

Е.В. ЮРКОВ, кандидат технических наук

А.Д. ЮРКОВ, студент

Киевский национальный университет строительства и архитектуры

ПРИМЕНЕНИЕ НЕДООБОЖЖЕННОГО ДОЛОМИТА ДЛЯ КОРРЕКТИРОВКИ рН ВОДЫ

На основании экспериментальных данных определены оптимальные параметры обжига доломита для дальнейшего его использования в качестве фильтрующего материала, влияние времени контакта воды с доломитом на изменение жесткости, рН воды и концентрация ионов магния и кальция, показана возможность использования доломита для нейтрализации ионов тяжелых металлов промывных вод гальванических цехов.

Ключевые слова: доломит, магнезит, магний, кальций, жесткость, концентрация, ионы тяжелых металлов, хром, никель, цинк, медь, рН воды.

На підставі експериментальних даних визначено оптимальні параметри випалу доломіту для подальшого його використання в якості фільтруючого матеріалу, вплив часу контакту води з доломітом на зміну жорсткості, рН води і концентрації іонів магнію та кальцію, показана можливість використання доломіту для нейтралізації іонів важких металів промивних вод гальванічних цехів.

Ключові слова: доломіт, магнезит, магній, кальцій, жорсткість, концентрація, іони важких металів, хром, нікель, цинк, мідь, рН води.

On the grounds of experimental records were determined the optimal parameters of dolomite roasting for further its using as a filtering material. Influence of period of contact with water, since dolomite change acerbity, pH of water and concentration of ions magnesium and calcium showed capacity of using dolomite for neutralization heavy metal ions of washing water in galvanic departments.

Key words: dolomite, magnesium, calcium, acerbity, concentration, heavy metal ions, chromium, nickel, copper, pH of water.

Активная реакция воды, т.е. степень её кислотности или щелочности, которая выражается водородным показателем рН, существенно влияет на многие технологические процессы обработки воды, такие как подготовка питьевой воды (коагулирование, обезжелезивание, деманганация),

стабилизационная обработка воды, нейтрализация отработанных растворов и промывных вод гальванических производств и др.

Величина рН технической воды на промышленных предприятиях находится в диапазоне от 3,8 до 10 [1].

Традиционно корректировка величины рН осуществляется кислотами, известью, содой, щелочью, гидроксидом магния.

Наибольшее распространение для повышения рН воды получила гашеная известь из-за наиболее низкой её стоимости. Недостатком её использования является громоздкость реагентного хозяйства; сложность очистки известкового раствора и его дозирования.

Кальцинированная сода и щелочь имеют высокую растворимость, их растворы не требуют дополнительной очистки, но их стоимость довольно высока и, соответственно, составляет 2600...3100, 6500...8000 грн/т.

Альтернативными веществами для нейтрализации воды могут быть гидроксид магния (брусит) и бишофит (хлористый магний). Брусит является природным материалом, однако в Украине не добывается, а завозится из России в виде тонкодисперсного порошка, использование которого сдерживается значительной его стоимостью, сложностью дозирования и повторного использования.

Производство бишофита в Украине еще не получило широкого распространения, а потому стоимость его довольно высока.

Наиболее приемлемым, исходя из стоимости и простоты в эксплуатации, может являться недообожженный доломит, в виде гранул, используемых в качестве фильтрующего материала.

Исходным материалом для получения недообожженного доломита является доломит ($\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$) Докучаевского флюсо-доломитового комбината или других комбинатов, находящихся, преимущественно, в Донецкой области.

Однако, в литературе нет достаточных данных об условиях получения недообожженного доломита, температуры и продолжительности обжига доломита, изменении рН воды в зависимости от времени её контакта с недообожженным доломитом, полученным при различных температурах его обжига, и его крупности, изменении жесткости воды, концентрации ионов магния и кальция и других параметров.

При проведении авторами исследований использовался доломит, в составе которого 18...20% MgO и 31% CaO. Обжиг доломита производился в диапазоне температур от 500 до 1100°C в течение 1,5...2 ч.

Внешний вид доломита крупностью 5...7 мм, обожженного при этих температурах, показан на рис.1.

