

УДК 628.16+628.316

О.Д. ЮРКОВ
ДІ «УкрНДІводоканалпроект»

ВИКОРИСТАННЯ МАГНІЙМІСТКИХ МАТЕРІАЛІВ В ТЕХНОЛОГІЇ ВОДОПІДГОТОВКИ

Аналіз кальцій- і магніймістких мінералів в якості фільтрувального завантаження та можливості їх використання в процесах водопідготовки питної води і нейтралізації стоків промислових підприємств.

Ключові слова: Доломіт, брусит, магнезит, магній, кальцій, іони важких металів, рН води

Анализ кальций- и магнийсодержащих минералов в качестве фильтровальной загрузки и возможности их использования в процессах водоподготовки питьевой воды и нейтрализации стоков промышленных предприятий.

Ключевые слова: Доломит, брусит, магнезит, магний, кальций, ионы тяжелых металлов, рН воды

Analysis of calcium and magnesium containing minerals as filter load and the possibility to use them in water treatment and neutralization of industrial wastewater.

Key words: Dolomite, brucite, magnesium, calcium, acerbity, concentration, heavy metal ions, pH of water.

Для багатьох технологічних процесів очищення води, таких як: освітлення, знебарвлення, знезалізнення, видалення важких металів, підлогування води після апаратів зворотного осмосу та інших, одним з визначальних чинників є рН води. Коагулянти, які використовуються технологіях водообробки, зазвичай є солями слабких основ і сильних кислот (сульфат алюмінію, хлорне залізо та ін), при розчиненні яких відбувається гідроліз з утворенням малорозчинних сполук [1,62]. Повнота реакцій гідролізу має велике значення для ходу коагуляції та осаточної якості води, оскільки надлишок іонів алюмінію в ній недопустимий. При недостатній кількості гідрокарбонатів, що містяться у воді, лужність води підвищується введенням лужних реагентів, як правило, вапна або соди. Доза лужних реагентів, необхідних для поліпшення процесу пластівцеутворення визначаються згідно пункту 10.4.6 [2, 67]. Однак при експлуатації очисних споруд використання цих реагентів є громіздким, а в багатьох випадках – важкими для використання.

Дуже важливу роль грає рН при знезалізнюванні води. У відповідності з 10.21.4 [2,121], для знезалізнення води найбільш широко використовується спрощена аерація. Застосування цього методу допускається при рН води не менше 6,8. У той час, як цей показник для багатьох підземних вод, не перевищує 6,2...6,5.

Наукові дослідження Золотовой Е.Ф. і Асса Г.Ю. [3] показали, що з підвищенням рН води зменшується вміст іонів двовалентного заліза і, відповідно, загальний вміст розчиненого у воді заліза. При загальному вмісті солей у воді 500 мг/л і рН = 9,3 в розчині було менше 0,1 мг/л іонів двовалентного заліза, проте загальний зміст іонів Fe²⁺ та продуктів його гідролізу в розчині становило 0,85 мг/л.

Таким чином, був зроблений висновок, що загальний вміст тривалентного заліза Fe³⁺ в розчині (в іонній формі, формі продуктів гідролізу і комплексних сполук) зменшується при збільшенні рН води. Отже, метод знезалізнення води за рахунок підвищення лужності є універсальним методом очищення води при будь-якій формі заліза.

Видалення марганцю з підземної води здійснюється аерацією з підлогуванням, фільтрацією через «чорний пісок» або катіонітові завантаження, окисленням озоном, хлором, коагулюванням сульфатом заліза з підлогуванням, біохімічним окисленням [4]. Для забезпечення повноти видалення марганцю, воду підлогувають вапном або содою до рН = 9,5...10,0 та освітлюють в освітлювачах або відстійниках.

Велике значення має величина рН середовища при використанні окислювально-відновних процесів. Для характеристики термодинамічної стійкості електрохімічних систем у водних середовищах користуються діаграмами Пурбе [5]. Діаграма Пурбе дозволяє оцінити термодинамічно ймовірну поведінку металів у водних розчинах, встановити межі потенціалів і рН, усередині яких даний метал повинен бути стійким, з'ясувати хімічну природу корозії.

Всі електрохімічні методи очищення води (електрокоагуляція, електрофлотація, електродіаліз та ін) також залежать від рН середовища. Так рН максимального виділення гідроксидів хрому, нікелю, цинку, міді, кадмію знаходиться в межах 8...10,5.

