

*На правах рукописи*

**ЕЛХОВ АЛЕКСАНДР АНАТОЛЬЕВИЧ**



**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ  
И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НОВЫХ ЭФФЕКТИВНЫХ  
КОАГУЛЯНТОВ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВ**

Специальность 03.00.16. – «Экология»

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Уфа 2006

Работа выполнена в Уфимском государственном нефтяном техническом университете.

Научный руководитель                    доктор технических наук, профессор  
Абдрахимов Юнир Рахимович.

Официальные оппоненты:                доктор технических наук, профессор  
Назаров Владимир Дмитриевич;

доктор технических наук, профессор  
Исмагилов Фоат Ришатович.

Ведущая организация                    ГУП «Институт нефтехимпереработки  
Республики Башкортостан».

Защита состоится 27 декабря 2006 года в 11-30 на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.289.03 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан « 27 » ноября 2006 года

Ученый секретарь совета



Абдульминев К.Г.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность проблемы

Защита окружающей среды от загрязнений является важнейшей проблемой современности. Решить данную проблему можно только комплексным, многоплановым подходом, решая множество других задач, в том числе задачи утилизации отходов, очистки поверхностных и сточных вод, создания экологически чистых технологий и т.п.

На предприятиях химической, нефтехимической, металлообрабатывающей и других отраслях промышленности образуется ряд алюминийсодержащих отходов. При хранении алюминиевых отходов на открытых шламовых площадках или в неизолированных хранилищах может происходить выщелачивание ионов алюминия. Растворимые соединения алюминия, попадая в почву, вызывают ее закисление, потерю плодородия, деградацию лесов, способствуют накоплению токсичных веществ в растениях. Повышенное содержание алюминия в грунтовых и поверхностных водах также наносит серьезный вред здоровью населения. Поэтому необходимо разрабатывать способы утилизации данных отходов. К тому же алюминийсодержащие отходы могут служить ценным сырьем для получения химических продуктов.

Другим важным аспектом охраны окружающей среды являются защита водного бассейна от загрязнений и очистка поверхностных вод питьевого назначения. Одним из основных методов очистки воды от взвешенных, коллоидных и растворимых веществ является коагуляционный метод, совершенствование которого возможно лишь при применении новых, более эффективных коагулянтов. Одним из таких коагулянтов является основной хлорид алюминия (ОХА), который относится к дефицитным отечественным коагулянтам и широко экспортируется в Россию зарубежными фирмами.

Коагуляционные свойства ОХА в зависимости от основности изучены недостаточно. Кроме того, имеется мало сведений о создании смешанных коагулянтов на основе соединений алюминия, которые, предположительно, могут существенно улучшить процесс очистки воды.

### Цель и задачи работы

С целью предотвращения ущерба окружающей среде и здоровью населения разработаны основы процессов получения высокоэффективных коагулянтов из алюминийсодержащих отходов, отличающихся простотой технологических решений и экологической безопасностью. Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- исследован процесс и разработана технология получения ОХА из гидроксида алюминия, являющегося отходом производства электролитического травления алюминия в растворе хлорида натрия;
- исследован процесс и разработана технология получения ОХА из

некондиционного хлорида алюминия;

- исследован процесс и разработана технология получения смешанного алюмокальциевого коагулянта на основе накипных отложений теплообменного оборудования;

- изучены физико-химические и коагуляционные свойства вновь синтезированных коагулянтов в процессе очистки поверхностных и сточных вод.

### **Научная новизна**

Установлено, что при взаимодействии с соляной кислотой гидроксида алюминия, являющегося отходом электролитического травления алюминия, независимо от мольного соотношения реагентов образуется средняя соль хлорида алюминия. При недостатке кислоты образования основной соли хлорида алюминия не происходит, уменьшается лишь степень извлечения алюминия из отходов. Впервые предложено для получения ОХА с высоким выходом продукта осуществлять процесс путем порционного введения отходов в соляную кислоту, что позволяет смещать обратимую реакцию гидролиза хлорида алюминия в сторону образования основной соли.

Изучено влияние концентрации растворов некондиционного хлорида алюминия на процесс растворения металлического алюминия. Определены оптимальные условия ведения процесса, и рассчитаны параметры, позволяющие получать высокоосновной хлорид алюминия при использовании как разбавленных, так и концентрированных растворов хлорида алюминия.

Определены максимальная растворимость и скорость растворения карбонатных накипных отложений в зависимости от концентрации применяемых растворов хлорида алюминия и температуры. Установлено, что растворение накипи происходит за счет свободной соляной кислоты, образующейся при постепенном гидролизе хлорида алюминия в растворе. Показано, что присутствие ионов кальция усиливает коагулирующие свойства смешанных алюминийсодержащих коагулянтов.

Установлена зависимость плотности, вязкости, температур кипения и замерзания растворов ОХА от их концентрации.

Определено влияние дозы вновь синтезированных коагулянтов на рН и щелочность обработанной воды, степень очистки воды от взвешенных веществ и жиров, снижение ХПК. Изучено влияние температуры на коагуляционные свойства реагентов. Показано действие коагулянтов на процесс осаждения и обезвоживания осадков СВ. Установлено, что все коагулянты, полученные из алюминийсодержащих отходов, обладают более эффективными коагулирующими свойствами, чем сульфат алюминия.

### **Практическая ценность**

1 На основании исследований разработаны технологические схемы утилизации алюминийсодержащих отходов с получением высокоэффективных коагулянтов. Разработанные технологии позволяют комплексно решать проблему защиты окружающей среды от загрязнений и использования отходов в качестве вторичного сырья для получения целевых продуктов.

2 Результаты исследований по нейтрализации растворов некондиционного хлорида алюминия металлическим алюминием с получением высокоосновного хлорида алюминия использованы на ОАО «Каустик» г. Стерлитамака для усовершенствования процесса получения коагулянта – оксихлорида алюминия. Разработанная технология получения ОХА принята к внедрению.

3 Результаты исследований по нейтрализации растворов некондиционного хлорида алюминия карбонатными накипными отложениями с получением алмокальциевого коагулянта использованы в процессе промывки теплообменного оборудования на ФГУП «Авангард». Технология промывки рекомендована для промышленного внедрения.

