

УДК 546:543.226

Г.В. Кринець, І.М. Астрелін,
Н.М. Толстопалова, О.Ю. Сазонова

ЕФЕКТИВНИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

Вступ

Проблеми досягнення необхідного ступеня очищення стічних вод великою мірою пов'язані з економічними питаннями. Відомо, що з підвищенням цього показника від 80 до 95 % витрати багаторазово зростають на кожен відсоток додатково покращеної якості очищення. Одночасно економічна складова водоохоронних заходів істотно залежить від технологій водопідготовки та водоочищення. Тому особливої актуальності набувають розробка і застосування нових маловитратних та екологічно прийнятних ефективних методів і реагентів знешкодження та видалення небажаних домішок із стічних вод.

Однією з найважливіших і поширених стадій водопідготовки є коагуляційне очищення. Як ефективні коагулянти найчастіше практично застосовуються сульфати алюмінію, які виготовляються з дорогої і дефіцитної для України природної сировини – бокситів. З метою розширення асортименту алюмінійвмісних коагулянтів, здешевлення їх собівартості доцільним є використання природних видів алюмінійвмісної сировини, якою багаті надра України, наприклад, каолінів. Однією з проблем при виробництві сульфату алюмінію сірчано-кислотними методами з висококремністої сировини, що містить у собі до 79 % діоксиду кремнію [1], є труднощі розділення сульфатного розчину і кремнеземистого шламу та подальше відмивання шламу від залишків згаданого вище розчину. В той же час виробництво неочищеного сульфату алюмінію дає можливість уникнути цих труднощів. При цьому в отриманому продукті зростає вміст нерозчинного залишку, що призводить до відповідного зменшення вмісту цільового компонента (сульфату алюмінію). Проте не відділений кремній у подальшому може стати джерелом активної кремнієвої кислоти, яка широко застосовується в практиці очистки стічних вод як флокулянт [1–4]. Виробництво подібного коагулянта є досить технологічно і технічно простим і може

бути організоване за нескладною схемою та на стандартному обладнанні не тільки на будь-яких хімічних, а й навіть на не хімічних підприємствах (в тому числі й для власних потреб).

Нами розроблено фізико-хімічні засади одержання коагулянта на основі неочищеного сульфату алюмінію з некондиційної алюмінійвмісної сировини. Такий реагент поєднує в собі властивості коагулянта, флокулянта і сорбенту [5].

Постановка задачі

Метою даної статті є визначення ефективності дії синтезованого реагенту порівняно з промисловим зразком сульфату алюмінію. Як синтезований коагулянт використовувався зразок, одержаний із некондиційного каоліну родовища Донецької області, з масовим вмістом у ньому алюмінію в перерахунку на Al_2O_3 – 26 %, розкладанням вихідної сировини стехіометричною дозою 80%-ної сульфатної кислоти при температурі синтезу 250 °С і тривалості спікання – 1 год [6]. У табл. 1 наведено хімічний склад синтезованого таким чином і промислового (сульфату алюмінію) зразків коагулянтів. Зазначимо, що в синтезованому коагулянті міститься деяка кількість водорозчинного SiO_2 , що зумовлює й флокуляційну активність реагенту в процесах водоочищення.

Таблиця 1. Хімічний склад зразків коагулянтів

Показник	Масовий склад зразків (%)	
	промислового	синтезованого
Вміст водорозчинного оксиду алюмінію	16	18,5
Вміст водорозчинного оксиду силіцію	–	0,9
Вміст вільної сульфатної кислоти	0,35	0,1
Нерозчинний залишок	0,5	55
Втрати при прожарюванні	10	19
Вологість	15	12

Експериментальна частина

Ефективність дії коагулянтів перевірялась на імітатах і реальних зразках стічних вод у процесах очищення від каламутності, барвників та деяких іонів важких металів. Дослідження здійснювалось на лабораторній установці

“Floculator 2000” (Швеція), обладнаний чотирма ємностями з мішалками з регульованими обертами. У зразок води, який досліджувався, вносились розраховані дози коагулянтів при інтенсивному перемішуванні (140 об/хв) протягом 2 хв. Далі зменшувалась швидкість обертання мішалки (40 об/хв) і витримувалась 30 хв при повільному перемішуванні. Після вимкнення мішалки вода 40 хв відстоювалась.