Для коригування рН води набуває поширення брусит – природний матеріал, мінерал класу гідроксидів. Дослідження, проведені у ВАТ «НДІ ВОДГЕО»[6], показали високу ефективність використання бруситу, для нейтралізації дренажних вод, що містять іони важких металів. Стримуючим фактором для широкого використання бруситу в технологічних процесах очищення води є його досить висока вартість. Заміною бруситу може бути доломіт, до складу якого входить MgO і CaO , і також є лужним матеріалом.

Використання доломіту та бруситу в технологічних процесах очищення води від іонів важких металів і знезалізнення води, замість традиційних нейтралізуючих речовин (їдкого натру, вапна та кальцинованої соди) може бути раціональною, так як кальцинована сода та їдкий натр хоч і мають високу розчинність, а їх розчини не вимагають додаткового очищення, але їх вартість досить висока і відповідно становить 7900, 16000 гр/т. Брусит обійдеться 11500 гр/т, а доломіт як сировина буде коштує не більше 1950 гр за тонну, але перед використанням він потребує попередньої обробки.

Вихідною сировиною для недовипаленого роздробленого доломіту (НРД) є природний доломіт $CaMg(CO_3)_2$, він має лужні властивості за рахунок наявності в ньому магнію MgO , який утворює у воді гідроксид $Mg(OH)_2$ з високими сорбційними властивостями по відношенню до іонів двовалентного заліза, іонів важких металів, органічних речовин та ін

Проведені випробування характеристик зразка зернистого бруситу за методиками, відповідним технічним умовам на фільтруючі матеріали, використовувані для завантаження швидких фільтрів в технологіях водопідготовки показали, що при контактуванні зернистого бруситу водними системами з нейтральним середовищем має місце підвищення величини рН розчинів і збагачення іонами магнію при практично незмінній мінералізації. Ступінь збільшення рН і приросту концентрації іонів магнію може регулюватися часом контактування бруситу з водним середовищем. Мінімальна зміна величини рН (до нормованих значень не більше 8,5) і вмісту іонів магнію забезпечується при часі контакту ≤ 2 хвилин. При контактуванні кислих розчинів з бруситом досягається їх нейтралізація і підвищення значення рН. При контактуванні бруситу і лужних розчинів має місце зниження

величини рН та її стабілізація. Зернистий брусит, може ефективно використовуватися для завантаження фільтрів-нейтралізаторів при очищенні кислих вод. Використання зернистого бруситу в технологіях освітлення природних вод, найбільш доцільно у вигляді завантаження швидких і надшвидких фільтрів при швидкостях фільтрування ≥ 10 м/год. [6]

Основними показниками фільтраційного матеріалу, на які можна вплинути в процесі очищення води, є площа поверхні матеріалу, адже чим більше площа (менше фракція завантаження), тим більш інтенсивно пройде процес подлугування. Час контакту теж відіграє важливу роль, так як спостерігається високий стрибок на початковій стадії контакту води із завантаженням і поступового спаду після 2...3 хв контакту. Уповільнення процесу переходу іонів магнію і частково кальцію в воду із збільшенням вихідної величини рН пояснюється законом Щукарьова, відповідно до якого кількість речовини, перенесеного від поверхності розділ фаз, в даному випадку від поверхні доломіту, пропорційно різниці концентрацій у поверхні розділу фаз.

Дослідження властивостей доломіту як підлугуючого матеріалу показали його високу ефективність. Результати представлені на рис.1,2.