4 Разработанная технология очистки сточных вод методом флотации с использованием коагулянтов, полученных из отходов производства, внедрена при очистке жиросодержащих сточных вод ЗЭБ «Авангард».

### **Апробация работы и публикация результатов**

Основные результаты работы доложены и обсуждены на Всероссийских научно-практических конференциях «Окружающая природная среда и экологическое образование и воспитание» (Пенза, 2001) и «Современные проблемы химии, химической технологии и экологической безопасности» (Уфа, 2004); научно-практической конференции «Промышленная экология. Проблемы и перспективы» (Уфа, 2001); научно-технической конференции, посвященной 100-летию Уфимского водопровода, «Водоснабжение на рубеже столетий» (Уфа, 2001); Межрегиональной молодежной научной конференции «Севергеозкотех-2002» (Ухта, 2002); V Международной научно-технической конференции «Экология и жизнь» (Пенза, 2002); XVI Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Уфа, 2003); XIV Международной выставке «ГАЗ. НЕФТЬ. ТЕХНОЛОГИИ – 2006» (Уфа, 2006).

По результатам работы опубликовано 6 статей и тезисы 4 докладов, издано учебно-методическое пособие, получен патент РФ на изобретение.

## **Объем и структура работы**

Диссертация включает введение, обзор литературы, четыре раздела с описанием методики экспериментов, обсуждением результатов исследований и разработки технологии, выводы, список литературы и приложения. Диссертация изложена на 147 страницах машинописного текста, содержит 35 рисунков, 27 таблиц, список литературы состоит из 140 наименований.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении обоснована актуальность решаемой проблемы, сформулированы цель и задачи исследований.

В первой главе представлен анализ производства и потребления алюминийсодержащих коагулянтов. Отмечается, что в связи с дефицитом высокоэффективных отечественных коагулянтов широко ведется импорт ОХА из зарубежных стран. Отечественных производителей ОХА немного, и мощность установок по его выпуску невелика. Сказывается недостаток исследований как в области разработок технологии получения ОХА, так и в области применения его в процессах водоочистки.

Показано, что процесс получения ОХА связан с большим количеством неопределенностей, которые трудно поддаются контролю и управлению. Поэтому при использовании для получения ОХА новых видов сырья, в том числе и отходов, необходимо проводить специальные исследования.

Описаны существующие методы получения ОХА, отмечены недостатки и достоинства каждого метода. С учетом недостатков существующих методов поставлена задача упростить технологию получения ОХА, используя отходы производства, снизить его себестоимость, улучшить коагуляционные свойства путем создания смешанного коагулянта и доказать высокую эффективность полученных коагулянтов в процессе очистки поверхностных и сточных вод.

Решение поставленной задачи позволяет одновременно решить проблему утилизации отходов и защиты водного бассейна от загрязнений.

Во второй главе приведены сведения о методике постановки эксперимента и методах аналитического контроля.

Для оценки качества полученных коагулянтов служили следующие показатели: концентрация ионов алюминия, ионов хлора и свободной соляной кислоты, основность, плотность и вязкость, водородный показатель (рН), температура кипения и замерзания (кристаллизации) растворов.

Основность растворов ОХА определяли по формуле

$$N = (1 - n/3) \cdot 100 \%,$$

где  $n$  – количество атомов хлора, приходящихся на один атом алюминия в формуле, которой отвечают соединения основного хлорида алюминия



Исследования коагуляционных свойств вновь полученных реагентов осуществляли методом пробного коагулирования. В исходной и очищенной воде определяли рН, взвешенные вещества (мутность), ХПК, жиры, щелочность, цветность и остаточный алюминий. Фильтруемость скоагулированного осадка изучали путем определения удельного сопротивления кека, отлагающегося на фильтре.

В третьей главе представлены результаты исследований по получению новых коагулянтов из отходов производств. Были изучены процесс получения ОХА из гидроксида алюминия, образующегося в результате электролитического травления металлического алюминия в растворе хлорида натрия; процесс получения ОХА из отходов, представляющих собой частично обводненный хлорид алюминия, а также процесс получения смешанного алюмокальциевого коагулянта на основе накипных отложений теплообменного оборудования.

Отходы травления алюминия представляли собой пастообразную массу, содержащую 26-30 %  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , 8-15 %  $\text{NaCl}$ , 1,5-4 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 60-70 %  $\text{H}_2\text{O}$ , а также микропримеси: медь, железо, кремний, поверхностно-активные вещества – в количестве 0,2 %. Процесс получения ОХА осуществляли путем взаимодействия данных отходов с соляной кислотой при температуре кипения реакционной массы.

Установлено, что степень извлечения алюминия из отходов при избытке кислоты в течение 3-х часов достигает 98-99 %. В аналогичных условиях степень извлечения алюминия из технического гидроксида алюминия составляет 61 %, из гидроксида алюминия марки чда всего 54 %, что свидетельствует о значительно большей химической активности гидроксида алюминия, содержащегося в отходах, по сравнению с чистыми продуктами.

Было также установлено, что независимо от мольного соотношения  $\text{Al}(\text{OH})_3 : \text{HCl}$  при обычном ведении процесса, т.е. после одновременной загрузки исходных веществ в реактор, образуется средняя соль хлорида алюминия. Недостаток же соляной кислоты сказывается лишь на степени извлечения алюминия из отходов, которая уменьшается прямо пропорционально уменьшению количества  $\text{HCl}$ . Зависимость содержания свободной соляной кислоты в полученных продуктах от мольного