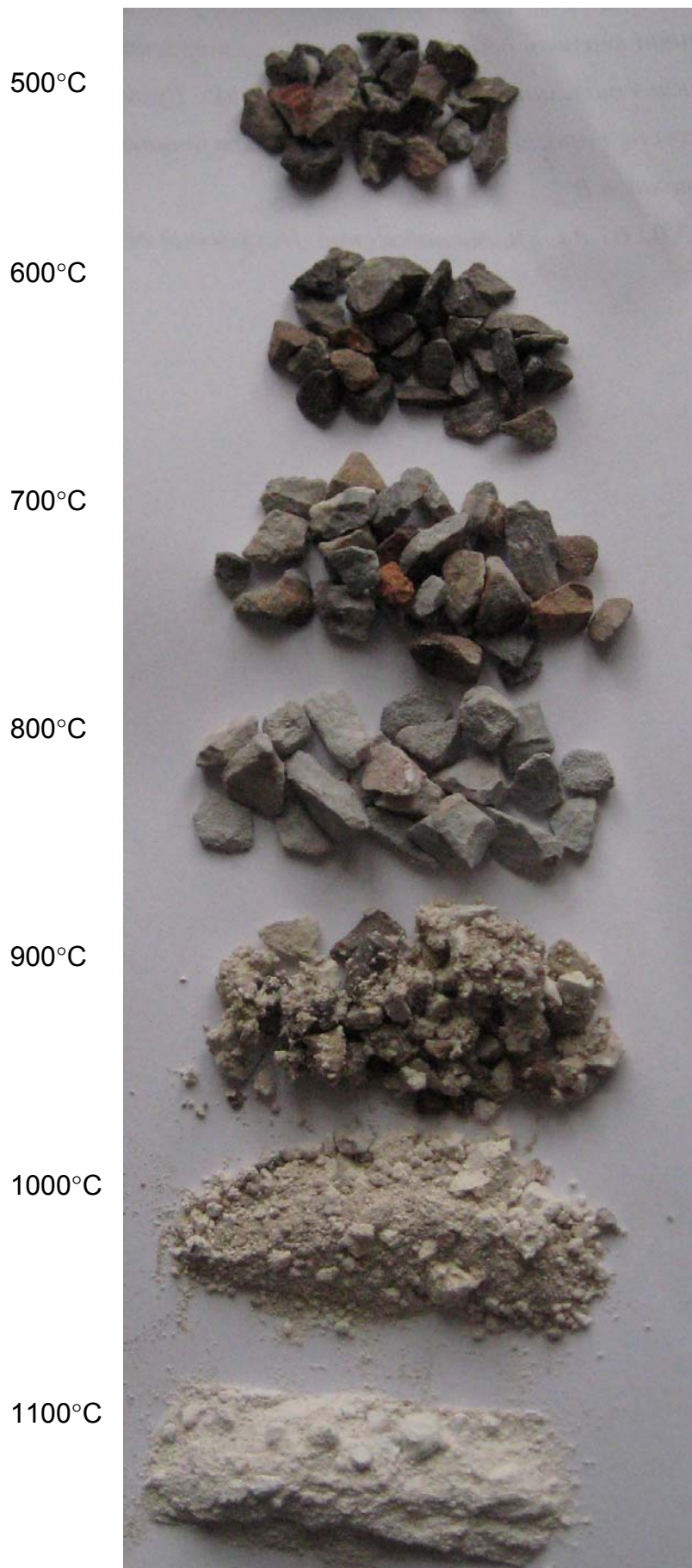


Рис.1. Изменение внешнего вида доломита при температурах обжига от 500 до 1100°C

С увеличением температуры обжига цвет доломита постепенно с темно-серого переходит сначала в светло-серый, при температуре обжига 800°С, а затем в белый при температуре 1100°С. При температуре обжига 700...800°С доломит сохраняет свою форму, при контакте с водой образуются растворы с небольшим помутнением в результате образования гидроксидов магния и частично кальция после образования их оксидов.

При контакте с водой доломита, обожженного при температурах 900...1100°С образуются суспензии белого цвета, использование которых фактически не отличается от растворов, получаемых при использовании гашеной извести. Для их использования перед подачей на очистные сооружения потребуется очистка от крупных нерастворимых фракций загрузки, дозирование суспензий, что усложнит технологический процесс и эксплуатацию сооружений.

Для определения разложения доломита с увеличением температуры обжига бралась навеска массой 10 г, далее осуществлялся ее контакт с водой, производилось разделение растворенной части доломита и частично тонкодисперсной фракции, оставшаяся нерастворимая часть высушивалась до постоянного веса. Результаты представлены в табл.1

Таблица 1

№ пп	Температура обжига, °С	Масса навески, г	Масса нерастворимой части, г	Масса отмытой части, г	Масса нерастворимой части, %
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	1000	10,0	5,95	4,05	59,5
5	1100	10,0	0,6	9,4	6,0

Как следует из табл.1, интенсивное разложение доломита начинается при его обжиге при температурах свыше 900°С; при температуре 1100°С доломит практически полностью разлагается, образуя с водой суспензию, аналогичную суспензии, полученной при использовании гашеной извести.

С целью упрощения эксплуатации очистных сооружений для корректировки рН воды представляется более удобным использовать недообожженный доломит в виде гранул, через которые производить фильтрацию воды, т.е использовать доломит обожженный до температуры 800°С. Поэтому исследования изменения рН воды в зависимости от времени ее контакта производились с доломитом, полученным при его обжиге в интервале температур 500...900°С. На рис.2 приведены данные изменения рН воды, полученные при контакте с доломитом крупностью 5...7 мм, при исходной величине рН воды 6,8 и её температуре 22°С.

