



УДК 622.793.5;669.2

В.В. РИСУХІН, директор

ТОВ «Технології природи»

Т.О. ШАБЛІЙ, канд. техн. наук, доцент,

В.С. КАМАЄВ, канд. техн. наук, доцент, **М.Д. ГОМЕЛЯ**, докт. техн. наук, професор, завідувач кафедри
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут» (НТУУ «КПІ»), м. Київ

ВИЛУЧЕННЯ СУЛЬФАТІВ ІЗ КОНЦЕНТРАТІВ, ЩО УТВОРЮЮТЬСЯ ПРИ НАНОФІЛЬТРАЦІЙНІЙ ДЕМІНЕРАЛІЗАЦІЇ ВОДИ

Надано результати досліджень з переробки концентратів, які утворюються за нанофільтраційного очищення води шляхом її пом'якшення та вилучення з них сульфатів через обробку вапном та алюмінієвим коагулянтом. Визначено умови ефективного очищення концентратів від сульфатів, проведено оцінку впливу коагулянтів на вторинне забруднення розчинів через внесення реагентів.

Ключові слова: баромембрани процеси, зворотній осмос, нанофільтрація, перміат, концентрат, пом'якшення, знесолення.

Існуючі технології очищення стічних вод дозволяють ефективно вилучати органічні та нерозчинні неорганічні домішки і мало впливають на рівень мінералізації стічних вод, а в окремих випадках призводять до підвищення концентрації солей у воді [1]. Внаслідок цього у промислово розвинених регіонах України значна кількість природних водойм характеризується підвищеним рівнем мінералізації. Ситуація ускладнюється за рахунок скиду шахтних вод, які мають високий рівень жорсткості і мінералізації. Слід зауважити, що шахтні води скидаються в навколошне середовище незалежно від того, працює чи не працює шахта. На непрацюючих шахтах ситуація може ускладнюватися неконтрольованим скидом шахтних вод, крім того, в Приазов'ї та в Причорномор'ї ґрунтові підземні, а також поверхневі води характеризуються підвищеною мінералізацією внаслідок природних факторів. З цього приводу в ряді регіонів України (південь, схід, окрім районів центральних і західних областей) населення споживає питну воду з недопустимо високим рівнем жорсткості і мінералізації. Використання такої води в промисловості, енергетиці і комунальному господарстві призводить до збільшення скидів стічних вод з метою підтримання водооборотних систем в задовільному стані щодо термостабільності води.

За таких умов розробка і впровадження технологій демінералізації і пом'якшення води стає життєво необхідною. Серед відомих технологій із засоленням води останнім часом найбільш поширеними стають баромембранні технології водопідготовки, що обумовлено високою ефективністю процесів та високою якістю очищеної води. За їх використання можна отримати високоякісну питну воду та технологічну воду з необхідними показниками. Проте широкому впровадженню даних технологічних процесів перешкоджає проблема утилізації концентратів, що утворюються за баромембранного очищення води. Мінералізація таких концентратів перевищує 4 г/дм³, тому їх скид у водойми заборонено згідно з існуючим природоохоронним законодавством. Більше того, такі концентрати утворюються на територіях, де природні водойми є маловодними і характеризуються високим рівнем фонової мінералізації.

На сьогодні відомі методи вилучення сульфатів із води за допомогою сполук кальцію [2], барію [3], вапна та алюмінієвих коагулянтів [4–7], проте використання сполук кальцію не надає можливості знизити концентрацію сульфатів нижче за 1500 мг/дм³. Використання сполук барію є дорогим способом і супроводжується вторинним забрудненням води високотоксичним барієм. Процеси вилучення сульфатів співосадженням сульфату кальцію з алюмінатом кальцію вивчено для розчинів з концентрацією сульфатів 400–1800 мг/дм³.

