

Г. А. Минлегулова, А. Б. Ярошевский, И. Г. Шайхиев

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДКА В МОДЕЛЬНЫХ ГАЛЬВАНОСТОКАХ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СО ЩЕЛОЧНЫМИ СТОЧНЫМИ ВОДАМИ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Ключевые слова: гальваностоки, очистка, стоки нефтехимических производств, кинетика седиментации.

Исследован процесс очистки гальваностока, в виде модельного медьсодержащего стока, при взаимодействии со щелочными стоками нефтехимических производств. Изучена кинетика седиментации при взаимодействии с этими стоками. В качестве опыта сравнения изучена кинетика в присутствии гидроксида кальция. Показано, что наиболее эффективным для этих целей является сток ОАО «Нижнекамскнефтехим».

Key words: electroplatings wastes, waste water treatment, petrochemical waste waters, kinetics of sedimentation.

The treatment process of electroplatings waste as model copper-bearing waste was investigated with alkaline wastes of petrochemical manufactures. The kinetics of sedimentation due to the interaction with these wastes was studied. The kinetics of the process with calcium hydroxide was used as the model experiment. It is shown that the most efficient appeared to be the waste waters of ОАО «NizhnekamskNeftekhim».

Одними из основных загрязнителей поверхностных водоемов являются ионы тяжелых металлов. Немалое их количество поступает в реки и озера с недостаточно очищенными сточными водами (СВ) гальванических производств. Повышение эффективности очистки подобных стоков, наряду с поиском путей снижения стоимости подобных технологий, является актуальной задачей. Одним из направлений решения этой задачи является использование для очистки вместо традиционных реагентов отходов или стоков других производств [1-7]. В настоящей работе исследован механизм процесса очистки модельных гальваностоков с целью оценить возможность осаждения тяжелых металлов щелочными стоками нефтехимических производств.

Процесс выделения загрязнений в виде осадка напрямую связан с нарушением агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсных систем. На данном этапе работы для иллюстрации химической очистки стоков в качестве опыта сравнения нами была исследована кинетика седиментации модельной дисперсной системы (медьсодержащая СВ) при взаимодействии с водным раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в условиях варьирования pH среды. Необходимость регулирования pH среды была вызвано тем, что этот параметр существенно влияет на эффективность образования агрегатов в очищаемой воде.

Кинетику седиментации изучали в мерных цилиндрах с рабочим объемом 100 см³ по изменению положения подвижной границы раздела между осветленной и неосветленной частями мерного цилиндра. На рис. 1 приведены кинетические кривые седиментации в присутствии 1%, 3% и 5% водного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Выбор концентраций $\text{Ca}(\text{OH})_2$ был обусловлен тем, что при более высоком содержании реагента в системе наблюдается замедление процесса седиментации частиц дисперсной фазы. Необходимо отметить, что время начала формирования границы раздела «твердая фаза – раствор» в системе

медьсодержащий сток (МСС):известь составляет 80⁰С.

Для оценки кинетических закономерностей оседания образующихся агрегатов нами был использован безразмерный параметр – степень осветления $Q = 0,5$, при которой определены времена седиментации t . Полученные результаты приведены в таблице 1.

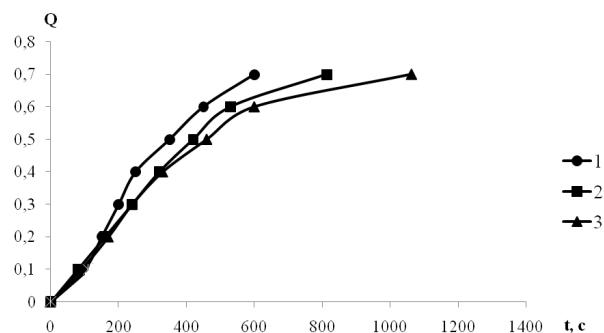


Рис. 1 - Кинетические кривые седиментации модельной сточной воды ($C_{\text{л.ф.}} = 1\%$) в присутствии водного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$. [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], %: 1 (1), 3 (2), 5 (3)

Таблица 1 - Обобщенные данные по временам седиментации в анализируемых системах при $Q = 0,5$

Системы	t, c
МСС + 1% $\text{Ca}(\text{OH})_2$	390
МСС + 3% $\text{Ca}(\text{OH})_2$	400
МСС + 5% $\text{Ca}(\text{OH})_2$	420

Полученные данные свидетельствуют о замедлении процесса осаждения с ростом концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Для анализируемых систем была измерена величина pH среды. Полученные данные сведены в таблицу 2.

