

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*В.Н. Стрельников, В.А. Вальцифер, С.А. Астафьева,
Е.А. Лебедева, И.П. Сизенева*

Учреждение Российской академии наук Институт технической химии
Уральского отделения РАН, г. Пермь, Россия

В статье проанализированы современные методы очистки сточных вод и представлена разработанная методика очистки сточных вод производства нитроцеллюлозы, основанная на совместном использовании коагулянта – сульфата алюминия (3%-ный или 6%-ный растворы) с флокулянтom – полиакриламидом (1%-ный или 0,5%-ный раствор), обеспечивающая выполнение гигиенических требований к качеству воды нецентрализованного водоснабжения.

Ключевые слова: очистка сточных вод, флокуляция, коагуляция, нитроцеллюлоза, полиакриламид.

Modern methods of wastewater treatment have been analyzed, the developed standard purification procedure for wastewater formed during nitrocellulose production based on the joint application of coagulant (aluminum sulfate, 3% or 6% solutions) along with the flocculating agent (polyacrylamide, 1% or 0.5% solution) has been presented. The procedure meets hygienic requirements for water quality for non-centralized water supply.

Keywords: wastewater treatment, flocculation, coagulation, nitrocellulose, polyacrylamide.

Введение

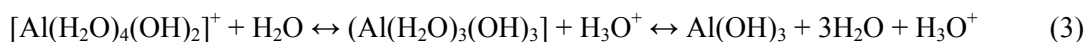
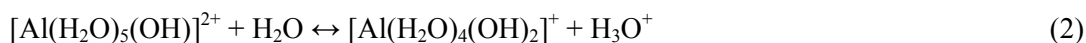
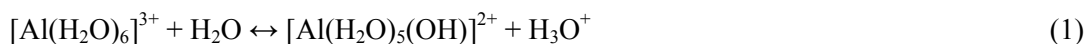
Накопленные за годы производства нитроцеллюлозы и порохов взрывчатые вещества в коммуникациях, строительных конструкциях, промканализации и окружающей территории предприятий оборонно-промышленного комплекса представляют угрозу жизни и здоровью работающих и жителям окрестных районов. В этой связи проблема очистки сточных вод (СВ) от продуктов нитрации целлюлозы приобретает первостепенное значение.

Способы очистки сточных вод и обоснование выбора материалов

Изучим возможность применения традиционных способов очистки, в частности питьевой воды, основанных на реализации процесса коагуляции и флокуляции, применительно к очистке СВ производства нитроцеллюлозы.

Рассмотрим процесс очистки СВ. Сточные воды после предварительного механического осветления поступают на установки обработки химическими реагентами с целью удаления твердых веществ, которые не отделяются простым механическим осветлением, выделения коллоидных, обычно органических веществ, а также растворенных неорганических веществ

(прежде всего солей металлов). Эти процессы называются химическим осаждением или коагуляцией. Химические добавки вызывают в СВ коагуляцию грубо- и мелкодисперсных коллоидных веществ, т.е. веществ, обуславливающих помутнение воды, окраску и образование шлама. Химическое осаждение основано на выравнивании зарядов коллоидных частиц СВ. Соединение частиц в более крупные агрегаты обычно тормозится одноименными электрическими зарядами. Однако, если прибавить противоположно заряженные ионы или коллоиды, то наступает выравнивание зарядов, достигается «изоэлектрическая точка» и происходит осаждение веществ. Это приводит к полному осветлению СВ. Для такого вида осаждения особенно пригодны соли многовалентных металлов благодаря большим зарядам их гидроокисей. Поэтому особенно распространенными коагулянтами являются соли алюминия и трехвалентного железа (иногда с добавкой извести для установления необходимого рН), а именно – сульфаты, хлориды алюминия и железа, а также их смеси в различных соотношениях [1]. Эти соли, образованные многозарядными катионами слабых оснований и анионами сильных кислот, гидролизуются ступенчато по следующей схеме:



Гидратированные ионы алюминия в процессе гидролиза отдают протон от координированной молекулы воды, образуя последовательно комплексные ионы $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ и $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, остающиеся в растворе. Когда последний нейтральный комплекс $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ теряет воду, образуется плохо растворимый гидроксид алюминия. Ступенчато гидролизуются и соли железа (III). Но, в отличие от солей алюминия, помимо гидроксидов железа могут образовываться и трудно растворимые гидроксополимеры.

