

Строкач П.П., Житенёв Б.Н, Халецкий В.А., Яловая Н.П., Житенёва Н.С.

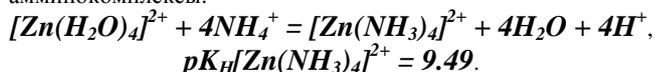
## УДАЛЕНИЕ ИОНОВ ЦИНКА И ДРУГИХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД СП АО «БРЕСТГАЗОАППАРАТ»

В производственные сточные воды СП АО «Брестгазоаппарат» соединения цинка в виде хлорида цинка поступают с линии электролитического цинкования после холодной промывки изделий. Одновременно, помимо хлорида цинка в сточную воду попадает хлорид аммония в молярном соотношении 1:15 - 1:20.

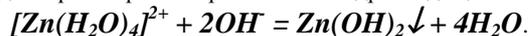
В нейтральной среде в отсутствие посторонних ионов, ионы цинка присутствуют в форме четырехкоординированных аквакомплексов:



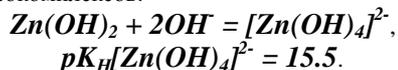
В присутствие ионов аммония происходит разрушение аквакомплексов и переход ионов цинка в более устойчивые аминоккомплексы:



В нейтральной и слабощелочной среде цинк осаждается из водных растворов с образованием гидроксида цинка:



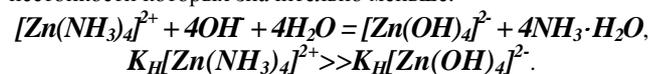
Гидроксид цинка представляет собой белое кристаллическое вещество, нерастворимое в воде ( $p\text{PP} = 17.15$ ), но хорошо растворимое в кислотах и в щелочах. Полное осаждение гидроксида цинка достигается при  $p\text{H} = 8$ . Остаточная концентрация цинка в растворе в этот момент не превышает  $10^{-5}$  моль/л ( $6.5 \cdot 10^{-4}$  г/л). В сильнощелочной среде ( $p\text{H} > 10.5$ ) начинается растворение гидроксида цинка вследствие образования гидроксокомплексов:



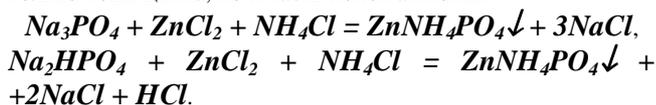
При значениях  $p\text{H} = 12-13$  происходит полное растворение осадка.

Гидроксид цинка также хорошо растворяется в присутствии солей аммония, поэтому  $\text{Zn}^{2+}$  не осаждается в виде гидроксида из растворов, содержащих ионы  $\text{NH}_4^+$  [1-4].

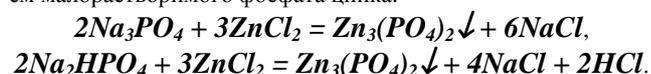
В щелочной среде аминоккомплексы цинка необратимо разрушаются и переходят в гидроксокомплексы константа неустойчивости которых значительно меньше:



Для осаждения ионов  $\text{Zn}^{2+}$  из производственных сточных вод СП АО «Брестгазоаппарат», при наличии в стоке ионов аммония предлагается использовать ортофосфат или моногидрофосфат натрия, позволяющие увлечь в осадок не только ионы цинка, но и часть ионов аммония:



В отсутствие ионов аммония ионы цинка также осаждаются под воздействием  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  с образованием малорастворимого фосфата цинка:



Осаждение цинка в виде фосфатов происходит из аква-, амино-, гидроксокомплексов.

В качестве реагента-осадителя для удаления ионов цинка из производственных сточных вод были испытаны моногидрофосфат натрия, полифосфат натрия и ортофосфат натрия различной концентрации, как в присутствии коагулянта, так и без него. В связи с тем, что концентрация ионов цинка в производственных сточных водах зависит от многих факторов и изменяется в широких пределах в течение суток предлагается использовать постоянные нормы расхода реагента осадителя и коагулянта с небольшим избытком, относительно стехиометрического количества. Вносимый избыток фосфат ионов взаимодействует с ионами кальция и магния, постоянно присутствующими в технологической воде с образованием нерастворимых фосфатов.