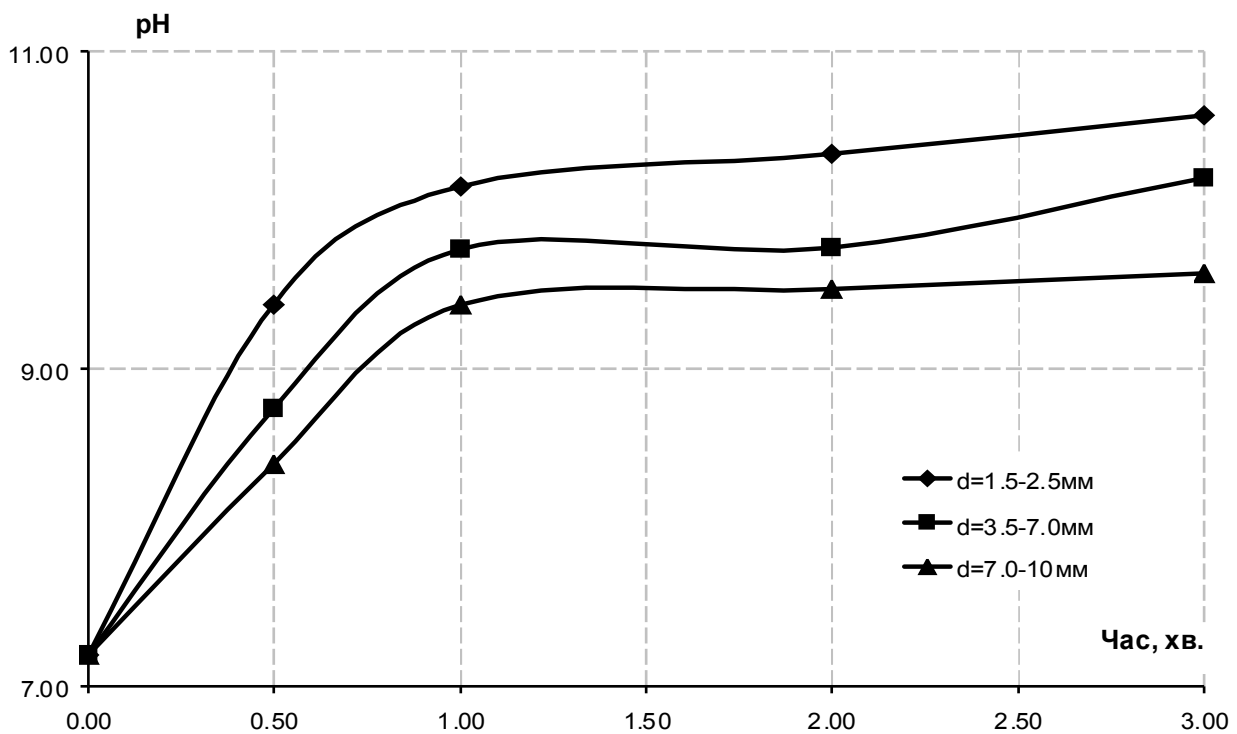


Рис.1. Зміна рН води від часу контакту з доломітом крупністю 1,5...2,5; 3,5...7,0; 7...10 мм, випаленим при $T = 800$ °С.

