стадии ионы тяжелых металлов переводятся в нерастворимую форму с образованием мелкокристаллического осадка. Данный осадок обладает плохими седиментационными свойствами, поэтому для интенсификации процесса осаждения взвешенных частиц проводили обработку сточных вод растворами высокомолекулярных ПАВ.

Для исследования готовили 0,1%-ные водные растворы полимеров. Исследования проводили на приборе Уккена в градуированных цилиндрах объемом 30 мл.

Экспериментальное определение оптимальных условий флокулирования в большинстве случаев сводится к решению следующих двух основных задач:

- установление оптимальной области рН при флокуляции;

- установление оптимальной дозы флокулянта.

3.4.1. Определение оптимальной дозы флокулянта

Для определения оптимальной дозы добавляемого реагента готовили растворы полимеров различной концентрации: 0,001; 0,01; 0,1; 0,25; 0,5; 1%.

В каждый цилиндр наливали одинаковое количество сточной жидкости и добавляли одинаковое количество раствора полимера различной концентрации. После тщательного встряхивания оставляли цилиндры в покое и измеряли объем осветленной части воды в зависимости от времени осаждения.

Было установлено, что с увеличением концентрации раствора скорость осаждения растет. (рис.5).

При увеличении концентрации больше 0,1% наблюдается некоторое снижение эффекта осветления, т.е. дальнейшее увеличение концентрации нецелесообразно. По-видимому, это объясняется образованием на поверхности дисперсных частиц сплошного адсорбционного слоя, экранирующего доступ частиц к функциональным группам полимера.

Далее во все цилиндры добавляли различное количество раствора флокулянта оптимальной концентрации.

Как видно из рис.6 при добавке раствора флокулянта с концентрацией 0,1% в количестве 0,5 мл для исследованных сополимеров скорость осаждения резко возрастает и в течение 8-10 секунд происходит практически полное осветление воды.

