

ГОМЕЛЯ М. Д., д.т.н., проф.; КРИСЕНКО Т. В., к.т.н., доц.; БЕЛОВ І. В., студент
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ОЧИЩЕННЯ ВОДИ КОАГУЛЯНТАМИ, ОТРИМАНИМИ З ВІДХОДІВ АЛЮМІНІЄВИХ ВИРОБНИЦТВ

Перевірена ефективність коагулянтів, що були отримані з відходів алюмінієвих виробництв, до складу шламу яких входять сполуки алюмінію і заліза, дією на них сірчаної та соляної кислот. Досліджено процеси освітлення та знебарвлення води синтезованими коагулянтами на прикладі модельних розчинів бентоніту та гумату натрію в залежності від дози коагулянту при відстоюванні та фільтруванні.

Ключові слова: коагулянт, фільтрування, відстоювання, освітлення, знебарвлення.

© Гомеля М. Д., Крисенко Т. В., Белов І. В., 2019.

Постановка проблеми. На сьогоднішній день актуальним стоїть питання захисту природних водойм від антропогенного забруднення. На протязі останніх трьох десятиліть водозабір в Україні зменшився в 1,6 - 1,8 рази. Але не дивлячись на це, якість води у водоймах з кожним роком значно погіршується. Внаслідок цього у промислових районах весь час збільшується рівень мінералізації води. В деяких річках спостерігається підвищений рівень жорсткості, великий вміст органічних, неорганічних речовин та мікроорганізмів. Тому проблему використання таких вод в промисловому, сільськогосподарському та комунальному водопостачанні можна вирішити тільки при застосуванні ефективних технологій водопідготовки, надійного обладнання та якісних реагентів.

Аналіз попередніх досліджень. В процесах водоочиснення на сьогодні широко використовують алюмінієві та залізні коагулянти. Алюмінієві коагулянти – є найбільш поширеними. Вони мають деякі переваги перед залізними. Коагулянти на основі солей алюмінію не збільшують кольоровість води та осадів. При застосуванні основних солей алюмінію ступінь очищення значно вищий в порівнянні із залізними коагулянтами, а засолення води значно нижче.

Як відомо, на станціях водопідготовки і в процесах водоочиснення в Україні основним коагулянтом є сульфат алюмінію. Він є самим дешевим і доступним реагентом, але за ефективністю сульфат алюмінію суттєво поступає гідроксохлоридам алюмінію (ГОХА) і також він веде до внесення у воду значної кількості сульфат-іонів [1, с. 20; 2, с. 10]. Основні солі алюмінію порівняно із сульфатом алюмінію мають деякі переваги: коагулюють у більш широкому інтервалі рН води, ефективніше знижують каламутність і кольоровість води, практично не зменшують рН та лужний резерв води, що призводить до різкого зменшення кислотної корозії трубопроводів та залізобетонних конструкцій. Вони утворюють крупніші пластівці, які краще осаджуються, ніж при застосуванні сірчаноокислого алюмінію, це сприяє підвищенню ефективності експлуатації очисних споруд і також дозволяє зменшити їх розміри. При використанні гідроксохлоридів алюмінію у воду вноситься менша кількість аніонів, а заміна в питній воді сульфат-іону на хлорид доречно з гігієнічної точки зору [3, с. 24]. В тому числі до відомих переваг гідроксохлоридів [4, с. 41] у порівнянні з іншими коагулянтами відносять: менші дози реагентів, низькі залишкові концентрації алюмінію, можливість використання основних солей алюмінію при низьких температурах, покращення показника стабільності води, більш глибоку коагуляцію домішок, що веде до збільшення незаражуючої дії.

Широкого використання ГОХА знайшли в розвинутих країнах. Проблеми покращення якості водоочиснення за рахунок застосування основних солей алюмінію в Україні не вирішуються тому, що технології отримання цих коагулянтів, що відомі на сьогоднішній день, базуються на застосуванні металевого алюмінію, що робить вартість реагенту достатньо високою [5, с. 166; 6, с. 26], а також на використанні складного обладнання. Тому загальною науковою проблемою є отримання ефективних коагулянтів для процесів водоочиснення з дешевої та доступної сировини.

