

УДК 622.793.5; 669.2

Н.Д. Гомеля, И.Н. Трус, Ю.В. Носачева

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ СУЛЬФАТОВ ИЗВЕСТКОВАНИЕМ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ РЕАГЕНТОВ, СОДЕРЖАЩИХ АЛЮМИНИЙ

Национальный технический университет Украины
"Киевский политехнический институт", г. Киев
m.gomelya@kpi.ua

Изучены процессы очистки воды от сульфатов при обработке известью, алюминатом натрия или гидроксидом алюминия. Показано, что эффективность извлечения сульфатов зависит от типа и расхода реагентов, содержащих алюминий, а также способа предварительной обработки гидроксида алюминия. Определено влияние последующей обработки воды углекислотой или магнезитом на эффективность очистки воды от сульфатов, степень ее умягчения и остаточную щелочность.

Ключевые слова: алюминат натрия, гидроксид алюминия, известь, сульфаты, умягчение.

Введение. Проблема очистки сточных вод от сульфат-анионов актуальна для предприятий нефтегазовой, угольной и ядерной промышленности, металлургии, теплоэнергетики, при производстве серной кислоты, минеральных удобрений, ионообменных смол и др. Метод очистки известкованием, который широко применяется в настоящее время, не позволяет снизить концентрацию сульфатов < 1500 мг/дм³, что обусловлено растворимостью гипса. При этом по санитарным нормам для водоемов хозяйственно-питьевого назначения ПДК сульфатов составляет < 500 , для водоемов рыбохозяйственного назначения – < 100 мг/дм³ [1].

Для осаждения сульфатов использование дорогих и токсических соединений бария является нецелесообразным [2]. Ионный обмен, обратный осмос и электродиализ приводят к образованию отходов, содержащих сульфаты, которые сложно утилизировать.

© Н.Д. Гомеля, И.Н. Трус, Ю.В. Носачева, 2014

Более перспективными являются процессы, основанные на осаждении сульфогидроксиалюмината кальция при обработке воды известью и коагулянтами – гидроксисульфатом [3] или гидроксихлоридами алюминия [4 – 5], а также гидроксиалюминатом натрия [5]. Растворимость образующегося при этом осадка $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ [5] составляет 36 мг/дм³ по CaSO_4 . Осадок может быть использован при производстве строительных материалов.

Однако недостатками этих методов являются использование дорогих коагулянтов, а также вторичное загрязнение воды хлоридами, сульфатами. Кроме того, при применении извести в больших количествах возможно повышение щелочности воды, а в отдельных случаях и жесткости.

Цель данной работы – изучение процессов очистки воды от сульфатов при ее известковании и оптимизация условий применения добавок и алюминиевых коагулянтов.

Методика эксперимента. В качестве объектов исследования использовали сточную воду из шахты "Кременная" Донецкой области следующего состава: Ca(II) – 25,0, Mg(II) – 17,0, жесткость (Ж) – 42, щелочность (Щ) – 16,5 мг-экв/дм³, сульфаты – 1300 мг/дм³. Применяемые реагенты были квалификации: гидроксиалюминат натрия – "ч.д.а", известь и гидроксид алюминия – "технические".

Расход извести и реагента, содержащего алюминий, при обработке воды определяли, учитывая ее состав и возможный состав осадка, образующегося при соосаждении гипса и алюмината кальция.

Воду при интенсивном перемешивании обрабатывали известью и алюминатом натрия в рассчитанных количествах. Полученный раствор выдерживали в термостате при 30°C в течение 2,5 ч. После отстаивания осадок отделяли на фильтре и в фильтрате определяли остаточное содержание сульфатов, жесткость и щелочность. Фильтрат обрабатывали углекислотой до pH 7 ÷ 8. Затем отделяли осадок, а маточный раствор снова анализировали на указанные выше показатели. В воду после обработки известью и гидроксиалюминатом натрия добавляли магнезит. В некоторых опытах предварительно смешивали известь с алюминатом натрия. Полученный раствор декантировали, а суспензию добавляли в оставшуюся обрабатываемую воду.

Для упрощения и удешевления процесса очистки воды от сульфатов использовали гидроксид алюминия. Необходимое количество гидроксида алюминия вносили в воду после ее известкования. В отдельных

опытах гидроксид алюминия смешивали с известью, или с известью и карбонатом натрия. Суспензию нагревали при 80 – 90°C в течение 10 ч. Соотношение извести и гидроксида алюминия рассчитывали по необходимому расходу на связывание заданного количества сульфатов. Карбонат натрия добавляли в количестве 10% от расхода извести. Полученные суспензии извести и гидроксида алюминия, содержащие гидроксид алюмината кальция, добавляли в воду при интенсивном перемешивании. Далее воду обрабатывали, как описано выше.