Образовавшиеся в процессе гидролиза коллоидные золи гидроксидов алюминия и железа коагулируют с образованием агрегатов и, в конечном счете, более или менее крупных хлопьев. Последние вместе с коллоидами, загрязняющими воду, осаждаются и, в результате, очищают ее [2].

Для регулирования устойчивости дисперсных систем в последнее время все шире применяются различные водорастворимые полимеры, весьма малые добавки которых могут радикально изменить стабильность дисперсий. Это широко используется при очистке природных и промышленных СВ от дисперсных примесей, концентрировании и обезвоживании суспензий, для улучшения фильтрационных характеристик осадков и структуры почв и т.п. В основе всех этих процессов лежит изменение степени агрегации дисперсных частиц под влиянием высокомолекулярного соединения (ВМС). В отличие от компактных коагулятов, образующиеся в результате флокуляции крупные агрегаты (флокулы) обладают значительной рыхлостью. Флокуляция, как правило, процесс необратимый: в этом случае невозможно путем уменьшения содержания в растворе реагента (как это наблюдается при коагуляции) осуществить пептизацию (редиспергирование) осадка.

ВМС – чрезвычайно эффективные флокулянты дисперсных систем, весьма малые (порой тысячные или даже миллионные доли от массы твердой фазы) добавки которых могут радикально снизить агрегативную и седиментационную устойчивость дисперсий.

Эффективность флокуляции характеризуется, по меньшей мере, тремя параметрами: глубиной минимума на кривых устойчивость–концентрация полимера (она свидетельствует о степени осветления дисперсии за данный период); минимальной концентрацией ВМС C_{min} , вызывающей максимальную флокуляцию; протяженностью области дестабилизации (чем больше интервал C_{min} , в котором происходит интенсивная флокуляция, тем легче управлять этим процессом и тем меньше опасность ухудшения агрегации частиц при незначительном отклонении от оптимальной дозы реагента).

Иногда флокулирующую способность полимера характеризуют отношением:

$$\Phi = v/C_{min}, \quad (4)$$

где v – скорость осветления суспензии, C_{min} – минимально необходимая для этого концентрация ВМС.

Поэтому хорошими флокулянтами следует считать полимеры, обеспечивающие максимальную очистку системы от дисперсных частиц при минимальном расходе реагента и достаточно большой протяженности области флокуляции.

Флокулирующее действие ВМС зависит от ряда факторов: природы и количества добавляемого полимера, его молекулярной массы и заряда, условий введения реагента, содержания в системе дисперсной фазы и электролитов и др.

Поэтому флокулянтами дисперсий могут служить ВМС, которые обладают достаточно высокой молекулярной массой, хорошо адсорбируются частицами и при этом растворяются в дисперсионной среде. Показано, что линейные полимеры или полимеры со слегка изогнутой цепью – лучшие флокулянты, чем клубкообразные макромолекулы. Этим, в частности, объясняют усиление флокулирующего действия полиакриламида в результате его частичного (30%-ного) щелочного гидролиза: появления при этом заряда вдоль макроцепи вследствие диссоциации карбоксильных групп. В то же время известно, что хорошими флокулянтами являются как неионный гибкоцепной (клубко-

образный) полиэтиленоксид с длиной сегмента Куна $l_s = 0,8$ нм, так и жесткоцепные полисахариды (например, соли карбоксиметилцеллюлозы) со значением l_s порядка 30–35 нм. Это говорит о том, что флокулирующее действие ВМС зависит не столько от жесткости макромолекулярного клубка, сколько от его размеров в растворе, которые определяются как природой полимера, так и его молекулярной массой и зарядом.

Важным фактором, определяющим возможность флокуляции, является достаточно прочное связывание макромолекулы с частицами, чему способствует образование водородных связей или химических соединений между активными центрами поверхности и функциональными группами реагента. В то же время образование большого числа контактов макромолекулы (иона) с поверхностью, приводящее к значительной деформации полимера при адсорбции и образованию достаточно тонкого адсорбционного слоя, ухудшает условия для флокуляции. Более прочная адсорбция (с образованием, по-видимому, большого числа адсорбционных связей) сополимеров метакриловой кислоты частицами каолина по сравнению с сополимерами метакриламида и является, вероятно, причиной худшего флокулирующего действия первого вещества по сравнению со вторым [3].

Процессы стабилизации и флокуляции дисперсий высокомолекулярными веществами взаимосвязаны. Обычно по мере возрастания содержания полимера в системе ее устойчивость сначала снижается (флокуляция), а затем возрастает (стабилизация). Ширина зон флокуляции и стабилизации зависит от химической природы и молекулярной массы реагента, концентрации дисперсной фазы, содержания в системе электролитов и др.