На сьогодні невирішеною частиною наукової проблеми є утилізація червоного шламу – відходів глиноземних заводів, наприклад, Миколаївського глиноземного заводу (МГЗ), що містить у своєму складі оксиди заліза та алюмінію.

Метою статті є оцінка коагулянтів, отриманих з відходів алюмінієвих виробництв, до складу шламу яких входять сполуки алюмінію і заліза, дією на них сірчаної та соляної кислот, тобто визначення доз отриманих реагентів, які сприяють ефективному освітленню та знебарвленню води при очищенні відстоюванням і фільтруванням.

Виклад основного матеріалу. В даних дослідженнях використовували модельні розчини бентоніту та гумату натрію з концентраціями 100 мг/дм³ і 25 мг/дм³ відповідно в артезіанській воді м. Миколаєва. Для обробки модельних розчинів використовували синтезовані коагулянти: КШ-1, що був отриманий при обробці шламу сірчаною кислотою (містить у своєму складі сульфати алюмінію та заліза), та КШ-2, що був отриманий при обробці шламу соляною кислотою (містить у своєму складі гідроксохлориди алюмінію). В якості порівняння використовували сульфат алюмінію та Полвак.

Для зменшення каламутності модельної суспензії бентоніту та для зменшення кольоровості суспензії гмату натрію до проби води об'ємом 200 см³ додавали розраховану дозу коагулянту, воду інтенсивно перемішували 2–3 хвилини, після чого відстоювали 2 години, а потім визначали каламутність і кольоровість. Відстоюну воду фільтрували через паперовий фільтр «червона стрічка». Після цього у відібраній пробі визначали залишкову каламутність, кольоровість фільтрату, залишкові концентрації алюмінію та заліза. Каламутність, що виражається у мг SiO₂ на 1 дм³ води, визначали фотоколориметричним методом [7, с. 237], кольоровість в градусах хромато-кобальтової шкали, залишкові концентрації алюмінію та заліза визначали тим же методом.

Ступінь освітлення (Z) розраховували за формулою:

$$Z = ((M_b - M_3)/M_b) \cdot 100 \%,$$

де Z – ступінь освітлення, %,

M_b – каламутність вихідної суспензії, мг/дм³,

M₃ – залишкова каламутність води, мг/дм³.

Ефективність освітлення суспензії бентоніту в артезіанській воді представлена в таблиці 1.

Таблиця 1 – Ефективність освітлення суспензії бентоніту в артезіанській воді (M = 135 мг/дм³, Ж = 4,6 мг-екв/дм³, Л = 4,5 мг-екв/дм³, рН = 7,95) коагулянтами після відстоювання (1) та після відстоювання та фільтрування (2)

