***План:***

1. Теоретическая часть.

1.1 Введение.

1.2 Очистка хромосодержащих сточных вод химическими и физико-химическими методами.

1.3 Очистка стачных вод после процесса хромового дубления.

2. Объекты и методы исследования

2.1 Объекты исследования

2.2 Необходимое оборудование и растворы**.**

2.3 Методы исследования

а) Определение дозы коагулянта.

б) Определение оптимального способа очистки хромосодержащих сточных вод.

3 Форма записи результатов.

4 Приложение №1

5 Приложение №2

Введение

Химические и физикохимические методы очистки сточных вод многообразны .При

их определенном сочетании можно очищать воду любой загрязненности до любой

желаемой степени чистоты. Ограничение использования этих методов очистки вызывается

преимущественно экономическими соображениями.

Эти методы используют для удаления из сточных вод тонкодисперсных взвешенных

частиц (твердых и жидких), растворенных газов, минеральных и органических веществ.

Использование физико-химических методов для отчистки сточных вод по сравнению

с биохимическими имеет ряд преимуществ :

1. возможность удаления из сточных вод токсичных, биохимически не окисляемых органических загрязнений ;
2. достижение более глубокой и стабильной степени отчистки ;
3. меньшие размеры сооружений ;
4. возможность рекуперации различных веществ и т.д.

##### Выбор того или иного метода очистки (или нескольких методов производят с учетом санитарных и технологических требований, предъявляемых к очищенным производственным сточным водам с целью дальнейшего их использования на производстве, руководствуясь «Правилами приема сточных вод в городские канализации» , в случае, если сточные воды поступают в городскую канализационную систему, или «Правилами охраны поверхностных вод от загрязнений сточными водами» - если их направляют на очистные сооружения с последующим выпуском в водоем.

# Очистка хромосодержащих сточных вод химическими и

# физико-химическими методами.

Кожевенно-меховая промышленность потребляет на технологические нужды гораздо больше воды, чем другие отрасли легкой промышленности. Это связано с тем, что все процессы переработки кожевенно-мехового сырья происходят в водной среде, что приводит к образованию большого количества сточных вод, содержащих в основном растворимые протеины и излишки используемых химических материалов.

Одним из важнейших технологических процессов, определяющих эффективность работы кожевенных и меховых предприятий, является дубление. Свойства и назначение кожевенно-меховой продукции зависят от вида сырья и природы применяемых дубителей и методов дубления. Самое широкое распространение в практике кожевенного производства получило дубление комплексными соединениями хрома(III). Для хромового дубления характерны длительность производственного цикла, большое потребление воды, дубителя и других химических материалов, а сточные воды кожевенных заводов представляют опасность для окружающей среды. И все же более чем столетний использования соединений хрома(III) в кожевенной и меховой практике свидетельствует о том, что полноценной замены хромовому дублению в настоящие время нет.

Исследование последних 20-ти лет направлены на модификацию хромового дубления с целью сокращения расхода хрома(III) и уменьшения его потерь при выработке кож. Тем не менее, до сих пор, от 25 до 40 % хромового дубителя переходит в сточные воды. В действительности общие потери хрома еще больше, если учитывать хромосодержащие отходы: стружку, обрезь и вырубку.

Особенно важна экологическая сторона данной проблемы, так как соединения хрома(III) и особенно хрома(VI) оказывают на организм человека общетоксическое, аллергенное, концерогенное мутагенное действие. При биохимической очистке сточных вод неиспользованный хромовый дубитель при повышенных концентрациях оказывает токсичное действие на микрофлору. В связи с этим для соединений хрома в России и за рубежом установлены следующие значения ПДК (мг/л по хрому), представленные в таблице.