Першим етапом досліджень ефективності роботи коагулянтів було встановлення їх оптимальної дози на модельних каламутних водах із вмістом 300 мг/дм^3 завислих речовин. Синтезований коагулянт за розробленою технологією його одержання мав порошокоподібний стан, що здешевлює як збереження, так і підготовку до використання реагенту. Крім того, такий вигляд коагулянта дещо сприяє процесу пластівцеутворення. Промисловий же зразок вносився у звичайному вигляді водного 2,5 %-ного розчину, як це й здійснюється на діючих водочисних станціях. Доза коагулянтів варіювалась у межах $10\text{--}200 \text{ мг Al}_2\text{O}_3/\text{дм}^3$. На рис. 1 наведено графічні залежності ступеня очищення модельної води з вихідною мутністю $M = 300 \text{ мг/дм}^3$ для синтезованого і промислового зразків коагулянтів.

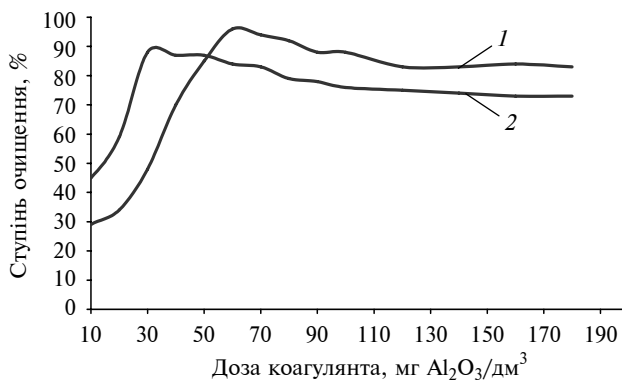


Рис. 1. Залежність ступеня очищення води від дози коагулянта для модельного зразка води (вихідна мутність $M = 300 \text{ мг/дм}^3$): 1 – синтезований зразок; 2 – промисловий зразок

З отриманих залежностей видно, що у випадку промислового коагулянта максимальний ступінь очищення забрудненої води доходить до 88 % при дозі $35 \text{ мг Al}_2\text{O}_3/\text{дм}^3$. Використанням же синтезованого коагулянта вдається збільшити ступінь очищення каламутної води до 96 % при дозі $60 \text{ мг Al}_2\text{O}_3/\text{дм}^3$.

Відомо, що головним недоліком коагуляційної дії сульфату алюмінію є досить вузький

інтервал рН 6,5–7,5, при якому відбувається масовий процес пластівцеутворення [3]. Для встановлення оптимальних значень рН, при яких синтезований коагулянт проявляє найкращі очисні властивості, здійснено наступний етап досліджень. Для того самого зразка модельної води з вихідною мутністю 300 мг/дм^3 при оптимальній дозі синтезованого коагулянта $60 \text{ мг Al}_2\text{O}_3/\text{дм}^3$ (див. рис. 1) встановлено залежність ступеня очищення води від рН водного середовища. Корегування рН здійснювалось 1М-розчинами HCl і NaOH (рис. 2).

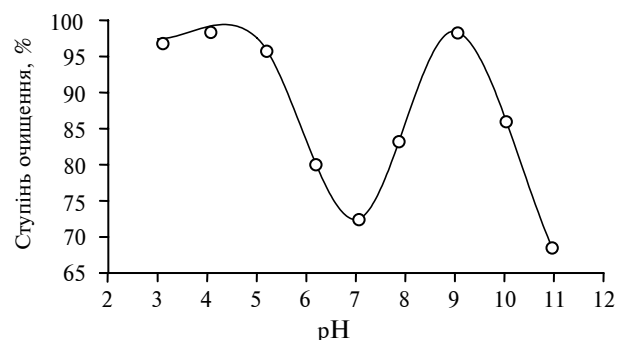


Рис. 2. Залежність ступеня очищення модельної каламутної води (300 мг/дм^3) від рН середовища

Виявлено, що графічна залежність, наведена на рис. 2, має дві оптимальні зони осадження зависань із каламутної води при рН 3,5–5 і 8,5–9, відповідно. В інтервалі рН 3,5–5 ступінь очищення становить 97–99 %, в інтервалі рН 8,5–9 – 98 %. При значеннях рН водного середовища сьомий ступінь очищення досягає лише 72 %, і при цьому пластівці мають стабільний вигляд протягом тривалого часу колоїду.

Ефективність дії синтезованого коагулянта при рН 3,5–5 і 8,5–9 пояснюється тим, що при додаванні у воду коагулянта має місце утворення позитивно (Al^{+3}) і негативно ($\text{Si}(\text{OH})_4^-$) заряджених іонів. При цьому в кислому середовищі міцелоутворювачем є негативно заряджені іони, а в лужному – позитивно заряджені [7]. При нейтральному рН позитивно і негативно заряджені іони частково нейтралізують дію одне одного, внаслідок чого знижується ступінь очищення води. При рН > 9,5 спостерігається дуже різке зниження ефективності очищення води, що зумовлюється відповідним переходом (Al^{+3}) в алюмінатну форму $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$.