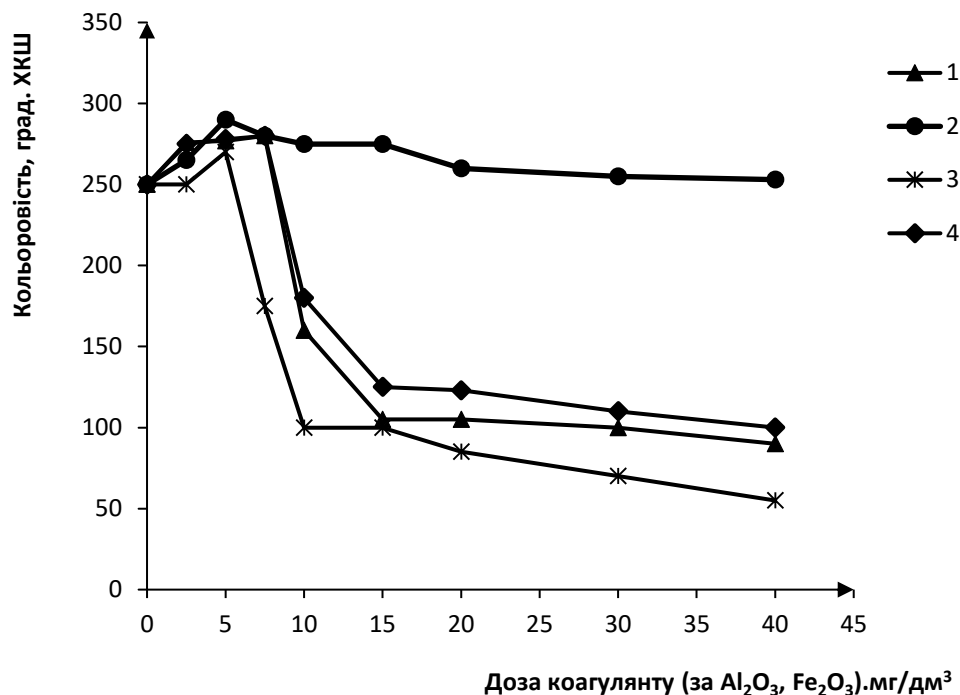
Коагулянт	Доза коагулянту (за Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃), мг/дм ³	рН	Каламутність, М, мг/дм ³		Саг ³⁺ , мг/дм ³	СFe ³⁺ , мг/дм ³	Ступінь освітлення, Z, %	
			1	2			I	II
-	-	8,09	52,0	9,7	-	-	61,5	92,8
Al ₂ (SO ₄) ₃	2,5	8,05	56,0	2,5	0,06	-	58,5	98,1
	5,0	7,94	59,0	1,2	0,09	-	56,3	99,1
	7,5	7,95	63,0	0,9	0,12	-	53,3	99,3
	10,0	7,94	50,0	0,0	0,18	-	63,0	100,0
	15,0	7,94	30,0	0,0	0,11	-	77,8	100,0
	20,0	7,97	28,0	0,0	0,08	-	79,3	100,0
КШ-1	2,5	7,84	84,0	5,0	0,03	0,07	37,7	96,3
	5,0	7,47	81,0	4,0	0,02	0,08	40,0	97,0
	7,5	7,26	56,0	1,2	0,01	0,09	58,5	99,1
	10,0	7,03	43,0	0,5	0,05	0,07	68,1	99,6
	15,0	6,98	20,0	0,3	0,04	0,08	85,2	99,8
	20,0	6,56	20,5	0,0	0,05	0,10	84,8	100,0
КШ-2	2,5	8,14	52,0	11,5	0,01	0,00	61,5	91,5
	5,0	7,87	26,0	1,1	0,01	0,01	85,2	99,2
	7,5	7,28	20,0	0,0	0,02	0,00	93,3	100,0
	10,0	7,18	9,0	0,0	0,11	0,05	93,3	100,0
	15,0	7,07	5,0	0,0	0,02	0,07	96,3	100,0
	20,0	6,69	3,0	0,0	0,03	0,10	97,8	100,0
Полвак	2,5	8,00	50,0	7,2	0,08	-	63,7	94,7
	5,0	7,98	46,5	4,2	0,08	-	65,6	96,9
	10,0	7,97	43,0	1,0	0,12	-	68,1	99,3
	15,0	7,90	40,0	0,3	0,10	-	70,4	99,8
	20,0	7,85	35,5	0,0	0,05	-	73,7	100,0

Як видно з табл. 1, обробка модельної суспензії коагулянтами веде до підвищення ефективності освітлення при відстоюванні (час відстоювання 2 години) і фільтруванні. При використанні сірчаноокислого алюмінію спостерігається значне підвищення ефективності освітлення порівняно з контрольним дослідом при дозах 15 – 20 мг/дм³ за Al₂O₃. Коагулянт КШ-1, отриманий зі шламу при обробці його сірчаною кислотою, збільшує ефективність освітлення при дозах більше ніж 10 мг/дм³, а Полвак та коагулянт КШ-2, отриманий зі шламу при обробці його соляною кислотою, значно підвищують ступінь освітлення при дозах більше ніж 5 мг/дм³. Таким чином, при дозі 5 мг/дм³ коагулянт КШ-2 забезпечує ступінь освітлення суспензії та рівні 85,2%, в той час як Полвак при такій самій дозі забезпечував ступінь освітлення на рівні 65,6%. Полвак і сульфат алюмінію використовували для порівняння. Полвак – це коагулянт, що виробляють в Україні, він містить 2/3 та 1/3 гідроксидів алюмінію.

