

ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА в качестве реагентов для ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Приведены результаты исследований, направленных на использование загрязняющих веществ, присутствующих в водах, сбрасываемых станциями ионитового умягчения воды, в качестве естественных растворов в процессах реагентной очистки других категорий сточных вод. Изучены условия образования малорастворимых соединений кальция и магния при щелочной обработке сточных вод от процессов ионитового умягчения воды с использованием потенциометрического титрования. Представлены сведения о сорбционных свойствах осадков гидроксидов кальция и магния по отношению к загрязняющим веществам текстильных предприятий.



Введение

В составе природных вод, используемых человеком, содержится значительное количество соединений кальция и магния, которые играют важную роль в общем экологическом взаимодействии живой и минеральной природы.

Влияние ионов кальция и магния на процессы самоочищения природных вод, стабилизацию химического равновесия окружающей среды общеизвестно и неоспоримо. Во многих отраслях промышленности огромные объемы воды подвергаются умягчению с выделением и последующим сбросом со сточными водами (СВ) именно ионов кальция и магния.

На процессах удаления из воды ионов кальция и магния построена практически вся водоподготовка теплоэнергетики от региональных ТЭЦ до производственных котельных.

В большинстве случаев умягчение воды осуществляется методом ионного обмена с использованием катионитов. В процессе регенерации натрий-катионитовых фильтров кроме солей, содержащихся в исходной воде, в канализацию поступают загрязняющие вещества - продукты регенерации катионита

Е.В. Алексеев*,
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой «Водоотведение и водная экология», ФГБОУ ВПО Московский государственный строительный университет

- CaCl_2 и MgCl_2 . Так, со СВ от процессов умягчения волжской воды сбрасывается около 80 кг Ca^{2+} и более 20 кг Mg^{2+} на каждую тысячу m^3 обработанной воды.

Тем не менее, в технологических процессах очистки воды эти растворы целенаправленно практически не применяют, за исключением нейтрализации кислых сточных вод.

Использование части загрязняющих веществ, присутствующих в СВ, в составе реагирующих смесей в процессах реагентной очистки воды представляется достаточно перспективным направлением развития технологии очистки СВ. Реализация этого принципа позволяет, наряду с решением целевой задачи - очистки воды, сократить расход реагентов и уменьшить их остаточное содержание в очищенной воде.

Материалы и методы исследования

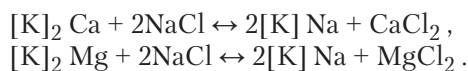
Исследования состояли в изучении условий формирования малорастворимых соединений кальция и магния из отработанных регенерационных растворов от установок ионитового умягчения воды с

* Адрес для корреспонденции: mgsu-kanal@yandex.ru

целью последующего их использования для очистки производственных СВ, содержащих органические загрязняющие вещества.

Особенностью водного хозяйства ряда предприятий является использование больших количеств умягченной воды. В зависимости от профиля предприятия потребность в умягченной воде может составлять до 40 % общего водопотребления.

На установках ионитового умягчения воды регенерация катионита после исчерпания его обменной емкости осуществляется 5...10 % раствором хлорида натрия по схеме:

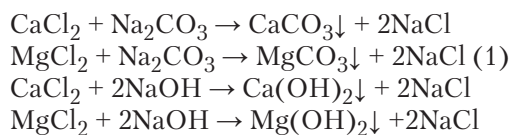


В результате этого в отмывочные воды переходят хлориды и катионы кальция и магния, содержание которых может достигать 600 мг·экв/л и более.

Выделение кальция и магния из отработанных регенерационных растворов в виде осадков принципиально возможно с использованием разных реагентов, образующих малорастворимые соединения [1].

В соответствии с выбранным направлением, представлялось целесообразным рассмотреть осадкообразующие реагенты достаточно дешевые, доступные и используемые в основном производственном процессе предприятий легкой промышленности. Кроме этого, было бы нежелательным применение веществ, обогащающих воду продуктами химических взаимодействий, значительно ухудшающими ее качество. Для изучения были приняты карбонат натрия, гидроксид натрия и гидроксид кальция.

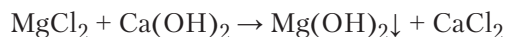
Образование малорастворимых соединений кальция и магния, находящихся в отмывочных растворах с принятыми реагентами происходит по следующим суммарным реакциям:



Принципиально эти реакции позволяют получить одновременное выделение осадков кальция и магния в одну ступень. При этом массовое отношение гидроксидов кальция и магния в осадке будет зависеть от их содержания в отмывочных водах, растворимости гидроксидных форм и достаточности реагентов.

Реакция взаимодействия отмывочных вод с гашеной известью позволяет выделить в осадок, в основном, гидроксид магния при

сохранении начальной величины жесткости воды за счет эквивалентного образования хлорида кальция:



Для удаления соединений кальция в этом случае необходимо реализовать известный механизм известково-содового метода умягчения воды с использованием реакции (1) [2].