Полиакриламид (ПАА) оказался эффективным ускорителем образования и осаждения хлопьев в камере хлопьеобразования, причем степень осветления воды с ростом содержания ПАА проходит через максимум [4]. Обычно применяемые в водоподготовке концентрации ПАА невелики: так, доза его для осаждения взвешенных веществ перед отстаивателями и осветлителями составляет $0,5 \div 1,0$ мг/дм³; при использовании в одноступенчатой схеме очистки

воды – $0,4 \div 0,6$ мг/дм³, а при двухступенчатой схеме – $0,05 \div 0,1$ мг/дм³ [5].

Для очистки природных и сточных вод ПАА, как правило, используется совместно с электролитами-коагулянтами, чаще всего с сульфатом алюминия. По традиционной схеме флокулянт вводят в очищаемую воду спустя некоторое время после ее обработки коагулянтом. Этот разрыв во времени (1–2 мин) необходим для равномерного распределения коагулянта в воде, его гидролиза и образования первичных частиц. Показано [4], что добавки ПАА оказывают положительное влияние на гидравлическую крупность и плотность хлопьев, образующихся в осветлителе со взвешенным осадком: введение ПАА через 2 мин после коагулянта – сульфата алюминия позволило в значительной степени увеличить концентрацию взвешенного осадка при обработке как мутной, так и цветной воды. Этот же реагент улучшает осветление воды при фильтровании через песок, что связывается с усилением адгезии взвешенных частиц к зернам фильтрующей загрузки вследствие увеличения лиофильности загрузки при адсорбции ВМС, а также за счет флокуляции частиц с образованием крупных и плотных агрегатов. Во всех случаях было обнаружено, что с увеличением дозы флокулянта задерживающая способность фильтрующей загрузки проходит через максимум.

Очистка природных и сточных вод флокуляцией, как и коагуляцией, включает приготовление водных растворов флокулянтов, их дозирование, смешение растворов с очищаемой водой, хлопьеобразование и отделение твердой фазы. Аппаратурное оформление этих процессов остается почти таким же, как и в случае применения коагулянтов.

Флокулянты могут применяться самостоятельно и в совокупности с коагулянтами. Флокулянты вводят в очищаемую воду, поступающую в аппараты первой ступени очистки или на фильтры. Наряду с повышением эффективности очистки от органических и минеральных веществ, удаляются растворимые фосфаты, облегчается последующая очистка сточных вод в аэротенках, биофильтрах, фильтрах с загрузкой песка или ионообменных материалов, адсорбierer с активным углем.

Скорость и эффективность флокуляции зависят от содержания взвешенных частиц и свойств их поверхности, наличия растворенных примесей в очищаемой воде, перемешивания и дозы реагентов, последовательности введения коагулянтов и флокулянтов, а также других факторов.

Важное значение имеет доза флокулянта. При малых или больших количествах полимера может наблюдаться стабилизация дисперсной системы. При избыточном количестве флокулянта образуется сетка ассоциированных молекул полимера, препятствующая сближению и агрегации частиц. Доза флокулянта зависит от количества и состава загрязнений в воде, природы полимера и его свойств, а также от требований к очищаемой воде. В зависимости от этих параметров доза ПАА при совместном использовании его с сульфатом алюминия может колебаться обычно через 0,2–1,5 мг/дм³. Важной особенностью технологии применения флокулянтов является приготовление и дозирование рабочих растворов. Флокулянты производятся в виде порошков, гелей и высоковязких жидкостей. Из них готовят рабочие растворы, концентрация которых определяется дозой реагента, его суточным расходом и производительностью очистной установки. Обычно готовят 0,25–1%-ные растворы, которые во время дозирования разбавляют до 0,02–0,1%-ных. Во время хранения рабочих разбавленных растворов флокулянтов может происходить деструкция макромолекул и образование ассоциатов, что ухудшает флокулирующие свойства полимера. Поэтому рекомендуется хранить 0,7–1%-ные растворы ПАА-геля не более 15 сут, 0,4–0,6%-ные – 7 и 0,1–0,3 %-ные – 2 сут при слабом перемешивании сжатым воздухом.