Вміст сульфатів у концентратах, що утворюються при нанофільтраційному очищенні, залежить від початкової концентрації сульфатів у природній чи шахтній воді перед очищеннем та ступеня відбору перміату. За ступеня відбору перміату приблизно 75 % концентрація сульфатів при початковій концентрації у воді 400–1100 мг/дм³ буде складати 1600–4400 мг/дм³. Крім того, концентрати характеризуються високими рівнями жорсткості та лужності – концентрація хлоридів не перевищує 100 мг/дм³, тому при переробці концентратів доцільним є їх реагентне пом'якшення та вилучення сульфат-іонів, що дозволить знизити рівень їх мінералізації до допустимих значень. Очищені концентрати можна скидати у водойми або використовувати повторно у технологічному процесі підготовки води.

Утилізація сульфатвмісних концентратів можлива за методами випаровування та розведення як альтернативними реагентному вилученню сульфатів. У даному випадку розведення неможливе через значний рівень засоленості природних водойм. Випаровування є енерговитратним, і собівартість процесу в цілому в даному випадку буде в 30–50 разів вищою у порівнянні з реагентним методом. Крім того, при випаровуванні буде отримано суміш солей сульфату та хлориду натрію. Такі відходи розміщувати на звичайних полігонах категорично заборонено. Повторне використання їх у виробництві практично неможливе через низьку якість. У той самий час осади, що утворюються за реагентного вилучення сульфатів при співосадженні сульфату та алюмінату кальцію, нетоксичні – їх розміщення на полігонах побутових відходів можливе. Крім того, вони є доброю сировиною у виробництві будівельних матеріалів.

Так, при концентрації сульфатів у відрізованому елюаті 1200 г/м³ витрати на реагенти при обробці 1 м³ елюату складатимуть 18,45 грн: 1,41 грн – вартість вапна та 17,04 грн – вартість алюмінієвого коагулянту. Очищений концентрат можна використовувати повторно, подаючи в голову технологічної лінії. Вартість випаровування 1 м³ води лише за енерговитратами сягає 170 грн.

Метою даної роботи було вивчення процесів демінералізації концентратів, що утворюються при нанофільтраційному очищенні шахтних та мінералізованих вод із підвищеним вмістом сульфатів; визначення умов ефективного пом'якшення цих розчинів; очищення даних концентратів від сульфатів за комплексної обробки вапном та алюмінієвими коагулянтами в умовах найменшого вторинного забруднення хлорид-аніонами.

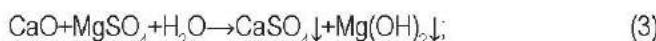
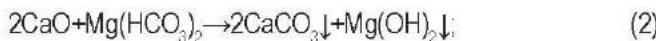
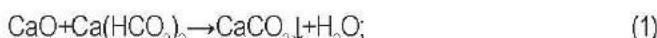
Очищення модельних розчинів концентратів, що містили сульфати в концентрації від 1200 до 4500 мг/дм³ при жорсткості від 13 до 36 мг-екв/дм³, здійснювали шляхом обробки проб вапном та алюмінієвим коагулянтом



при перемішуванні. Після внесення реагентів проби нагрівали в термостаті за температури 40 °C протягом 4–5 годин. Після цього освітлену воду фільтрували через фільтр «синя стрічка». Визначали залишковий вміст сульфатів та хлоридів, залишкову жорсткість та лужність води. Як коагулянт використовували 5/6 гідроксохлорид алюмінію (ГОХА), в окремих дослідах разом з 5/6 ГОХА – алюмінат натрію. Вміст сульфатів визначали фотометричним методом, хлоридів – методом Мора.

Незважаючи на те, що 5/6 ГОХА є дорожчим коагулянтом за звичайний хлорид та сульфат алюмінію (1/3 та 2/3 ГОХА), з даним коагулянтом вноситься менша кількість аніонів, що спричиняють вторинне забруднення води. Так, при використанні 5/6 ГОХА ($\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$) вноситься у воду хлорид-аніонів удвічі менше за 2/3 ГОХА ($\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$), у чотири рази менше за 1/3 ГОХА ($\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$) та у шість разів менше за AlCl_3 . Сульфат алюмінію взагалі недоцільно використовувати у даних процесах.