## Таблица №1

### Нормативы ПДК (мг/л, по хрому)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Характеристика воды | Предельно допустимая концентрация, мг/л | |
| Трехвалентный хром | Шестивалентный хром |
| 1.Вода санитарно-бытового назначения  2.Сточные воды, направляемые на биологическую очистку  3.Сточные воды, сбрасываемые в водоемы после очистки  4.Вода для орошения сельскохозяйственных культур  5.Питьевая вода | 0.5  2.5  0.1  5.0  < 0.01 | 0.1  0.1 Должны отсутствовать Нет данных Должны отсутствовать |

### С целью выполнения ПДК хромосодержащие сточные воды необходимо подвергать очистке на локальных сооружениях. В настоящее время для удаления трех- и шестивалентного хрома, в основном применяют химические и физико-химические методы, такие как реагентная обработка, взаимная нейтрализация, коагулирование и ионообменный метод. Кроме того, возможно использование биологических методов очистки сточных вод содержащих соединения хрома. Сущность этого метода заключается в том, что адаптированный к хромату активный ил при отсутствии свободного кислорода использует химически связанный кислород хромата для окисления органических загрязнений, содержащихся в сточных водах. Последовательное применение вышеперечисленных методов позволяет очистить хромосодержащие сточные воды до концентраций, не превышающих нормативы ПДК.

# 

**Очистка сточных вод после процесса хромового дубления.**

Цель работы - ознакомление с методикой очистки хромсодержащих сточных вод после процесса дубления с применением методов коагулирования и взаимной нейтрализации.

Коагулированием называется процесс обработки воды химическими реактивами, приводящий к агрегации частиц присутствующих в воде примесей, в результате чего образуются относительно крупные хлопья, легко выделяющиеся из водной среды. При очистке промышленных сточных вод коагулирование может с успехом применятся как для интенсификации процесса механической очистки от тонкодисперсной взвеси, так и для обесцвечивания сточных вод, содержащих окрашенные высокомолекулярные вещества. В качестве коагулянтов применяются гидролизующиеся минеральные соли многовалентных катионов. В отечественной и, особенно, в зарубежной практике применяют соли железа преимущественно хлорное железо и железный купорос FeSO4\*7H2O. Наряду с солями железа обычно используют алюминийсодержащие коагулянты и чаще всего – очищенный или технический сернокислый алюминий, легко растворимый в воде.

Соли железа, как коагулянты, имеют ряд преимуществ перед солями алюминия: лучшее действие при низких температурах воды; более широкая область оптимальных значений pH среды; большая прочность и гидравлическая крупность хлопьев; возможность использовать для вод с более широким диапазоном солевого состава и т. д.

Эффект коагулирования обусловлен воздействием коагулянта на нерастворимые примеси (коллоидные и грубодисперсные частицы), от которых зависит в основном мутность и цветность воды.

При добавке в воду коагулянта, происходит диссоциация реагента с последующим гидролизом металла.

Me3+ + KOH = Me(OH)2+ + H+

Me(OH)2+ + KOH =Me(OH)2+ + H+

Me(OH)2+ + KOH =Me(OH)3 + H+

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Me3+ + KOH =Me(OH)3 + 3H+

Образующийся гидроксид металла является коллоидом, малорастворимым веществом. Коллоиды коагулируют, образуя микрохлопья. Данный кратковременный процесс происходит в смесителях, и этим заканчивается первая фаза коагуляции. Во второй фазе, которая в свободном объеме воды может длится до 60 мин, происходит коагуляция микрохлопьев. При этом микрохлопья адсорбируют на свою поверхность загрязняющие воду коллоидные частицы и могут сами адсорбироваться на поверхность грубодисперсных примесей ( взвешенных веществ). Процесс происходит в камерах хлопьеобразования в условиях умеренного перемешивания воды и заканчивается образованием крупных хлопьев. Устранение хлопьев из воды происходит в отстойниках или флотационных установках.

Данный метод очистки сточных вод нашел широкое применение на предприятиях кожевенно-меховой промышленности, в частности при очистке хромсодержащих сточных вод после процесса хромового дубления и содержащих соединения хрома (III).

