

ЕКОЛОГІЯ ТА ЕКОЛОГІЧНА КІБЕРНЕТИКА

УДК 622.793.5

**В. В. Рисухін; Ю. В. Носачова, канд. техн. наук;
М. Д. Гомеля, д-р. техн. наук, проф.**

ВИЛУЧЕННЯ СУЛЬФАТ-ІОНІВ З ВОД З ПІДВИЩЕНИМ РІВНЕМ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ ПРИ ЇХ РЕАГЕНТНОМУ ПОМ'ЯКШЕННІ

Подані результати експерименту з очистки стічних вод від сульфат-іонів з використанням вапна та алюмінієвого коагулянту, визначені оптимальні параметри та дози реагентів для проведення процесу. Показано, що з глибоким ступенем очищення від сульфат-іонів не спостерігається вторинне забруднення іонами кальцію та алюмінію.

Вступ

Стічні води багатьох підприємств містять підвищену кількість сульфат-іонів, ГДК яких в водах питного та господарсько-питного призначення складає 500 мг/дм³, а для рибогосподарських водоймищ — 100 мг/дм³. Проблема доочищення стічних вод від сульфат-іонів до значення ГДК актуальна також для підприємств вугільної промисловості, де відкачують великі об'єми шахтних вод [1]. Постійний перехід гірничих робіт на глибші горизонти і ускладнення при цьому гідрогеологічних умов призводять до подальшого збільшення об'ємів та забрудненості супутніх вод різноманітними речовинами. На сьогодні шахти Донбасу відкачують щораз більш мінералізовані води з гірських виробіток. Не припиняється відкачування води із закритих шахт.

Великі об'єми стічних вод, забруднених сульфат-іонами, утворюються у разі зворотно осмотичного очищення. Ступінь вилучення перміату суттєво впливає на об'єми і якість концентрату. Якщо пріоритетною є задача мінімізації об'ємів стоків, що утворилися (концентратів), ступінь вилучення перміату максимально підвищується, проте загострюється проблема вивозу та утилізації розсолу (концентрату).

Також гостро стоїть проблема очистки стічних вод від сульфат-іонів в кольоровій металургії (підвідвальні води, стічні води збагачувальних фабрик), стічні води виробництва сірчаної кислоти, поверхневі стічні води, а також у виробництві сульфовугілля, силікагелю, скла, мінеральних добрив.

Аналіз попередніх досліджень

До теперішнього часу більшість наукових та експериментальних робіт в галузі очистки високо мінералізованих вод були направлені на первинну очистку шахтних вод, їх освітлення, знезараження, демінералізацію та нейтралізацію. Очистка шахтних вод провадиться механічними, хімічними, фізичними та біологічними методами. У хімічних методах очистки води застосовують реагенти для зміни хімічного складу забруднювача або форми їх знаходження в стоках (коагуляція, флокуляція, нейтралізація, знешкодження). Фізичні методи — це вилучення та знешкодження домішок шляхом зміни агрегатного стану води, вплив на стоки ультразвуком, ультрафіолетовим випроміненням, екстрагентами. Біологічні методи призначені для очистки води, яка містить забруднення біогенного органічного походження. Освітлення шахтних вод відбувається механічними та хімічними методами в дві стадії: освітлення та фільтрування. Застосування відомих методів (термічних, реагентних, іонообмінного фільтрування, зворотного осмосу, електродіалізу) або не завжди дає необхідний ефект, або не є економічно виправданим. Тому актуальним є удосконалення відомих і розробка нетрадиційних методів демінералізації вод. Застосування вапнування забезпечує сприятливі зміни основних показників якості води, що приводить до економії кислоти та лугу під час подальшого знесо-

лення води методом іонного обміну, тобто зменшенню об'ємів регенераційних стоків. Реагентний метод не завжди приводить до демінералізації води. Тому пропонується використовувати доочистку стічних вод на іонітах. Іонний обмін — ефективний метод знесолення, але в ході регенерації іонітів з'являються ще більш мінералізовані стоки. Одним з прогресивних напрямків вирішення цієї проблеми є електрооброблення вод шляхом накладення зовнішнього електростатичного поля (метод електрокоагуляції). З його використанням має місце розчинення залізного або алюмінієвого аноду, утворення та осадження важкорозчинних гідроксидів, а разом з ними, співосадження іонорозчинних домішок. Недоліками методу є підвищені витрати енергії та листового металу.