Полученные значения pH в исследуемых системах лежат в интервале от 11,5 до 12,1, что

соответствует величинам pH, при которых осуществляется осаждение ионов тяжелых металлов в промышленных условиях.

Таблица 2 - Данные по pH в анализируемых системах

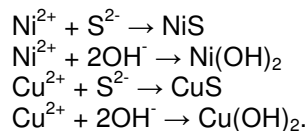
Системы	pH
MCC + 1% Ca(OH) ₂	11,57
MCC + 3% Ca(OH) ₂	11,96
MCC + 5% Ca(OH) ₂	12,08

На следующем этапе исследований в целях повышения эффективности очистки СВ нами был реализован эколого-экономический подход, базирующийся на использовании для очистки гальваносточков стоков других производств, в частности сточных вод некоторых химических и нефтехимических предприятий Республики Татарстан (ОАО «Нижнекамскнефтехим» (сток №1), ОАО «Казанский завод синтетического каучука» (сток №2) и ОАО «Казаньоргсинтез» (сток №3)), имеющих четко выраженный щелочной характер. Необходимо отметить, что при рассмотрении реальных СВ возникают осложнения, связанные как с появлением дополнительного спектра селективных взаимодействий между большим числом компонентов в дисперсионной среде, так и с переходом к более сложным, зачастую не полностью охарактеризованным по составу физическим показателям у самого ансамбля частиц дисперсной фазы (ДФ). Для многих реальных дисперсных систем (ДС) ансамбли частиц ДФ могут состоять из различных по химической природе и гранулометрическим показателям фракций. Как естественное следствие этого претерпевают существенные изменения такие характеристики ДС, как функция распределения по размерам частиц ДФ, дефектность форм частиц, удельная поверхность, пористость, параметры двойного электрического поля (ДЭС), энергетическая карта поверхности, оптические свойства, концентрация и природа локальных адсорбционных центров и ряд других показателей. Неопределенность в описании ансамбля частиц ДФ делает более сложной процедуру контроля за кинетикой на разных стадиях процесса осаждения, особенно с учетом появления ряда новых, селективных взаимодействий между частицами ДФ и отдельными компонентами дисперсионной среды. Поэтому после получения информации в опытах сравнения с гидроксидом кальция целесообразно продолжить изучение процесса осаждения в модельных СВ и выявить основные закономерности и механизмы седиментации в присутствии щелочных стоков.

Повысить эффективность химического осаждения ионов тяжелых металлов из сточных вод гальванических производств возможно, используя реагенты-осадители, содержащие сульфидные соединения, что характерно для исследуемых нами стоков. Сульфид-ионы образуют с тяжелыми металлами химические соединения, растворимость

которых имеет наименьшее значение по сравнению с гидроксидами.

После смешения модельной СВ и щелочных стоков (№1, №2, №3) во всех цилиндрах наблюдалось образование осадка, имеющего сложную цветовую гамму с присутствием серых и желтых включений (сток №1), темно-бурых (сток №2) и черных и зеленых включений (сток №3), обусловленных совместным осаждением сульфидов, гидроксидов никеля и меди, образующихся по реакциям:



На рис. 2 приведены кинетические кривые седиментации модельной СВ в присутствии щелочных стоков №1, №2, №3. Необходимо отметить, что компоненты системы MCC : сток №1 (№2, №3) брались в соотношениях по объему 50:50, 70:30, 80:20. В качестве иллюстрации на рис. 2 показаны кинетические кривые при соотношении компонентов системы 80÷20.

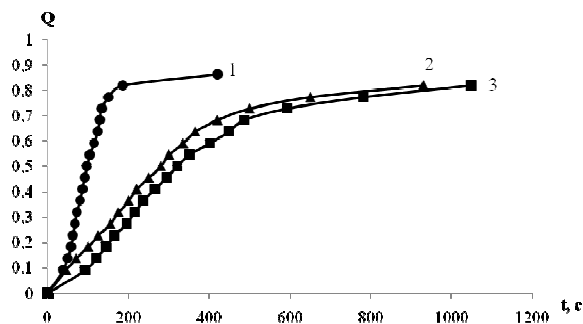


Рис. 2 - Кинетические кривые седиментации модельной сточной воды (C_{д.ф.} = 1%) в присутствии стока №1 (1), №2 (2), №3 (3)

Для всех последующих экспериментов было выбрано данное (оптимальное) соотношение компонентов, т.к. системы характеризуются минимальным временем формирования границы раздела между осветленной и не осветленной частями мерного цилиндра и высокой скоростью осаждения.