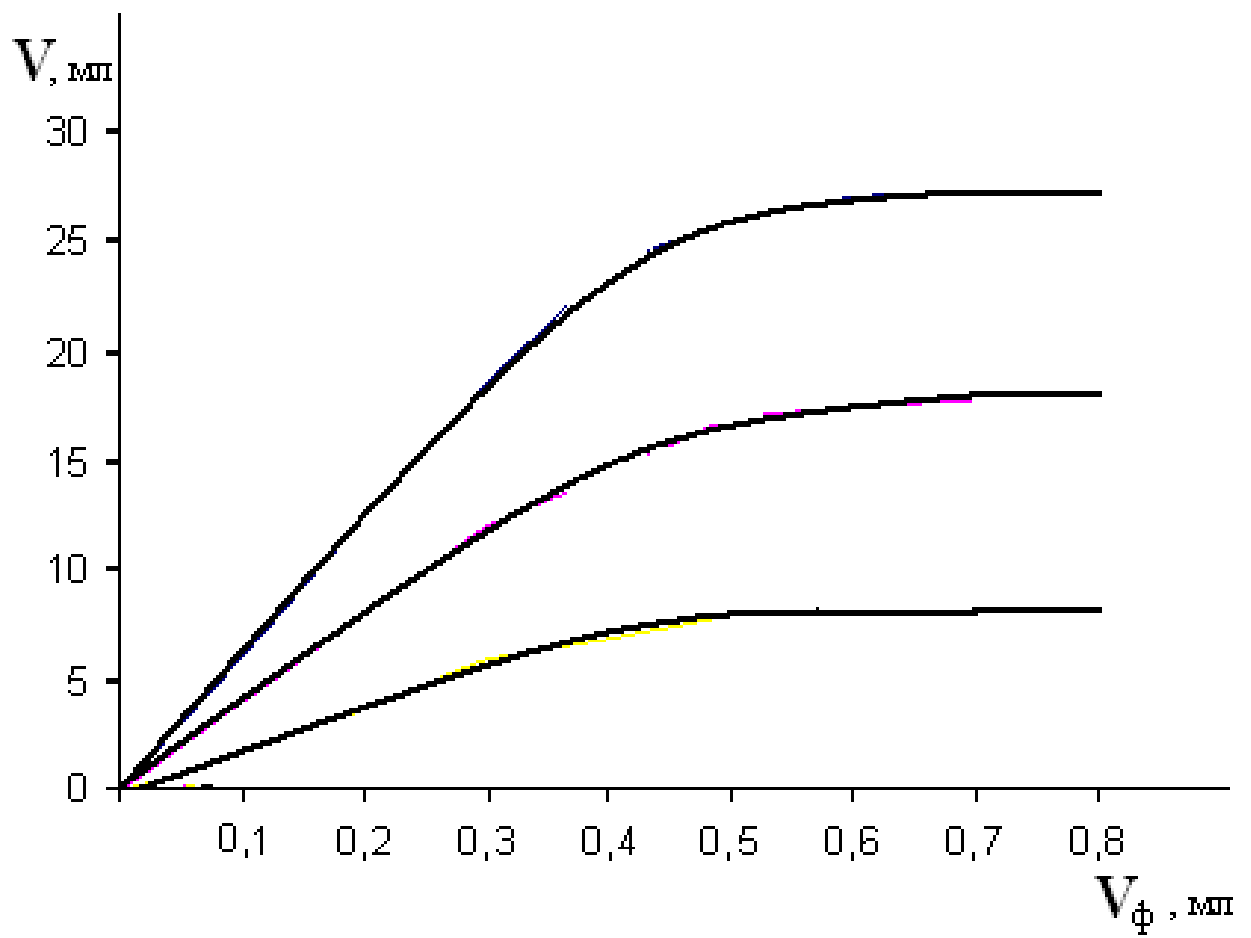


Рис.5 Зависимость объема осветленной части V , мл от количества добавляемого флокулянта 1-МСМ, 2-МСМ-4, 3-МСМ-8