соотношения  $\text{Al}(\text{OH})_3 : \text{HCl}$  свидетельствует, что между исходными веществами и продуктами реакции устанавливается равновесие, которое препятствует дальнейшему взаимодействию  $\text{HCl}$  с  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Для получения основного хлорида алюминия предложено процесс взаимодействия гидроксида алюминия с соляной кислотой проводить путем введения отходов в соляную кислоту в несколько приемов. Изучение данного процесса показало, что при порционном введении отходов в результате смещения равновесия в сторону продуктов реакции создаются условия для дальнейшего взаимодействия соляной кислоты с гидроксидом алюминия, что позволяет получать ОХА с высокой степенью извлечения алюминия из отходов. Сравнительные данные качества полученных продуктов при однократном и порционном введении отходов в соляную кислоту представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние условий проведения процесса взаимодействия гидроксида алюминия с соляной кислотой на состав получаемых продуктов

Условия синтеза		Состав продукта			Степень извлечения алюминия из отходов, %
Мольное соотношение $\text{Al}(\text{OH})_3 : \text{HCl}$	Кол-во приемов введения отходов	Концентрация $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %	Основность N, %	Формула соединения	
1 : 3,0	1	7,34	0	$\text{AlCl}_3$	98
1 : 2,67	1	7,25	5	$\text{Al}(\text{OH})_{0,14} \text{Cl}_{2,86}$	89
1 : 2,55	1	6,85	5	$\text{Al}(\text{OH})_{0,15} \text{Cl}_{2,85}$	85
1 : 2,12	1	6,72	5	$\text{Al}(\text{OH})_{0,15} \text{Cl}_{2,85}$	72
1 : 1,75	1	6,22	5	$\text{Al}(\text{OH})_{0,16} \text{Cl}_{2,86}$	58
1 : 2,67	2	9,3	10	$\text{Al}(\text{OH})_{0,30} \text{Cl}_{2,70}$	95
1 : 2,55	2	9,4	15	$\text{Al}(\text{OH})_{0,45} \text{Cl}_{2,55}$	94
1 : 2,12	3	10,1	28	$\text{Al}(\text{OH})_{0,84} \text{Cl}_{2,16}$	93
1 : 1,75	4	11,0	44	$\text{Al}(\text{OH})_{0,35} \text{Cl}_{1,65}$	92

Исследован процесс получения ОХА из другого отхода – так

называемого некондиционного хлорида алюминия, который представляет собой частично обводненный  $AlCl_3$  и уже не пригоден для использования в качестве своего основного назначения - катализатора процессов органического синтеза. Некондиционный хлорид алюминия содержит минимальное количество примесей тяжелых металлов (не более 0,04 % в перерасчете на свинец), поэтому является ценным сырьем для получения высококачественных коагулянтов.

Изучен состав растворов, полученных путем растворения различных партий некондиционного хлорида алюминия в воде. Установлено, что такие показатели растворов, как pH и содержание свободной соляной кислоты, зависят от степени основности хлорида алюминия в растворе (рисунок 1), которая, в свою очередь, возрастает с увеличением степени обводненности исходного некондиционного продукта.

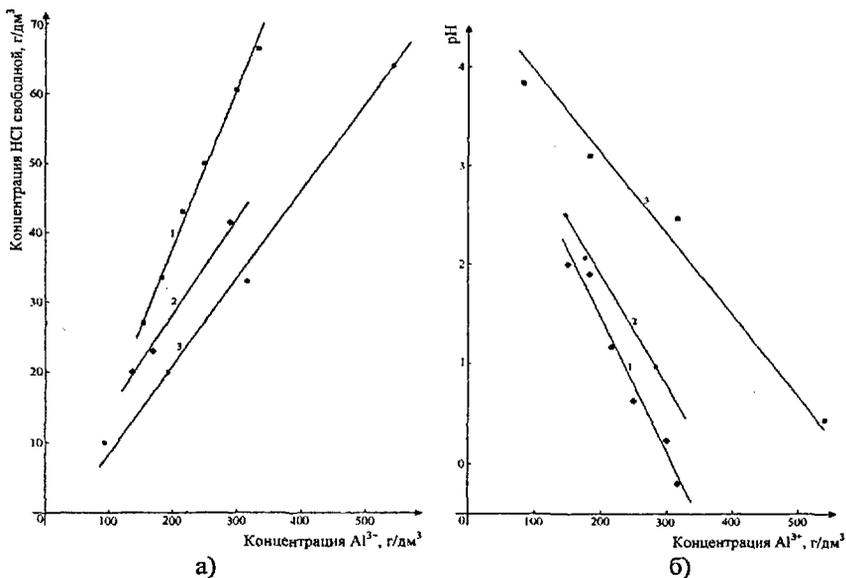
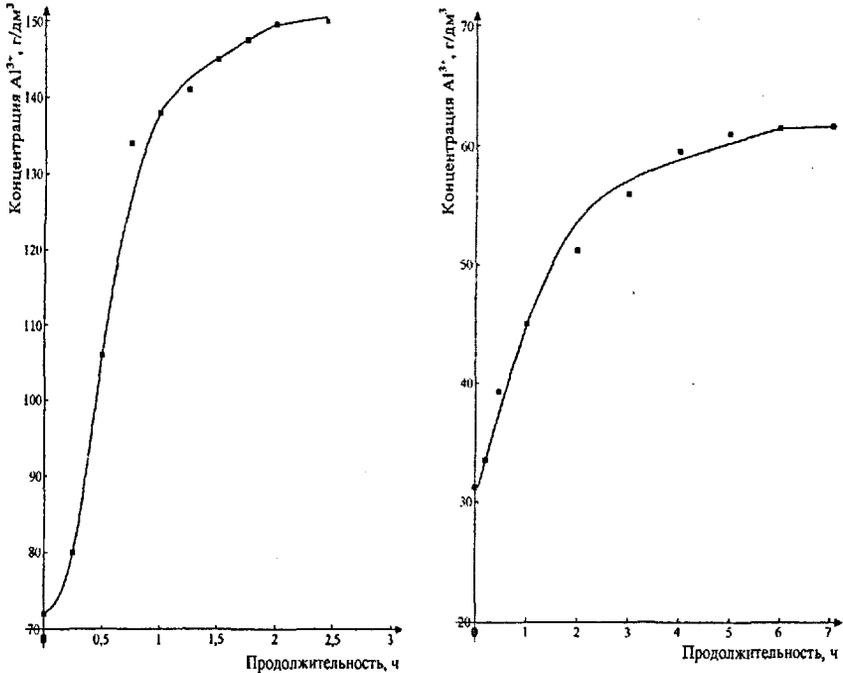