Анализируя кривые осаждения (рис. 2) можно заключить, что оседание образующихся частиц ДФ в присутствии стока №1 происходит заметно быстрее, по сравнению со стоками №2, №3. Полученный эффект можно связать с наличием в составе стока №1 помимо сульфидов, сульфатов, хлоридов, также мономеров, олигомеров, соединений органического характера и реагентов-осадителей, содержащих сульфидную комплексобразующую группу, привитую на органическую молекулу. Между данным набором компонентов и частицами MCC имеют место адсорбционные взаимодействия, приводящие к формированию агрегатов, их оседанию и формированию осадка. В основе современных теорий адсорбции лежат представления о

конформационных изменениях, происходящих с адсорбированными молекулами на границе раздела фаз олигомер–поверхность частиц ДФ и в поверхностном слое в актах взаимодействия олигомер–олигомер и олигомер–растворитель. Молекулы этих веществ конкурируют за место на поверхности частиц ДФ и в зависимости от степени сродства с активными центрами, определяемого энергиями их взаимодействия, либо вытесняются, либо адсорбируются на поверхности до установления в системе равновесия.

Для оценки кинетики процесса седimentации сформированных в системах агрегатов определены времена седimentации t при степени осветления $Q = 0,5$ (табл. 3).

Таблица 3 - Обобщенные данные по временам седimentации в анализируемых системах при $Q = 0,5$

Системы	t , с
МСС + сток №1	100
МСС + сток №2	220
МСС + сток №3	250

После осаждения модельных стоков и щелочных сточных вод во всех цилиндрах наблюдалось образование осадка, который удалялся известными способами, сушился и взвешивался. Фильтрат подвергался анализам: измерялись значения pH, ХПК, содержание сульфид-ионов и остаточная концентрация ионов тяжелых металлов (ИТМ). Изменения основных физико-химических показателей фильтратов с увеличением количества приливаемых щелочных сточных вод (стоки №1, №2, №3) представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Физико-химические показатели фильтратов в зависимости от дозировки щелочных сточных вод для МСС

Показатель	Стоки	Соотношение МСС:сток		
		80:20	70:30	50:50
Содержание сульфид-ионов, мг/л	№2	25,67	162,7	259,2
	№3	31,56	138,0	286,8
	№4	8,56	54,23	86,4
ХПК, мг O_2 /л	№1	319,10	670,2	799,0
	№2	302,4	1354,5	1698,5
	№3	379,54	530,0	620,0
pH	№1	7,40	8,4	11,0
	№2	5,93	7,2	8,11
	№3	7,29	11,06	12,2
Остаточное содержание ионов металла, мг/л	№1	20,30	1,0	0,2
	№2	36,70	1,0	0,1
	№3	38,70	1,3	0,1
Масса осадка (г/л)	№1	0,10	1,98	2,22
	№2	0,32	1,44	3,88
	№3	0,90	1,8	2,0

Анализируя данные таблицы 4, можно сделать заключение, что содержание сульфид-ионов, значения pH, ХПК в фильтратах повышается

с увеличением количества щелочных сточных вод. Остаточное содержание ионов металла уменьшается. Данное обстоятельство свидетельствует об очистке модельной сточной воды за счет образования сульфидов и гидроксидов металлов, подтверждением чему служит увеличение массы осадка с ростом количества приливаемых щелочных сточных вод.

Дополнительным подтверждением полного удаления взвешенных частиц из объема дисперсионной среды служат данные оптического метода. Определение размера частиц осуществлялось методом светорассеяния двумя независимыми экспериментами: по зависимости оптической плотности от длины волны падающего света на спектрофотометре марки «UNICO-1200» и методом динамического светорассеяния (анализатор марки «Malvern Zetasizer Nano-ZS»).

На рис. 3 приведены зависимости $\lg D = f(\lg \lambda)$ для анализируемых маточных растворов.