Очистка сточных вод, содержащих соединения хрома (III), может быть выполнена за счет применения химических методов, например, взаимная нейтрализация, т.е. использование щелочности сточных вод после процесса золения для осаждения соединений трехвалентного хрома. Предварительно смешивают кислые хромосодержащие сточные воды с наиболее загрязненными щелочными водами после золения и обеззоливания. Смешанный сток при этом имеет pH 8.5, однако, это не обеспечивает качественного выбеления в осадок гидроокиси хрома. Поэтому смешанный сток необходимо дополнительно подщелачивать 5 %-ным известковым молоком до pH 9-10. Подщелоченная жидкость отстаивается 1,5 ч., по истечении которых осветленную воду с содержанием трехвалентного хрома 3-5 мг/л сифонируют и смешивают со сточными водами после других технологических операций. Общая загрязненность сточных вод, сводимых по рекомендуемой схеме, значительно уменьшается. Объясняется это тем, что при смешивании кислых и щелочных сточных вод выделяется свежеосажденная гидроокись хромаадсорбирует на своей поверхности тонкодисперсные органические примеси сточных вод, удаляя их в осадок.

Эффект очистки сточных вод от соединений трехвалентного хрома по данному методу в среднем составляет 65-70 %.

Однако применение данных методов имеет ряд недостатков: а именно, в первом случае наблюдается значительный расход коагулянтов, а при нейтрализации – процесс седиментации идет продолжительное время. В связи с этим наиболее простым и эффективным является совместное применение методов коагулирования и нейтрализации, с использованием сернокислого железа (железный купорос FeSO4\*7H2O) и извести.

При взаимодействии сернокислого закислого железа с известью (при pH-10) образуется гидрат закиси железа Fe(OH)2, который при доступе кислорода воздуха постепенно окисляется в гидрат окиси железа Fe(OH)3. В первый момент эти вещества образуют с водой коллоидный раствор. Затем под влиянием электролитов и нескольких других факторов коллоидные частицы гидрозакиси и гидроокиси коагулируют и образуют рыхлый, пористый, хлопьевидный осадок. Коллоидные частицы, а также хлопья коагулянтов обладают высокой сорбционной способностью к основным органическим загрязнениям сточной воды. Поэтому вследствие коагуляции вода осветляется, а из ее состава устраняются грубовзвешанные, коллоидные и истинно растворенные загрязнения.

#### Расход железного коагулянта составляет 500 мг/л в расчете на безводный продукт, при этом, в зависимости от степени загрязнения сточной воды эта доза может колебаться от 200 до 1000 мг/л, доза извести – от 150 до 300 мг/л в расчете на CaO (pH обрабатываемой воды должен быть равен 10).

#### Эффект очистки промстоков кожевенных и меховых предприятий методом коагуляции очень высок. Наиболее полно устраняются ХПК (74 % ), ионы хрома (96 %), сульфиды (95 %), анионактивные ПАВ (77 %) и т.д. Важно отметить, что коагуляцией устраняются в основном загрязнения, трудноокисляемые с помощью микроорганизмов. Способность к биохимическому окислению возрастает после коагуляции в 2.5 раза.

Таким образом, совместное применение различных методов, нейтрализации и коагуляции, является важным средством предочистки промстоков кожевенных заводов перед их биологической очисткой. С помощью данного метода можно интенсифицировать процессы биологической и механической очистки.

**2. Объекты и методы исследования**

**2.1 Объекты исследования**

### Объектом исследования была вода, взятая у УНПК «Эком» ВСГТУ.

###### 2.2 Необходимое оборудование и растворы.

1 Фотоколориметр.

2 Секундомер.

3 Химические стаканы (V-0.5л.) – 3 шт.

4 Стеклянные палочки с резиновыми наконечниками – 3 шт.

5 pH метр.

6 10 % раствор FeSO4\*7H2O.

7 Раствор Ca(OH)2

8 Магнитная мешалка.

9 Химический стакан (V – 1л.).

10 Отработанный раствор после дубления.