Рисунок 1 – Зависимость концентрации свободной HCl (а) и pH (б) от концентрации раствора хлорида алюминия с основностью N = 0 % (1), N от 10 до 14 % (2), N от 34 до 37 % (3)

Растворы некондиционного хлорида алюминия хотя и имеют определенную степень основности, но все же являются кислыми и существенно отличаются по качеству от растворов ОХА. Поэтому был

изучен процесс нейтрализации кислых растворов металлическим алюминием. Определенно, что скорость растворения металлического алюминия в растворах хлорида алюминия определяется концентрацией свободной соляной кислоты, которая в концентрированных растворах хлорида алюминия составляет величину порядка 50-70 г/дм<sup>3</sup>, а в растворах с концентрацией AlCl<sub>3</sub> до 200 г/дм<sup>3</sup> содержание HCl может колебаться от 20 до 35 г/дм<sup>3</sup>.

Кинетические кривые растворения металлического алюминия в растворах хлорида алюминия представлены на рисунке 2.



Условия опыта: исх. конц. AlCl<sub>3</sub> – 357 г/дм<sup>3</sup>,  
металл. Al – 72 г/дм<sup>3</sup>, T – 104 °C  
а)

Условия опыта: исх. конц. AlCl<sub>3</sub> – 156 г/дм<sup>3</sup>,  
металл. Al – 33 г/дм<sup>3</sup>, T – 102 °C  
б)

Рисунок 2 – Кинетика растворения металлического алюминия в концентрированном (а) и разбавленном (б) растворе хлорида алюминия

Предложена методика расчета количества вводимого в реакцию металлического алюминия для получения ОХА заданной основности в зависимости от состава исходных растворов хлорида алюминия. Расчетные данные подтверждены результатами экспериментов.

На основании проведенных исследований определены оптимальные условия получения высокоосновного хлорида алюминия. Для получения ОХА с массовой долей  $Al_2O_3$  10-11 % можно использовать растворы с концентрацией  $AlCl_3$  от 150 до 200 г/дм<sup>3</sup>, количество вводимого металлического алюминия должно составлять от 33 до 35 г/дм<sup>3</sup>, продолжительность процесса – 8 часов. Для получения ОХА с массовой долей  $Al_2O_3$  от 17 до 20 % необходимо использовать концентрированные растворы с содержанием  $AlCl_3$  от 320 до 370 г/дм<sup>3</sup>, количество добавленного алюминия при этом должно составлять от 58 до 66 г/дм<sup>3</sup>, продолжительность процесса – 3 часа.

Показатели качества полученных растворов ОХА в зависимости от условий опыта представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Получение растворов высокоосновного хлорида алюминия

Номер образца	Условия опыта			Показатели качества раствора ОХА			
	Исходная концентрация растворов по $AlCl_3$ , г/дм <sup>3</sup>	Кол-во растворенного $Al$ , г/дм <sup>3</sup>	Продолжительность реакции, ч	Массовая доля $Al_2O_3$ , %	Основность, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	pH
1	156	15	8	7,7	32,0	1,16	2,15
2	156	33	6	10,0	54,6	1,21	2,90
3	197	25	8	9,9	36,4	1,21	1,65
4	200	33	6	11,1	45,0	1,24	1,65
5	320	48	3	16,0	43,8	1,35	0,69
6	320	58	2	17,2	48,3	1,38	0,85
7	357	52	1,8	16,7	42,0	1,36	1,05
8	357	72	2,5	19,8	51,0	1,43	1,30
9	370	46	1,8	16,3	42,0	1,35	0,55
10	370	66	2	19,8	51,0	1,43	1,40

Образцы ОХА по качественным показателям соответствуют ОХА, производимому ведущими фирмами в данной области. Например, образец № 2 соответствует марке ПАК-250 (Япония), № 4 – марке «Кемпак» (Финляндия), №№ 6, 8 и 10 – марке «Зульцфлок» (Швейцария).

Изучен процесс нейтрализации растворов хлорида алюминия карбонатными накипными отложениями, образующимися на поверхности теплообменного оборудования, в результате чего был получен алюмокальциевый коагулянт. Установлено, что первоначальное растворение карбонатных отложений идет за счет свободной соляной кислоты, всегда содержащейся в растворе хлорида алюминия. По мере расходования этой кислоты идет гидролиз хлорида алюминия с образованием новых порций кислоты, вследствие чего происходит дальнейшее растворение накипных отложений. Данный вывод подтвержден экспериментом.

Таблица 3 – Количество HCl, выделившееся за счет гидролиза, в зависимости от концентрации исходных растворов хлорида алюминия

Концентрация $AlCl_3$ в растворе, г/дм <sup>3</sup>	Растворимость $CaCO_3$ , моль/дм <sup>3</sup>	Количество HCl, моль/дм <sup>3</sup>			
		требуемое по реакции	в растворе до растворения накипи	в растворе после растворения накипи	образующееся в результате гидролиза
50	0,18	0,36	0,28	0,26	0,34
104	0,39	0,78	0,57	0,39	0,60
143	0,58	1,16	0,64	0,57	1,09
215	0,89	1,78	1,05	0,67	1,40
285	1,25	2,50	1,51	0,99	1,98

Зависимости количества гидролизной соляной кислоты и растворимости  $\text{CaCO}_3$  от концентрации растворов хлорида алюминия имеет прямолинейный характер, что дает возможность рассчитывать емкость растворов хлорида алюминия по отношению к накипным отложениям. Максимальная скорость растворения накипных отложений наблюдается при концентрации  $\text{AlCl}_3$  в растворе  $150 \text{ г/дм}^3$  и выше. Температурный коэффициент скорости растворения накипи равен 1,4.

Полученный смешанный алюмокальциевый коагулянт содержит  $\text{Al}^{3+}$  от 40 до  $55 \text{ г/дм}^3$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  от 40 до  $63 \text{ г/дм}^3$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  до  $5 \text{ г/дм}^3$ ,  $\text{HCl}_{\text{своб.}}$  от 15 до  $35 \text{ г/дм}^3$ , рН имеет в пределах от 2,1 до 2,8.