Отримані результати свідчать про те, що синтезований коагулянт можна використовувати в досить широких інтервалах рН при очищенні як кислих, так і лужних стічних вод, на-

приклад, гальванічних, текстильних та красильних підприємств, при доочищенні стічних вод після аеротенків. Зважаючи на це, на наступному етапі досліджень визначали порівняльну ефективність дії обох зразків на модельних зразках води, забрудненої барвниками, які широко використовуються в текстильній та хімічній промисловості.

В імітатах стічної води містились такі органічні барвники: дисперсний сірий поліамід – 5 мг/дм³; родамін – 10 мг/дм³; метиленовий синій – 50 мг/дм³; легкозвивний червоний – 50 мг/дм³. Доза коагулянтів становила 60 мг Al₂O₃/дм³. На рис. 3 наведено порівняльну діаграму ефективності видалення барвників із води за допомогою синтезованого і промислового зразків коагулянтів.

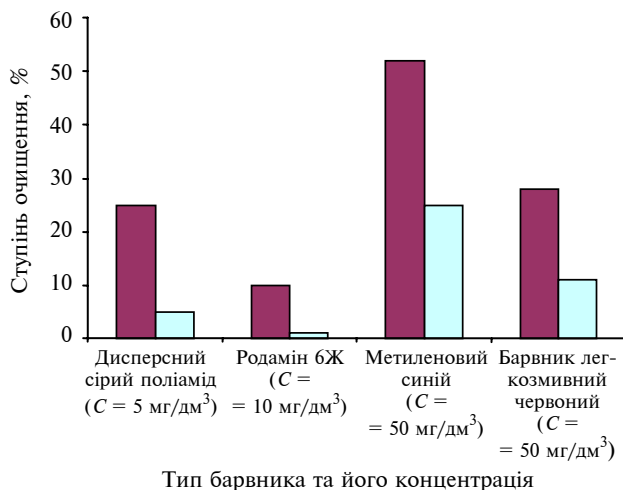


Рис. 3. Залежність ступеня очищення забрудненої води від типу і концентрації (C) барвника: ■ – синтезований зразок; □ – промисловий зразок

З наведених результатів видно, що залежно від типу барвника досягається різний ступінь очищення, інколи не дуже високий, проте ефективність дії синтезованого коагулянта виявилась у всіх зразках стічних вод у кілька разів вищою, ніж у промислового зразка сульфату алюмінію.

З метою вивчення дії синтезованого коагулянта для видалення із стічних вод іонів важких металів здійснено дослідження на імітаті води, забрудненої іонами купруму з концентрацією 50 мг/дм³. Графічну залежність впливу дози коагулянта на ступінь очищення води від іонів міді наведено на рис. 4.

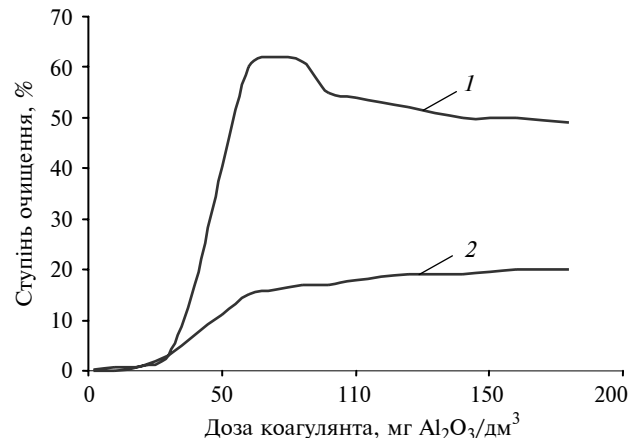


Рис. 4. Залежність ступеня очищення від дози коагулянта при обробці води, забрудненої іонами купруму: 1 – синтезований зразок; 2 – промисловий зразок

Результати досліджень свідчать, що незалежно від виду коагулянта для вилучення іонів міді з водних розчинів оптимальною дозою є 60 мг Al₂O₃ /дм³, як і у випадку видалення каламутності, проте промисловий зразок видаляє мідь лише на 20 %, а синтезований має ефективність дії в три рази вищу.