Треба зазначити, що коагулянт КШ-2 був набагато ефективніший, порівняно з усіма іншими використаними реагентами. Так, при дозах 10 – 20 мг/дм³ (за Al₂O₃, Fe₂O₃) він знижував каламутність від 3 до 9 мг/дм³, що значно краще, ніж для Полваку (35 – 43 мг/дм³) та сульфату алюмінію (28 – 50 мг/дм³).

При фільтрування для всіх коагулянтів спостерігався високий ступінь освітлення. В усіх представлених дослідях не відмічено підвищення концентрації за алюмінієм та залізом.

При знебарвленні води для оцінки ефективності коагулянтів були використані модельні розчини гумату натрія з кольоровістю 278 градусів хромато-кобальтової шкали (ХКШ). Про ефективність знебарвлення розчинів від дози коагулянту (протягом двох годин) можна зробити висновок, розглянувши рис. 1.



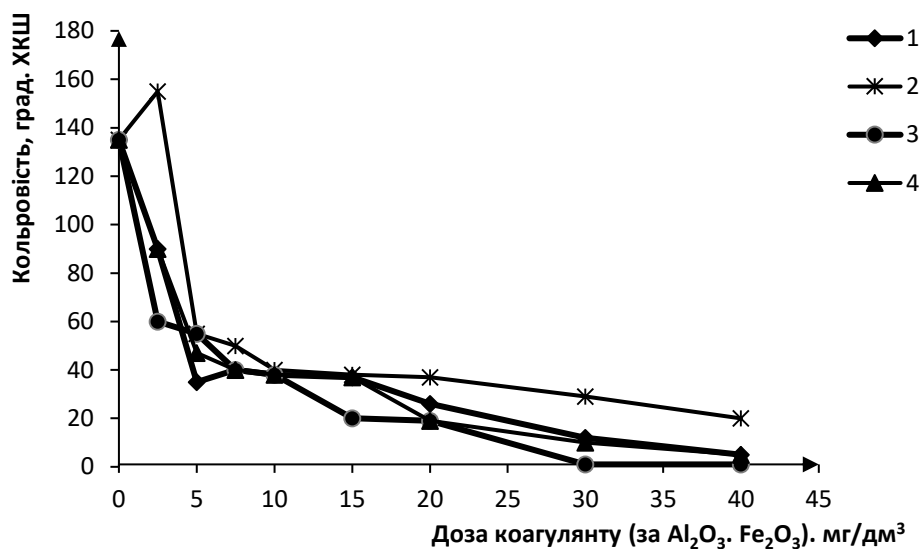
1 - $Al_2(SO_4)_3$; 2 - КШ-1; 3 - КШ-2; 4 - Полвак

Рис. 1 – Залежність кольоровості модельного розчину гумату натрію в артезіанській воді (К = 278 град. ХКШ, Ж = 4,6 мг-екв/дм³, Л = 4,5 мг-екв/дм³, рН = 7,65) від дози коагулянту після відстоювання

Слід зазначити, що вода річки Дніпро характеризується підвищеною кольоровістю, тому часто збільшення дози коагулянту навіть у два рази не дозволяло досягти зниження кольоровості до допустимих 20 град. ХКШ. З цієї причини в даних дослідях дози коагулянту були 2,5 – 40 мг/дм³ за Al_2O_3, Fe_2O_3 .