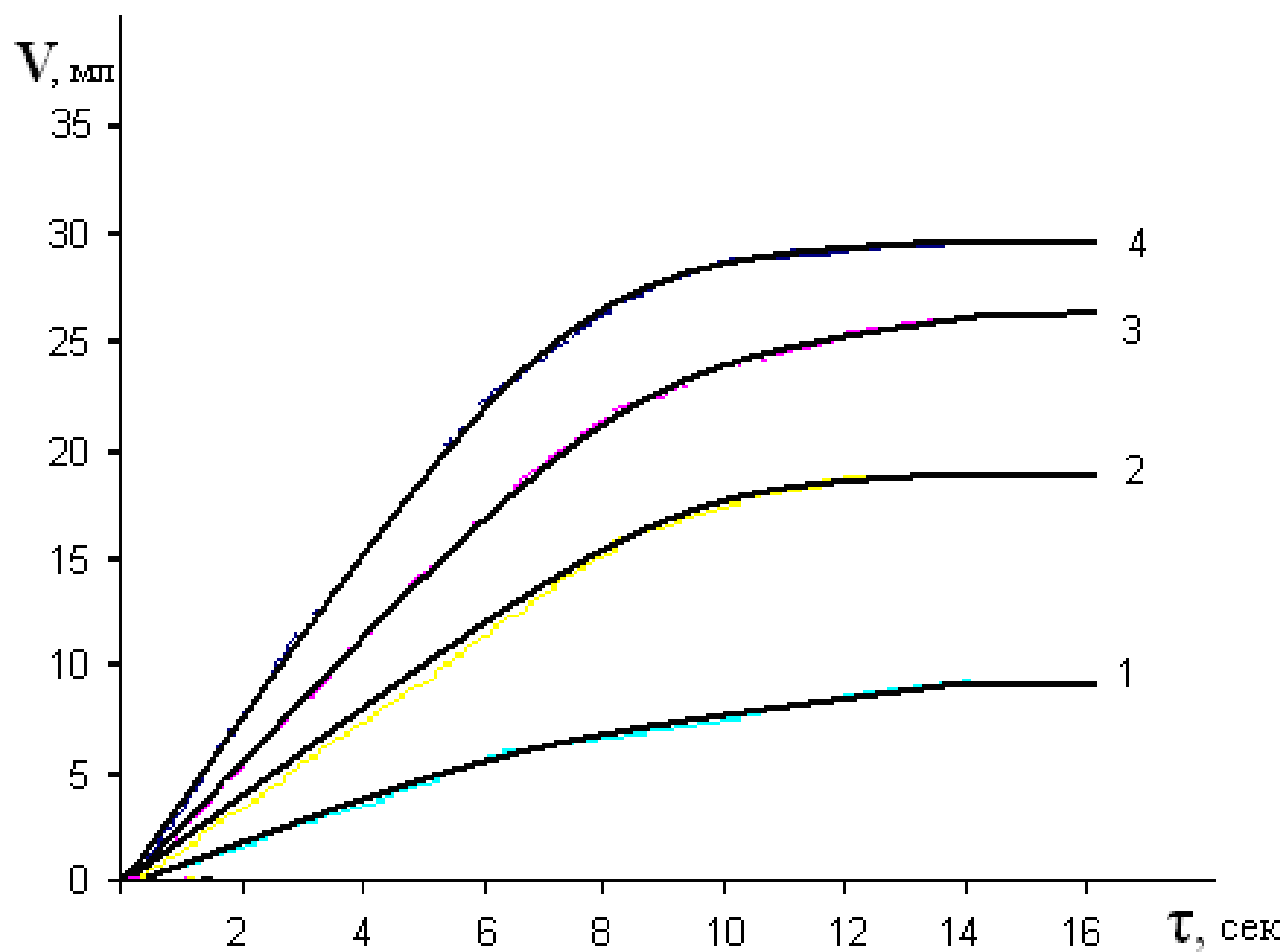


Рис.6 Зависимость объема осветленной части V , мл от времени при $C=0,1\%$ и количества реагента 0,5 мл 1-МСМ, 2-МСМ-4, 3-МСМ-8, 4-МСМ-10

3.4.2. Определение оптимальной области рН при флокуляции

Для определения оптимальной области рН флокулирования в шесть пронумерованных цилиндров наливали по 30 мл исследуемой сточной воды. Мутность воды предварительно замеряли на приборе Снеллена.

Для создания различных значений рН в цилиндр №3 вводили 1 мл, а в цилиндр №4 – 2 мл 0,1 н H_2SO_4 . В цилиндр №5 и №6 вводили соответственно 1 и 2 мл 0,1 н. NaOH. В цилиндры №1 и №2 реагенты не вводятся. Далее во все цилиндры добавляли одинаковое количество раствора флокулянта.

После введения реагентов содержимое цилиндров тщательно перемешивали и оставляли в покое. При этом следили за образованием и осаждением хлопьев в каждом цилиндре. По истечении 20-30 минут производили замеры объема осадка в цилиндрах и отбирали пробы для определения мутности на приборе Снеллена.

Относительный объем осадка А – определяли по формуле:

$$A = \frac{a}{v} * 100\%$$

где а – объем осадка, мл;

v – общий объем содержимого цилиндра, мл;

Эффект осветления определяли по формуле:

$$Э_о = M_о - M_ф / M_о * 100\%$$

Где $M_о$ -мутность сточной воды до очистки, мг/л;

$M_ф$ - мутность сточной воды после очистки, мг/л;

Полученные результаты приведены в таблице 1:

Таблица 1. Зависимость степени очистки сточных вод от рН
для различных сополимеров