На заключному етапі досліджень здійснено випробування властивостей розробленого коагулянта на реальному зразку оборотної води гальванічних виробництв. Як відомо, особливий інтерес і труднощі викликають процеси очищення води від невеликих забруднень з метою доведення її до технологічно допустимих концентрацій. Тому для даних досліджень вибрано типовий зразок води, склад якої до і після очищення наведено в табл. 2. За оптимальну дозу коагулянта взято 60 мг Al₂O₃/дм³. Результати випробувань підтверджено відповідним

Таблиця 2. Зміна концентрацій поліютантів у процесі очищення води

Полютант	Концентрація поліютанту, мг/дм ³			Ступінь очищення, %
	до очищення	після очищення	технологічно допустима	
Мідь Cu ²⁺	5,30	0,80	1,0	84,9
Залізо Fe ²⁺	3,20	0,50	0,5	84,3
Манган Mn ²⁺	2,50	0,70	0,8–1,0	72,0
Хром Cr ⁶⁺	0,55	0,03	0,05–0,1	94,5
Нікель Ni ²⁺	0,27	0,05	0,05	88,9

актом дослідно-промислових випробувань, здійснених на підприємстві "Формалайн-Захід".

Застосування синтезованого коагулянта для очищення оборотних стоків гальванічних виробництв вказує на ефективність дії реагенту: залишкові концентрації у воді важких металів-забруднювачів мають значення навіть нижчі, ніж технологічно допустимі для відповідних поліютантів.

Висновки

Враховуючи попередні розрахунки собівартості синтезованого коагулянта (~ 5 грн/кг,

для порівняння собівартість промислового сульфату алюмінію становить 30–40 грн/кг), його універсальну ефективність у процесах очищення різноманітних забруднених вод, можна рекомендувати коагулянт до впровадження.

У подальшому планується розширити асортимент забруднюючих речовин, концентрацій поліютантів, а також детальніше дослідити флокуляційні і сорбційні властивості одержаного реагенту та виявити можливість повернення відпрацьованого коагулянта з осадів, які утворюються під час очистки.

Г.В. Кримец, И.М. Астрелин, Н.М. Толстопалова,
Е.Ю. Сазонова

ЭФФЕКТИВНЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Представлен сравнительный анализ эффективности очистки загрязненных вод коагулянтами на основе сульфата алюминия – промышленного образца ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) и синтезированного по технологии, разработанной авторами. Эффективность действия коагулянтов проверена на имитатах и реальных образцах сточных вод в процессах очистки от мутности, красителей и некоторых ионов тяжелых металлов. Установлены пределы pH эффективной работы синтезированного образца.

G.V. Krimets, I.M. Astrelin, N.M. Tolstopalova,
O.Yu. Sazonova

AN EFFECTIVE REAGENT FOR PERUFICATION OF FLOW WATERS

In this paper, we make the comparative analysis of efficiency of flow waters perufication by coagulants on the basis of aluminium sulfate - industrial standard ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) as well as a novel coagulant, synthesized by our technology. The efficiency of coagulants action is tested on the models and real standards of flow waters in the processes of perufication from lees, dyes, some ions of heavy metals. We also set the limits of pH efficient work of the synthesized standard.

1. *Запольский А.К., Баран А.А.* Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение. – Л.: Химия, 1987. – 208 с.
2. *Lerczycki S., Kurcharski J.* Nowy koagulant do oczyszczania wody i sciekow // *Przem. Chem.* – 1965. – 44, N 8. – S. 453–455.
3. *Ланінський А.В., Супрунчук В.І., Астрелін І.М. та ін.* Дослідження стадії сірчаноокислотного розкладу каолінового концентрату при отриманні на його основі алюмінієвого коагулянта // *Хім. промисловість.* – 1994. – № 5-6. – С. 36–38.
4. *Hoibye L., Clauson-Kaas J., Wenzel H. et al.* Sustainability assessment of advanced wastewater treatment technologies // *Water Science Technology.* – 2008. – 5, N 5. – P. 963–968.
5. *Кримец Г.В., Астрелін І.М., Толстопалова Н.М., Супрунчук В.І.* Термoeфекти процесу сульфатизації каоліну // 36. наук. праць Дніпродзержинського держ. техн. ун-ту. Технічні науки. Тем. випуск "Сучасні проблеми технології неорганічних речовин". – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2008. – С. 43–46.
6. *Кримец Г.В., Астрелін І.М., Толстопалова Н.М. та ін.* Механізм взаємодії сульфатної кислоти з каоліном // *Вісн. НТУ "Харківський політехнічний інститут"*. – 2010. – № 11. – С. 35–43.
7. *Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / Під ред. А.К. Запольського.* – К.: Лібра, 2000. – 552 с.