Для уточнения дозы реагентов и эффекта удаления ионов цинка из сточных вод, содержащих аммиакаты были проведены лабораторные исследования. В процессе эксперимента реагент осадитель и коагулянт приливался к исследуемой пробе при механическом перемешивании. После выпадения осадка раствор фильтровался и фильтрат анализировался на присутствие ионов цинка. Время для повторного анализа пробы после обработки составляло 10 мин и более.

Анализ производственных сточных вод проводился в 7 точках очистных сооружений Брестского завода газовой аппаратуры:

- точка №1, после барабанного цинкования из гальванического цеха (этап холодной промывки);
- точка №2, после подвесного цинкования из гальванического цеха (этап холодной промывки);
- точка №3, из резервуара объемом  $5\text{м}^3$ , где собираются сточные воды гальванического цеха;
- точка №4, из резервуара объемом  $500\text{м}^3$ , где собираются сточные воды со всего завода;
- точка №5, после очистных сооружений с включенными сепараторами;
- точка №6, после очистных сооружений с выключенными сепараторами;
- точка №7, после фильтра с адсорбентом.

Проведенные исследования показали, что использование в качестве реагента осадителя полифосфата натрия не приводит к заметному образованию осадка, и не снижает концентрации ионов цинка в растворе (таблица 1). Кроме того, полифосфат натрия хорошо растворяется в воде только при высокой температуре и интенсивном механическом перемешивании, что значительно затрудняет его использование.

Использование в качестве реагента осадителя моногидрофосфата натрия показало его эффективность для снижения общей концентрации ионов в растворе. Однако, снижение концентрации цинка происходит только после прибавления значительного избытка реагента и то в незначительных пределах. Так, прибавление к 100 мл технологической воды с содержанием цинка 136.0 мг/л 20 мл 5% раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  снижает концентрацию ионов цинка до 64 мг/л, а прибавление 40 мл раствора осадителя - до 46 мг/л. Использование более высоких концентраций реагента (10%) не вызывает

Халецкий Виталий Анатольевич. Ст. преподаватель каф. химии и инженерной экологии Брестского государственного технического университета.

Беларусь, БГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.

Таблица 1 – Концентрация ионов цинка в производственных сточных водах до и после реагентной обработки (без коагулянта), мг/л.

Реагент-осадитель	Точка отбора пробы					
	№1	№2	№4	№5	№6	№7
Исходная вода	43.50	42.25	2.50	0.84	0.79	0.64
10% $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	38.50	36.50	1.87	0.59	0.52	0.52
10% $\text{NaPO}_3$	43.50	38.50	2.50	0.72	0.70	0.55
10% $\text{Na}_3\text{PO}_4$	3.74	3.50	1.40	0.42	0.59	0.64
5% $\text{Na}_3\text{PO}_4$	3.85	3.61	1.87	0.64	0.79	0.57

Таблица 2 – Концентрация и эффект удаления ионов цинка до и после реагентной обработки 5%  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и коагулянтом, мг/л.

Точка отбора проб	Исходная вода	Вода, обработанная 5% $\text{Na}_3\text{PO}_4$ и коагулянтом
Барабанное цинкование, точка №1	21.0	0.825(96.1%)
Подвесное цинкование, точка №2	43.5	0.825(98.1%)
Исходная вода из резервуара объемом $5\text{ м}^3$ , точка №3	17.5	0.50(97.1%)
Исходная вода из резервуара объемом $500\text{ м}^3$ , точка №4	3.75	0.69(81.6%)

Таблица 3 – Основные показатели производственного стока до и после реагентной обработки  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и коагулянтом, пропущенного через слой алюмосиликатного адсорбента.