Як видно з рис. 1, обробка модельного розчину коагулянтом КШ-1 була неефективною. При підвищенні дози коагулянту до 40 мг/дм³ при відстоюванні кольоровість розчину не змінювалась. Можливо через високий вміст сульфату заліза (III) у коагулянті спостерігаються такі високі значення кольоровості. При підвищенні дози коагулянту залишки колоїдних часток або іонів із залізом можуть стати причиною збільшення кольоровості розчину. Не зважаючи на це, коагулянт КШ-2, в якому також містяться іони заліза, був найефективнішим при знебарвленні води. Він знижував кольоровість з 278 до 47 град. ХКШ при підвищенні дози коагулянту з 2,5 до 40 мг/дм³.

При очищенні води відстоюванням та фільтруванням результати були ще кращими (рис. 2). При цьому коагулянт КШ-1 не поступався за ефективністю сірчанокислому алюмінію та коагулянту Полвак. Найефективнішим був коагулянт КШ-2, при дозах 15 – 40 мг/дм³ він забезпечував зменшення кольоровості до 0,0 – 20,0 град. ХКШ - це відповідає вимогам до якості питної води.



1 - $Al_2(SO_4)_3$; 2 - КШ-1; 3 - КШ-2; 4 - Полвак

Рис. 2 - Залежність кольоровості модельного розчину гумату натрію в артезіанській воді (К = 278 град. ХКШ, Ж = 4,6 мг-екв/дм³, Л = 4,5 мг-екв/дм³, рН = 7,65) від дози коагулянту після відстоювання та фільтрування

Як видно з рис. 1 та 2, із зростанням дози коагулянтів кольоровість розчинів знижується, як при відстоюванні, так і при фільтруванні. Причина цього полягає не тільки в коагулюючій дії реагентів, а і в зниженні рН розчинів. А це обумовлює, в свою чергу, зниження розчинності гумінових кислот у воді.

Той випадок, коли при зростанні дози коагулянту КШ-1 кольоровість розчину не знижувалась при відстоюванні, напевно, обумовлений утворенням золів $Fe(OH)_3$. Стабільність цих золів зростає при зниженні рН, але при фільтруванні вони легко видаляються - це призводить до задовільної ефективності коагулянту при знебарвленні води.

У розчині, в який додавали коагулянт КШ-1, відсутні іони негідролізованого заліза (III) - це показано на рис. 3. Як видно з рисунку, залишкова концентрація іонів алюмінію та заліза не перевищувала допустимий рівень у всіх випадках. При використанні коагулянтів КШ-1 та сульфату алюмінію при збільшенні дози коагулянту спостерігалось зростання залишкового вмісту алюмінію, а для КШ-1 також і зростання залишкового вмісту заліза. Але їх концентрація не перевищувала 0,2 мг/дм³. У випадку коагулянтів КШ-2 і Полвак залишкові концентрації металів не перевищували 0,08 мг/дм³, а в деяких випадках - 0,02 мг/дм³.

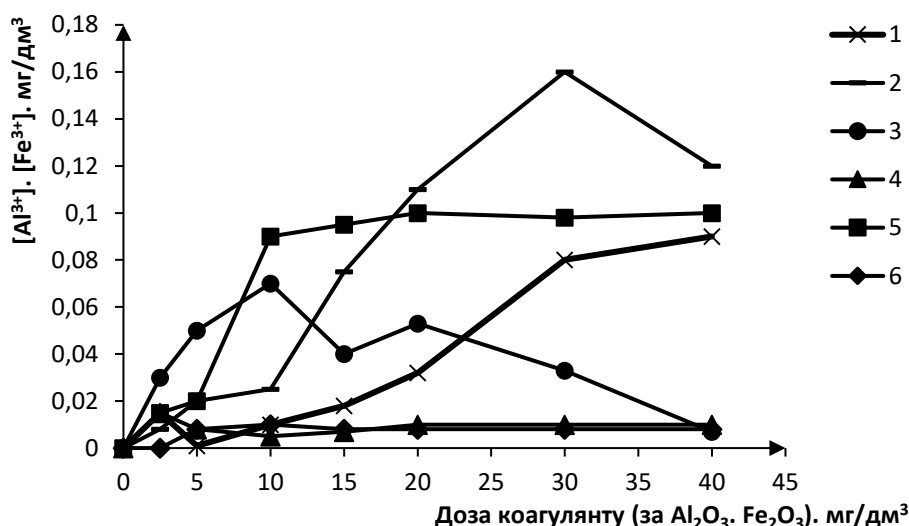
Висновки. Досліджено процеси освітлення суспензії бентоніту при обробці її синтезованими коагулянтами КШ-1, КШ-2.