Результаты и их обсуждение. Представленные в табл. 1 данные по очистке воды от сульфатов с помощью извести и гидроксид алюмината натрия близки к описанным ранее в работе [6].

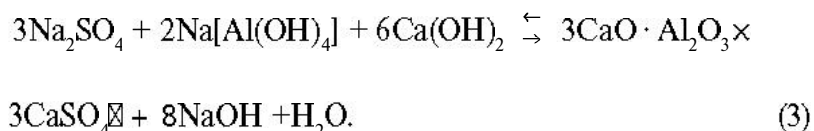
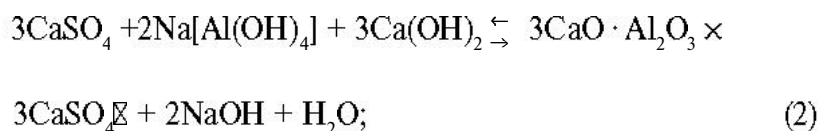
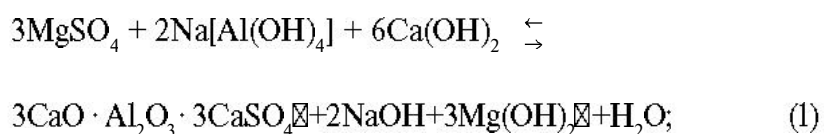
Таблица 1. Зависимость степени очистки воды от сульфатов и умягчения воды от расхода извести и алюмината натрия

Доза, ммоль/дм ³		Сульфаты, мг/дм ³		Ж		Щ _{общ}		Степень, %			
				мг-экв/дм ³		умягчения		очистки			
СаО	Al ₂ O ₃	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
48,0	5,0	680	664	6,4	1,1	19,5	22,3	84,8	97,4	47,7	48,9
52,5	5,0	585	583	7,8	1,6	30,7	26,2	81,4	96,2	55,0	55,1
58,0	5,0	570	544	8,1	1,0	36,5	27,0	80,7	97,6	56,2	58,2
63,5	5,0	530	508	15,3	2,7	42,0	31,0	63,6	93,6	59,2	60,9
71,5	5,0	515	495	17,5	2,8	33,5	32,0	58,3	93,3	60,4	61,9
48,0	5,5	575	540	9,4	1,0	24,5	21,9	81,0	97,6	55,8	58,5
52,5	5,5	545	521	10,5	1,7	30,6	25,1	75,0	96,0	58,1	59,9
58,0	5,5	310	287	12,0	2,0	35,0	29,0	71,4	95,2	76,2	77,9
63,5	5,5	290	285	15,4	2,0	37,5	30,0	63,3	95,2	77,7	78,1
71,5	5,5	270	255	17,3	3,0	49,0	28,5	58,1	92,9	79,2	80,4
48,0	6,0	560	515	9,1	2,0	27,9	23,5	78,3	95,2	56,9	60,4
52,5	6,0	535	505	13,0	3,0	31,0	24,7	69,0	92,9	58,8	61,2
58,0	6,0	340	310	15,0	3,1	47,8	26,9	64,3	92,6	73,8	76,2
63,5	6,0	270	220	17,1	3,8	55,0	29,0	59,3	91,0	79,2	83,1

Примечание. I – без нейтрализации, II – нейтрализация углекислотой; в режиме I гидратная щелочность составляет 32,6 – 91% от общей.

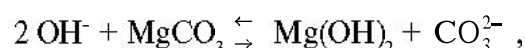
Степень очистки воды от сульфатов повышается с увеличением расхода реагентов. При этом концентрация сульфатов снижается с 680 до 270 мг/дм³. При последующей обработке воды углекислотой степень очистки воды повышается незначительно, концентрация сульфатов достигает 220 мг/дм³. Степень умягчения воды при одностадийной обработке воды составляет 58 – 84, а при обработке углекислотой – 91 – 97%.