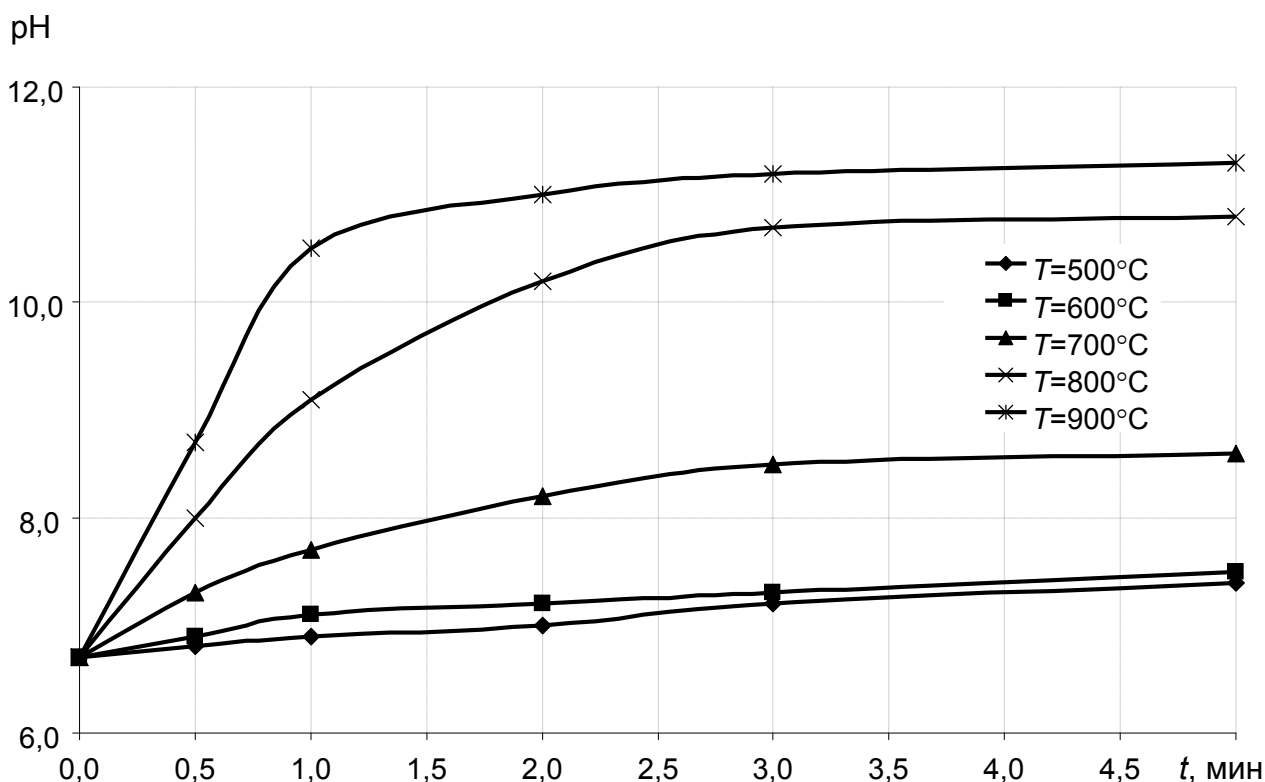


Рис.2. Изменение pH воды в зависимости от времени контакта с доломитом, при температурах обжига от 500 до 900°C

Изменения pH воды при температурах 500 и 600°C незначительно отличаются; наиболее интенсивно наблюдается изменение pH воды, начиная с 700°C, причем в первые три минуты контакта, затем процесс перехода оксидов магния и кальция в воду замедляется, поэтому время контакта недообожженного доломита с водой более пяти минут можно считать нецелесообразным, при температурах в интервале 700...900°C изменение pH составило от 1,5 до 4,8. Объем реактора следует определять исходя из расхода обрабатываемой воды, требуемой величины pH воды и, соответственно, времени контакта воды с доломитом, обожженным при определенной температуре. Наиболее оптимальной температурой обжига доломита, используемого в виде фильтрующей загрузки, можно считать 800°C. В реальных условиях температура может отличаться от оптимальной температуры на 20...30°C. Поскольку обожженный доломит при температуре 900°C начинает интенсивно распадаться, образуя с водой суспензию, дальнейшие исследования проводились с использованием доломита, обожженного при температуре 800°C. Необходимо было определить влияние крупности доломита на процесс изменения pH воды. С этой целью использовался обожженный при 800°C доломит разной крупности: 1,5...2,5, 3,5...7,0 и 7...10 мм. Время его контакта с водой находилось в пределах от 0,5 до 3,0 мин; значение величины pH исходной воды составляло 7,2.