Показано, що коагулянт КШ-2 ефективніший ніж відомі коагулянти та КШ-1 при відстоюванні і фільтруванні.

Встановлено, що коагулянт КШ-2, який містить гідроксохлориди алюмінію, ефективно знебарвлював розчини гумату натрію при дозах менше 5 мг/дм³, як при відстоюванні, так і при фільтруванні. Для сульфату алюмінію та коагулянтів Полвак і КШ-1 ефективність спостерігалась при значно вищих дозах.

Показано, що залишковий вміст алюмінію (для КШ-1 та КШ-2 алюмінію та заліза) при освітленні та знебарвленні води при застосуванні відомих і нових коагулянтів не перевищував 0,2 мг/дм³.

Перспективи подальших досліджень. На майбутнє планується отримати інші коагулянти з доступної сировини, наприклад, з відходів інших промислових підприємств, і перевірити їх ефективність на природній воді або модельних розчинах.



1 - сульфат алюмінію; 2, 5 - КШ-1; 3, 6 - КШ-2; 4 - Полвак

Рис. 3. Залежність залишкової концентрації іонів алюмінію (1; 2; 3; 4) та заліза (5; 6) від дози коагулянту при обробці модельного розчину гумату натрію в артезіанській воді (К = 278 град. ХКШ, Ж = 4,6 мг-екв/дм³, Л = 4,5 мг-екв/дм³)

Список використаної літератури

1. Гетманцев С.В. Очистка сточных вод с применением алюмосодержащих коагулянтов / С.В. Гетманцев, А.В. Сычѳв, Г.Б. Рашковский // Цветная металлургия. – 2005. - № 10. – С. 19 -22.
2. Васильева Е.С. Коагулянты в процессах водоочистки / Е.С. Васильева, И.И. Волкова, Н.А. Тимашева // Успехи в химии и химической технологии. – 2005. – 19, № 6. – С. 10 - 11.
3. Шаблій Т.О. Синтез коагулянтів для інтенсифікації процесів освітлення води / Т.О. Шаблій // Восточно-европейский журнал передових технологий. – 2012. - № 5/6(59). – С. 23 – 28.
4. Шаблій Т.О. Розробка коагулянтів для інтенсифікації освітлення стічних вод картонно-паперових виробництв / Т.О. Шаблій // Восточно-европейский журнал передових технологий. – 2013. - № 1/6(61). – С. 41 – 44.
5. Гетманцев С.В. Применение коагулянтов на российских водопроводах / С.В. Гетманцев // ЭКВАТЭК – 2006: 7-й международный конгресс “Вода: экология и технология”. - Москва, 2006. – С. 166.
6. Харитонов А.С. Повышение эффективности коагуляционной очистки воды с использованием новых типов флокулянтов и коагулянтов / А.С. Харитонов // Энергосбережение в Саратовской области. – 2005. - № 2. – С. 25-28.
7. Лурье Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова. – М.: Химия, 1974. – 335 с.

Надійшла до редакції 01.04.2019

Gomelja M. D., Krysenko T. V., Belov I. V.

CLEANING OF WATER BY COAGULANTS RECEIVED FROM WASTE ALUMINUM MANUFACTURING

To date, the unresolved part of the scientific problem is the utilization of red sludge - waste of alumina plants, for example, the Mykolaiv Alumina Plant, which contains iron oxides and aluminum in its composition.