Общая щелочность воды при одностадийной обработке увеличивается от 19,5 до 55 мг-экв/дм³ (гидратная щелочность – от 7 до 44 мг-экв/дм³). После нейтрализации воды углекислотой жесткость воды резко уменьшается. При этом щелочность остается довольно высокой (20 – 30 мг-экв/дм³). Существенное увеличение щелочности при нейтрализации воды углекислотой (по сравнению с исходной водой) можно объяснить выделением гидроксильных ионов в результате следующих реакций:



При этом следует отметить, что гидратная щелочность переходит в гидрокарбонатную. Применение углекислоты для нейтрализации очищенной воды существенно усложняет технологию. Поэтому при нейтрализации образца обработанной воды был использован магнезит (табл. 2), что позволило существенно повысить эффективность очистки воды от сульфатов при высокой степени умягчения воды. Однако это не зависело от порядка добавления магнезита. В ряде опытов содержание сульфатов снижалось до 47 мг/дм³, жесткость – до 0,8 мг-экв/дм³.

Следовательно, магнезит связывает щелочь, выделяющуюся в соответствии с реакциями (1) – (3), что можно записать как



а карбонат ионы связывают ионы кальция, повышая степень умягчения воды.

Таблица 2. Зависимость эффективности очистки воды от сульфатов, ее умягчения от доз реагентов при обработке воды известью, алюминатом натрия и магнезитом

Доза, ммоль/дм ³		Доза магнетита, мг/дм ³	Сульфаты, мг/дм ³	Ж	Щ _{общ}	Степень, %	
CaO	Al ₂ O ₃					мг-экв/дм ³	умягчения
58,0	4,5	410	550,0	4,5	22,00	89,0	57,7
58,0	5,0	410	400,3	1,6	21,30	96,1	69,2
58,0	5,5	410	98,7	0,8	23,15	98,0	92,4
58,0	4,5	630	302,1	2,6	24,00	93,7	76,8
58,0	5,0	630	182,5	2,5	22,50	93,9	86,0
58,0	5,5	630	98,7	1,3	22,5,	96,8	92,4
58,0	4,5	410*	322,0	2,3	24,70	94,4	75,2
58,0	5,0	410*	145,3	3,4	23,80	91,7	88,8
58,0	5,5	410*	50,3	3,0	25,11	92,7	96,1
58,0	4,5	630*	162,5	4,2	21,00	89,8	87,5
58,0	5,0	630*	150,0	2,1	23,20	94,9	88,5
58,0	5,5	630*	46,7	1,7	22,70	95,9	96,4
63,5	4,5	410	210,1	5,3	27,50	87,1	83,8
63,5	5,0	410	156,2	2,6	27,00	93,7	88,0
63,5	5,5	410	91,0	1,4	28,50	96,6	93,0
63,5	4,5	630	171,4	4,0	24,75	90,2	86,8
63,5	5,0	630	87,6	2,3	25,90	94,4	93,3
63,5	5,5	630	64,7	0,9	27,53	97,8	95,0

* Магнезит добавляли после отделения осадка.

С другой стороны, применение гидроксиалюмината натрия приводит к вторичному загрязнению очищенной воды щелочью, а гидроксидов и гидроксисульфатов алюминия – к повышению

содержания хлоридов или сульфатов в воде. В [7] имеются сведения о применении свежесосажденного гидроксида алюминия для очистки воды от сульфатов. Однако этот подход нетехнологичен, так как при гидролизе солей алюминия образуются солевые растворы, переработка которых достаточно сложна. Поэтому для очистки воды от сульфатов при ее известковании использовали доступный технический гидроксид алюминия (рис. 1). Предполагалось, что в щелочной среде возможно образование алюмината кальция из гидроксида алюминия и соосаждение его с сульфатом кальция. Однако, как видно из указанного рисунка, степень очистки была довольно низкой. Даже при двукратном увеличении расхода $\text{Al}(\text{OH})_3$ (по сравнению со стехиометрией) при повышении температуры до 95°C и продолжительности нагрева до 12 ч степень очистки воды от сульфатов не превышала 50%.

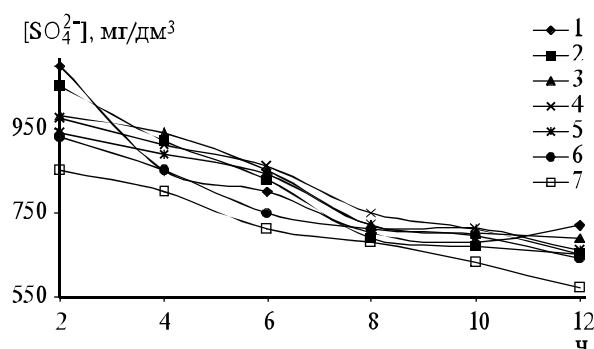


Рис. 1. Зависимость остаточной концентрации сульфатов (1 – 7) от продолжительности обработки воды известью (134 мг-экв/дм^3) и гидроксидом алюминия: 650 (1 – 3), 975 (4, 5) и 1300 мг/дм^3 (6, 7) при 20 (1, 4, 6), 60 (2, 5, 7) и 95°C (3).