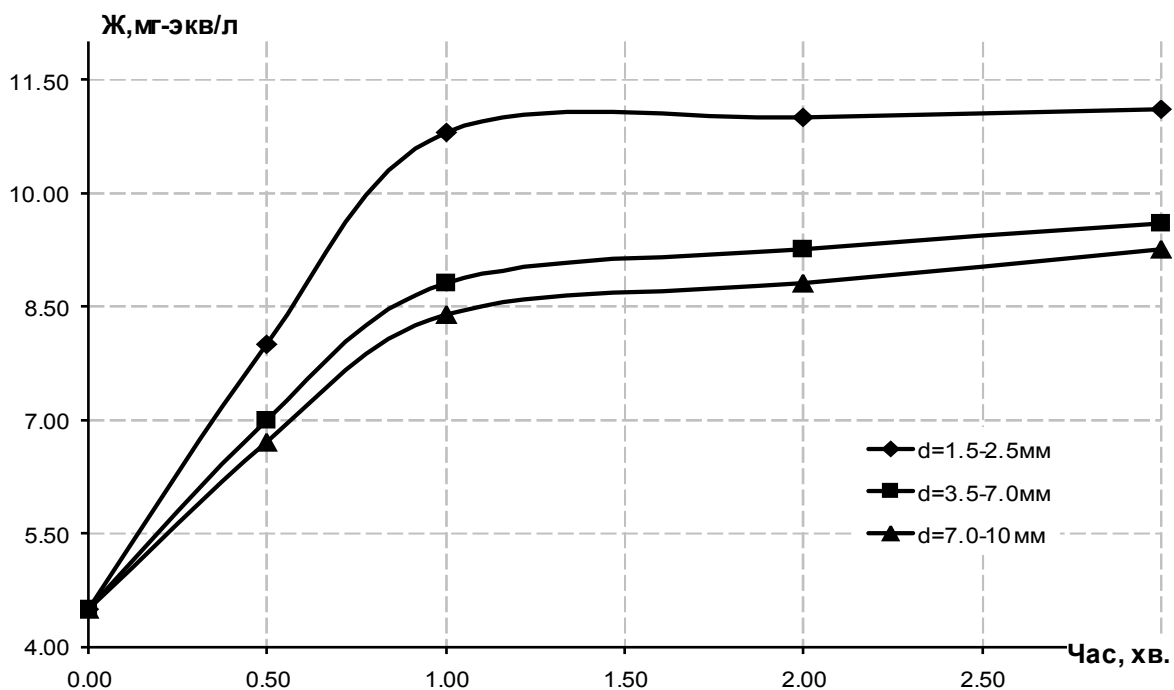


Рис.2. Зміна жорсткості в оди в залежності від часу контакту води з недовипаленим доломітом крупністю 1,5...2,5; 3,5...7,0; 7...10 мм

Контактування води здійснювалося з доломітом випаленим при температурі 800°C так як це обумовлюється технологічно найкращою температурою випалу (при меншій температурі мінерал мало розчинний, а при більшій перетворюється пил, що в підсумку дає суспензію при контакті з водою). Як видно із даних табл. 1, інтенсивне розкладання доломіту починається при температурах вище 900°C, при температурі 1100°C доломіт практично повністю розкладається, утворюючи суспензію аналогічну суспензії при використанні гашеного вапна. З метою спрощення експлуатації очисних споруд, для коригування рН води більш зручним є використання недовипаленого доломіту у вигляді гранул, через які проводиться фільтрування води, а отже слід використовувати доломіт, випалений при температурі до 800°C.

Таблиця 1

Характеристики доломіту, випаленого при різних температурах

№ П/П	Температура випалу доломіту, °C	Вага наважки доломіту, г	Вага нерозчинної частки доломіту, г	Вага відмитої частки доломіту, г	Вага нерозчинної частки доломіту, %
1	700	10,0	10,0	0,0	100,0
2	800	10,0	9,6	0,4	96,0
3	900	10,0	7,4	2,6	74,0
4	1100	10,0	5,95	4,05	59,5

При вивченні закономірностей кінетики розчинення недовипаленого доломіту враховувалися такі чотири чинники; поверхню матеріалу (діаметр завантаження), рН і жорсткість вихідної води і час її контакту з фільтруючим матеріалом. Діаметр завантаження (*a*) мав наступні розміри (мм) 12,5; 8,5; 6; 4 та 1,75; значення рН (*c*) вихідної води становило 3; 5; 7; 9; 11; жорсткість вихідної води (*d*) мг-екв/л дорівнювала 1; 3,5; 7; 9; час контакту води із завантаженням (*b*), хв становило 1,3; 5; 7; 9. Область зміни факторів вибиралася виходячи з реальних умов показників вихідної води, розміру фільтруючого матеріалу і часу розчинення недовипаленого доломіту, визначене в раніш проведених дослідженнях.

Для порівняння ефективності брусита і недовипаленого доломіту проводилися дослідження в однакових умовах; крупність брусита і доломіту була однаковою – 12,5 мм, рН вихідної води – 5,85. загальна жорсткість вихідної води становила 1,33 мг-екв/л. Зміни рН води після контакту з доломітом і бруситом однаковою крупності приблизно однакові (рис.3).