ПОКАЗАТЕЛЬ	Исходная вода из резервуара объемом $500\text{ м}^3$ , точка №4	Вода, обработанная 3% $\text{Na}_3\text{PO}_4$ (10л на $1\text{ м}^3$ ) и коагулянтом (5л на $1\text{ м}^3$ ), после адсорбента	Вода, обработанная 3% $\text{Na}_3\text{PO}_4$ (5л на $1\text{ м}^3$ ) и коагулянтом (2л на $1\text{ м}^3$ ), после адсорбента
Концентрация $\text{Zn}^{2+}$ , мг/л	150	0.16 (-99.9%)	0.187 (-99.9%)
Концентрация $\text{Ni}^{2+}$ , мг/л	35.8	0.28 (-99.2%)	0.516 (-98.6%)
Концентрация нефтепродуктов, мг/л	44.3	27.3	27.6
pH	7.64	9.99	9.52
Цветность, ° (град)	57.88	34.35	37.29
Содержание взвешенных веществ, мг/л	1454	не регистрируются	не регистрируются
Общая жесткость, мг-экв/л	31.0	10.5	15.2
Удельное электрическое сопротивление, мСм	8.56	3.51	4.55

значительного повышения эффективности осаждения.

Из всех исследованных осадителей наиболее эффективным оказался ортофосфат натрия. Его использование без вспомогательных веществ приводит к значительному (свыше 90%) осаждению цинка в области высоких концентраций (более 40 мг/л) при обработке 100 мл технологических вод 1 мл реагента. Причем снижение концентрации реагента с 10% до 5% не приводит к большому уменьшению его эффективности. В области же малых концентраций цинка в сточных водах (менее 2 мг/л) при обработке  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  образуются коллоидные растворы фосфатов, проходящие через фильтры и уменьшение содержания цинка не наблюдается (таблица 1).

Для разрушения коллоидных растворов фосфатов к исследуемой сточной воде помимо 5% раствора  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (1мл на 100мл сточной воды) приливали коагулянт 1% раствор  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (1мл на 100мл сточной воды). В этом случае в растворе быстро формируется аморфный хлопьевидный осадок желтовато-коричневого цвета и происходит быстрое осветление раствора. Проведенное исследование показало значительное снижение концентрации ионов цинка (до 98%).

Для полного моделирования процессов очистки был проведен эксперимент, заключающийся в пропускании сточной воды из резервуара объемом  $500\text{ м}^3$ , обработанной соответ-

венно 3% и 5% растворами  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (1мл на 100мл воды) и коагулянтом 1% раствором  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (0.5мл на 100мл воды) через слой алюмосиликатного адсорбента при норме загрузки 1л на 1кг. После такой обработки воды наблюдается значительное улучшение практически всех параметров (таблицы 2-3). Уменьшается содержание ионов металлов (причем осаждение ионов цинка происходит в области малых концентраций, меньших 0.1 мг/л), кроме того, значительно уменьшается жесткость воды.

В результате лабораторных исследований установлено, что при осаждении ионов тяжелых металлов 3% раствором фосфата натрия (10л на  $1\text{ м}^3$  сточной воды) в присутствии коагулянта - 1% раствора сульфата алюминия (5л на  $1\text{ м}^3$  сточной воды) позволяет удалить до 95% содержащегося в них цинка, никеля. Эффективно осуществляется осаждение ионов в широком диапазоне концентраций, что позволяет проводить обработку непосредственно после участка гальванопокрытий или после усреднения в резервуаре емкостью  $500\text{ м}^3$ .

На основании результатов исследований авторами статьи предлагается два варианта решения проблемы обезвреживания сточных вод, содержащих комплексные соединения (аммиакаты) ионов тяжелых металлов.

Технологическая схема (вариант 1) обезвреживания сточных вод, содержащих комплексные соединения (аммиакаты) тяжелых металлов.