Номер пробы	рН	Прозрачность, см	Мутность сточной воды после очистки, мг/л	Объем осадка, мл	Относит. объем осадка, Ао, %	Эффект осветления %
МСМ						
1	3		-			
2	4	6,5	140	5,8	19,3	63,1
3	5	11,7	80	5,0	16,6	78,9
4	6	11,2	85	4,8	16	77,6
5	7	6,3	150	5,5	18,3	60,5
6	8		-			
МСМ-4						
1	3	7,0	130	5,7	19	65,7
2	4	10,2	90	4,6	15,3	76,3
3	5	18,5	52	4,0	13,3	86,3
4	6	15,2	60	4,5	15	84,2
5	7	8,8	105	5	16,6	72,3
6	8	7,0	130	5,8	19,3	65,7
МСМ-8						
1	3	9,8	100	3,8	6,6	74
2	4	15,2	60	3,7	9,3	84
3	5	36,5	25	3,5	11,6	93
4	6	31,5	30	3,6	12	92
5	7	13,0	70	4,0	13,3	82
6	8	7,7	120	4,8	16	68
МСМ-10						
1	3	11,7	80	3,0	10	78,9
2	4	26,0	35	2,6	8,6	90,7
3	5	36,5	25	2,5	8,3	93,4
4	6	31,5	30	2,0	6,6	92
5	7	18,0	50	3,2	10,6	86,8
6	8	9,8	100	3,5	11,6	74

Как видно из приведенных данных в ряду исследованных сополимеров максимальное осаждение взвесей наблюдается в области рН= 5-6. Сдвиг рН от указанных значений в кислую или щелочную область приводит к увеличению объема образующегося осадка и осадок становится более рыхлым. Одновременно с этим увеличивается мутность сточной воды, т.е. эффект осветления понижается.

Как известно, изменение рН сточной жидкости влияет на конформационное состояние макромолекулы в растворе.

Макромолекулы полиэлектролитов благодаря гибкости цепей и большой плотности зарядов вдоль цепи полимера способны значительно изменять свое конформационное состояние в растворе в зависимости от степени ионизации. При этом конформационное состояние макромолекул в растворе является решающим фактором, определяющим коллоидно – химические свойства полимеров в различных системах. При низких степенях ионизации макромолекулы находятся в состоянии компактного клубка, а с увеличением степени ионизации они претерпевают конформационный переход из компактной формы в развернутую.

Как показывают исследования вязкости растворов полимеров наименьшая вязкость растворов наблюдается в кислой и щелочной областях. При этом макромолекула свернута в наиболее плотный клубок. При рН=5-6 макромолекула постепенно разворачивается за счет отталкивания одноименно заряженных групп вдоль полимерной цепи. Максимально развернутая структура способствует лучшему и более быстрому осаждению хлопьев из раствора.

Во всех случаях увеличение длины бокового углеводородного радикала, т.е. переход от сополимера МСМ к МСМ-10, способствует улучшению эффекта осветления.

Для уточнения оптимальной дозы флокулянта исследовали флокулирующее действие переменных доз флокулянта при постоянном оптимальном значении рН сточной воды.

Для поддержания постоянных значений рН в 5 цилиндров с исследуемой сточной водой, кроме первого, вводили растворы кислоты или щелочи до значений рН= 5-6.

Затем в цилиндры вводили количество флокулянта равное 0,5Дф, 0,75Дф, 1,0 Дф, 1,5 Дф, 2Дф. Дф – доза флокулянта, соответствующая лучшему эффекту осветления, полученному при определении оптимальной дозы.

Как видно из данных приведенных на рис.7 с увеличением дозы флокулянта эффект осветления растет и достигает максимума при концентрации 1,8-2 мг/л. При этом наибольшее осветление достигается для сополимера МСМ-10, содержащего 10 углеродных атомов в боковой цепи.