Эффективность применения флокулянтов зависит от условий и места введения их в дисперсионную среду. При этом должно обеспечиваться быстрое и равномерное смешение полимера с обрабатываемой водой с образованием прочных и крупных хлопьев, легко отделяемых от воды. Для равномерного и быстрого распределения флокулянтов используют разбавленные 0,01–0,02%-ные растворы, которые вводят расщепленно по всему объему при интенсивном перемешивании, предотвращая возможность деструкции полимеров. Средний квадра-

тичный градиент скорости должен быть в пределах 200–1000 с⁻¹. Смешанная с флокулянтном вода поступает в камеры хлопьеобразования, в которых в зависимости от вида флокулянта и его свойств осуществляется медленное перемешивание при 20–45 с⁻¹. Камеры хлопьеобразования непременно устраивают перед отстойниками, вакуум-фильтрами и фильтр-прессами, а также перед магнитными сепараторами и флотационными машинами. При центрифугировании флокулянт смешивают с осадком перед поступлением его в центрифугу. При осветлении во взвешенном слое и фильтровании через пористую загрузку вода поступает вместе с флокулянтном и хлопья образуются в самих аппаратах. Использование полиакриламида дает возможность повысить скорость движения воды в осветлителях со взвешенным осадком в 1,2–1,5 раза, значительно улучшить качество осветленной воды и на 15–40% снизить расход коагулянта.

Результаты и обсуждение

Из вышеизложенного следует, что совместное применение коагулянтов и флокулянтов для очистки СВ от взвешенных частиц повышает эффект очистки. Поэтому для очистки сточных вод производства нитроцеллюлозы предлагается использовать ПАА, марки «Праестол 2510 N» фирмы ЗАО «Ашленд-МСП» г. Пермь (одна из марок, которая используется для очистки питьевой воды) совместно с электролитом-коагулянтом – сульфатом алюминия. В сточные воды с рН 7–8,5 вводили 3%-ный или 6%-ный растворы сульфата алюминия при продолжительности полного смешения коагулянта с водой в течение 2 мин. Флокулянт ПАА (1%-ный или 0,5%-ный раствор) добавляли в очищаемую воду спустя 2 мин после обработки ее коагулянтом. Установлено, что разрыв во времени необходим для равномерного распределения коагулянта в воде, его гидролиза и образования первичных частиц. При добавлении ПАА наблюдали увеличение размеров агломератов загрязнений и плотности образующихся хлопьев в мутной сточной воде.

Мутность воды определяют фотометрическим сравнением проб исследуемой воды со стандартными суспензиями с применением обычных фотоколориметров с оптическим

Сравнительная таблица условий очистки и полученных показателей мутности очищенных сточных вод

№ п/п	рН	Al ₂ (SO ₄) ₃		ПАА марки Праестол 2510		τ отстаивания, (с, мин, ч)	Мутность, мг/дм ³ (по каолину)
		г	г/дм ³	г	г/дм ³		
Отработанная вода, до ловушки (от 23.09.2009), температура 17,1°C; рН 2; мутность 5,5 мг/дм³; скорость перемешивания 300 об/мин							
1	2	0,015	0,3	0,0003	0,006	> 1 ч	2,0
2	7–7,5	-"	-"	-"	-"	30–35 с	0,5
3	7,0	-"	-"	-"	-"	25–30 с	2,0
4	7,5–8,0	0,0075	0,15	-"	-"	30–60 с	4,5
5	-"	0,0042	0,084	0,0004	0,008	25–30 с	2,0
6	7,0–7,2	0,003	0,06	0,0003	0,006	25–30 с	5,0
7	7,5–8,0	0,0024	0,048	-"	-"	Осадка нет	
Отработанная вода, после ловушки (от 23.09.2009), температура 22,9°C; рН 1; мутность 1,5 мг/дм³; скорость перемешивания 300 об/мин							
1	7,5	0,015	0,3	0,0003	0,006	20–25 с	0,7
2	7,5–8	0,015	0,3	0,0003	0,006	15–20 с	1,0
Отработанная вода, до ловушки (от 5.08.2009), температура 22,5°C; рН 6; мутность 1,2 мг/дм³; скорость перемешивания 300 об/мин							
1	7,5–8	0,015	0,3	0,0003	0,006	20–25 с	0,6
Отработанная вода, после ловушки (от 5.08.2009), температура 22,5°C; рН 6; мутность 7,2 мг/дм³; скорость перемешивания 300 об/мин							
1	7,5–8	0,015	0,3	0,0003	0,006	20–25 с	0,6
Отработанная вода, до ловушки (от 14.10.2009), температура 23,2°C; рН 7; мутность 4,5 мг/дм³; скорость перемешивания 300 об/мин							
1	8–8,5	0,015	0,3	0,0003	0,006	15 с	0,20
2	7,5	0,015 стаб.*	0,3	0,0003	0,006	25 с	0,50
3	7,5	0,015	0,3	0,00015	0,003	20–25 с	0,55
4	7,5	0,03	0,6	0,0003	0,006	20–22 с	0,25
5	7,5	-"	0,6	0,00015	0,003	20–25 с	0,50
Отработанная вода, после ловушки (от 14.10.2009), температура 23,2°C; рН 6; мутность 30 мг/дм³; скорость перемешивания 300 об/мин							
1	8	0,015	0,3	0,0003	0,006	30–40 с	1,00
2	7,5	0,015 стаб.*	0,3	0,0003	0,006	30–40 с (взвесь)	0,25
3	7,5	0,015	0,3	0,00015	0,003	60–70 с (взвесь)	0,25
4	7,5	0,03	0,6	0,0003	0,006	> 1 мин	0,50
5	7,5	-"	0,6	0,00015	0,003	> 2 мин	1,50

