

ОЧИСТКА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Кант өндүрүшүнүн булганыч сууларын коагуляциялык ыкма менен тазалоо берилген.

Приведен коагуляционный метод очистки сточных вод сахарного производства.

An coagulation method of purification of waste water from sugar production.

Одним из эффективных методов защиты водоемов от загрязнений сточными водами является физико-химический метод очистки сточных вод.

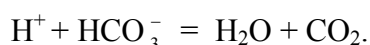
Цель данной работы заключалась в исследовании эффективности применения хлорида железа (III) сульфата алюминия, извести и прокаленного осадка для снижения ХПК сточных вод сахарного производства.

Для коагуляции большую роль играют размеры и структура частиц гидроокисей, причем размеры выделяющихся при гидролизе коагулянтов частиц гидратов окисей зависят, главным образом, от степени пересыщения раствора. В процессе водоочистки гидролиз солей-коагулянтов протекает в разбавленных растворах, что создает условия слабого пересыщения и благоприятствует образованию крупных частиц при обеспечении необходимого времени на их формирование /1-3/.

Гидролиз вводимых коагулянтов заканчивается очень быстро, в течение одной-двух минут. Гидроксиды алюминия или железа вследствие большого разбавления образуют коллоидные растворы. Золи гидроксидов металлов имеют положительный заряд вследствие адсорбции катионов металла, образующего гидроксид, на коллоидной частице.

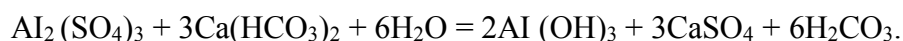
При адсорбции следует различать два процесса: собственно адсорбцию и фиксацию (закрепление) адсорбированных коллоидов на поверхности. В первом процессе главную роль играют силы межмолекулярного воздействия. Адсорбция коллоидных частиц зависит от их дисперсности: она тем больше, чем выше дисперсность и чем меньше устойчивость частиц /1-5/.

Для быстрого и полного протекания процесса гидролиза коагулянтов необходим некоторый щелочной резерв воды, т.е. наличие в ней определенного количества бикарбонат-ионов, которые связывают ионы водорода, выделяющиеся при гидролизе:



Благодаря наличию в воде буферной системы (из бикарбонат-ионов и углекислоты) с рН, близким к 7, рН воды при гидролизе коагулянтов изменяется в большинстве случаев очень незначительно.

На основании уравнения реакции гидролиза коагулянтов можно подсчитать количество бикарбонат-ионов, необходимое для нейтрализации дозы коагулянта. Из суммарной реакции гидролиза сульфата алюминия в присутствии бикарбонат-ионов, описываемой уравнением



следует, что на каждые 342 мг сульфата алюминия расходуется 6 мг-экв. HCO_3^- -ионов.

Степень гидролиза повышается с разведением раствора и увеличением его температуры и рН.

Концентрация водородных ионов, при которой гидроокись алюминия имеет минимальную растворимость, лежит в пределах значений рН 6,5-7,5. Осаждение гидроокиси алюминия начинается при рН 3 и достигается полноты при рН 7. В дальнейшем с повышением рН осадок начинает растворяться.

При коагулировании в кислых и нейтральных водах, содержащих небольшое количество бикарбонатов, для нейтрализации накапливающихся при гидролизе сульфата алюминия водородных ионов можно применять смеси сульфата алюминия и алюмината натрия.

У амфотерных гидроксидов алюминия знак заряда коллоидного раствора зависит от рН. В кислой и нейтральной среде золь гидроксида алюминия имеет положительный заряд. В слабощелочной среде при рН 8,2 знак заряда коллоидного раствора гидроксида алюминия становится отрицательным, так как роль потенциалообразующих ионов уже выполняют алюминат-ионы или гидроксид-ионы. Противоионами будут в таких коллоидных частицах катионы металлов. При низких значениях рН коллоидные частицы гидроксидов металлов адсорбируют большое число катионов и поэтому являются более устойчивыми, что объясняется меньшей полнотой гидролиза коагулянта.