Малоэффективной оказалась и очистка воды при предварительном смешении гидроксида алюминия с известью (рис. 2). В этих опытах для получения алюмината кальция 5%-ную суспензию извести нагревали с рассчитанным количеством гидроксида алюминия при 90°C в течение 10 ч. Только при смешении суспензии извести с гидроксиалюминатом натрия образуется гидроксиалюминат кальция, который обеспечивает эффективную очистку воды от сульфатов (см. рис. 2, кривые 3, 4, 7, 8). Степень очистки воды от сульфатов достигала 80%.

Для повышения выхода алюмината кальция при взаимодействии гидроксида алюминия с известью в суспензию смеси данных реаген-

тов добавляли незначительное количество карбоната натрия (10% от массы извести). При этом образуется щелочь, которая при нагревании до 90°C взаимодействует с гидроксидом алюминия с образованием алюмината натрия. Последний совместно с известью образует алюминат кальция с выделением щелочи. Щелочь в данном случае выступает в роли катализатора при образовании алюмината кальция из извести и гидроксида алюминия.

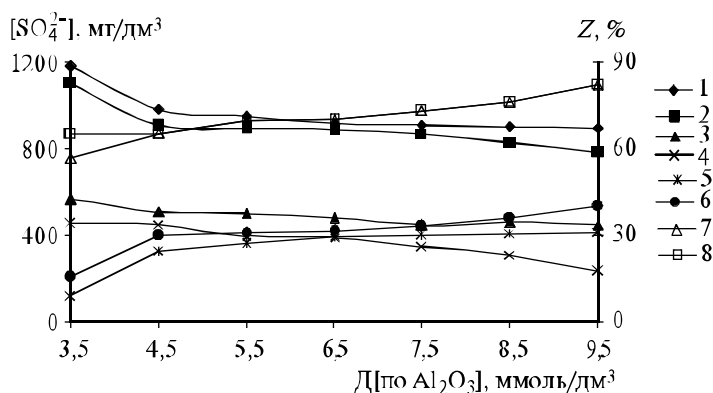


Рис. 2. Зависимость остаточной концентрации сульфатов (1 – 4) и степени очистки шахтной воды (5 – 8) от расхода алюмината кальция (по Al₂O₃), полученного из извести и гидроксида алюминия (1, 2, 5, 6), алюмината натрия и извести (3, 4, 7, 8) при расходе извести 116 (1, 3, 5, 7) и 143 мг-экв/дм³ (2, 4, 6, 8).

Результаты, полученные при использовании данной суспензии для очистки воды, приведены в табл. 3. Как видно, степень очистки воды от сульфатов повышается с увеличением расхода извести и алюмината кальция. При расходе извести 127 – 143 мг-экв/дм³ остаточное содержание сульфатов снижается до 135 мг/дм³. Умягчение воды происходит при расходе извести от 105 до 127 мг-экв/дм³. Эти данные можно считать вполне удовлетворительными, особенно, если учесть, что в качестве реагента был использован технический гидроксид алюминия. Замена алюмината натрия на последний позволяет также существенно снизить щелочность обработанной воды. При расходе извести от 105 до 127 мг-экв/дм³ общая щелочность обработанной воды достигает 6,0 – 15, гидратная – 10,0 мг-экв/дм³, что значительно ниже, чем при использовании алюмината натрия (см. табл. 1). После нейтрализации воды углекислотой щелочность снижается с 12,6 до 3,9 мг-экв/дм³ при тех же расходах извести.

Таблица 3. Зависимость эффективности очистки сточной воды от расхода извести и алюмината кальция, полученного из извести, гидроксида алюминия и соды