На рис.3 показано изменение рН воды в зависимости от времени контакта с доломитом крупностью 1,5; 3,5...7,0; 7...10 мм, откуда следует, что эффективность процесса растет с уменьшением крупности фракции доломита. Это объясняется увеличением поверхности контакта, что соответствует основным законам массообмена [2].

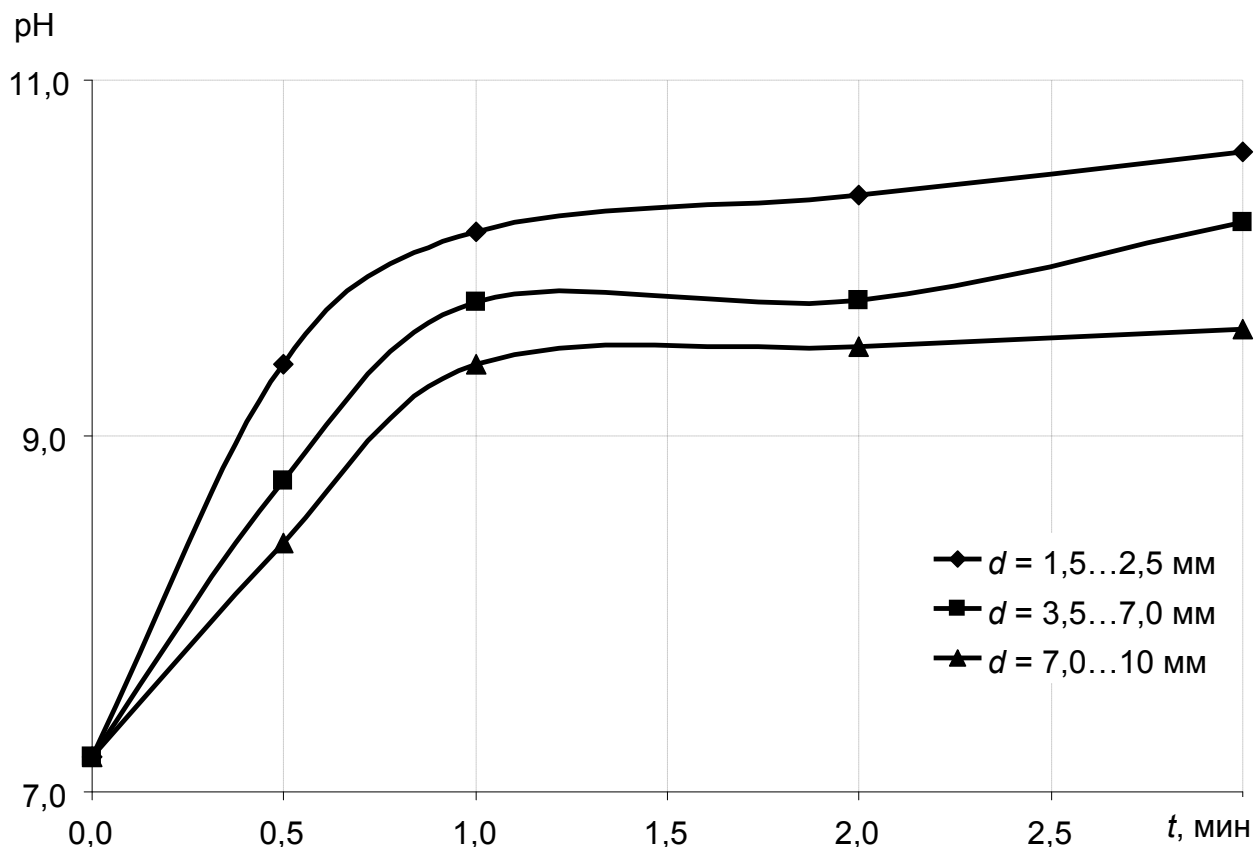


Рис.3. Изменение рН воды от времени контакта с доломитом разной крупности, обожженным при $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$

В связи со значительными колебаниями величины рН в водах промышленных предприятий (от 3,8 до 10,0), необходимо было проверить изменение рН в зависимости от величины рН исходной воды. Для этой цели исходную воду с рН 4,48; 6,88 и 8,5 обрабатывали доломитом крупностью 5...7 мм, обожженным при температуре 800°C . Результаты приведены на рис.4.

Наиболее интенсивно изменение рН протекает в первые две минуты, затем процесс значительно замедляется. Наибольший прирост величины рН имеет место при низких значениях рН исходной воды; так при начальной величине рН 4,98 после трех минут контакта с доломитом увеличение рН составит 3,27; при начальной величине рН, равной 8,5 в исходной воде, увеличение рН составит 1,25.