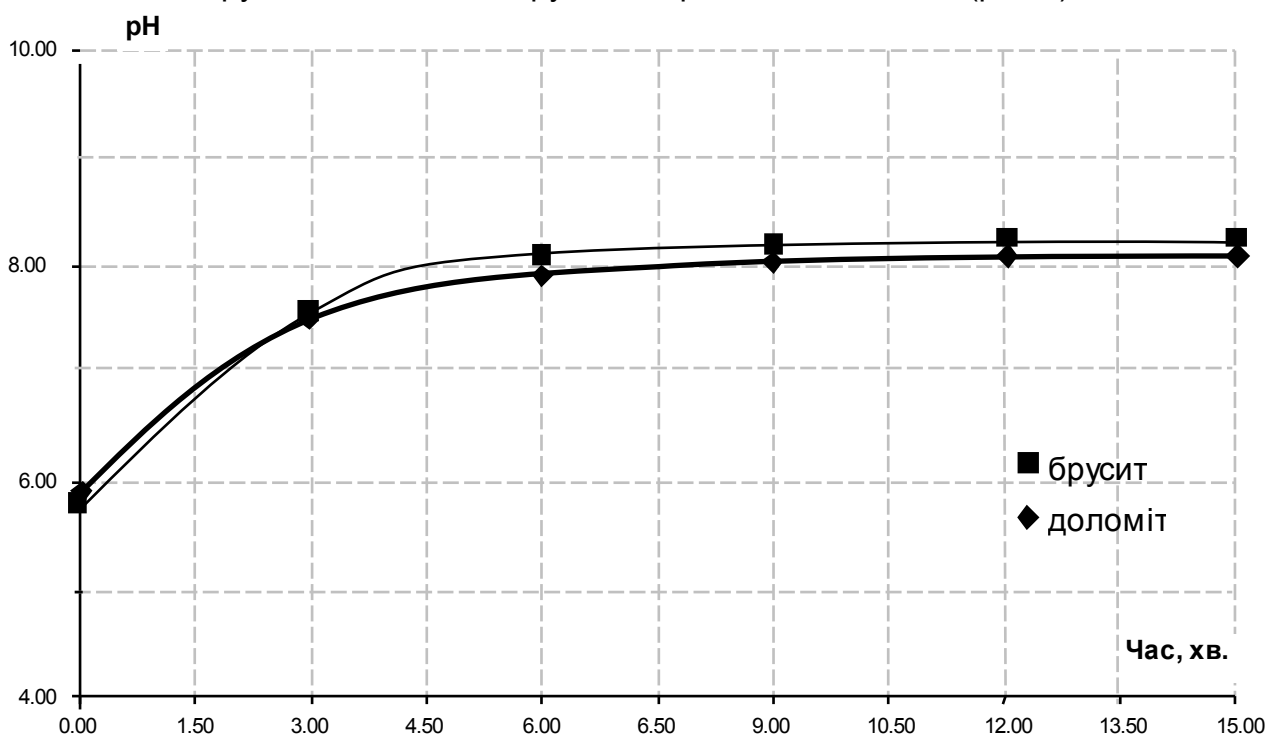


Рис.3. Зміна рН промивної води в залежності від часу контакту з доломітом та бруситом крупністю 12,5 мм

Стримуючим фактором для доломіту, є жорсткість, оскільки як зазначалося вище, розчинність оксиду магнію при контакті води з доломітом трохи вище в порівнянні з бруситом. Виходячи з цього, можна зробити висновок, що в тих технологічних процесах очищення води, де жорсткість не є лімітуючим показником, а також у випадках, коли жорсткість води після коригування рН не перевищує допустимих норм, використання недовипаленого доломіту (НРД) замість бруситу є більш доцільним. Так як на відміну, від питної води, на промислових підприємствах може

використовуватись вода з великими діапазонами значень жорсткості і рН, апробація коригування рН проводилася на промивних вод, що містять іони міді концентрацією 10, 20 і 50 мг/л з використанням доломіту крупністю 4,0 мм.

Використання НРД для коректування рН води проводилися дослідження як в лабораторних, так і у виробничих умовах (на промивних водах гальванічних цехів заводу ім. Корольова), які містять іони важких металів. У лабораторних умовах готувалися окремо розчини з вмістом іонів міді концентрацією 22, і 25,2 мг/л, цинку 12,7 і 23,4 мг/л. Після контакту з доломітом протягом трьоххвилин, вода відстоювалася протягом п'яти хвилин і фільтрувалася. Кінцева концентрація міді становила 1,1 та 1,5 мг/л, цинку 1,98 і 1,2 мг л. Ефективність видалення цих іонів складала 95,0%. Ефективність видалення нікелю концентрацією 11,0 мг/л склала 70,9%. Контрольні аналізи проводилися в інституті гігієни та медичної екології ім. О.М. Марзеєва, а також лабораторією Водоканалу. Невисока ефективність видалення нікелю в даному випадку свідчить про те, що при даному часу контакту води з недовипаленим доломітом протягом трьох хвилин недостатньо, оскільки рН максимального виділення нікелю становить 9,25...10, а для міді та цинку значення рН значно менше, відповідно 8,0...8,75 і 8,0...9,25