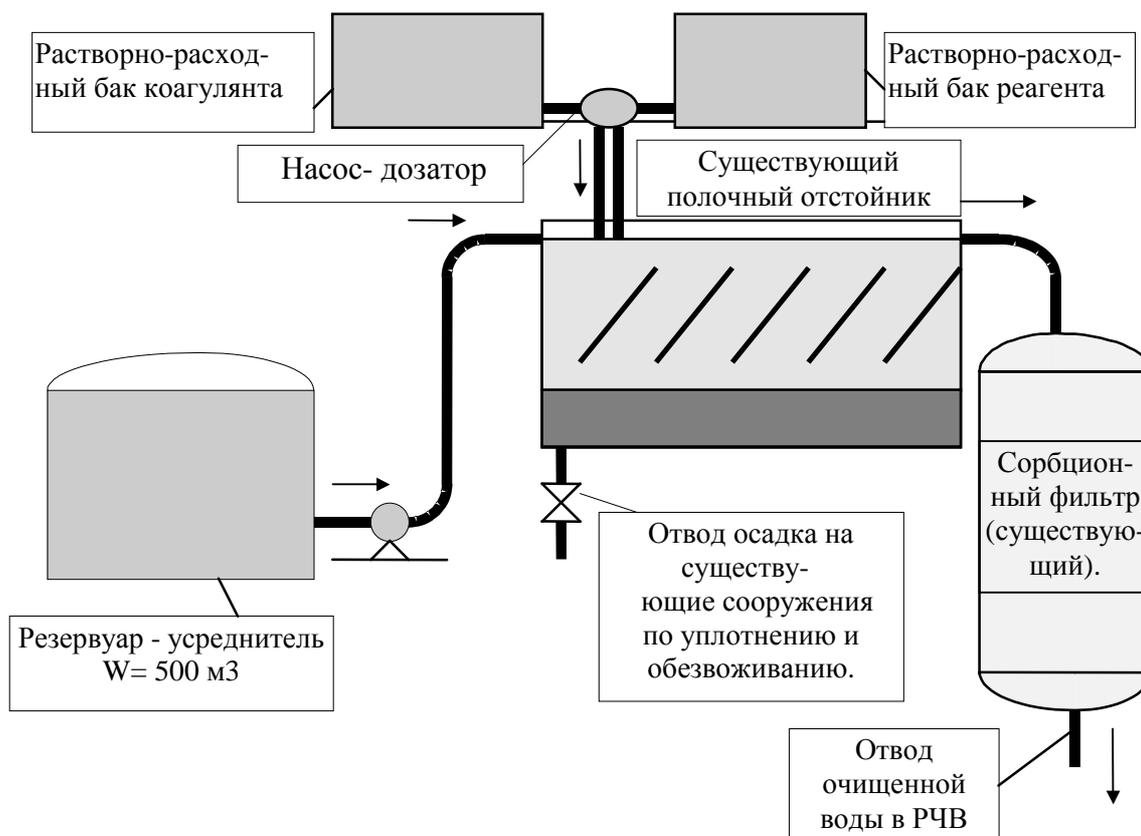


Рисунок 1.

**Вариант 1.** По этому варианту предлагается использовать имеющее оборудование, установленное на очистных сооружениях завода. Технологическая схема приведена на рисунке 1. В соответствии с предлагаемой технологией усредненный сток из резервуара емкостью 500 м<sup>3</sup> направляется на существующий полочный отстойник, куда с помощью насоса-дозатора, например ЗДП100/10К14А (производитель ЗАО “Русский насос”, г. Москва, тел/факс:(095) 171-09-51) одновременно дозируется 3% раствор  $Na_3PO_4$  (10 литров на 1 м<sup>3</sup> сточной жидкости) и 1% р-р коагулянта  $Al_2(SO_4)_3$  (5 литров на 1 м<sup>3</sup> сточной жидкости), в результате образуется осадок, который задерживается в отстойнике, осветленная жидкость направляется для доочистки на сорбционный фильтр, откуда она поступает в резервуар чистой воды. Осадок из отстойника направляется на существующие сооружения по уплотнению и обезвоживанию осадка. Преимуществом рассматриваемого варианта является реализация предлагаемой технологии на существующем оборудовании, дополнительно необходимо лишь приобрести насос-дозатор и смонтировать растворно-расходные баки. К недостаткам этого варианта относится необходимость обработки больших объемов разбавленных производственных сточных вод.

**Вариант 2.** По этому варианту процесс обезвреживания комплексных соединений ионов тяжелых металлов осуществляется на установке, размещенной на участке гальванопокрытий. Технологическая схема приведена на рисунке 2.