За обробки модельних розчинів вапна враховували витрату вапна на процеси пом'якшення води (реакції 1, 2) та утворення сульфату та алюмінату кальцію, що співосаджуються у вигляді комплексу $3\text{CaO}\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaSO}_4\text{31H}_2\text{O}$ [4] (реакція 4).



Результати очищення води від сульфатів з допомогою 5/6 ГОХА наведено у табл. 1 та на рис. 1.

За табл. 1 та рис. 1, ефективність вилучення сульфатів зростає зі збільшенням дози коагулянту, проте підвищення витрати вапна більше за 82 мг-екв/дм³ не забезпечує суттевого підвищення ефективності очищення розчину від сульфатів, а в окремих випадках залишкові концентрації сульфатів навіть зростають. Теж саме можна сказати і про ефективність пом'якшення води (табл. 1, рис. 2). Слід відмітити, що з підвищенням дози коагулянту зростає не тільки ефективність пом'якшення води, але й суттєво знижується залишкова лужність води. Кращі результати з лужністю отримано за максимальних витрат коагулянту при дозах вапна 82–108 мг-екв/дм³.

Проте вирішувати завдання очищення концентратів тільки за рахунок підвищення дози коагулянту не завжди доцільно, оскільки у даному випадку зростає залишкова концентрація хлоридів у воді. У вираному діапазоні витрат коагулянту концентрація хлоридів сягає 246–700 мг/дм³.

Таблиця 1 – Залежність ефективності видалення сульфат-іонів з модельного розчину ($[\text{SO}_4^{2-}] = 26,0 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{Ж} = 16,0 \text{ мг-екв/дм}^3$; $[\text{Ca}^{2+}] = 1,6 \text{ мг-екв/дм}^3$; $[\text{Mg}^{2+}] = 14,4 \text{ мг-екв/дм}^3$; $[\text{Cl}^-] = 2,3 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{Л} = 16,0 \text{ мг-екв/дм}^3$) від витрати вапна та 5/6 гідроксохлориду алюмінію

Доза CaO, мг-екв/дм ³	Доза 5/6 ГОХА по Al_2O_3 , ммоль/дм ³	$[\text{SO}_4^{2-}]$		Ж, мг-екв/дм ³	Л, мг-екв/дм ³ (OH ⁻ ; загальна)	[Cl ⁻], мг/дм ³	Ступінь вилучення іонів SO_4^{2-} , А, %	Ступінь пом'якшення, Z %
		мг-екв/дм ³	мг/дм ³					
21,54	4,50	22,92	1100	16,5	0,0; 6,0	243	15,1	31,3
21,54	4,95	14,84	712	16,0	0,0; 1,0	260	45,0	33,3
32,31	4,50	22,50	1080	15,5	0,0; 4,0	251	16,7	35,4
32,31	4,95	21,25	1020	11,0	0,0; 1,0	264	21,3	54,2
82,2	4,33	10,00	480	8,4	0,0; 16,5	239	61,5	47,5
82,2	5,20	12,00	575	0,8	7,5; 19,0	271	53,8	95,0
82,2	6,50	8,18	392	2,9	0,0; 14,0	315	68,5	81,9
82,2	8,67	7,81	375	2,0	0,0; 14,0	393	70,0	87,5
82,2	17,33	7,45	358	3,2	0,0; 9,5	705	71,3	80,0
92,6	5,20	9,53	458	11,5	6,5; 22,0	274	63,3	28,1
92,6	6,50	4,48	215	5,5	4,5; 18,0	324	82,8	65,6
92,6	8,67	4,62	222	2,1	0,5; 13,0	395	82,2	86,9
108,2	4,33	14,00	676	24,7	8,5; 35,0	245	46,2	0,0
108,2	8,67	5,20	250	8,0	0,3; 18,5	411	80,0	50,0
108,2	13,00	9,11	438	2,0	0,0; 10,5	553	65,0	87,5
108,2	17,33	9,17	440	1,5	0,0; 9,5	712	64,7	90,6
123,8	4,33	11,98	575	10,5	3,8; 24,0	247	53,9	34,4
123,8	8,67	9,72	467	2,0	0,0; 16,5	401	62,6	87,5
123,8	13,00	5,00	240	2,5	0,0; 14,0	547	80,8	84,4
123,8	17,33	5,31	255	2,0	0,0; 13,0	713	79,6	87,5