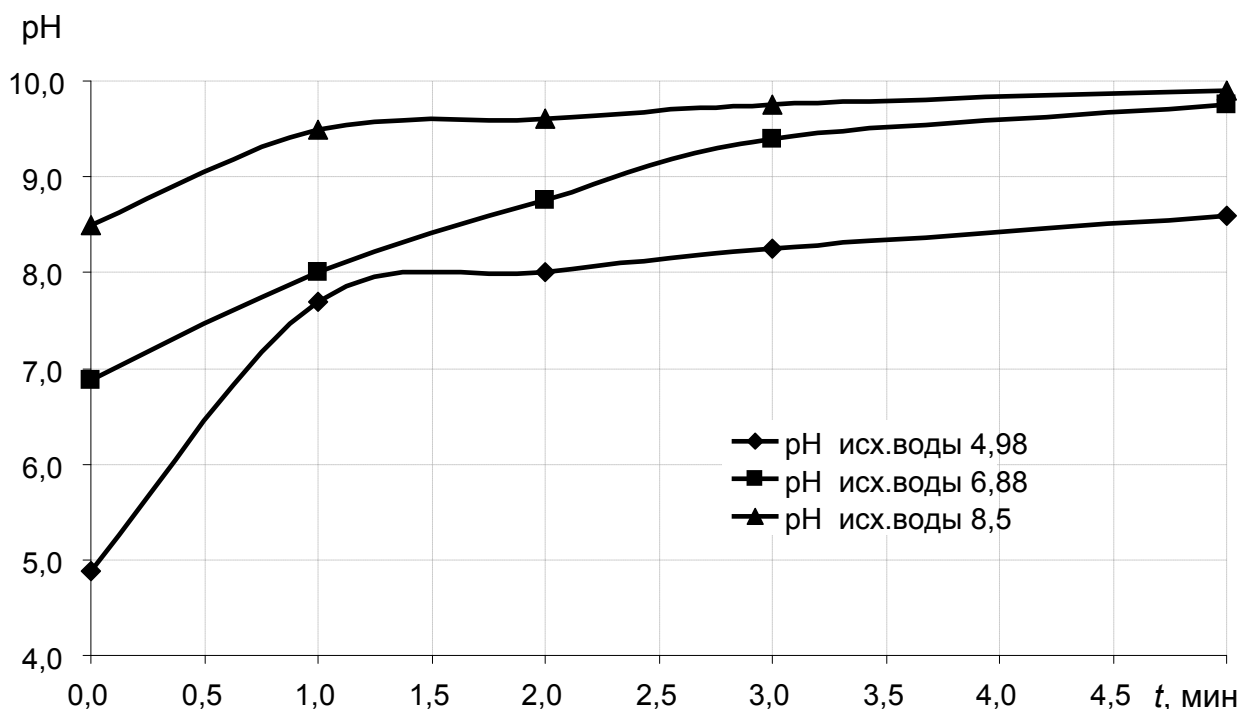


Рис.4. Изменение pH воды в зависимости от времени контакта с доломитом крупностью 5...7 мм при pH исходной воды 4,98; 6,88 и 8,5

Замедление процесса перехода ионов магния и частично кальция в воду с увеличением исходной величины pH объясняется законом Шукарева [2], в соответствии с которым количество вещества, перенесенного от поверхности раздела фаз, в данном случае от поверхности доломита, пропорционально разности концентраций у поверхности раздела фаз.

Переход ионов магния и кальция в воду приводит к увеличению жесткости воды, величина которой для питьевого водоснабжения не должна превышать 7...7,5 мг-экв/л. Для технологических нужд промышленных предприятий величина жесткости находится в весьма широких пределах от 0,01 до 50,0 мг-экв/л.

На рис.5 показано изменение жесткости воды в зависимости от времени контакта с загрузками диаметром 1,25...2,5; 3,5...7,0 и 7...10 мм при начальной жесткости воды 4,51 мг-экв/л. Наибольшее увеличение жесткости наблюдается при контакте воды с загрузкой диаметром 1,25...2,5 мм, причем процесс перехода ионов магния и кальция в воду наиболее интенсивно протекает в первые две минуты.