Промивні води гальванічного цеху заводу з величиною рН 5 містили, в своєму складі хром концентрацією 0,4 мг/л, мідь 1,5 мг/л, цинк 2,5 мг/л., нікель 3,0 мг/л. При контакті промивних вод протягом 5, 7 і 10 хвилин величина рН води з 5 відповідно зростала до 6,86; 7,6 і 8,8. Після контакту з доломітом вода відстоювалася протягом п'яти хвилин, для утворення гідроксидів, а потім фільтрувалася. У фільтраті визначалася концентрація іонів важких металів, яка для хрому, міді, цинку та нікелю і відповідно становила 0,15; 0,08; 0,1 і 0,2 мг/л. В даному випадку, при часі контакту води з доломітом, рівному десяти хв. і величиною рН рівний 8,8 виявилось достатнім, щоб ефективність вилучення нікелю склала 93,0%. Результати дослідів наведені на рис.4.

Даний матеріал можливо використовувати при знезалізненні (рис.5), особливо води для Полтавського горизонту. Вміст заліза в таких водах не рідко доходить до 6 мг/л при необхідній нормі ДержСанПіН всього 0,2 мг/л. Ця ситуація ще більш ускладнюється при неправильному монтажу свердловин, тобто відсутність цементації (тампонажу), що призводить до переливу поверхневих стоків та погіршення якості води.

Дослідження, проведені в лабораторних і виробничих умовах показують, що використання недовипаленого доломіту і брусіту можливо для коригування рН, а також видалення іонів важких металів. Час контакту води з доломітом, тривалість відстоювання необхідно коригувати у кожному випадку, оскільки дані процеси пов'язані з величиною рН вихідної води, але цей час буде коливатися до 2...3-х хвилин.

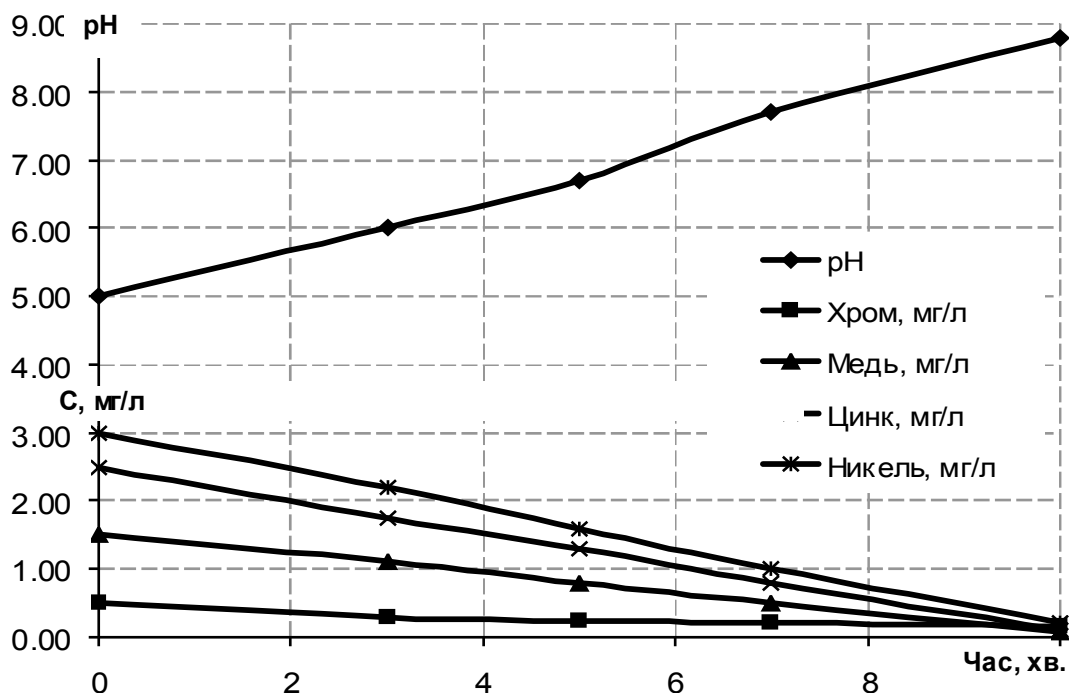


Рис.4. Зміна концентрації іонів тяжких металів (мг/л) і рН води в залежності від часу контакту з доломітом

В окремих випадках можна застосувати схему знезалізнення води [9], яка містить реактор з недовипаленим доломітом або брусітом, вона відноситься до установок безреагентного очищення природних вод і може використовуватися в технології очистки води на підприємствах житлово-комунального, сільського господарства та інших галузях народного господарства. Дана установка має патент (№ 93101) і успішно використовується в с.Поліссі Київської області.