11 1H р-р едкого натрия.

12 1Н р-р серной кислоты.

13 Стандартный раствор для определения цветности.

14 Дистиллированная вода.

15 Смешанный индикатор.

**2.3 Методы исследования.**

**а) Определение дозы коагулянта.**

К числу факторов, оказывающих влияния на процесс коагулирования как в отношении полноты удаления примесей, так и в отношении свойств образующегося осадка, относится набор коагулянта, их дозы, значение pH воды до и после введения реагентов и др.

Определение ориентировочной дозы железного коагулянта начинается с ориентировочного расчета дозы сернокислого алюминия, но предварительно необходимо определить содержание взвешенных веществ или цветность исходного раствора (в градусах платиново-кобальтовой или хромово-кобальтовой шкалы).

Для ориентировочного расчета дозы сернокислого алюминия можно использовать эмпирические формулы:

Дк=4\*√Ц

Дк=4\*√710=106,5933 мг/л

где Дк – доза коагулянта безводного сернокислого алюминия, мг/л;

Ц – цветность исходного раствора, в градусах платиново-кобальтовой или хромово-кобальтовой шкалы.

Определение цветности исследуемого раствора, в градусах платиново-кобальтовой или хромово-кобальтовой шкалы, проводят согласно приложению №1.

Ориентировочную дозу закислого железа можно рассчитать по формуле:

## Д,к=Дк\*(Е,к/57)

Д,к­=284,222 мг/л

где Дк – доза безводного сернокислого алюминия, мг/л.

Д,к – доза безводного закислого железа, мг/л.

Ек – 57 – эквивалентная масса A12(SO4­)­3.

Е,к - эквивалентная масса FeSO4.

**б) Определение оптимального метода очистки хромосодержащих сточных вод.**

Предварительно определяем величину pH, концентрации хрома (III) по известной методике (приложение №2) в исследуемой воде.

В каждый из 3-х химических стаканов вливаем по 300 мл. сточной воды после процесса хромового дубления.

В первый сосуд вводим коагулянт, согласно пункту №2.

Во второй сосуд вводим концентрированный раствор гидроксида кальция до достижения pH-10 промстока.

В третьем химическом стакане удаления хрома (III) проводят путем совместной обработке исследуемого раствора гидроксидом кальция и коагулянтом. Для этого в сточную воду предварительно вводим концентрированный раствор извести до достижения pH-10, и коагулянт.

Во всех трех случаях, после введения реагента и/или коагулянта, содержимое всех стаканов перемешиваем на магнитных мешалках или с помощью стеклянных палочек в течение 2-5 минут.

По окончании перемешивания палочки вынимаем, а стаканы оставляют в покое на 20-30 минут и ведем визуальное наблюдение за образованием и осаждением хлопьев. После этого производим измерение объема осадка в стаканах и отбираем пробы для определения pH и остаточной концентрации хрома (III).

Результаты измерений и наблюдений представляем в виде таблицы. Относительный объем осадка (А0) вычисляем по формуле:

А0=(a/300)\*100 %,

где a- объем осадка, мл;

300- общий объем содержимого стакана, мл.

На основе полученных данных определяется эффективность осветления и удаление ингредиентов по следующим формулам:

Ц0-Ц1  100 %

Эц= Ц0 \*

где Ц0- цветность сточной воды до обработки;

Ц1- цветность сточной воды после обработки.

Эс=((С0­-С1)/С0)\*100 %

где С0­ – концентрации примеси в исходном растворе, мг/л;

С1 – концентрации примеси в очищенном растворе, мг/л.

Таблица №2

Форма записи результатов.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № стакана | Добавлено | | рН | | Хром(III) | | Ц град | А0, % | Эс, % | Эц, % | Примечание |
| FeSO4 мл. | Ca(OH)2 мл. | до | после | до | после |
| Обработки | | обработки | |
| 1 2  3 | 3 0     1. 20   3 20 | | 5 4    5 10  5 7 | | 1,29 0,5  1,29 0,24  1,29 0,165 | |  | 0  74,18  75,36 | 61  81  87 |  |  |

## **Приложение №1**

Стандартный раствор для приготовления бихроматно-кабальтовой шкалы цветности готовится по следующей прописи.