Четвертая глава посвящена обсуждению результатов изучения физико-химических и коагуляционных свойств вновь синтезированных коагулянтов.

Изучена зависимость плотности, вязкости (рисунок 3), температуры кипения и замерзания растворов ОХА от концентрации основного вещества (в расчете на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Полученные зависимости свидетельствуют, что с ростом концентрации ОХА увеличивается основность растворов, что сопровождается процессами комплексообразования и полимеризации гидратированных ионов алюминия.

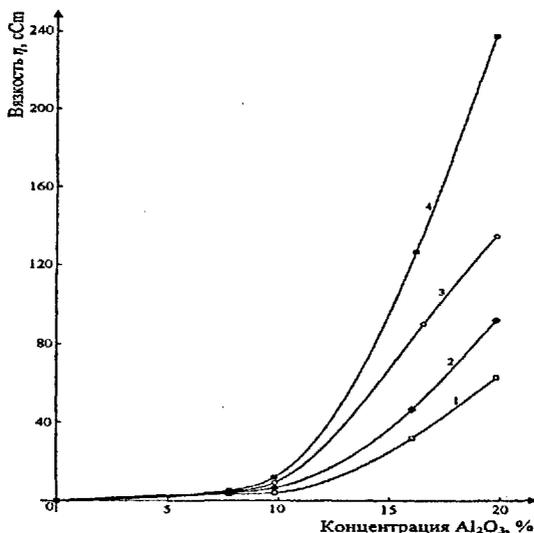


Рисунок 3 — Изотермы вязкости растворов ОХА различной концентрации при температуре: 40 °С (1), 20 °С (2), 0 °С (3), минус 10 °С (4)

Коагуляционные свойства полученных реагентов исследованы как в процессе очистки промышленных СВ, так и в процессе водоподготовки поверхностных вод, предназначенных для питьевого водоснабжения.

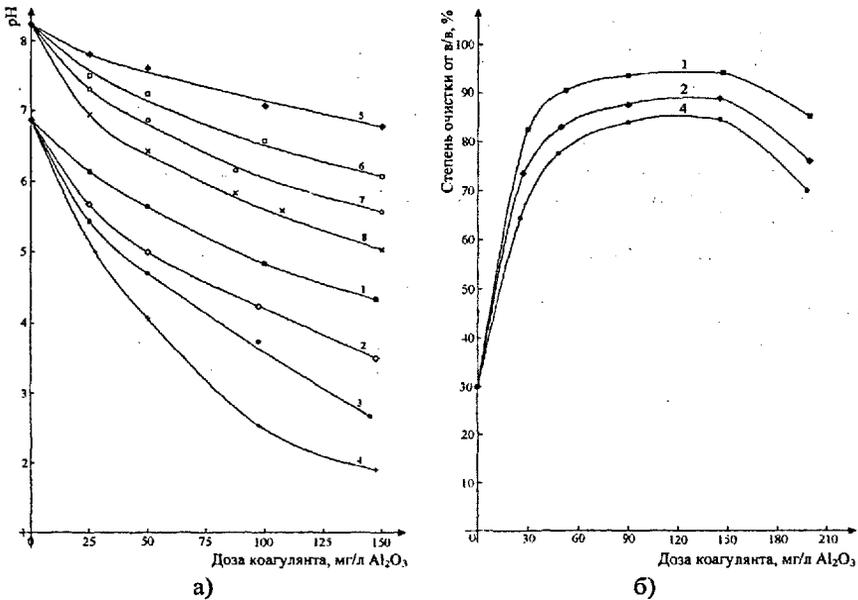
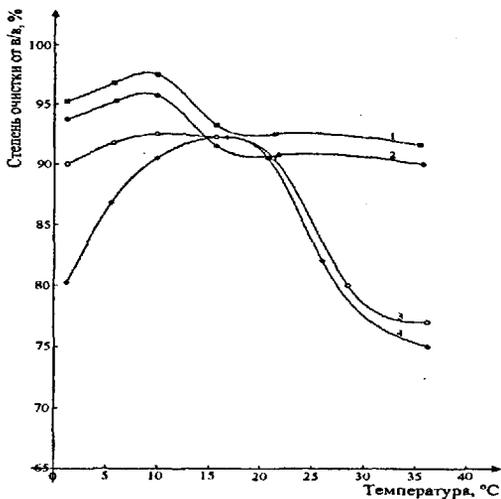


Рисунок 4 – Влияние дозы коагулянтов на pH обработанной воды с подщелачиванием (верхние кривые) и без подщелачивания (нижние кривые) (а) и на степень очистки СВ от взвешенных веществ (б) при использовании ОХА с  $N = 40\%$  (5,1), алюмокальциевого коагулянта (6,2), ОХА с  $N = 10\%$  (7,3) и сульфата алюминия (8,4)

Проведенные исследования при очистке СВ показали, что все синтезированные коагулянты по сравнению с сульфатом алюминия в значительно меньшей степени снижают pH обработанной воды, увеличивают степень очистки воды от взвешенных веществ (рисунок 4) и жиров, в большей степени уменьшают ХПК очищенной воды. Наилучшими коагулирующими свойствами обладают высокоосновной хлорид алюминия и алюмокальциевый коагулянт, однако и низкоосновной хлорид алюминия позволяет более эффективно очищать воду от загрязнений, чем сульфат алюминия.



Влияние температуры на степень очистки воды от взвешенных веществ при использовании различных коагулянтов представлено на рисунке 5.

Рисунок 5 – Влияние температуры на степень очистки воды от взвешенных веществ при использовании ОХА с N = 40 % (1), алюмокальциевого коагулянта (2), ОХА с N = 10 % (3) и сульфата алюминия (4)

Из рисунка видно, что наименее чувствительны к изменению температуры высокоосновной хлорид алюминия и алюмокальциевый коагулянт. Применение их в температурном интервале от 1 до 37 °C позволяет достигать высокой степени очистки СВ от взвешенных веществ.

