

Изобретение относится к способам очистки сточных вод, содержащих ионы железа (II) и ионы тяжелых металлов и может быть использовано в металлургической, химической и других отраслях промышленности.

Известен способ очистки сточных вод от ионов  $\text{Fe}(2)$  и ионов тяжелых металлов, включающий введение щелочи до pH 5,2-3,5 без образования промежуточного осадка с одновременным окислением до  $\text{Fe}(3)$ . Ионы железа в форме поликристаллических частиц из соединенных мельчайших немагнитных частиц игольчатой формы, или частиц с сильными магнитными свойствами с адсорбированными тяжелыми металлами выпадают в осадок, который затем удаляют.

К недостаткам известного способа следует отнести сложность регулирования скорости окисления  $\text{Fe}(\text{II})$  и трудность реализации недостаточной чистоты продуктов осаждения, взрывоопасность, длительность процесса, многоступенчатость очистки. Использование аммиака в качестве щелочного реагента нецелесообразно из-за образования с некоторыми из металлов водорастворимых комплексов.

Задачей изобретения является усовершенствование способа очистки сточных вод путем их обработки щелочью с последующим введением мочевины, формальдегида и кислоты, а также изменением режимов обработки, что позволит обеспечить более полную регенерацию сточных вод и утилизацию осадка.

Задача решена тем, что в способе очистки сточных вод, содержащих ионы железа (II) и ионы тяжелых металлов, включающем обработку щелочью до pH 3,5-5,2 с одновременным окислением и отделением образовавшегося осадка, согласно изобретению, в сточные воды, обработанные щелочью с одновременным окислением вводят при перемешивании мочевины и формальдегид при мольном соотношении 1-1,25:1, кислоту до pH 1,5-2 и процесс ведут при  $t = 65-75^\circ\text{C}$ . Мочевину вводят в количестве 0,25-2 мас.ч. на 1 мас.ч. осадка.

При обработке сточных вод щелочами с одновременным окислением  $\text{Fe}(\text{II})$  в  $\text{Fe}(\text{III})$  образуются различные формы оксидов и оксигидроксидов железа:  $\alpha - \text{FeOOH}$ ,  $\beta - \text{FeOOH}$ ,  $\gamma - \text{FeOOH}$ , а также  $\delta - \text{FeOOH}$ .

В предложенном способе при медленном окислении получают  $\gamma - \text{FeOOH}$ , а при быстром  $\alpha - \text{FeOOH}$ . Кристаллизации образовавшегося продукта способствует присутствие мочевины. После обработки сточной воды щелочью с одновременным окислением перекисью или кислородом воздуха, вводят при перемешивании 0,25-2 м.ч. мочевины на 1 мас.ч. осадка. Проведение процесса в заданном соотношении обусловлено тем, что соотношение между pH в растворе и средним значением  $\text{OH}/\text{Fe}$  в системе осадок/раствор, а также время контакта реагентов, позволяет получить осадок определенного состава. При этом происходит уменьшение кажущегося объема осадка.

Установлено, что на состав образующегося осадка оксигидроокиси железа оказывает влияние добавка комплексообразующего. Введение мочевины способствует кристаллизации образующегося продукта с одной стороны, а также дальнейшей полимеризации оксигидроокиси железа. Установлено, что при количестве вводимой мочевины меньше 0,25 не создаются условия для образования полимеризационных соединений и значительная часть аморфных частиц может остаться в сточных водах. Увеличение количества вводимой мочевины больше 2 м.ч. на 1 м.ч. образовавшегося осадка оксигидроокиси железа не приводит к повышению эффективности очистки и сопровождается осложнением процесса из-за изменения pH среды и образования большого количества осадка. При последующем добавлении формальдегида происходит реакция с образованием карбамидоформальдегидного олигомера, адсорбирующегося на поверхности образовавшегося осадка. При конденсации мочевины с формальдегидом в водном растворе экспериментально подобраны значения pH среды, температура и соотношение мочевины и формальдегида. Избыток формальдегида приводит к тому, что при значении pH температуре водные растворы мочевины и избытка формальдегида становятся все более вязкими, что приводит к тому, что реакция в этих условиях не регулируется и в растворе остается свободный формальдегид.

В этих условиях благодаря медленному окислению концентрация ионов  $\text{Fe}(\text{III})$  и соответствующих гидроксокомплексов будет повышаться постепенно.