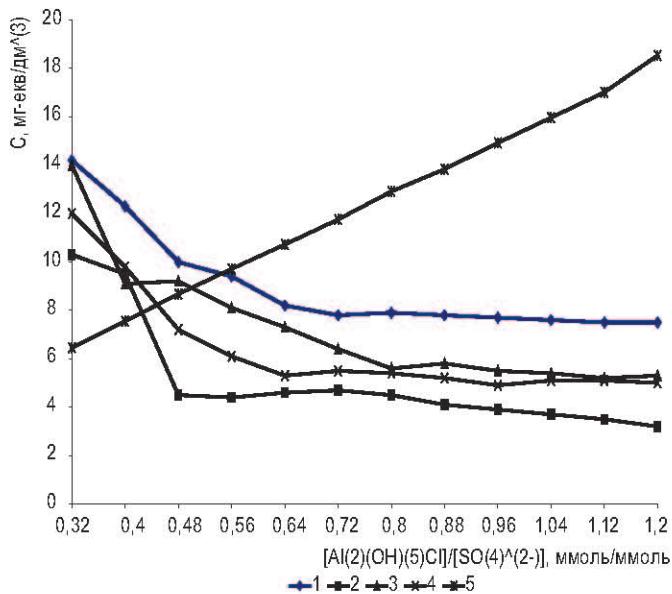


Рисунок 1 – Залежність залишкової концентрації сульфатів (1, 2, 3, 4) та хлоридів (5) від відносної витрати 5/6 ГОХА відносно кількості SO_4^{2-} ($[Al_2(OH)_5Cl]/[SO_4^{2-}]$) при витраті вапна (мг-екв/дм³): 82 (1,5), 93 (2), 108 (3) та 124 (4) при пом'якшенні розчину ($[SO_4^{2-}]$ =26,0 мг-екв/дм³; \mathcal{K} =16,0 мг-екв/дм³; $[Ca^{2+}]$ =1,6 мг-екв/дм³; $[Mg^{2+}]$ =14,4 мг-екв/дм³; $[Cl^-]$ =2,3 мг-екв/дм³; L =16,0 мг-екв/дм³)

Очевидно, коагулянт можна використовувати у дозах, за яких концентрації хлоридів не перевищують 300 мг/дм³. За таких умов можна досягти зниження концентрації сульфатів до 215 мг/дм³ при залишковій жорсткості води 2,1 мг-екв/дм³. Лужність води доцільно знижувати за рахунок її підкислення вуглекислотою [7].

Проблема забруднення води хлоридами за використання 5/6 ГОХА при співосадженні сульфату та алюмінату кальцію загострюється з підвищенням концентрації сульфатів у воді. Так, при концентрації сульфатів