Согласно предлагаемой технологии промывные, высококонцентрированные сточные воды, содержащие ионы тяжелых металлов накапливаются в емкостях-накопителях, из которых с помощью насоса подаются на трубчатый тонкослойный отстойник с встроенной водоворотной камерой хлопьеобразования. Одновременно в камеру с помощью многоканального насоса-дозатора ЗДП100/10К14А вводится 3% раствор  $Na_3PO_4$  (10 литров на 1 м<sup>3</sup> сточной жидкости) и 1% р-р коагулянта  $Al_2(SO_4)_3$  (5 литров на 1 м<sup>3</sup> сточной жидкости), в результате образуется осадок, который задерживается в отстойнике, осветленная жидкость направляется с помощью насоса через промежуточную емкость для доочистки на очистные сооружения завода. Осадок из отстойника насосом перекачивается на мешочный фильтр, фильтрат из которого самотеком направляется в емкости-накопители, а осадок перегружается в бункер, который автокаром вывозится на очистные сооружения завода для последующей утилизации. Раствор реагента и коагулянта готовятся на месте в растворно-расходных баках, для растворения солей используется вода из технического водопровода.

К преимуществам рассматриваемого варианта относится:

- обработка меньших объемов воды по сравнению с вариантом 1;
- работа с высококонцентрированными растворами, что несколько повышает эффективность обработки;

Технологическая схема (вариант 2) обезвреживания сточных вод, содержащих комплексные соединения (аммиакаты) тяжелых металлов.