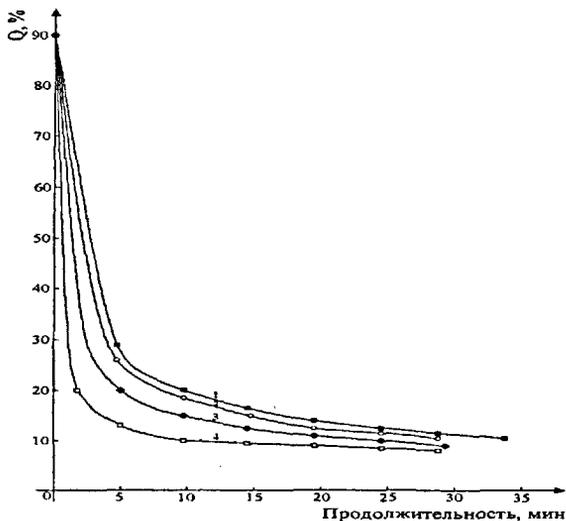


Рисунок 6 – Кинетика осаждения осадка после обработки воды сульфатом алюминия (1), ОХА с N = 10 % (2), ОХА с N = 40 % (3), алюмокальциевым коагулянтом (4)

Q – процентное отношение объема уплотненного осадка к объему СВ

При изучении кинетики осаждения осадка СВ установлено, что скорость их осаждения при использовании всех вновь полученных коагулянтов выше, чем при применении сульфата алюминия (рисунок 6).

Дополнительное введение коагулянтов в осадок при его фильтровании позволяет существенно снизить удельное сопротивление фильтрации (рисунок 7) и достигнуть его оптимального значения, которое должно оставлять не более  $50 \cdot 10^{10} - 60 \cdot 10^{10}$  см/г. Влажность кека при этом уменьшается, что свидетельствует об удалении из осадка с помощью коагулянтов химически связанной воды.

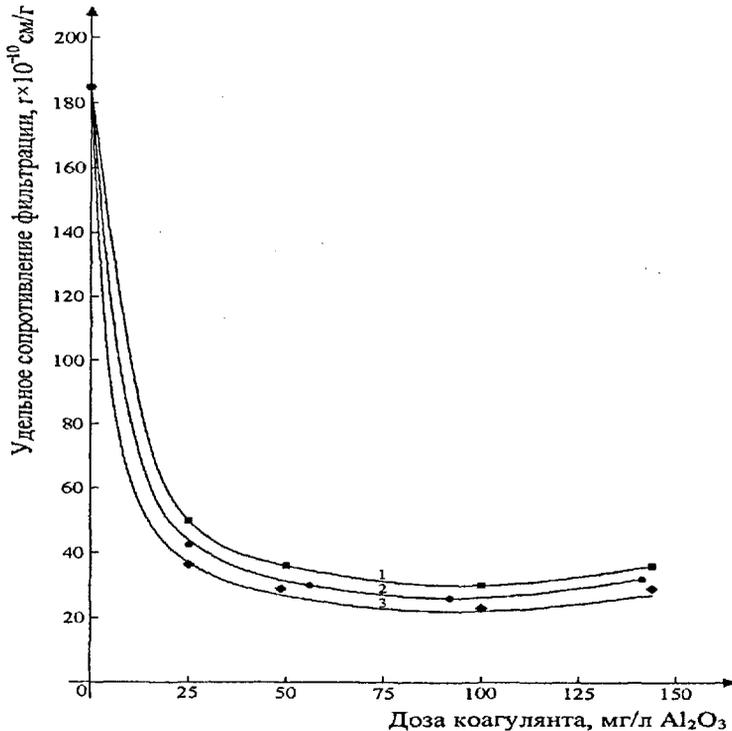


Рисунок 7 – Зависимость удельного сопротивления фильтрации от дозы ОХА с N = 10 % (1), ОХА с N = 40 % (2), алюмокальциевого коагулянта (3)

При исследовании процесса очистки поверхностных вод изучалась зависимость рН, щелочности, мутности очищенной воды, а также кинетика оседания осадка от доз коагулянтов. Установлено, что чем больше основность применяемых растворов хлорида алюминия, тем в меньшей степени происходит снижение водородного показателя очищенной воды. Особенно сильно сказывается влияние основности растворов на изменение щелочности воды. Данное обстоятельство важно учитывать при обработке коагулянтами природных вод с малым щелочным резервом.

Наиболее четко различия в хлопьеобразующей способности коагулянтов проявляются при обработке трудноразрушаемых дисперсных систем, содержащих мелкодисперсные частицы. В данном случае наилучшие коагулирующие свойства проявил алюмокальциевый коагулянт. По всей видимости, стимулирующее действие на скорость хлопьеобразования оказали ионы кальция, которые способны адсорбироваться на частичках глины и эффективно нейтрализовать их отрицательный заряд, при этом может повышаться прочность коагулирующих структур.

Эксперименты по очистке паводковых вод р. Белой, имеющих высокую мутность, показали, что одинаковые показатели качества очищенной воды при использовании как высокоосновного, так и низкоосновного хлорида алюминия достигается при дозах в 1,5-2 раза меньших, чем при использовании сульфата алюминия.

При очистке воды реки Вах (Тюменская область), которая характеризуется малым щелочным резервом, малой мутностью и высокой цветностью, наилучшие результаты получены при использовании высокоосновного хлорида алюминия. Он позволяет повышать глубину очистки воды от гумусовых веществ и одновременно снижать концентрацию остаточного алюминия в очищенной воде.