Зворотний осмос і електродіаліз потенційно також могли б бути використані для очистки шахтних стоків, але, враховуючи високий дебет та обмеженість об'ємів переробки, використання цих методів не є доцільним. Зворотний осмос та нанофільтрацію можна застосовувати лише за наявності ефективної технології переробки концентратів. При демінералізації шахтних вод концентрати в основному містять сульфати та іони жорсткості. Тому, *метою роботи* є вивчення процесів реагентного пом'якшення концентратів та вилучення з них сульфатів, створення ефективної технології демінералізації шахтних вод.

Виклад основного матеріалу

Головні іони, які містяться в найбільшій кількості в шахтних водах — сульфатні, хлоридні, гідрокарбонатні, карбонатні, іони кальцію та магнію. В шахтних водах та концентратах після очищення зворотним осмосом міститься до 6000 мг/дм³ сульфат-іонів. Метод очистки, який застосовується на практиці сьогодні, оснований на обробці вапном, не дозволяє знизити концентрацію сульфат-іонів менше 1400 мг/дм³, що зумовлено розчинністю гіпсу. З урахуванням значних об'ємів сульфатмістких стічних вод найприйнятнішим для їх очистки є методи хімічного осадження, серед яких слід виділити алюмінатний метод [2]. Для визначення ефективності алюмінатного коагулянту готували розчини сульфату натрію з різними концентраціями аніонів SO₄²⁻, використовували різні співвідношення вапна та алюмінієвого коагулянту, при стехіометричному співвідношенні CaO:SO₄²⁻:Al³⁺ = 2:1:2/3.

Для зниження рН розчини після відстоювання нейтралізували 10 %-м розчином азотної кислоти. Осад відділяли на паперовому фільтрі «синя стрічка». Отримані результати подані в табл. 1.

Таблиця 1

Результати досліджень ефективності зниження вмісту сульфат-іонів з використанням вапна, алюмінієвого коагулянту та азотної кислоти

C _(so₄²⁻) початкова, мг-екв/дм ³	Доза алюмінієвого коагулянту, мг-екв/дм ³	Доза СаО, мг-екв/дм ³	рН		C _(so₄²⁻) кінцеве, мг-екв/дм ³	C _(ca²⁺) кінцеве, мг-екв/дм ³	Ступінь очищення Z, %
			початкове	кінцеве			
нейтралізація HNO ₃							
32	20	60	12	7	20,8	1,0	35
32	80	70	12	7	10,2	0,87	68
32	20	80	12	7	19,1	0,9	40
32	25	60	12	7	21,8	0,76	31,8
40	30	60	12	7	15,2	1,1	62
40	25	70	12	7	11,04	0,6	72,4
30,6	20	60	12	7	12,9	0,52	57,8
30,6	80	70	12	7	6,9	0,52	77,5
30,6	20	80	12	7	8,54	1,0	72
30,6	25	60	12	7	10,2	0,6	66,7
30,6	30	60	12	7	11,25	0,7	63,2
30,6	25	70	12	7	10,25	0,8	66,5
30,6	40	60	12	7	12,47	1,0	59,2
30,6	60	60	12	7	9,75	0,5	68,1
30,6	40	70	12	7	13,54	0,9	55,8

Як впливає з табл. 1, ступінь вилучення сульфат-іонів з розчинів досягав 77 %, концентрація іонів кальцію була нижча норм ГДК для питної води, а вміст іонів алюмінію визначався в слідових концентраціях. Але завдяки внесенню нітрат-іонів глибокої демінералізації досягти не вдалося. Тому для зниження рН середовище розчини після відстоювання нейтралізували вуглекислим газом. Отримані результати подані в табл. 2.

Таблиця 2

Результати досліджень ефективності зниження вмісту сульфат-іонів з використанням вапна, алюмінієвого коагулянту та вуглекислого газу

$C_{(so_4^{2-})}$ початкове, мг-екв/дм ³	Доза алюмінієвого коагулянту, мг-екв/дм ³	Доза СаО, мг-екв/дм ³	рН		$C_{(so_4^{2-})}$ кінцеве, мг-екв/дм ³	Жорсткість (кінцева), мг-екв/дм ³	Z, %
			початкове	кінцеве			
26,15	17,5	52,4	12	7	7,30	0,0	72,08
26,15	17,5	62,88	12	7	7,26	0,0	72,23
26,15	17,5	78,60	12	7	6,02	0,0	76,98
26,15	17,5	89,08	12	7	5,04	0,0	80,73
26,15	18,4	52,4	12	7	7,23	0,0	72,35
26,15	18,4	62,88	12	7	7,5	0,0	71,32
26,15	18,4	78,6	12	7	4,9	0,0	81,26
26,15	18,4	89,08	12	7	4,4	0,0	83,18
26,15	18,4	55,02	12	7	5,6	0,0	78,58
26,15	18,4	57,64	12	7	5,47	0,0	79,08
26,15	21,0	52,04	12	7	6,00	0,0	77,06
26,15	21,0	52,04	12	7	8,9	0,0	65,97
26,15	21,0	62,88	12	7	7,1	0,0	72,85
26,15	21,0	78,6	12	7	5,1	0,0	80,50
26,15	21,0	89,08	12	7	2,85	0,0	89,10
26,15	21,0	55,02	12	7	4,64	0,0	82,26
26,15	21,0	57,64	12	7	5,30	0,0	79,73

