

Лекція 9. Очистка стічних вод від ціанідів

Хлор і речовини, що містять "активний" хлор, є найбільш розповсюдженими окислювачами. Їх використовують для очищення стічних вод від сірководню, гідросульфиду, метилсірчаних сполук, фенолів, ціанідів та ін. При введенні хлору у воду утворюється хлорноватиста і соляна кислоти:



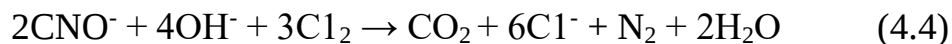
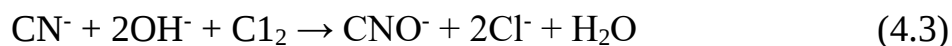
Далі відбувається дисоціація хлорноватистої, кислоти, ступінь якої залежить від рН середовища. При $\text{pH} > 4$ молекулярний хлор практично відсутній:



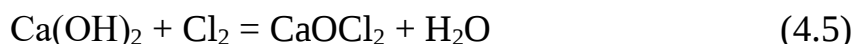
Сума $\text{Cl}_2 + \text{HOCl} + \text{OCl}^-$ називається вільним "активним" - хлором. У присутності амонійних сполук у воді утворюється хлорноватиста кислота, хлорамін NH_2Cl і дихлорамін NHCl_2 . Хлор у вигляді хлорамінів називається зв'язаним "активним".

Процес хлорування проводять у хлораторах періодичної і безперервної дії, напірних і вакуумних. Принципова схема очищення вод хлоруванням показана на рис. 4.1. Хлорування проводиться в ємності 4. В інжекторі 3 газоподібний хлор захоплюється стічною водою, що циркулює в системі до тих пір, поки не буде досягнутий заданий ступінь окислювання.

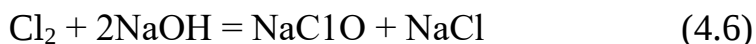
При знешкодженні вод від ціанідів процес проводять у лужному середовищі при $\text{pH} \geq 9$. Даний процес можна відобразити за допомогою таких рівнянь реакцій:



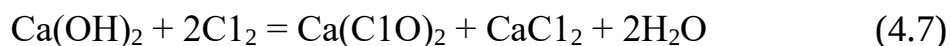
Джерелами "активного" хлору можуть бути також хлорне вапно, гіпохлориди, хлорати, діоксид хлору. Хлорне вапно одержують при взаємодії хлору з гашеним вапном:



Гіпохлорид натрію утвориться при пропусканні газоподібного хлору через розчин лугу:



Гіпохлорид кальцію готують хлоруванням вапняного молока при температурі 25 - 30 °С:



Промисловість випускає двоосновну сіль $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

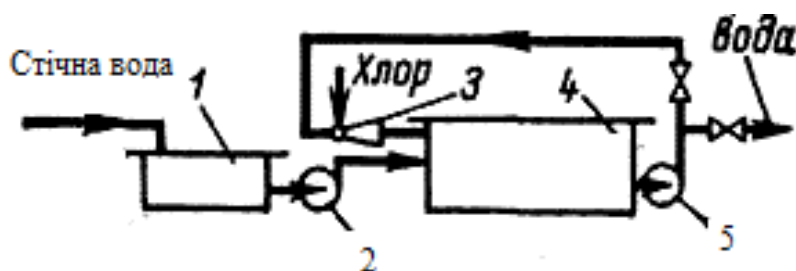
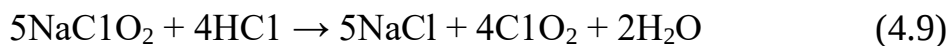
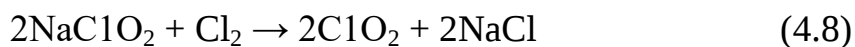


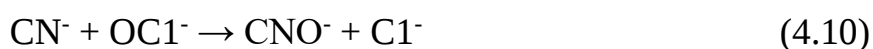
Рисунок 4.1 Схема установки для очищення води хлоруванням: 1 - усереднювач; 2 - насоси; 3 - інжектор; 4 - ємність.

Сильним окислювачем - є хлорат натрію NaClO_2 , що розкладається з виділенням ClO_2 . Диоксид хлору є зеленувато-жовтим отрутним газом з більш

інтенсивним запахом, ніж хлор. Для його одержання використовуються наступні реакції:



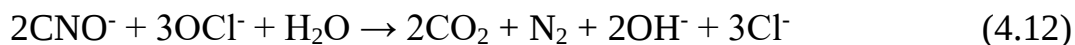
При окислюванні ціанідів "активним" хлором процес можна проводити в одну ступінь до одержання ціанатів:



Окислювання ціанідів до ціанатів відбувається за рахунок атомарного кисню в момент його виділення з окислювача. Ціанати, що утворилися, легко гідролізуються до карбонатів:



Швидкість гідролізу залежить від рН середовища. При рН 5,3 за добу гідролізується близько 80% ціанатів. У двоступінчастому процесі ціаніди окисляються до N_2 і CO_2 . На першій ступені процес протікає за реакцією (4.11). На другій ступені вводиться додаткова кількість окислювача і реакція протікає за рівнянням:



Під час реакцій рН підтримують у межах 8 - 11. Контроль повноти окислювання роблять по залишковому "активному" хлору, концентрація якого повинна бути не менш 5 - 10 мг/л.

Товарне хлорне вапно містить до 33% "активного" хлору, а гіпохлорит кальцію - до 60%. Потреба реагентів (x_i в кг/добу) для окислювання підраховується по формулі

$$x_1 = \frac{x_{Cl} w n}{a}$$

де x_{Cl} - витрата "активного" хлору, необхідного для окислювання ціанідів, кг/м³;

w - витрата води, м³/добу;

n - коефіцієнт надлишку реагенту ($n = 1,2 - 1,3$);

a - вміст "активного" хлору в реагенті, у частках одиниці.

Як окислювач при очищенні стічних вод може бути використаний перекис водню, що є безбарвною рідиною й у будь-яких співвідношеннях змішується з водою. Процес окислювання варто проводити в ємності при інтенсивному перемішуванні або в барботажному апараті. Перекисом водню легко розкладаються нітрити, нітрили, альдегіди, феноли, сульфати.

Знебарвлення стічних вод, що містять активні барвники, при рН 7 - 10 протікає з високою ефективністю. Присутність каталізаторів (солей $FeSO_4$ і $CuSO_4$) прискорює процес знебарвлення в 8 - 10 разів.

Перспективним є окислювання забруднень перексодисірчаними кислотами: пероксомоносірчаної H_2SO_5 і пероксодисірчаної $H_2S_2O_8$. Наприклад, фенол окислюється пероксомоносірчаною кислотою (кислота Каро) при рН 10. Цим методом можливо знизити вміст фенолу до $5 \cdot 10^{-6}$ %. Швидкість окислювання залежить від співвідношення H_2SO_5/C_6H_5OH і підвищується з ростом температури.

Руйнування ціанідів під дією перексодисірчаних кислот протікає також дуже швидко. При цьому, у випадку невеликих концентрацій ціанідів (0,01 - 0,05%) у стічній воді, використовують H_2SO_5 , а при високих концентраціях - $H_2S_2O_8$. Оптимальним умовам відповідає рН 9. У нейтральному середовищі реакція окислювання різко сповільнюється під дією іонів заліза, які

утворюють ферроціани, що не піддаються окисленню.