The article reviews the coagulants obtained from waste aluminum production, the composition of which consists of aluminum and iron compounds, the effect of sulfuric acid (KH-1 coagulant) and hydrochloric acid (KH-2 coagulant), that is, the determination of the doses of the reagents that contribute effective illumination and discoloration of water when purified by settling and filtration. As a comparison, aluminum sulfate and Polwak were used. Polwak is a coagulant produced in Ukraine, it contains 2/3 and 1/3 aluminum hydroxychlorides.

In these studies, model solutions of bentonite and humate of sodium were used in Artesian water of the city of Mykolaiv. To reduce the turbidity of the model suspension of bentonite and to reduce the color of the suspension of sodium humate to a sample of 200 cm³ water, an estimated dose of coagulant was added, the water was stirred vigorously for 2 to 3 minutes, after which it was advocated for 2 hours, and then determined turbidity and color. The settled water was filtered through a paper filter "red tape". After that, in the selected sample, the residual turbidity, the color of the filtrate, the residual concentrations of aluminum and iron were determined. Turbidity, expressed in mg SiO₂ per 1 dm³ of water, was determined by the photocolometric method, chroma-cobalt scale chromatography, residual concentrations of aluminum and iron were determined by the same method.

When processing a model solution of bentonite with KH-2 coagulants, it was much more effective than all other used reagents after precipitating. At a dose of 20 mg/dm³ (for Al₂O₃, Fe₂O₃), the KH-2 coagulant provides a degree of

illumination of the suspension at 97.8%. The effectiveness of the coagulant KH-1 was slightly worse compared to KH-2, but better compared to known coagulants.

With the discoloration of the model solution of sodium humate, also the most effective was the coagulant KH-2. He reduced the color from 278 to 47 deg. CCS with an increase in the dose of coagulant from 2.5 to 40 mg/dm³. The results were even better at refining water by settling and filtering. In this case, the KH-1 coagulant was not inferior to the effectiveness of sulfuric acid aluminum and the Polwak coagulant. The most effective was a coagulant KH-2, at doses of 15 - 40 mg/dm³, it provided a reduction of color to 0.0 - 20.0 deg. CCS - it meets the requirements for drinking water quality. In all experiments presented in the light and discoloration of water, residual concentrations of aluminum and iron did not exceed 0.2 mg/dm³.

Key words: coagulant, filtering, defending, cleaning, discoloration.

References

1. Hetmantsev S.V. Waste water treatment using alumina coagulants / S.V. Hetmantsev, AV Sychoy, GB Rashkovsky // Non-ferrous metallurgy. - 2005. - No. 10. - P. 19-22.
 2. Vasilieva E.S. Coagulants in the processes of water purification / E.S. Vasiliev, II Volkova, N.A. Timasheva // Advances in Chemistry and Chemical Technology. - 2005. - 19, No. 6. - P. 10 - 11.
 3. Shabliya T.O. Synthesis of coagulants for intensification of water lighting processes / T.O. Chablis // Eastern European Journal of Advanced Technology. - 2012. - No. 5/6 (59). - P. 23 - 28.
 4. Shabliya T.O. Development of coagulants for the intensification of lighting of sewage of cardboard and paper production / T.O. Chablis // Eastern European Journal of Advanced Technology. - 2013. - No. 1/6 (61). - P. 41-44.
 5. Hetmantsev S.V. Application of coagulants in Russian water pipelines / SV Getmants // EKVATEK - 2006: 7th International Congress "Water: Ecology and Technology". - Moscow, 2006. - P. 166.
 6. Kharitonov AS Increasing the efficiency of coagulation water purification using new types of flocculants and coagulants / AS Kharitonov // Energy saving in the Saratov region. - 2005. - No. 2. - P. 25-28.
- Lurie Yu.Yu. Chemical analysis of industrial waste water / Yu.Yu. Lurie, AI Rybnikova - Moscow: Chemistry, 1974. - 335 p.