При введении коагулянта в воду происходит его диссоциация и одновременно начинается процесс гидролиза коагулянта. Образующиеся коллоидные растворы гидроксидов алюминия или железа (III) коагулируют под действием анионов, содержащихся в воде. Особенно быстро проходит этот процесс при рН 6,5-7,5, близких или соответствующих изоэлектрическому состоянию этих золь для гидроксида алюминия при рН 6,5-7,5; гидроксида железа (III) при рН 5-7. Изоэлектрическая точка для коллоидных растворов гидроксидов металлов может несколько смещаться в зависимости от состава воды. Снижение устойчивости золь коагулянтов происходит в

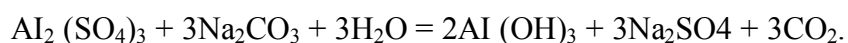
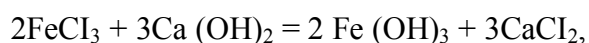
результате сжатия диффузного слоя коллоидных частиц. При этом часть противоионов из диффузного слоя переходит в адсорбционный, следствием чего является уменьшение электрокинетического потенциала. Коллоидные частицы коагулянта, полностью или частично потерявшие заряд, начинают соединяться друг с другом, так как межмолекулярные силы отталкивания, обусловленные наличием одноименного заряда, отсутствуют. Скоагулировавшие частицы гидроксида алюминия или железа имеют чрезвычайно развитую поверхность и поэтому являются адсорбентами для коллоидных примесей, содержащихся в воде.

В процессе коагуляции отрицательно заряженные коллоидные примеси воды начинают адсорбироваться коагулирующими частицами коагулянта. Снижение заряда коллоидных частиц примесей может происходить под действием катиона коагулянта и коллоидных примесей примерно одинаково, наблюдается взаимная коагуляция. Так как она происходит только в очень узкой зоне концентраций, то ее можно рассматривать как частный случай процесса коагуляции.

Заряд коллоидных частиц примесей может понижаться и в результате проникновения катионов коагулянта при сжатии диффузного слоя в адсорбционный.

Исследования показывают, что структура выделяющихся из раствора частиц зависит от скорости двух протекающих одновременно процессов: беспорядочного слипания частиц при столкновениях и роста кристаллов. При незначительном пересыщении главную роль играет скорость ориентации, которая у гидроокисей понижается с увеличением числа гидроксильных ионов, связанных с атомом металла.

При коагулировании происходит снижение щелочности воды в результате взаимодействия гидрокарбонат-ионов с ионами H^+ гидролизующегося коагулянта. Так, при дозе сульфата алюминия 100 мг/л щелочность снижается на 0,6 мг-экв/л, а при дозе 100 мг/л сульфата железа (II) – на 0,72 мг-экв/л. Вместе с коагулянтом вводят реагенты, содержащие гидроксид, и карбонат-ионы, которые способствуют повышению щелочности. Для подщелачивания обычно используют известь, когда не ограничивается жесткость воды. Сущность процессов, происходящих при подщелачивании, можно описать уравнениями реакций:



Образующаяся в процессе свободная угольная кислота связывается избытком карбоната натрия. Количество щелочи для подщелачивания определяют по формуле

$$D_{щ} = D_k - Щ + 1,$$

где $D_{щ}$ – доза щелочи в расчете на безводное чистое соединение, мг-экв/л; D_k – доза коагулянта в пересчете на безводную соль, мг-экв/л; Щ – щелочность воды, мг-экв/л; 1 – избыток щелочного реагента, обеспечивающий щелочной резерв воды, мг-экв/л.

Происходят коагуляция известью белков и красящих веществ и осаждение ряда анионов, дающих нерастворимые соли с ионом кальция, кроме того, в процессе коагуляции идет ряд реакций разложения амидов, редуцирующих веществ, пектиновых веществ.

Карбонизация дополнительно очищает воду путем адсорбции растворимых веществ и особенно высокомолекулярных веществ на поверхности частиц мелкого осадка $CaCO_3$, который образуется при пропускании углекислого газа через очищенную воду. Именно для получения при карбонизации значительного количества $CaCO_3$ прибавляют к воде больше извести. Осаждаются безазотистые органические кислоты, а также аминокислоты. Бетаин не осаждается известью и остается в сточной воде.