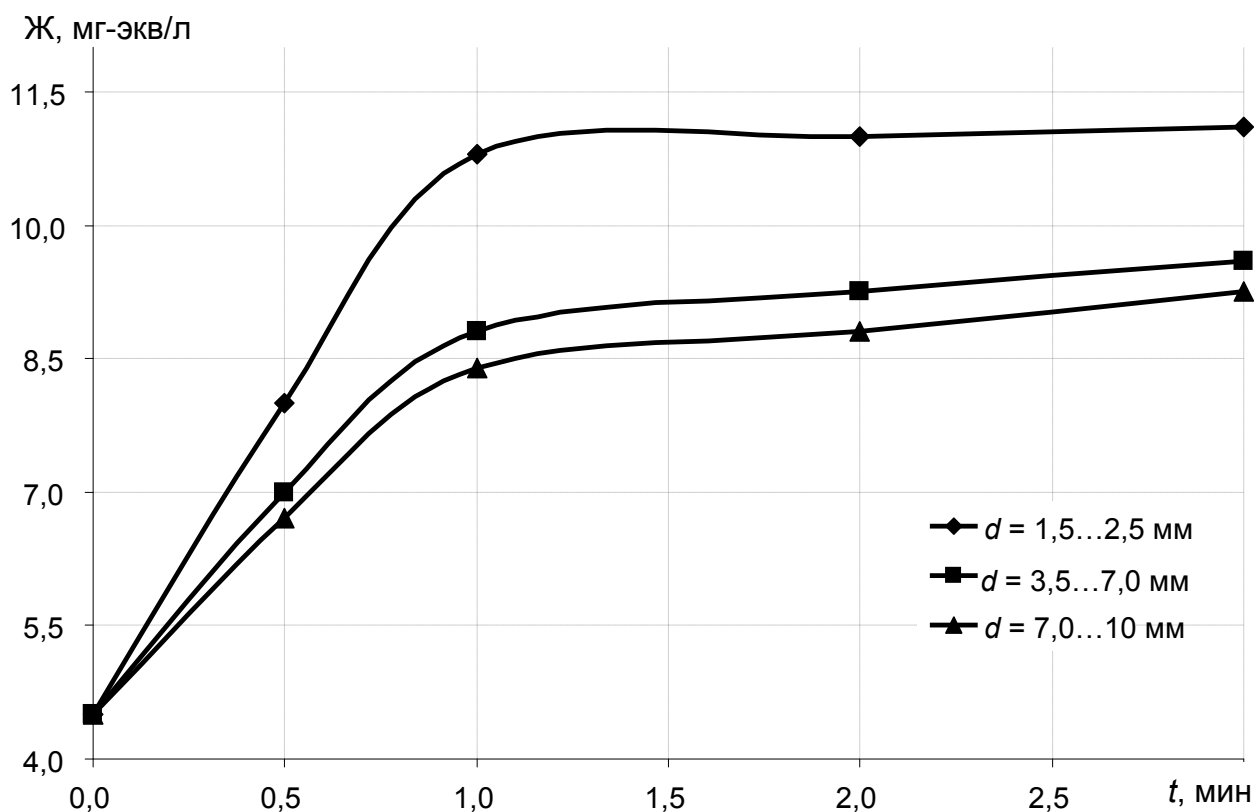


Рис.5. Изменение жесткости воды в зависимости от времени ее контакта с доломитом разной крупности

Кроме изменения общей жесткости воды важным было определить изменение магниевой и кальциевой жесткости в зависимости от времени ее контакта и pH исходной воды. Контактрование воды осуществлялось с доломитом диаметром 5...7 мм, обожженным при температуре 800°C; жесткость исходной воды равнялась 5,3 мг-экв/л, величина pH исходной воды равнялась 4,98; 6,88 и 8,5.

На рис.6 представлены результаты эксперимента. Общая жесткость воды увеличивается в зависимости от времени её контакта с доломитом и начальной величины pH исходной воды, причем наибольшие изменения наблюдаются при контакте в первые три минуты. С аналогичной интенсивностью происходит увеличение магниевой жесткости от 3,0 до 10,16 мг-экв/л или от 36,5 до 123,5 мг/л, что свидетельствует об образовании оксида магния при данной температуре и его переходе в воду. Кальциевая жесткость воды при данном времени контакта с доломитом, обожженным при температуре 800°C и pH исходной воды в пределах 4,98...8,5, практически остается неизменной в пределах 2,5...3,0 мг-экв/л или 50...60 мг/л. Образование оксида кальция происходит при более высоких температурах и при температуре 1100°C практически полностью заканчивается.