У разі застосування стехіометричної дози коагулянту вміст сульфатів знизився до 5...7 мг-екв/дм³, для 20 %-го надлишку натрій алюмінату при підвищенні дози СаО ступінь вилучення сульфатів іонів зростає майже до 90 %. У разі застосування стехіометричної дози СаО і 10, 50 та 70 %-му надлишку натрій алюмінату максимальний ступінь вилучення сульфат-іонів складає 73,46 % і спостерігається при 50 %-му надлишку коагулянту.

Таблиця 3

Результати досліджень ефективності зниження вмісту сульфат-іонів з використанням вапна, алюмінієвого коагулянту та вуглекислого газу

$C_{(so_4^{2-})}$ початкове, мг-екв/дм ³	Доза алюмінієвого коагулянту, мг-екв/дм ³	Доза СаО, мг-екв/дм ³	рН		$C_{(so_4^{2-})}$ кінцеве, мг-екв/дм ³	Z, %
			початкове	кінцеве		
75	50	150	12	7	8,13	87,7
75	50	180	12	7	3,13	95,8
75	50	225	12	7	2,9	96,1
75	50	255	12	7	1,8	97,6
75	60	150	12	7	21,8	70,9
75	60	180	12	7	18,3	75,6
75	60	225	12	7	16,25	78,3
75	60	255	12	7	13,54	81,9

Продовження табл. 3

$C_{(SO_4^{2-})}$ початкове, мг-екв/дм ³	Доза алюмінієвого коагулянту, мг-екв/дм ³	Доза СаО, мг-екв/дм ³	рН		$C_{(SO_4^{2-})}$ кінцеве, мг-екв/дм ³	Z, %
			початкове	кінцеве		
75	0	255	12	7	52,0	30,7
75	10	255	12	7	17,85	76,2
75	25	255	12	7	9,16	87,8
75	35	255	12	7	5,4	92,8
75	0	180	12	7	32,5	56,7
75	10	180	12	7	21,9	70,8
75	25	180	12	7	5,21	93,1
75	35	180	12	7	3,95	94,7

Очевидно, в цілому ефективність вилучення сульфат-іонів зростає з підвищенням дози вапна та постійній дозі коагулянту. З табл. 3 випливає, що більш, ніж двократно перевищення дози вапна від стехіометричного співвідношення з концентрацією сульфат-іонів недоречно, оскільки приводить до незначного підвищення ефективності вилучених сульфат-іонів з води. Ефективність вилучення сульфат-іонів за постійних доз вапна зростає з підвищенням дози коагулянту до 70 % від стехіометричної кількості сульфат-іонів.

Висновок

В результаті проведених досліджень розроблено спосіб демінералізації сульфат містких вод, який забезпечує вилучення сульфат-іонів на 87...97 % в залежності від вихідної концентрації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Очистка сточных вод от сульфат-ионов с помощью извести и оксосульфата алюминия [Сальникова Е. О., Гофенберг И. В., Туралина Е. Н. та ін.] // Химия и технология воды. — 1992. — Т. 14, № 2. — С. 152—157.
2. Сальникова Е. О. Выбор осадителя при очистке сточных вод от сульфата кальция / Е. О. Сальникова, О. Г. Пердериий // Химия и технология воды. — 1983. — № 12. — С. 22—24.

Рекомендована кафедрою хімії та хімічної технології

Стаття надійшла до редакції 8.11.11
Рекомендована до друку 21.11.11

Рисухін Володимир Володимирович — директор.

ТОВ «Технології природи», Алчевськ;

Носачова Юлія Вікторівна — старший викладач, **Гомеля Микола Дмитрович** — завідувач кафедри.

Кафедра екології та технології рослинних полімерів, Національний технічний інститут України «Київський політехнічний інститут», Київ