Проведение процесса выше  $75^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению вязкости растворов, что является положительным фактором, однако, при этом возможно появление конвективных токов и это отрицательно сказывается на седиментационных и фильтрационных характеристиках. Кроме того, метилольные производные мочевины при принятых значениях pH стойки в этом интервале температур. Реакция мочевины с формальдегидом проходит в две стадии: на первой стадии получают метилольные производные. Вторую стадию процесса - конденсацию метилольных производных проводят при кислотном катализе.

При низких значениях pH конденсация протекает быстро, и трудно поддается контролю.

Избыток кислоты приводит к образованию нерастворимых пространственных полимеров. Повышение температуры выше  $75^\circ\text{C}$  также сказывается на свойствах образующегося олигомера, при этом снижается растворимость в воде.

Многообразие возможных продуктов поликонденсации объясняется полифункциональностью мочевины в реакциях с формальдегидом. Предложенные условия ведения процесса позволяют очистить сточные воды и вернуть их рецикл, а образовавшийся осадок использовать при изготовлении пластмасс в качестве пигмента и наполнителя для лакокрасочной промышленности, а также при соответствующей температурной обработке получить гидраты железа и других металлов.

Пример 1.

Сточные воды в pH 2,03, содержащие:  $\text{Fe}^{2+} = 200$  г/л,  $\text{Cu}^{2+} = 0,35$  г/л;  $\text{Ni} = 0,96$  г/л;  $\text{Mn} = 1,8$  г/л;  $\text{Cr}^{6+} = 0,2$  г/л, обрабатывают щелочным реагентом с одновременным окислением  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$  до pH 5 в течение 30 мин, затем сточные воды подогревают до  $65^\circ\text{C}$  и загружают при перемешивании мочевины в количестве 30 г (0,15 мас. часть на 1 мас. часть осадка), формальдегид дозируют в количестве 1 м формальдегида на 1 м мочевины, вводят кислоту до pH 1,5, перемешивают в течение 30 мин. Образовавшийся осадок выделяют фильтрованием. Степень очистки 58,7%. Вода пригодна для возвращения в рецикл. Осадок используют как пигмент и наполнитель в лакокрасочной промышленности, а также для получения органов или водорастворимых полимеров.

#### Пример 2.

Обработанные сточные воды согласно примера 1 подогревают до 65°C. Мочевину загружают в количестве 50 г (0,25 мас.ч. на 1 мас.ч. образовавшегося осадка и формальдегид дозируют о количестве 1,5 м на 1 м мочевины, кислоту до pH 2, перемешивают в течение 30 мин. Образовавшийся осадок выделяют фильтрованием. Степень очистки 83%. Вода пригодна для возвращения в рецикл. Осадок используют как пигмент и наполнитель в лакокрасочной промышленности, а также для получения полимеров.

#### Пример 3.

Промышленную сточную воду подвергают обработке аналогично примеру 1, подогревают до 70°C. Мочевину загружают в количестве 200 г (1 мас.ч. на 1 мас.ч. образовавшегося осадка) формальдегид в количестве 1,5 м формальдегида на 1 м мочевины, кислоту до pH 2,8 перемешивают в течение 40 мин. Образовавшийся окрашенный осадок выделяют фильтрованием. Степень очистки 97,7%.

Полученные экспериментальные данные сведены в таблицу, позволяющую более наглядно сравнивать преимущества предложенного способа ведения процесса.

#### Пример 4 - по известному способу.

В сточные воды, содержащие 76 г/л  $Fe^{2+}$ , 13,68 г/л  $Cu^{2+}$ , 22,8 г/л  $Zn^{2+}$ , 34,2 г/л  $Cr^{6+}$  с pH 2,2 и подогреты до 70°C добавляют водный раствор или барботируют воздух, содержащий аммиак, доводя pH раствора до величины pH=4,5±0,2. Расход воздуха 200 л/час. Через четыре часа ионы двухвалентного железа полностью окисляются и pH раствора повышают от 4,7 до 7,1. Полученный осадок легко отделяют от раствора, сульфата аммония. Степень очистки 97,1%. Содержание  $Cr^{6+}$  0,01 %.

#### Пример 5 - по известному способу.

В 10 л раствора, содержащего ионы металлов: олова 18%, шестивалентного хрома - 25%, меди - 6%, кадмия - 18%, ртути - 7%, кобальта - 5%, свинца - 15% добавляют сульфат железа (II) до концентрации 0,15 моль/л, нагревают до температуры 70°C с помощью NaOH устанавливают pH среды в пределах 5,0-5,2. При этом через раствор пропускают воздуха 250 л/час, осуществляя окисление ионов Fe. Через 2,5 часа pH раствора увеличивают до 8,3. В фильтрате содержатся ионы металлов в следующих количествах: Sn - 0,7%, Cu - 1,8%, Hg - 0,4%; Pb - 1,5%, общий Cr - 1,2, Cd - 4,5%. Co - 0,8%. К такому раствору добавляют сульфат двухвалентного железа и пропуская через него газообразный аммиак устанавливают pH среды на уровень 4,5±0,1 и при температуре 60°C осаждают осадок коричневого цвета. Через 3 часа pH раствора увеличивают до значения 7,2. Остаточное содержание ионов раствора: Sn - 0,5%, общий хром - 0,01%. Cu - 0,05%. Hg - менее 0,001%. Co - 0,05%, Pb - 0,05%.