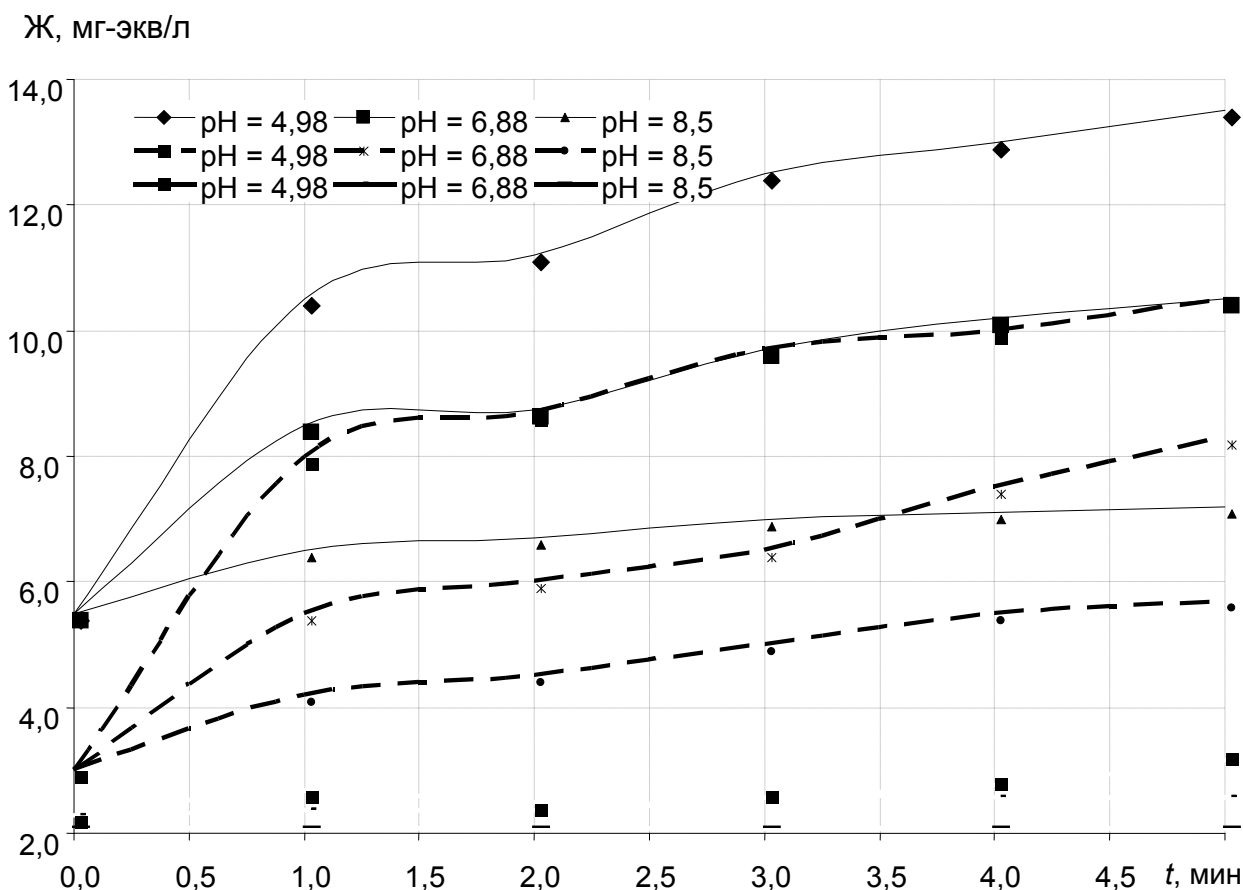


Рис.6. Изменение жесткости воды (Ж): общей – 9,87 мг-экв/л; магниевой – 6,5 мг-экв/л; кальциевой – 3,21 мг-экв/л при рН исходной воды 4,98; 6,88 и 8,5 в зависимости от времени контакта с доломитом крупностью 5...7 мм, обожженным при $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$

Апробация использования недообожженного доломита для корректировки рН воды проводилась в лабораторных и производственных условиях на промывных водах гальванических цехов завода им.Королева, содержащих ионы тяжелых металлов. В лабораторных условиях готовились отдельно растворы с содержанием ионов меди 22 и 25,2 мг/л, цинка 12,7 и 23,4 мг/л. После контакта с доломитом в течение трех минут вода отстаивалась в течение пяти минут и фильтровалась. Конечная концентрация меди составляла 1,1 и 1,5 мг/л, цинка 1,98 и 1,2 мг/л, эффективность удаления этих ионов составляла 95,0%. Эффективность удаления никеля концентрацией 11,0 мг/л составила 70,9%.

Контрольные анализы производились в Институте гигиены и медицинской экологии им. О.М. Марзеева, а также лабораторией Водоканала г.Киева. Невысокая эффективность удаления никеля в данном случае свидетельствует о том, что времени контакта воды с доломитом в течение трех минут недостаточно, поскольку рН максимального выделения никеля

составляет 9,25...10, а для меди и цинка значение рН, соответственно, 8,0...8,75 и 8,0...9,25.

Промывные воды гальванического цеха завода с величиной рН 5,0 содержали в своем составе хром концентрацией 0,4 мг/л, медь – 1,5 мг/л, цинк – 2,5 мг/л, никель – 3,0 мг/л.

При контакте промывных вод в течение 5, 7 и 10 мин величина рН воды с 5 возрастала, соответственно, до 6,86; 7,6 и 8,8. После контакта с доломитом вода отстаивалась в течение пяти минут для образования гидроксидов, а затем отфильтровывалась. В фильтрате определялась концентрация (мг/л) ионов тяжелых металлов, которая для хрома, меди, цинка и никеля, соответственно, составляла 0,15; 0,08; 0,1 и 0,2

В данном случае времени контакта воды с доломитом 10 мин при величине рН 8,8 оказалось достаточным, чтобы эффективность извлечения никеля составила 93,0%. Результаты приведены на рис. 7.