Реактив А: 0.5 г K2Cr2O7 растворяют в дистиллированной воде при добавлении 2 мл концентрированной серной кислоты и доводят дистиллированной водой до 1 л.

Реактив Б: 10 г CaSO4\*7H2O растворяют в дистиллированной воде при добавлении 1 мл концентрированной серной кислоты и доводят дистиллированной водой до 0.5 л.

Реактив В: 20 мл концентрированной H2SO4 растворяют в дистиллированной воде, объем доводят до 1 л.

**Примечание.** Приготовляя растворы, необходимо соблюдать осторожность и не забывать известное правило разбавления H2SO4.

Для приготовления 1 л стандартного раствора, имеющего цветность 1000, смешивают 350 мл. раствора А;20 мл. раствора В мл. 450 мл. раствора В.

Шкала цветности приготавливается путем разбавления исходных стандартных растворов дистиллированной водой; рекомендуется применять разбавление в 2; 5; 10; 20; 50; 100 раз.

По приготовленной серии эталонных растворов цветности строят градуировочную кривую Д-f (C), выражающую зависимость оптической плотности окрашенного раствора от его концентрации. В качестве нулевого раствора используют дистиллированную воду. Измерения оптической плотности проводят на фотоколориметре ФЭК-М с синим светофильтром, имеющим область максимального пропускания 400-480 нм.

###### Приложение№2

**Построение калибровочной кривой;**  4, 903 г. химически чистого калия или 4, 367 г. дихромата натрия (лучше брать стандарт-титр –0,1н. Дихромата калия) растворяют в мерной колбе вместимостью 1000 мл. Приготовленный раствор содержит 2,53 г/л оксида хрома.

Готовят серию эталонных растворов из расчета содержания оксида хрома 0,07- 0,5 г/л. В колбы вместимостью 100-150 мл. наливают из сухой калиброванной бюретки приготовленный раствор дихромата калия в количестве 3, 5, 7, 10, 12, 15, 17, 20 см3. В каждую колбу добавляют по 25см3 5%-ного раствора щавелевой кислоты и кипятят 3-5 минут.

Полученные фиолетовые растворы охлаждают, переносят в мерные колбы вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и фотоколориметрируют. Содержание оксида хрома в эталонных растворах , г/л: 0,076; 0,126; 0, 177; 0,253; 0.304; 0,379; 0,403; 0,430; 0, 506.

По показаниям фотоколориметра и содержанию оксида хрома строят калибровочную кривую. На оси абсцисс откладывают показания фотоколориметра и, на оси ординат – соответствующие концентрации оксида хрома в граммах на литр. Периодически кривую проверяют по 3-4 точкам.

**Примечание.**

Для анализа производственных жидкостей приготовленный хромовый дубитель охлаждают до температуры 20 градусов по Цельсию и разбавляют водой в соотношении 1:50. При этом следует пользоваться пипеткой. Калиброванной на наполнении. Пипетку ополаскивают и жидкость сливают в колбу для разбавления.

Начальный раствор хромовой соли разбавляют водой в соотношении 1:2, отработанный раствор хромовой соли не разбавляют.

В колбу вместимостью 100-150 мл вносят 10 см3 профильтрованной испытуемой жидкости. 25см3 5%-ного раствора щавелевой кислоты и кипятят 3-5 минут. После охлаждения раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл. и доводят до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешивают и фотоколориметрируют.

Если во время кипячения в отработанном растворе хромовой соли появилось помутнение, раствор снова фильтруют. Содержание хрома рассчитывают по формуле:

X=a\*100 = a\*10,

10

где а – содержание хрома (III) , найденное по калибровочной кривой.