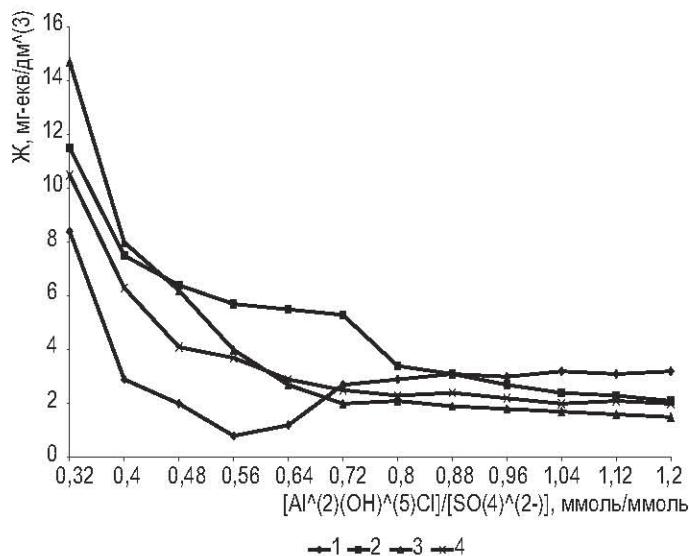


Рисунок 2 – Вплив відносної витрати коагулянту на кількість розчинених сульфатів ($[Al_2(OH)_5Cl]/[SO_4^{2-}]$) у розчині ($[SO_4^{2-}]$ =26,0 мг-екв/дм³; \mathcal{K} =16,0 мг-екв/дм³; $[Ca^{2+}]$ =1,6 мг-екв/дм³; $[Mg^{2+}]$ =14,4 мг-екв/дм³; $[Cl^-]$ =2,3 мг-екв/дм³; L =16,0 мг-екв/дм³) на залишкову жорсткість води (1, 2, 3, 4) при витраті вапна (мг-екв/дм³): 82 (1), 93 (2), 108 (3) та 124 (4)

з 3120 мг/дм³ (табл. 2) зростають як доза вапна, так і доза 5/6 ГОХА. При збільшенні дози ГОХА зростає залишкова концентрація хлоридів у воді. Кращих результатів із вилучення сульфатів досягнуто при дозах 5/6 ГОХА 10,8–16,2 ммоль/дм³ з Al_2O_3 . За даних умов при витраті вапна 296 мг-екв/дм³ досягнуто зниження вмісту сульфатів до 50–125 мг/дм³ при залишкових концентраціях хлоридів 400–600 мг/дм³. Жорсткість та лужність води й у даному випадку знижуються зі збільшенням дози коагулянту.

Слід зауважити, що за повторного використання очищених концентратів (з концентрацією хлоридів меншою за 800 мг/дм³) при їх змішуванні з природними чи шахт-

Таблиця 2 – Залежність ефективності видалення сульфат-іонів з модельного розчину ($[SO_4^{2-}]$ =65,0 мг-екв/дм³; \mathcal{K} =36,0 мг-екв/дм³; $[Ca^{2+}]$ =3,2 мг-екв/дм³; $[Mg^{2+}]$ =32,8 мг-екв/дм³; $[Cl^-]$ =2,5 мг-екв/дм³; L =2,9 мг-екв/дм³) від витрати вапна та 5/6 гідроксохлориду алюмінію

Доза CaO , мг-екв/дм ³	Доза 5/6 ГОХА по Al_2O_3 , ммоль/дм ³	$[SO_4^{2-}]$		\mathcal{K} , мг-екв/дм ³	L , мг-екв/дм ³ (OH^- : загальна)	$[Cl^-]$, мг/дм ³	Ступінь видалення іонів SO_4^{2-} , А, %
		мг-екв/дм ³	мг/дм ³				
166	10,80	19,06	915	35,0	11,5; 50,0	391	70,7
166	16,25	19,06	915	17,5	4,8; 32,5	584	70,7
166	21,67	13,75	660	45,0	1,0; 37,0	775	32,7
166	32,50	15,2	730	4,0	0,0; 40,0	1200	76,6
231	10,80	13,1	630	2,0	0,0; 20,0	405	79,8
231	16,25	4,1	195	1,7	0,0; 9,4	591	93,7
296	8,12	14,8	710	12,5	0,0; 14,0	295	77,2
296	10,80	1,0	50	11,7	0,0; 30,0	394	98,5
296	16,25	2,6	125	1,4	0,0; 17,5	591	96,0
296	21,67	3,6	175	3,9	0,0; 5,0	782	94,5



ними водами з концентрацією хлоридів до 100 мг/дм³ (за умови змішування 1 об'єму очищеної концентрату з 4 об'ємами води) концентрація хлоридів у воді, що постається на нанофільтрацію, буде меншою за 240 мг/дм³. При цьому концентрація сульфатів практично не зміниться у порівнянні з природною чи шахтною водою, так як в очищенні концентраті вміст сульфатів може бути на рівні 50–700 мг/дм³, а в шахтній воді – 400–900 мг/дм³.