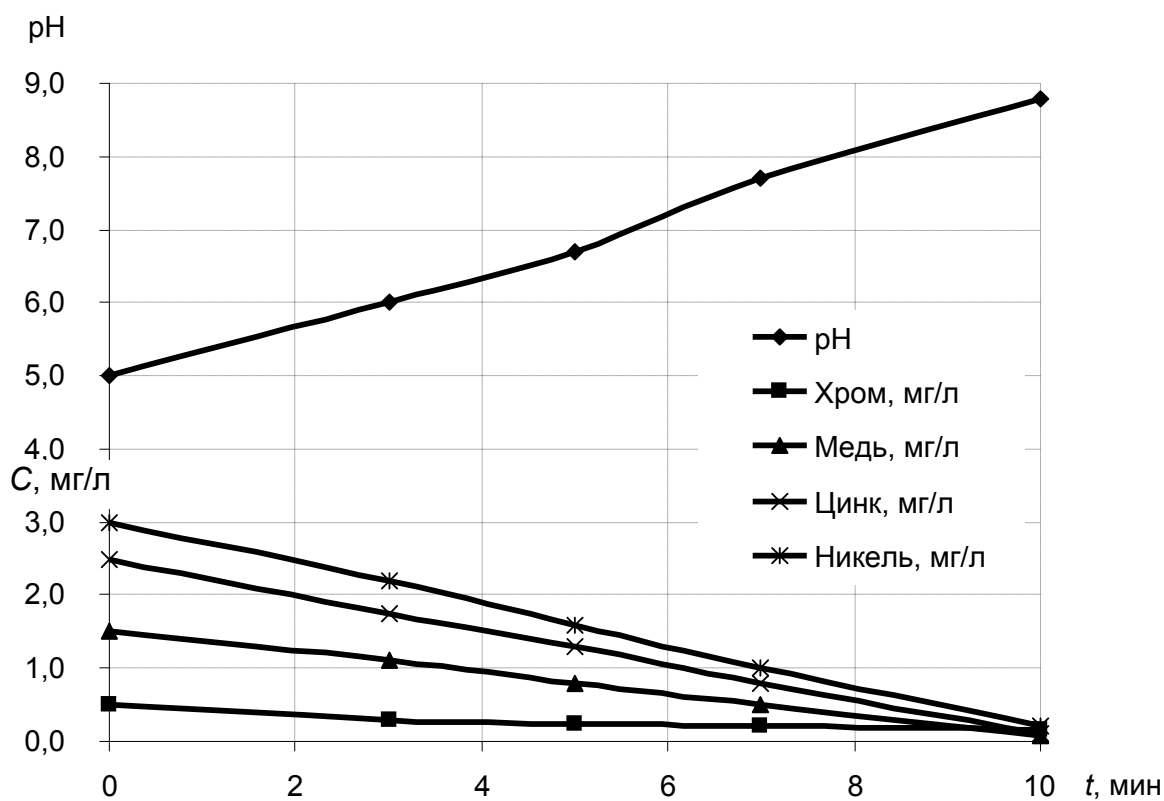


Рис.7. Изменение концентрации ионов тяжелых металлов (мг/л) и рН воды в зависимости от времени контакта с доломитом

Проведенные исследования по обжигу доломита и его влиянию на изменение рН воды показали, что оптимальной температурой обжига можно считать температуру близкую к 800°С [3], диффузионные процессы, обуславливающие переход ионов магния и кальция в воду, и, следовательно, изменение жесткости и рН воды практически заканчиваются в течение пяти

минут, причем наиболее интенсивно процессы протекают в первые три минуты контакта. При данных условиях преимущественно в воде присутствуют ионы магния, образующие гидроксиды магния, обладающие высокой сорбционной способностью по отношению к другим ионам и органическим веществам.

Выводы

Исследования, проведенные в лабораторных и производственных условиях, показывают, что использование недообоженного доломита возможно для удаления ионов тяжелых металлов при их нейтрализации образующимися гидроксидами магния и кальция. Время контакта воды с доломитом и продолжительность отстаивания необходимо корректировать в каждом случае, поскольку данные процессы связаны с величиной рН исходной воды.

Список литературы

1. *Укрупненные* нормы водопотребления и водоотведения для различных отраслей промышленности СЭВ, ВНИИ.ВОДГЕО / М: Стройиздат, 1978. – С.78–95.
2. *Плановский.А.Н., Николаев П.И.* Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии / М.: Химия,1972. – С.262–264.
3. *Юрков Є.В., Тугай Я.А., Юрков О.Д.* Спосіб отримання фільтруючо-сорбуючого матеріалу. – Патент № 51616 від 26.07 2010. Опубл. в Бюл.№14.