Доза, ммоль/дм ³		Сульфаты, мг/дм ³		Ж		Ш _{общ.}		Степень, %			
				мг-экв/дм ³				умягчения		очистки	
СаО	Al ₂ O ₃	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
52,5	3,6	620	415	6,0	2,9	6,0	3,9	85,7	90,7	52,3	68,1
52,5	4,5	570	450	4,2	2,6	8,5	4,7	90,0	93,8	56,1	65,4
52,5	5,4	370	360	4,0	2,6	7,0	6,8	90,0	93,8	71,5	72,3
58,0	3,6	500	485	4,3	2,9	6,6	5,9	89,8	90,7	61,5	62,7
58,0	4,5	450	405	3,0	2,5	10,0	5,4	92,8	94,0	65,4	68,8
58,0	5,4	460	415	2,3	1,5	15,0	7,3	94,5	96,4	64,6	68,1
63,5	3,6	360	300	7,0	2,2	14,0	12,0	83,3	94,7	72,3	79,6
63,5	4,5	250	205	2,0	1,7	14,3	11,9	95,2	96,0	80,8	84,2
63,5	5,4	155	140	1,5	1,5	15,0	12,6	96,4	96,4	88,1	89,2
71,5	3,6	190	155	23,6	4,4	29,0	16,4	43,8	89,5	85,4	88,1
71,5	4,5	180	165	17,4	2,9	22,0	13,7	58,6	90,7	86,2	87,3
71,5	5,4	165	135	9,6	2,2	33,0	17,0	77,1	94,7	87,3	89,6

Примечание. В режиме I гидратная щелочность составляет 0 – 86% от общей.

Таким образом, замена коагулянтов, содержащих алюминий, на технический гидроксид алюминия не только существенно снижает стоимость процесса, но и обеспечивает достаточно эффективную очистку воды от сульфатов, ее умягчение.

Выводы. Показано, что при очистке шахтной воды от сульфатов известкованием с добавлением гидроксиалюмината натрия остаточная жесткость составляет $6,4 \div 17,1$ мг-экв/дм³. После нейтрализации раствора углекислотой она снижается до 1,1 мг-экв/дм³, гидратная щелочность отсутствует, щелочность достигает 22 – 32 мг-экв/дм³. Степень очистки воды – 76 – 80%.

При обработке воды известью, гидроксиалюминатом натрия и магнетитом степень очистки воды от сульфатов составляет 58 – 96, степень умягчения – 87 – 98%, щелочность – 22 – 28 мг-экв/дм³. Существенного удаления сульфатов из воды можно достичь также при предварительной обработке гидроксида алюминия известью в присутствии карбоната натрия при нагревании. Полученный алюминат кальция с известью обеспечивает эффективное извлечение сульфатов, а также умягчение воды при относительно низкой щелочности воды.

Резюме. Вивчені процеси очищення води від сульфатів при обробці вапном, алюмінатом натрію чи гідроксидом алюмінію. Показано, що ефективність вилучення сульфатів залежить від типу і витрати алюмінійвмісних реагентів, від способу попередньої обробки гідроксиду алюмінію. Визначено вплив обробки води вуглекислотою чи магнезитом як на ефективність очищення води від сульфатів, так і на ефективність її пом'якшення.

M.D. Gomelya, I.M. Trus, Y.V. Nosachova

WATER PURIFICATION FROM SULFATES WITH USING ALUMINIUM-CONTAINING REAGENTS

Summary

The processes of sulphates removal from water solutions by using of lime, sodium aluminium hydroxide or aluminium hydroxide are studied. It is shown that the efficiency of extraction of sulphates depends on the type and consumption of aluminium-containing reagents and the method used for preliminary treatment by aluminium hydroxide. The influence of treatment by carbon dioxide and by magnesite on the efficiency of sulphates removal from water solutions as well to the effectiveness of its softening are defined.

Список использованной литературы

- [1] *Лебедев В.Н., Локишин Э.П., Бармин И.С.* // Обогащение руд. – 2007. – № 3. – С. 42–44.
- [2] *Кубасов В.Л., Чинкин В. Б.* // Цвет. металлургия. – 2010. – № 3. – С. 26–27.
- [3] *Сальникова Е.О., Гофенберг И.В., Туранина Е.Н., Ситчихина Л.Е., Тупигин В.К.* // Химия и технология воды. –1992. – 14, № 2. – С. 152–157.
- [4] *Сальникова Е.О., Передерий О.Г.* // Цвет. металлы. –1983. – № 12. – С. 22–24.
- [5] *Буцева Л.Н., Потапова Л.В.* //Сб. науч. тр. (Юбилейный вып.) – М.: ГНЦ "НИИВОДГЕО", 2009. – С. 49–51.
- [6] *Рисухин В.В., Шаблій Т.О., Камаев В.С., Гомеля М.Д.* // Екол. безпека. – 2011. – №2. – С. 70–75.
- [7] *Пат. 2322398 Россия, МПК С 02 F 1/66, С 02 F 1/58 / М.П. Ким, Г.Л. Молодчик, А.Е. Агапов, Б.В. Азимов, А.М. Навитый.* – Опубл. 20.04.2008, Бюл. № 11.

Поступила в редакцию 28.11.2012 г.