Високої ефективності очищення води від сульфатів досягнуто і при концентрації сульфатів у модельному розчині на рівні 4500 мг/дм³ (рис. 3). У даному випадку концентрація сульфатів знижується зі збільшенням

витрати вапна і дози коагуланту і в кращих дослідах сягає 70–300 мг/дм³ – концентрація хлоридів сягає 600–900 мг/дм³.

Певного зниження залишкової концентрації сульфатів у воді можна досягти при використанні разом з 5/6 ГОХА алюмінату натрію (табл. 3).

За табл. 3, при комбінованому використанні ГОХА з алюмінатом натрію залишкові концентрації хлоридів у воді було знижено на 30 % при значно ефективнішому вилученні сульфатів, при вищій ефективності пом'якшення води та менший залишковій лужності.

Таким чином, як свідчать наведені результати, концентровані розчини, що містять сульфати, можна переробляти вапнуванням із застосуванням алюмінієвих коагулантів, забезпечуючи при цьому ефективне вилучення сульфатів з води та значне її пом'якшення.

ВИСНОВКИ

Визначено вплив витрати і співвідношення вапна та 5/6 ГОХА на ступінь вилучення з води сульфатів та ефективність пом'якшення води. Показано, що ефективність очищення води зростає з підвищенням дози коагуланту при використанні вапна в стехіометричних кількостях та при його надлишку до 50 %.

Встановлено залежність між вихідними концентраціями сульфатів у воді, її жорсткістю, лужністю, витратами та співвідношеннями вапна і коагуланту, що дозволяють визначити умови ефективного очищення води від сульфатів за допустимих концентрацій хлоридів у воді.

Показано, що за комбінованого використання 5/6 ГОХА та алюмінату натрію при вапнуванні води можна досягти високих значень ступеня її пом'якшення, очи-

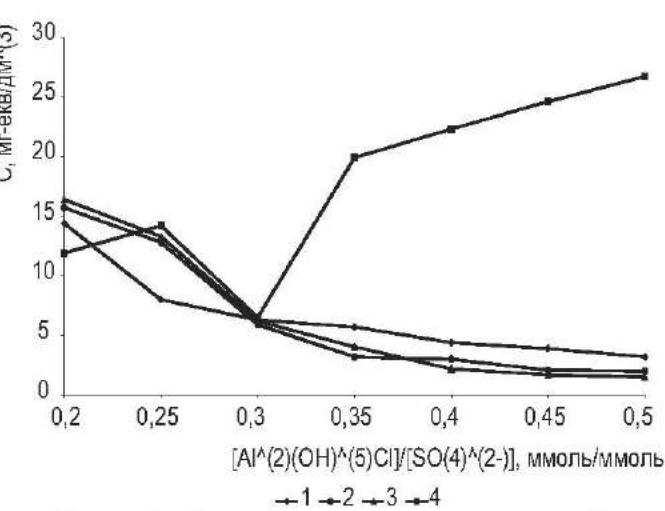


Рисунок 3 – Залежність залишкових концентрацій сульфатів (1, 2, 3) та хлоридів (4) від відносної витрати коагуланту (5/6 ГОХА) відносно кількості сульфатів ($[Al(OH)_5Cl]/[SO_4^{2-}]$) у розчині ($[SO_4^{2-}] = 93,8$ мг-екв/дм³; $J\ddot{e} = 14,6$ мг-екв/дм³; $[Ca^{2+}] = 1,6$ мг-екв/дм³; $[Mg^{2+}] = 13,0$ мг-екв/дм³; $[Cl^-] = 2,45$ мг-екв/дм³; $\Pi = 5,0$ мг-екв/дм³) при витраті вапна (мг-екв/дм³): 188 (1), 281 (2), 563 (3)

Таблиця 3 – Залежність ефективності видалення сульфат-іонів з модельного розчину ($[SO_4^{2-}] = 52,0$ мг-екв/дм³; $J\ddot{e} = 13,0$ мг-екв/дм³; $[Ca^{2+}] = 3,5$ мг-екв/дм³; $[Mg^{2+}] = 9,5$ мг-екв/дм³; $[Cl^-] = 2,4$ мг-екв/дм³; $\Pi = 7,5$ мг-екв/дм³) від витрати вапна, 5/6 гідроксохлориду алюмінію та алюмінату натрію