Список літератури

1. *Николадзе Г.И.* Технология очистки природных вод. – М.: Высшая школа, 1987. – 63 с.
2. ДБН В.2.5-74:2013 Водопостачання. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування. – К., 2013. – 69 с.
3. *Золотова Е.Ф.* Очистка воды от железа, фтора марганца и сероводорода. – М.: Стройиздат, 1975. – 176 с.
4. *Кульский Л.А.* Технология очистки природных вод. – К., 1986. – 222 с.
5. *Яковлев С.В.* Технология электрохимической очистки воды. – Л.: Стройиздат, 1987.
6. *Белевцев А.М.* Перспективы использования брусита в технологии очистки воды. – М. ООО «Русское горнохимическое общество».

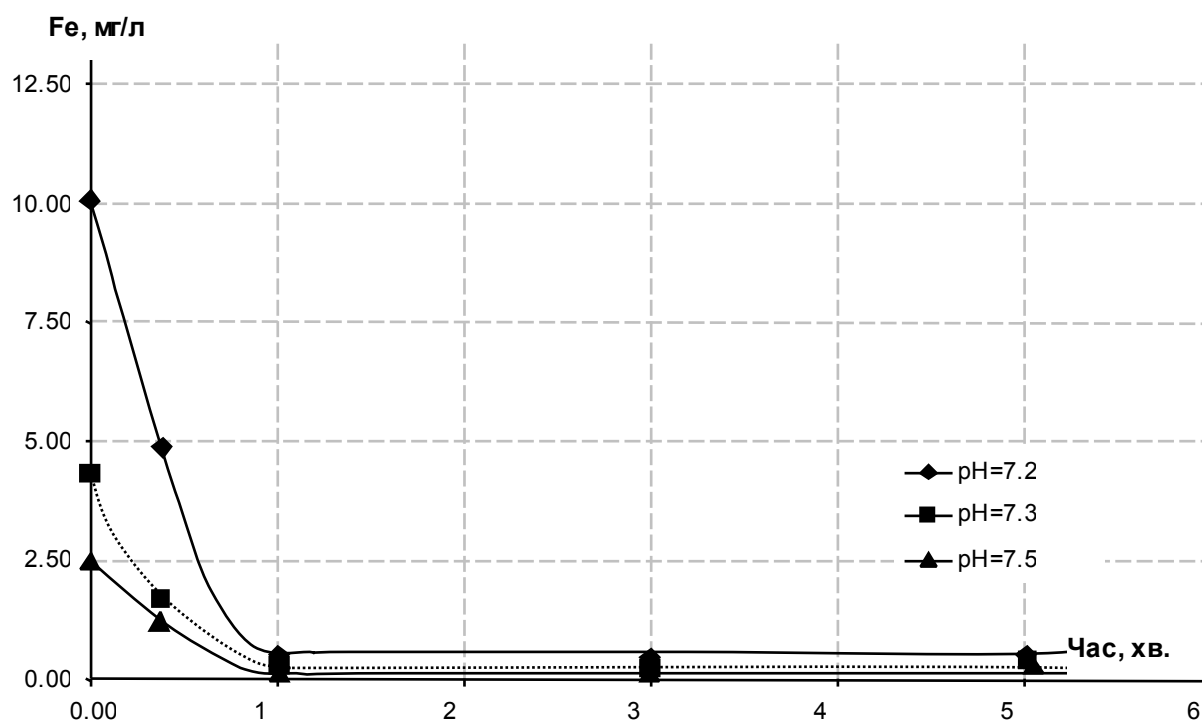


Рис.5. Зміна концентрації заліза (мг/л) і рН води в залежності від часу контакту з доломітом

7. Протодьяконов М.М., Тедер Р.И. Методика рационального планирования экспериментов. – М.; Наука, 1971.

8. Романовский В.И. Элементарный курс математической статистики. – М.: Госпланиздат, 1939.

9. Юрков Е.В. Патент Украины № 93101, Бюл. № 1, 2011.

Надійшло до редакції 14.11.2015