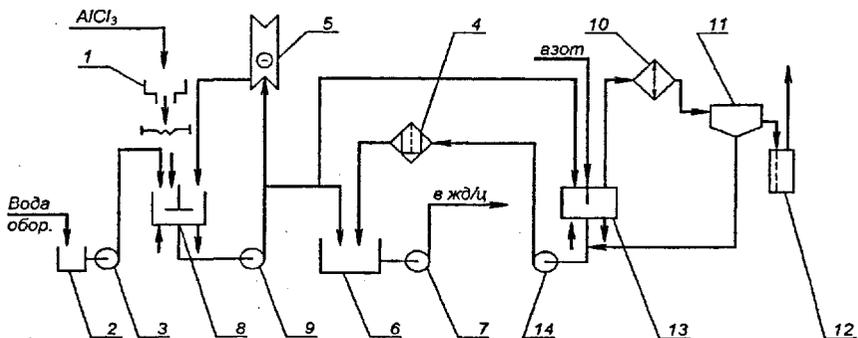
В пятой главе рассмотрены вопросы разработки технологии получения и использования новых эффективных коагулянтов из отходов производства.

Предложены принципиальная технологическая схема получения ОХА из отходов, содержащих гидроксид алюминия, и технологическая схема получения смешанного алюмокальциевого коагулянта в процессе промывки теплообменного оборудования от накипных отложений.

Технология получения ОХА путем нейтрализации растворов некондиционного хлорида алюминия металлическим алюминием или алюминийсодержащими шлаками отработана на опытно-промышленной установке. Результаты работы установки показали, что путем постепенного растворения некондиционного хлорида алюминия в воде возможно получение растворов с массовой долей  $Al_2O_3$  не менее 10 % и основностью от 8 до 10 %. При нейтрализации данных растворов металлическим алюминием образуются растворы высокоосновного

хлорида алюминия с массовой долей  $Al_2O_3$  не менее 16 % и основностью от 40-55 %. Подтверждено, что для создания оптимальных условий получения высокоосновного хлорида алюминия необходимо соблюдать следующие параметры: концентрация исходных кислых растворов хлоридов алюминия должна находиться в пределах от 300 до 370 г/дм<sup>3</sup> по  $AlCl_3$ , количество вводимого металлического алюминия - от 60 до 70 г/дм<sup>3</sup>, продолжительность реакции при 90 °С – 4 часа, при 104 °С – 3 часа.

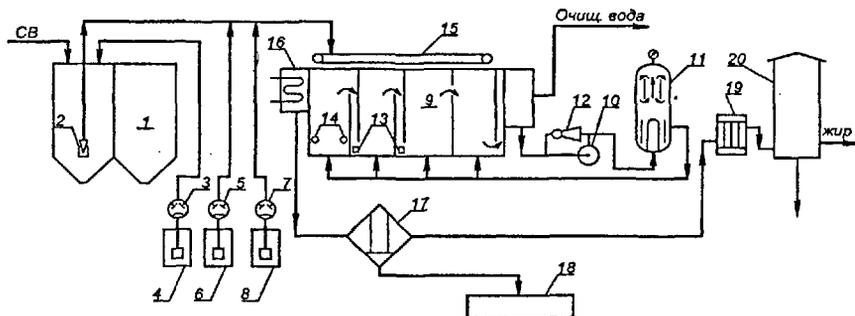
Разработана промышленная технология (рисунок 8) получения ОХА, представляющая собой практически замкнутую систему. Рассчитаны технико-экономические показатели производства: срок окупаемости установки – 1,13 года, рентабельность производства 50,3 %.



1 – бункер; 2, 6 – емкости; 3, 7, 9, 14 – насосы; 4 – фильтр; 5 – десублиматор; 8, 13 – реакторы; 10 – теплообменник; 11 – сепаратор; 12 – гидрозатор

Рисунок 8 – Технологическая схема получения основного хлорида алюминия

Разработана технологическая схема (рисунок 9) очистки жиросодержащих СВ предприятий пищевой промышленности методом флотации с использованием в качестве коагулянта ОХА.



1 – усреднитель; 2 – гидроэлеватор; 3, 5, 7 – дозирочные насосы; 4, 6, 8 – баки для реагентов; 9 – флотатор; 10 – насос; 11 – напорный насос; 12 – эжектор; 13 – диафрагма; 14 – распределительные трубы; 15 – скребковый механизм; 16 – пеносборник; 17 – фильтр-пресс; 18 – шламонакопитель; 19 – теплообменник; 20 – разделочная емкость

Рисунок 9 – Технологическая схема очистки сточных вод

Схема предусматривает 50 %-ную рециркуляцию очищенных стоков. Результаты работы опытной установки по предложенной схеме подтвердили высокую эффективность вновь синтезированных коагулянтов (таблица 4). Доза ОХА составляла 50 мг/л по  $Al_2O_3$ , время флотации – 5 минут.

Таблица 4 – Очистка жиросодержащих СВ методом флотации

Концентрация загрязняющих веществ, мг/л	До очистки	После очистки	Эффективность очистки, %
Взвешенные вещества	340	25	93
Жиры	980	50	95
ХПК	1100	220	80
Азот аммонийный ( $NH_4^+$ )	80	20	75
Нитраты ( $NO_3^-$ )	1,5	0,5	67
Фосфаты ( $PO_4^{3-}$ )	20	2	90

## ВЫВОДЫ

1 Исследован процесс и предложена технология утилизации гидроксида алюминия, являющегося отходом электролитического травления алюминия. Впервые предложено (пат.№2237021, БИ №27, с. 333, 2004) данные отходы вводить в соляную кислоту порционно в несколько приемов, что позволяет достигать высокой степени извлечения алюминия из отходов (92-95 %) с получением ОХА со степенью основности от 10 до 44 %.

2 Исследован процесс и разработана технология получения ОХА в процессе утилизации некондиционного хлорида алюминия путем нейтрализации его кислых растворов металлическим алюминием. Определены оптимальные условия получения ОХА со степенью основности от 32 до 51 % при использовании растворов хлорида алюминия различной концентрации. Полученные образцы ОХА соответствуют лучшим мировым стандартам.

3 Исследован процесс и разработана технология получения смешанного алюмокальциевого коагулянта путем нейтрализации растворов некондиционного хлорида алюминия карбонатными накипными отложениями. Введение в раствор ОХА ионов кальция улучшает коагулирующие свойства реагента.