Доза CaO, мг-екв/дм ³	Доза 5/6 ГОХА по Al_2O_3 , ммоль/дм ³	Доза алюмінату натрію по Al_2O_3 , ммоль/дм ³	$[SO_4^{2-}]$		Ж, мг-екв/дм ³	Π , мг-екв/дм ³ (OH; загальна)	$[Cl^-]$, мг/дм ³	Ступінь вилучення іонів SO_4^{2-} , A, %
			мг-екв/дм ³	мг/дм ³				
104	8,68	–	14,6	700	21,0	2,5; 26,0	311	72,0
156	8,68	–	13,3	640	31,5	6,5; 43,0	315	74,4
104	10,42	–	16,4	785	13,5	0,0; 21,0	374	68,6
104	13,02	–	14,4	690	4,0	0,0; 15,0	471	72,3
156	13,02	–	17,3	830	31,0	7,0; 38,0	468	66,8
104	6,08	2,60	11,9	570	5,0	0,0; 23,0	221	77,1
156	6,08	2,60	12,5	600	37,5	4,0; 47,0	230	76,0
104	7,30	3,12	6,9	330	4,5	0,0; 15,0	265	86,7
104	9,12	3,90	6,0	288	2,5	0,0; 6,5	331	80,8
156	9,12	3,90	6,5	310	17,0	3,0; 24,0	328	87,5

щення від сульфатів при зниженні залишкової концентрації хлоридів у воді.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Беличенко, Ю.П. Замкнутые системы водообеспечения химических производств / Ю.П. Беличенко. – М. : Химия, 1990. – 208 с.
2. Лебедев, В.Н. Десульфатация стоков химической очистки бадделейтого концентрата Ковдорского ГОКА / В.Н. Лебедев, Э.П. Локшин, И.С. Бармин // Обогащение руд. – 2007. – № 3. – С. 42–44.
3. Кубасов, В.Л. Схема очистки воды от ионов сульфатов / В.Л. Кубасов, В.Б. Чинкин // Цветная металлургия. – 2010. – № 3. – С. 26–27.
4. Очистка сточных вод от сульфат-ионов с помощью извести и оксосульфата алюминия / Е.О. Сальникова,

Приведены результаты исследований по переработке концентратов, которые образуются при нанофильтрационной очистке воды путем ее умягчения и извлечения из них сульфатов при обработке известью и алюминиевым коагулянтом. Определены условия эффективной очистки концентратов от сульфатов, произведена оценка влияния коагулянтов на вторичное загрязнение растворов при внесении реагентов.

И.В. Гофенберг, Е.Н. Туранина, Л.Е. Ситчихина, В.К. Типигин // Химия и технология воды. – 1992. – Т. 14, № 2. – С. 152–157.

5. Сальникова, Е.О. Выбор осадителя при очистке сточных вод от сульфата кальция / Е.О. Сальникова, О.Г. Передерий // Цветные металлы. – 1983. – № 12. – С. 22–24.
6. Буцева, Л.Н. Очистка сточных вод от сульфатов известкованием и коагуляцией с применением оксихлорида алюминия / Л.Н. Буцева, Л.В. Потапова // Очистка природных и сточных вод : сб. науч. тр., Москва, 2009 : Юбилейный выпуск. – М. : ГНЦ «НИИВОДГЕО». – 2009. – С. 49–51.
7. Беренгартен, М.Г. Создание систем очистки шахтных (рудничных) вод / М.Г. Беренгартен, Д.А. Баранов, Т.Э. Воробьева // Вода : химия и экология – 2008. – № 1. – С. 13–17.

Поступила в редакцию 02.09.2011

The results of studies on processing concentrates being formed during nanofiltration water treatment by its softening and extraction of sulfates from them with the lime and aluminum coagulant treatment are given. The conditions for effective cleaning of concentrates against sulfates have been found; the influence of coagulants on secondary pollution of solutions with applying reagents has been estimated.