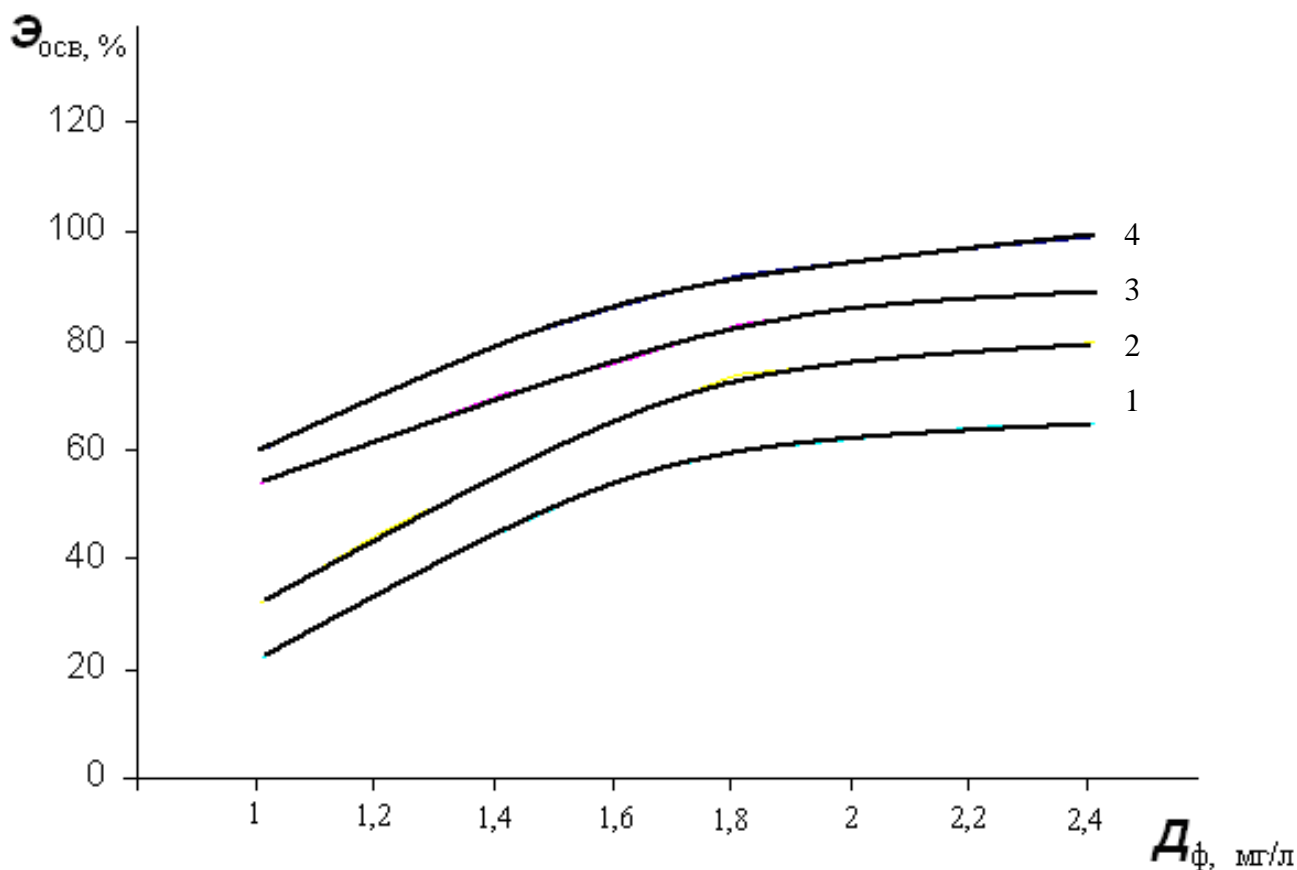


Рис.7. Зависимость эффекта осветления сточной воды от дозы флокулянта : 1-МСМ, 2-МСМ-4, 3-МСМ-8, 4-МСМ-10

Для определения влияния поверхностно-активных свойств на осаждение взвесей определяли кинетику осаждения для различных сополимеров при оптимальной дозе флокулянта. Полученные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2 Зависимость эффекта осветления сточных вод для различных сополимеров