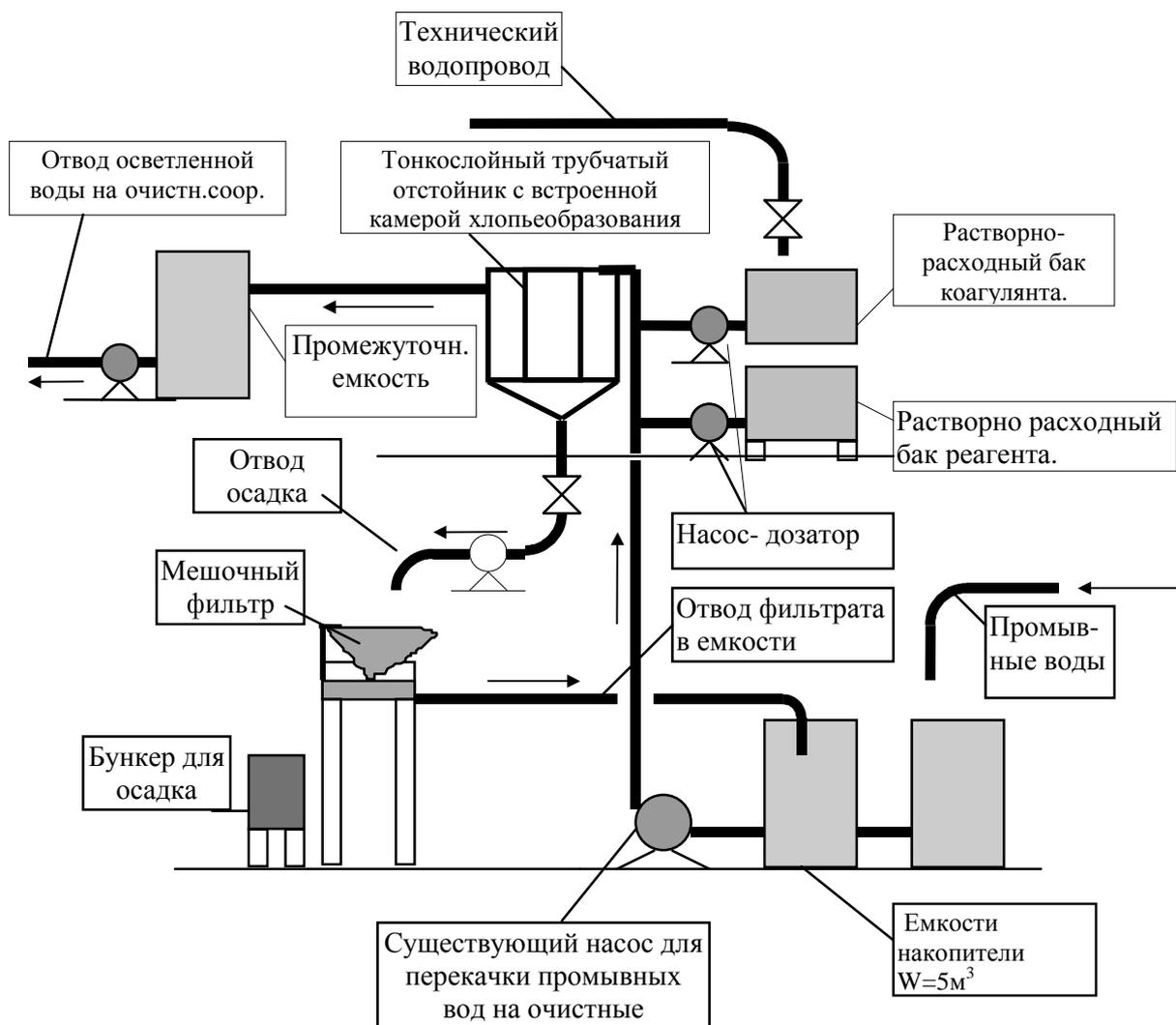


Рисунок 2.

Недостатками варианта 2 являются:

- дополнительные затраты на разработку экспериментального проекта установки по обезвреживанию сточных вод, содержащих комплексные соединения (аммиакаты) тяжелых металлов.

- выполнение строительно-монтажных и пуско-наладочных работ.

Учитывая вышеизложенное целесообразно остановиться на варианте 1, приобрести и установить насос-дозатор, произвести эксперимент в производственных условиях по оптимизации расходов реагентов и эффективности удаления ионов тяжелых металлов

### ВЫВОДЫ

1. Аминоксиды цинка устойчивы в кислой среде, в щелочной среде они разрушаются с образованием гидроксокомплексов.

2. Для удаления аминоксидов цинка рекомендуется проводить обработку сточных вод 3% раствором фосфата натрия (10л на 1м<sup>3</sup> сточной воды) в присутствии коагулянта - 1% раствора сульфата алюминия (5л на 1м<sup>3</sup> сточной воды), что позволяет удалить до 95% содержащегося в них цинка, Нор-

мы расхода осадителя и коагулянта в процессе эксплуатации могут быть пересмотрены в сторону уменьшения.

3. На основании результатов исследований предлагается два варианта решения проблемы обезвреживания сточных вод, содержащих комплексные соединения (аммиакаты) цинка:

3.1. По этому варианту предлагается обрабатывать сток на очистных сооружениях завода. Преимуществом рассматриваемого варианта является реализация предлагаемой технологии на существующем оборудовании. Недостатком этого варианта является необходимость обработки значительных объемов разбавленных производственных сточных вод.

3.2. По этому варианту процесс обезвреживания комплексных соединений ионов тяжелых металлов предлагается осуществлять на установке, размещенной на участке гальванопокрытий.

К преимуществам рассматриваемого варианта относятся:

- обработка меньших объемов воды по сравнению с вариантом 1;
- работа с высококонцентрированными растворами, что повышает эффективность обработки;

Недостатками варианта 2 являются:

- дополнительные затраты на разработку экспериментального проекта установки;
- затраты на выполнение строительно-монтажных и пусконаладочных работ.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Рабинович В.А., Хавин З.Я., Краткий химический справочник, Л.: Химия, 1978, 392с.
2. Алексеев В.Н., Курс качественного химического полумикроанализа, М.: Химия, 1973, 584с.
3. Строкач П.П., Словарь терминов по химии и технологии воды, Брест: БрПИ, 1997, 228с.
4. Справочник химика. Под ред. Грива З.И. т.3., Л.: Химия, 1967, 1003с.
5. Унифицированные методы анализа вод. Под ред. Лурье Ю.Ю. М.:Химия, 1973, 376с.
6. Лурье Ю.Ю., Аналитическая химия промышленных сточных вод, М.: Химия, 1984, 448с.