* сточная вода, стабилизированная хлороформом

фильтром с длиной волны 550 нм (зеленый). Результат измерений выражают в мг/дм³ при использовании основной стандартной суспензии каолина или ЕМ/дм³ (единицы мутности на дм³), а также стандартной суспензии формазина. Формазин – единственный стандарт, который можно приготовить из контролируемых веществ, поэтому мутность выражают в единицах мутности по формазину.

Мутность растворов измеряли в единицах мутности формазина (ЕФМ) с использованием фотоколориметра КФК-2 с зеленым светофильтром ($\lambda = 540$ нм) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см. Растворы для калибровки прибора готовили разбавлением стандартной суспензии формазина в следующей последовательности: приготавливали 100 г/дм³ раствора уротропина и 10 г/дм³ раствора сульфата гидразина в воде. Затем смешивали 5 мл раствора уротропина и 5 мл раствора гидразина. Смесь оставляли на 24 часа. Затем объем раствора доводили до 100 мл дистиллированной водой. Мутность приготовленного раствора равна 400 ЕФМ.

Результаты измерения выражали в мг/дм³ стандартной суспензии каолина. Переход к стандартной суспензии каолина осуществляли, исходя из соотношения: 1,5 мг/дм³ каолина соответствует 2,6 ЕМ/дм³ формазина. Содержание мутности в исследуемых образцах определяли по градуировочному графику.

Результаты очистки образцов сточных вод приведены в таблице.

В соответствии с гигиеническими требованиями к качеству питьевой воды мутность не должна превышать 1,5 мг/дм³ по каолину. Согласно СанПиН 2.1.4.1175-02 «Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источ-

ников» мутность воды должна находиться в диапазоне 2,6–3,5 ЕМ/дм³ или 1,5–2,0 мг/дм³ по каолину. Как видно из таблицы, все образцы очищенных сточных вод удовлетворяют этим требованиям и, таким образом, являются очищенными до уровня чистоты питьевой воды. Введение в СВ в процессе очистки сульфата алюминия не приводит к превышению ПДК SO_4^{2-} , которая для питьевой воды составляет 500 мг/л.

Выводы

Таким образом, разработана методика очистки сточных вод производства нитроцеллюлозы, основанная на совместном использовании коагулянта – сульфата алюминия (3%-ный или 6%-ный растворы) с флокулянтom – ПАА (1%-ный или 0,5%-ный раствор). Последовательное введение их в сточные воды обеспечивает очистку отработанных сточных вод до уровня чистоты питьевой воды. С растворами сульфата алюминия в очищаемую воду вносится порядка 250–500 мг/дм³ иона SO_4^{2-} , что не превышает ПДК SO_4^{2-} .

Список литературы

1. Мейнк Ф., Штоф Г., Кольшюттер Г. Очистка промышленных сточных вод / Под ред. Б.И. Иванова. – Л.: Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 1963. – С. 472–473, 485–487.
2. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение. – Л.: Химия, 1987. – 208 с.
3. Vincent B. Adv. Colloid and Interface Sci. – 1974. – Vol. 4. – P. 196.
4. Вейцер Ю.И., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. – М.: Стройиздат, 1984. – 201 с.
5. Справочник по свойствам и методам анализа и очистке воды. – Киев: Наукова думка, 1986. – 204 с.