Флокулянт	Доза флокулянта, мг/л	pH	Прозрачность, см	Мутность сточной воды, мг/л	Объем осадка, мл	Относит. объем осадка, A _о ,%	Эффект осветления %
Без добавок	-	6	4,5	205	7,5	25	46
ПАА	1,8	6	20	70	4,0	13	81
КО-1	1,8	6	6,0	155	6,8	22	59
К-4	1,8	6	5,5	170	6,5	21,6	55
МСМ	1,8	6	7,5	122	4,8	16	69
МСМ-4	1,8	6	11,4	80	4,5	15	79
МСМ-8	1,8	6	30,8	30	3,6	12	92
МСМ-10	1,8	6	40	23	3,0	10	94

Как видно из полученных результатов с увеличением поверхностной активности в ряду исследованных сополимеров флокулирующая способность увеличивается. Механизм связывания мелкодисперсных частиц в крупные агрегаты состоит в электростатическом притяжении твердых частиц к функциональным группам полимера – карбоксильным, амидным, карбоксилатным, что наблюдается при использовании типичных полиэлектролитов.

Высокомолекулярные поверхностно-активные вещества отличаются от типичных полиэлектролитов наличием в их структуре гидрофобных углеводородных радикалов, придающих им способность адсорбироваться на

границе раздела двух фаз, понижая при этом поверхностное натяжение воды. При использовании их в качестве флокулянтов могут возникать специфические адсорбционные взаимодействия гидрофобных радикалов с твердыми частицами, что, по-видимому, и способствует связыванию частиц и образованию крупных быстро оседающих хлопьев.

Данный механизм подтверждается также тем, что увеличение длины бокового углеводородного радикала ускоряет процесс осаждения, а образующийся при этом осадок становится более плотным. Так, например при использовании сополимера МСМ-10, содержащего 10 углеродных атомов в боковой цепи, эффект осветления, определенный по изменению мутности сточной воды достигает 94%.

Сравнение флокулирующей способности данных сополимеров с известными применяемыми в настоящее время флокулянтами показывает, что эффективность их действия на дисперсные системы не уступает, а в некоторых случаях и превышает способность полимера связывать частицы в растворе. Это указывает на то, что поверхностно-активные свойства могут усиливать действие полиэлектролитов, используемых в качестве реагентов в процессе очистки сточных вод.

IV. ВЫВОДЫ

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы :

- проведены исследования по получению высокомолекулярных поверхностно-активных веществ на основе сополимера стирола с малеиновым ангидридом путем модификации моноэтаноламином и алифатическими спиртами ;
- исследованы физико-химические свойства растворов полимеров и установлено, что они обладают как полиэлектролитными, так и поверхностно-активными свойствами ;
- проведены исследования по определению флокулирующей способности полученных сополимеров при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов;
- установлено, что с увеличением длины бокового углеводородного радикала в ряду исследованных сополимеров, т.е. с увеличением поверхностной активности флокулирующая способность возрастает и достигает максимального значения для сополимера МСМ-10, содержащего 10 углеродных атомов в боковой цепи;
- установлено, что оптимальной областью рН для флокуляции является 5-6, т.к. в данной области рН макромолекулы находятся в максимально развернутой конформации, способствующей связыванию дисперсных частиц и образованию устойчивых агрегатов;
- проведены исследования по определению оптимальной дозы флокулянта, при которой эффект осветления сточной воды достигает максимального значения и установлено, что оптимальной является добавка 1,8 – 2,0 мг/л;