В первом приближении без учета асимметрии частиц в таблице 6 обобщены данные по размерам частиц ДФ в анализируемых системах. Средний размер частиц рассчитывали по формуле: $R_{cp} = Z \cdot \lambda_{cp} / 8\pi$.

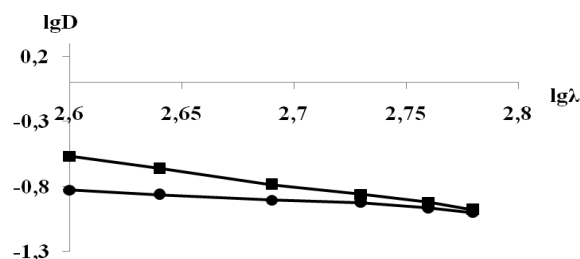


Рис. 3 - Зависимость оптической плотности D от длины волны падающего света λ для маточного раствора модельной сточной воды ($C_{д.ф.} = 1\%$) в присутствии стока № 2 (1), № 3 (2)

Таблица 5 - Обобщенные данные по размерам частиц ДФ в надосадочной жидкости в анализируемых системах

Системы	UNICO-1200	Malvern Zetasizer Nano-ZS
	R_{cp} , нм	R_{cp} , нм
МСС	350	343
МСС + сток №1	127,6	132
МСС + сток №2	303,8	295
МСС + сток №3	280	267

Анализируя данные таблицы 5 можно предположить, что при добавлении стоков №1, №2, №3 к МСС происходит уменьшение размеров частиц в надосадочной жидкости, вследствие связывания частиц в агломераты при контакте двух стоков с последующим выпадением их в осадок.

В заключении можно отметить, что при сравнении реагентов $Ca(OH)_2$ и исследованных сульфидно-щелочных стоков (ОАО «Нижнекамскнефтехим» (сток №1), ОАО «Казанский завод синтетического каучука» (сток

№2) и ОАО «Казаньоргсинтез» (сток №3)) применительно к МСС установлены следующие кинетические закономерности:

1) время начала формирования границы раздела «твердая фаза – раствор» при введении водного раствора различных концентраций: 1%, 3%, 5% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $t = 80$ с; в присутствии стоков №1, №2 $t = 40$ с; стока №3 $t = 70$ с;

2) времена седиментации t при степени осветления $Q = 0,5$ при введении водного раствора различных концентраций: 1% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $t = 390$ с; 3% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $t = 400$ с; 5% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $t = 420$ с; в присутствии стоков №1 $t = 100$ с; №2 $t = 220$ с; стока №3 $t = 250$ с.

Полученные данные показывают, что более эффективными реагентами в процессах очистки модельных МСС по сравнению с гидроксидом кальция являются щелочные сточные воды нефтехимических производств, среди которых

наилучшими физико-химическими показателями обладает сток №1 (ОАО «Нижнекамскнефтехим»).

Литература

1. И.Г. Шайхиев, Г.А. Минлигулова, *Вода и экология: проблемы и решения*, 3, 3-12 (2008).
2. И.Г. Шайхиев, Г.А. Минлигулова, *Вода и экология: проблемы и решения*, 4, 16-30 (2008).
3. И.Г. Шайхиев, Г.А. Минлигулова, *Вода и экология: проблемы и решения*, 1, 49-60 (2009).
4. И.Г. Шайхиев, Г.А. Минлигулова, *Вода и экология: проблемы и решения*, 2, 28-39 (2009).
5. И.Г. Шайхиев, Г.А. Минлигулова, *Вода и экология: проблемы и решения*, 3, 13-23 (2009).
6. Г.А. Минлигулова, И.Г. Шайхиев, *Вестник Казанского технологического университета*, 6, 166-171 (2011).
7. Г.А. Минлигулова, И.Г. Шайхиев, *Вестник Казанского технологического университета*, 13, 41-45 (2011).

© Г. А. Минлегулова – к.т.н., начальник бюро охраны окружающей среды департамента промышленной безопасности и экологии ОАО «КАМАЗ»; А. Б. Ярошевский – к.т.н., доц. каф. инженерной экологии КНИТУ, asark@mail.ru; И. Г. Шайхиев – д.т.н., проф., зав. каф. инженерной экологии КНИТУ, ildars@inbox.ru.