Из минеральных кислот осаждаются фосфорная, соляная кислоты и в очень малой степени серная кислота. Кроме этих реакций осаждения кристаллоидов, идут реакции коагуляции и осаждения высокомолекулярных веществ, под действием иона кальция коагулируют белки и сапонины. При увеличении количества извести осадок становится более светлым и прозрачным. Оптимум плотности осадка и прозрачности воды наблюдается при pH 10.

При дальнейшем увеличении количества извести осадок становится менее плотным, а вода более окрашенной: происходит частичная пептизация осадка под влиянием щелочи pH>11.

Разложению подвергаются соли аммония, амиды кислот, редуцирующие вещества, взвешенные частицы, белки.

При разложении солей аммония выделяется аммиак, а в воде остается эквивалентное количество солей кальция.

Медленно разлагается оксиаминовая кислота: выделяется аммиак и выпадает осадок щавелевой кальциевой соли. Редуцирующие вещества разлагаются на молочную и высокомолекулярные кислоты под влиянием гидроксида иона. Жиры омыливаются известью, в воде остается глицерин, а жирные кислоты осаждаются в виде кальциевых солей.

Пектин образует с известью осадок пектината кальция, но при дальнейшем действии извести пектин разлагается под действием щелочи на метиловый спирт и пектовую кислоту. Пектовая кислота дает с известью осадок пектата кальция, который затрудняет фильтрацию.

Основная задача очистки жомокислых сточных вод сахарного производства – удаление органических веществ. При обработке этих сточных вод известью практически полностью осаждается основное ядро пектиновой кислоты – полигалактуроновая кислота. Использованная в исследованиях жомокислая сточная вода до очистки имела ХПК 450 мг О/л и рН 4,4, после очистки значение ХПК снизилось до 100 мг О/л, а рН повысилось до 10,5. При более высоком значении рН часть пектовых кислот пептизируется и качество очистки воды снижается.

Применение регенерированного осадка при очистке сточных вод сахарного производства позволяет в несколько раз снизить расход извести, а образующуюся при прокаливании карбоната кальция углекислоту можно снова использовать в процессе карбонизации сточных вод. Это дает возможность повысить экономичность очистки сточных вод и их качество по сравнению с очисткой стоков реагентами и известью.

Сточная вода после обработки осадком имеет рН = 11. Для ее нейтрализации использовали процесс карбонизации, т.е. барботировали углекислоту через воду, в результате чего выпадает в осадок CaCO_3 , на поверхности кристаллов которого сорбируется значительное количество органических веществ.

При медленной карбонизации в течение 5 мин процесс фильтрации осадка CaCO_3 затрудняется. Коллоидные гели белка и пектиновые вещества, содержащиеся в осадке, состоят из крупных частиц, но поверхность их может быть недостаточной для задержания всех имеющихся гелей, а при низкой температуре 20 °С всегда образуется большое количество мелких кристаллов. Следовательно, сточные воды после карбонизации с пониженной температурой отличаются меньшим содержанием солей кальция, улучшенной цветностью, а сухой остаток уменьшается на 40 %.

Наилучший эффект очистки сточных вод многократным регенерированным фильтрационным осадком достигается при рН = 10,5. Содержание фенолов, органических кислот и нейтральных амфотерных соединений уменьшается в 1,9 раза. При этом ХПК уменьшается от 450 до 101 мгО/л, а степень осветления воды достигает 99,4 %. Содержание фенолов, органических кислот и нейтральных соединений на этом этапе очистки снижается в 2 раза, а содержание основных и амфотерных соединений – в 2,5 раза. В результате карбонизации щелочной очищенной воды ее ХПК снижается на 78 %, сухой остаток – на 64 %, соединения фенолов и других слабых органических кислот уменьшаются на 82 %, содержание органических оснований – на 91 %, а нейтральных соединений – на 74 %.

Коагуляционная очистка сточных вод зависит от различных факторов: рН среды, дозы реагентов, концентрации органических загрязнений. Следовательно, необходимо

выяснить влияние на эффект коагуляции одновременного действия многих факторов. С целью сокращения количества экспериментов, необходимых для решения этого вопроса, мы применили метод математического планирования эксперимента. В результате были получены зависимости, позволяющие рассчитывать величины снижения химического потребления кислорода при коагуляции загрязнений в сточных водах сахарного производства прокаленным фильтрационным осадком.