У.СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каримов И.А. Узбекистан на пороге XXI века : угроза безопасности, условия и гарантии прогресса. Ташкент, Узбекистан, 1977, 314 с.
2. Национальный доклад о состоянии окружающей природной среды и использовании природных ресурсов в Республике Узбекистан.
Под ред. Х.С. Шеримбетова, Б.Б.Алиханова, Ташкент, Госкомприрода, 2002, 168 с.
3. Предельно- допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде.
Л. Химия, 1975.
4. Карюхина Т.А., Чурбанова И.Н. Контроль качества воды. М. Стройиздат, 1986, 161 с.
5. Цыганков А.П., Сенин В.Н. Циклические процессы в химической технологии. Основы безотходных производств. М. Химия, 1988, 320 с.
6. Таубе П.Р., Баранова А.Г. Химия и микробиология воды. М., Высшая школа. 1983, 280 с.
7. Карюхина Т.А., Чурбанова И.Н. Химия воды и микробиология. М., Стройиздат, 1974, 224 с.
8. Беличенко Ю.П., Поляников Л.Я. Охрана водных ресурсов. М., 1976, 216 с.
9. Клячко В.А., Апельцин И.Э. Очистка природных вод. М., Химия, 1971, 184 с.
10. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. М.: Химия, 1989, 512 с.
11. Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. Л.: Химия, 1977, 464 с.
12. Яковлев С.В., Скирдов И.В. Швецов В.Н. Биологическая очистка производственных сточных вод. Процессы, аппараты и сооружения.
М.: Стройиздат, 1985, 207 с.
13. Лапицкая М.П., Зуева Л.И., Балаескул Н.М., Кулешова Л.В. Очистка сточных вод (примеры расчетов). М.: Высшая школа, 1983, 213 с.

14. Жуков А.И., Монгайт И.Л., Родзиллер И.Д. Методы очистки производственных сточных вод. М.: Химия, 1977, 212 с.
15. Вейцер Ю.И., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды. М., Химия, 1975, 138 с.
16. Водорастворимые полимеры и их взаимодействие с дисперсными системами. Под ред. К.С. Ахмедова, Ташкент, Изд.ФАН, 252 с.
17. Яковлев С.В., Карелин Л.С., Ласков Ю.М., Воронов Ю.В. Очистка производственных сточных вод. М. Стройиздат, 1985, 335 с.
18. Яковлев С.В., Карелин Л.С., Водоотводящие системы промышленных предприятий. М., Химия 1986, 234 с.
19. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л., Химия, 1984, 368 с.
20. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. 2-е изд. М., Химия, 1975, 512 с.
21. Яковлев С.В., Ласков Ю.М. Канализация. М. Стройиздат, 1978, 319 с.
22. Строкач П.П., Кульский Л.А. Практикум по технологии очистки воды. Минск, 1980, 320 с.
23. Кожинов В.Ф. Очистка питьевой и технической воды. М. Стройиздат, 1871, 302 с.
24. Лукиных Н.А., Липман Б.Л., Криштулин В.П. Методы доочистки сточных вод. М., Химия, 1978, 235 с.
25. Ребиндер П.А. Поверхностно-активные вещества. М. Знание, 1961, 115 с.
26. Ребиндер П.А. Взаимосвязь поверхностных и объемных свойств растворов поверхностно-активных веществ/ Успехи коллоидной химии. М., 1973, С.9-29.
27. Коллоидные поверхностно-активные вещества/ Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т.- М., Мир, 1966, 319 с.
28. Шварц А., Перри Дж. Поверхностно-активные вещества. Изд.ИЛ., 1953, 544 с.
29. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение, Л., Химия, 1981, 304 с.

30. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Под ред. К. Миттела. М, Мир, 1980, 598 с.
31. Танчук Ю.В., Поп Г.С. Поверхностная активность и мицеллообразование поверхностно-активных полимеров// Колл.ж., 1978, Т.40, №6, С.1209-1213.
32. Ахмедов У.К., Скребнева И.В. Синтез новых аминокальдегидных полимеров / ДАН УзССР, 1978, № 10, С.39-40.
33. Демченко П.А., Танчук Ю.В., Поп Г.С. Гидрофобные взаимодействия в водных растворах полимерных ПАВ./ Укр.хим. журн., 1974, Т.40, № 4, С.381-386.
34. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. М, 1974, 236 с.
35. Справочник по свойствам, методам анализа и очистки воды/ Л.А.Кульский, И.Т.Гороновский, А.М. Кочановский и др. Киев, Наукова думка, 1980, 680 с.

VI. СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ НАУЧНЫХ ТРУДОВ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Кармакова А.Ф., Адылова К.М. Применение высокомолекулярных ПАВ для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Труды магистрантов научно-технической конференции «Умидли кимёгарлар-2008» 1-том, Ташкент, 2008, с.113.