По предложенному способу качество очищенной воды аналогично известному способу, а в некоторых случаях превышает.

Очистка сточных вод гальванических производств, особенно концентрированных, представляется наиболее рациональной таким приемом, в котором загрязняющие вещества (в частности, ионы тяжелых металлов) извлекаются в виде возможных для промышленной реализации продуктов. Между тем известный способ не позволяет применять одноступенчатую очистку концентрированных растворов сточных вод, нет указаний по промышленной реализации полученных продуктов.

Предложенный способ предусматривает регенерацию и повторное использование воды, а также рекуперацию ценных компонентов сточных вод.

Использование предложенного метода промышленной утилизации сточных вод гальванических производств с получением конечных товарных продуктов позволит решить не только экологическую, но и экономическую задачу путем вовлечения в производство вторичного сырья, что в комплексе с основным производством создаст предпосылки перехода действующих предприятий к малоотходной технологии.

Эффективность рекуперации ионов тяжелых металлов из сточных вод определяется не только условиями достижения максимальной степени очистки, но и получением нового продукта определенного качества, а также остаточным содержанием реагирующих веществ.

Рациональное применение полученных продуктов в народном хозяйстве заключается в полной или частичной замене применяющихся для этих целей пигментов, окислов металлов, мела и т.д. на вторичные полученные материалы, что позволяет сократить дефицит товарных веществ.

Соотношение мочевины: осадок	Температура ведения процесса, °C	pH стадии поликонденсации					Степень очистки, %				
		1	1,5	2	2,8	3	56	57	58,1	59,3	59,7
0,15:1	60	1	1,5	2	2,8	3	56	57	58,1	59,3	59,7
0,15:1	65	1	1,5	2	2,8	3	56,4	56,7	59,4	61,7	61
0,15:1	70	1	1,5	2	2,8	3	57	59,3	62	64,1	63
0,15:1	75	1	1,5	2	2,8	3	57,3	60,8	64	65,2	64,8
0,15:1	80	1	1,5	2	2,8	3	57	59,1	63	64,3	62
0,25:1	60	1	1,5	2	2,8	3	78	80	61	82,6	81,6
0,25:1	65	1	1,5	2	2,8	3	78,7	81,2	83	84,4	83,9
0,25:1	70	1	1,5	2	2,8	3	79,3	81,9	85	85,3	84,8
0,25:1	75	1	1,5	2	2,8	3	81,5	83	86,3	87,1	86,7
0,25:1	80	1	1,5	2	2,8	3	80	82,5	85,4	86	85,2
1:1	60	1	1,5	2	2,8	3	91,5	93,5	94,7	95,2	94,3
1:1	65	1	1,5	2	2,8	3	92	94,2	95,8	96,8	95,1
1:1	70	1	1,5	2	2,8	3	93,7	95	97	97,7	97
1:1	75	1	1,5	2	2,8	3	94,8	96,4	98	99	98,7
1:1	80	1	1,5	2	2,8	3	93,4	95	96,7	97,5	96,3
2:1	60	1	1,5	2	2,8	3	95,7	97,5	98,4	9,1	97
2:1	65	1	1,5	2	2,8	3	96,1	98,2	99	99,5	97,7
2:1	70	1	1,5	2	2,8	3	97,4	98,5	99,4	99,6	98,3
2:1	75	1	1,5	2	2,8	3	98,3	96,3	99,8	99,9	98,7
2:1	80	1	1,5	2	2,8	3	96,7	98,0	98,1	98,7	98
2,5:1	60	1	1,5	2	2,8	3	90	92,5	93,3	94,2	93
2,5:1	65	1	1,5	2	2,8	3	92,2	93	94,2	96	95,3
2,5:1	70	1	1,5	2	2,8	3	92,8	93,7	94,9	96,8	96,1
2,5:1	75	1	1,5	2	2,8	3	93,5	94,5	96,8	97,8	97
2,5:1	80	1	1,5	2	2,8	3	93	94	94,9	95,0	94,2