Были выявлены существенные факторы процесса очистки, интервалы варьирования и шаг между уровнями (табл.1).

Таблица 1

Данные для расчета коагуляции прокаленным фильтрационным осадком

| Существенные факторы процесса очистки | Единица измерения | Шаг между уровнями | Интервалы варьирования |
|---------------------------------------|-------------------|--------------------|------------------------|
| Дозы коагулянта X_1 | кг/м ³ | 0,1 | 0-1,4 |
| Сухой остаток X_2 | кг/м ³ | 0,5 | 0,5-3,5 |
| pH X_3 | - | 0,5 | 5-11 |

Для оценки выходной концентрации сточной воды непосредственно измеряли химическую потребность кислорода кгО/м³-у. При трехфакторном эксперименте зависимость $Y=(x_1, x_2, x_3)$ должна изображаться поверхностью отклика в четырехмерном пространстве. Поскольку истинный вид функции неизвестен, для описания поверхности отклика используют уравнение, представляющее собой разложение этой функции в степенной ряд:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{ij=1}^n \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n \beta_{ij} x_i^2 + \dots$$

где x_i, x_j – переменные факторы при $i=1+n, j=\bar{1}n, i \neq j, \beta_0, \beta_i, \beta_{ij}..$ – коэффициенты регрессии при соответствующих переменных, значения которых определяют форму поверхности отклика.

Формулы расчета коэффициентов регрессии имеют вид:

$$e_0 = \frac{1}{N} \sum_{Y=1}^N y_i,$$

$$e_0 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{ij} y_i,$$

где x_{ji} – значение переменной в соответствующем столбце плана эксперимента ($x_{ji} = \pm 1$); Y_i – результат i -го опыта; N – общее число опытов; j – номер фактора.

При вычислении коэффициентов регрессии по способу Иейтса и по формуле получаем близкие результаты.

После расчета коэффициентов уравнение регрессии принимает следующий вид:

$$Y = 65,88 - 1,25 x_1 + 8,37 x_2 + 2,25 x_1 \cdot x_2 + 8,87 x_3 + 0,5 x_1 \cdot x_3 - 4,63 x_2 \cdot x_3 + 3 x_1 \cdot x_2 \cdot x_3.$$

В целях проверки значимости коэффициентов регрессии и адекватности полученных уравнений проведен статистический анализ.

Расчетное значение критерия Кохрена находили по формуле

$$\delta_p = \frac{[S^2_{(YR)}] \max}{\sum_{U=1}^N S^2_{(YUR)}} = \frac{6,62}{41,92} = 0,16.$$

Табличное значение критерия Кохрена равно $\delta_T = 0,516$. Оно найдено для следующих параметров: $q=0.05$; $N=8$; $f=2$. Условие $\delta_p \leq \delta_T$ выполнено ($0,16 < 0,516$), следовательно, опыты воспроизводимы.

Однородность дисперсий можно проанализировать по критерию Фишера

$$F_p = \frac{[S^2_{(YR)}] \max}{[S^2_{(YR)}] \min} = 1,8,$$

поэтому это значение меньше табличного значения критерия Фишера, равного 4,8, все оценки дисперсий будут однородны.

Таким образом, очистка сточных вод сахарного производства прокаленным осадком дает возможность повышения ее качества по сравнению с очисткой стоков коагулянтами и известью.

Список литературы

1. Когановский А.М., Кульский Л.А., Сотникова Е.Е. и др. Очистка промышленных сточных вод. – Киев: Техника, 1974. – 257 с.
2. Жуков А.И. Монгайт И.Л., Родзиллер И.Д. Методы очистки производственных сточных вод: Справочное пособие. – М.: Стройиздат, 1977. – 204 с.

3. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. – М.: Госхимиздат, 1963. – 252 с.
4. Вигдорчик Е.М., Шейнин А.В. Математическое моделирование непрерывных процессов растворения. – Л.: Химия, 1971.- 248 с.
5. Проскураков В.А., Шмид Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. – Л.: Химия, 1974. – 464 с.