4 Изучены некоторые физико-химические свойства растворов ОХА. Определена зависимость плотности, вязкости, температуры кипения и замерзания растворов от концентрации ионов алюминия. Показано, что рост концентрации сопровождается процессами комплексообразования и полимеризации гидратированных ионов алюминия.

5 Исследованы коагуляционные свойства вновь полученных реагентов. Доказано, что все синтезированные коагулянты обладают более эффективными свойствами, чем традиционный коагулянт - сульфат алюминия. Они в меньшей степени подкисляют воду, повышают степень очистки воды от взвешенных веществ и жиров, в большей степени снижают ХПК очищенной воды, обладают хорошим коагулирующим эффектом как в холодной, так и в теплой воде (от 1 до 37<sup>0</sup> С), увеличивают скорость осаждения образующихся хлопьев, являются малоопасными и малотоксичными соединениями. Добавление коагулянтов в осадок СВ уменьшает удельное сопротивление фильтрации осадка и уменьшает влажность образующегося кека.

6 Показано, что при очистке высокомутных поверхностных вод высокая степень очистки воды достигается при использовании как высокоосновного, так и низкоосновного хлорида алюминия. При очистке маломутных цветных вод наиболее эффективно применение высокоосновного хлорида алюминия. При обработке трудноразрушаемых дисперсных систем наилучшие результаты получены при использовании алюмокальциевого коагулянта, преимущество которого показано и в ряде

других случаев.

7 Представлены экологическое обоснование и технико-экономические показатели процесса получения ОХА из некондиционного хлорида алюминия. Рентабельность производства составляет 50,3%. Технология апробирована на опытно-промышленной установке производительностью 6 т/сут и принята к внедрению.

8 Разработана технологическая схема очистки жиросодержащих СВ методом флотации с применением новых коагулянтов. Предотвращаемый экологический ущерб при мощности установки 17440 м<sup>3</sup>/год очищаемой воды составляет 3700 тыс. руб.

Содержание работы опубликовано в 12 научных трудах, из них №1- в соответствии с перечнем ведущих рецензируемых научных журналов и изданий ВАК Минобразования и науки РФ.

1 Елхова В.Д., Абдрахимов Ю.Р., Елхов А.А., Лучинина Л.А., Тихонова Е.А. Получение новых высокоэффективных коагулянтов из отходов производств // Башкирский химический журнал. – Уфа, 2006. – Т. 13. - №3. С. 31-35.

2 Мухутдинов Р.Х., Елхова В.Д., Лучинина Л.А., Елхов А.А. Разработка технологии получения коагулянтов из отходов производства // Промышленная экология. Проблемы и перспективы: материалы науч.-практ.конф. – Уфа, 2001.- С.284-285.

3 Елхова В.Д., Лучинина Л.А., Елхов А.А. Получение высокоэффективного коагулянта основного хлорида алюминия // Водоснабжение на рубеже столетий: тез. докл. науч.-техн.конф., посвященной столетию Уфимского водопровода. – Уфа, 2001.- С. 104.

4 Елхова В.Д., Лучинина Л.А., Абдрахимов Ю.Р., Елхов А.А. Очистка сточных вод с применением коагулянтов, полученных из отходов производства // Окружающая природная среда и экологическое образование и воспитание: материалы Всерос.науч.-практ.конф. – Пенза, 2001. - С.75-76.

5 Елхова В.Д., Лучинина Л.А., Мухутдинов Р.Х., Елхов А.А. Очистка сточных вод предприятий пищевой промышленности // Тр. Стерлитамакского филиала АН РБ. Сер. Химия и химические технологии. Вып. 2. – Уфа, 2001. - С. 215-217.

6 Елхов А.А., Абдрахимов Ю.Р. Очистка высокоцветных маломутных поверхностных вод Севера // Севергеоэкотех-2002: тез. докл. Межрегиональной молодежной науч.конф.– Ухта, 2002. - С. 250-251.

7 Елхов А.А. Очистка поверхностных вод для питьевого водоснабжения // Экология и жизнь: материалы V Междунар. науч.-техн.конф. – Пенза, 2002. - С. 349-350.

8 Садыков Н.Б., Елхов А.А. Процессы коагуляции и флотации в технологии очистки воды: учеб.-метод. пособие к курсу «Промышленная экология» для студентов специальности 320700. – Уфа: Изд-во УГНТУ,

2002. - 21с.

9 Елхова В.Д., Абдрахимов Ю.Р., Елхов А.А. Получение алюминийсодержащих коагулянтов // Реактив – 2003: материалы XVI Междунар.науч.-техн.конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии». – Уфа, 2003. - С. 103-104.

10 Елхов А.А., Абдрахимов Ю.Р., Елхова В.Д., Лучинина Л.А., Тихонова Е.А. Получение и использование коагулянтов на основе неорганических соединений алюминия // Современные проблемы химии, химической технологии и экологической безопасности: материалы Всерос. науч.-практ.конф. –Уфа, 2004. - С. 352-353.

11 Пат. 2237021 РФ, МПК с 01 F 7/60, с 02 F 1/52. Способ получения алюминийсодержащего коагулянта / Ю.Р. Абдрахимов, А.А. Елхов, В.Д. Елхова. – № 2002135237; заявл. 24.12.2002; опубл. 27.09.2004, Бюл. № 27.- С. 333.

12 Абдрахимов Ю.Р., Елхов А.А., Тихонова Е.А. Разработка технологии очистки сточных вод методом флотации // Нефтегазопереработка и нефтехимия. – 2006: материалы науч.-практ.конф. в рамках XIV Международной выставки «ГАЗ. НЕФТЬ. ТЕХНОЛОГИИ - 2006.» – Уфа, 2006. - С. 224-225.

Подписано в печать 20.11.06. Бумага офсетная. Формат 60×84 1/16.  
Гарнитура «Таймс». Печать трафаретная. Усл.-печ. л. 1,4. Уч.-изд. л. 1.1.  
Тираж 100 экз. Заказ № 49.

Издательство Уфимского государственного нефтяного  
технического университета

Адрес издательства:  
450062, РБ, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

Адрес типографии:  
453118, РБ, г. Стерлитамак, пр. Октября, 2.