7. Справочник химика-аналитика. М.: Металлургия, 1976, 184с.
8. Лурье Ю.Ю., Справочник по аналитической химии, М.: Химия, 1979, 480с.
9. Справочник химика. Под ред. Грива З.И. т.5., Л.: Химия, 1967, 920с.
10. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М., Концентрирование микроэлементов, М.: Химия, 1982 - 288с.
11. Золотов Ю.А., Сизоненко Н.Т., Золотовицкая Э.С. Журнал аналитической химии, 1969, т.24, №1, с.20-25
12. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М., Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии, М.: Химия, 1983, 224с.
13. Инцеди Я, Применение комплексов в аналитической химии, М.: Мир, 1979, 376с.
14. Кульский Л.А., Горонковский И.Т., Когановский А.М., Шевченко М.А., Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды, ч.1, Киев: Наукова думка, 1980, 680с.

УДК 667.621.633:678

*Строкач П.П., Тур Э.А., Халецкий В.А.*

## СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗОРЦИНФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Мировая практика свидетельствует, что основные разработки в области новых лакокрасочных материалов (ЛКМ) направлены не на создание новых видов пленкообразователей, а на модификацию существующих полимеров, что позволяет не только улучшить их физико-механические свойства, но и снизить температуру отверждения композиций, а также расширить область их применения.

Совмещение водных дисперсий различных по природе полимеров обеспечивает взаимную модификацию свойств исходных компонентов /1/.

Модификация водных дисперсий синтетических латексов полимерами или олигомерами, которые содержат реакционные группы, позволяет получить лакокрасочные покрытия (ЛКП) с ценным комплексом защитных свойств, так как за счет реакционноспособного компонента образуется пространственно-сетчатая структура.

Большое количество разработок касаются использования в качестве модификаторов феноло-формальдегидных олигомеров (ФФО) /2,3,4/.

Широко известно использование ФФО для повышения термостойкости и усиления вулканизаторов бутадиеновых и бутадиеннитрильных каучуков.

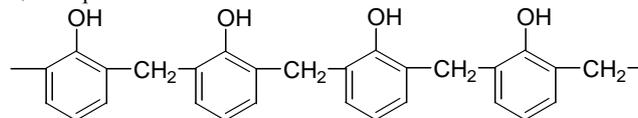
Вулканизация феноло-формальдегидными смолами является одним из перспективных методов бессерной вулканизации каучуков, позволяющим интенсифицировать процесс /5, 6/.

Самым крупным потребителем фенольных смол является деревообрабатывающая промышленность. Фенольные смолы обладают высокой адгезией к древесине, получаемые на их основе композиционные материалы характеризуются высокой долговечностью в условиях воздействия воды и влажности.

Фенольные смолы используют в качестве связующего при изготовлении тепло- и звукоизоляционных материалов на основе стеклянных и текстильных волокон, в целлюлозной и бумажной промышленности, для грунтов по металлу и автопокрытий, антикоррозионных красок для морских судов и типографских красок /7,8/.

В зависимости от условий синтеза получают новолачные или резольные фенольные смолы.

Строение новолачной смолы можно представить следующим образом:



В неплавкое или нерастворимое состояние новолачные смолы могут быть переведены путем обработки формальдегидом или гексаметиленetetраминном при соответствующей температуре /9/.

Особенностью резольных смол является наличие в их структуре метилольных групп (-CH<sub>2</sub>OH), благодаря чему они могут вступать в дальнейшую реакцию поликонденсации, приводящую к образованию полимера пространственной структуры – резита /10/.

Строение резольной смолы можно представить следующим образом:

С коллоидной и физико-химической точек зрения резольные и новолачные смолы представляют собой смесь лиофильных растворимых и близких по химической природе веществ, соединенных в разветвленные шарообразные глобулярные комплексы /5/.

Основное отличие резольных смол от новолачных состоит в том, что первые способны образовать пространственные полимеры при нагревании без добавления каких-либо компонентов.

В настоящее время считается, что фенолформальдегидные полимеры являются довольно редко сшитыми структурами. Степень завершенности реакции на последней стадии отверждения невелика. Обычно используется до 25% функциональных групп, образующих связи в трехмерной сетке /7/.

Несмотря на многие достоинства, фенолформальдегидные полимеры имеют существенный недостаток – высокую ток-

*Тур Элина Аркадьевна.. К.т.н., доцент каф. инженерной экологии и химии Брестского государственного технического университета.*

*Беларусь, БГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.*