Величина рН, при которой достигается равновесное насыщение воды малорастворимым соединением, принято оценивать показателем рН_S. В общем случае значения рН_S для конкретных условий практического использования реакций осаждения могут быть определены теоретически в зависимости от температуры воды, конечной концентрации осаждаемого катиона, общего солесодержания и других факторов. Значения рН_S для карбоната кальция и гидроксида магния могут быть ориентировочно рассчитаны теоретически по формулам Ланжелъе [3].

Обобщенные данные по показателям растворимости осадков, получаемых в соответствии с реакциями (1), приведены в табл. 1.

Приведенные значения содержания катионов кальция и магния, а также жесткость воды после их отделения показывают целесообразность получения осадков в формах CaCO₃ и Mg(OH)₂ с позиций наиболее полного их осаждения. В то же время, получение осадков в этих формах невозможно в одну стадию и, как следует из приведенных реакций, с использованием только одного вида реагента. При использовании гидроксида натрия в области высоких значений рН возможно совместное выпадение гидроксидных осадков кальция и магния.

Карбонат кальция и гидроксид магния способны образовывать пересыщенные растворы, которые достаточно медленно прибли-

Таблица 1

Растворимость гидроксидов и карбонатов кальция и магния

Малорастворимое соединение	Произведение растворимости (ПР)	Содержание катиона в воде при равновесном состоянии		Жесткость воды после осаждения при рН _S , мг×экв кв/л
		г-ион/л	мг/л	
CaCO ₃	4,8 Ч	6,93 Ч	2,8	0,035
Ca(OH) ₂	3,1 Ч	1,11 Ч	446	5,55
MgCO ₃	1,0 Ч	5,09 Ч	124	2,54
Mg(OH) ₂	5,0 Ч	1,3 Ч	3,16	0,065

жаются к равновесному состоянию. Это ограничивает реальный предел остаточного содержания этих соединений величиной 0,5...1,0 мг-экв/л. В технологии реагентного умягчения воды часто применяют значения рН несколько выше равновесного. Достаточным считают повышение рН до 9,6 для удаления карбоната кальция и до 10,9 - для гидроксида магния.

В практике умягчения природных вод реагентными методами известны случаи снижения эффективности осаждение CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ вплоть до 15...20 % вследствие нарушения процессов кристаллизации и агломерации. Многие органические коллоидные соединения действуют как защитные в отношении зародышевых центров кристаллизации карбоната кальция и коллоидных частиц гидроксида магния.

Явление коллоидной защиты достаточно часто встречается при реагентной обработке СВ, содержащих неполярные органические соединения, например ПАВ. В связи с этим осадки, образуемые малорастворимыми соединениями кальция и магния, при условии выделения их из отмывочных вод станций водоумягчения, должны обладать не только высокой сорбционной емкостью по отношению к загрязняющим веществам СВ, но и достаточно эффективно формировать твердую фазу, способную отделяться от воды. Для получения сопоставимых данных были изучены условия формирования гидроксидов и карбонатов кальция и магния при потенциометрическом титровании растворов их солей растворами гидроксида и карбоната натрия.

Ключевые слова:

сточные воды,
гидроокиси кальция
и магния,
осадок,
красители,
очистка,
адсорбция

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены типичные формы зависимости рН от объема щелочного титранта.

Полученные зависимости имеют характерный вид, включающий участки с большой крутизной и участки с относительно малым приращением функции рН. Участок *a-b* кривой титрования солей кальция гидроксидом натрия характеризует изменение ионного равновесия в растворе в части нейтрализации растворенной угольной кислоты, абсорбированной из воздуха до начала измерений. Прозрачность раствора при этом не изменяется. Следующий за ним участок *b-c* характеризуется отсутствием наклона кривой, что обусловлено образованием гидроксида кальция. При этом отмечается помутнением раствора, а при дальнейшем добавлении щелочи хорошо различимы частицы осадка. Объем щелочи, израсходованный на титрование на участке кривой *b-c*, соответствует эквивалентному содержанию ионов кальция в исходном растворе. Значение рН, соответствующее этому участку по серии опытов, лежит в пределах 10,2...10,3. Дальнейшее титрование (участок *c-d*) приводит к адекватному увеличению рН. В ряде опытов при значениях рН более 9,5 отмечалось появление на поверхности раствора плавающей мелкокристаллической пленки карбонатов.

Обработка результатов нейтрализационного титрования растворов солей магния щелочью позволила установить диапазон рН, соответствующий образованию осадка в форме гидроксида магния, равный 11,1...11,3. Потенциометрическое титрование солей кальция раствором карбоната натрия привело к аналогичному виду зависимостей с образованием осадка карбоната кальция в интервале значений рН от 9,5...9,6. Взаимодействие солей магния с карбонатом натрия происходит достаточно медленно, без явного образования оседающих частиц карбоната магния. Визуально наблюдается только помутнение раствора. Результаты потенциометрического титрования солей магния раствором соды показывают, что увеличение рН происходит с образованием хлопьев до значения рН 10,8...11,1. Далее величина рН стабилизируется на этом значении и мутность полученного раствора не меняется. Взаимодействие солей магния с содой наиболее вероятно идет с образованием комплексной основной соли, как результат гидролиза карбоната натрия. Полученные данные позволяют сделать вывод о малой пригодности этого осадка для применения в

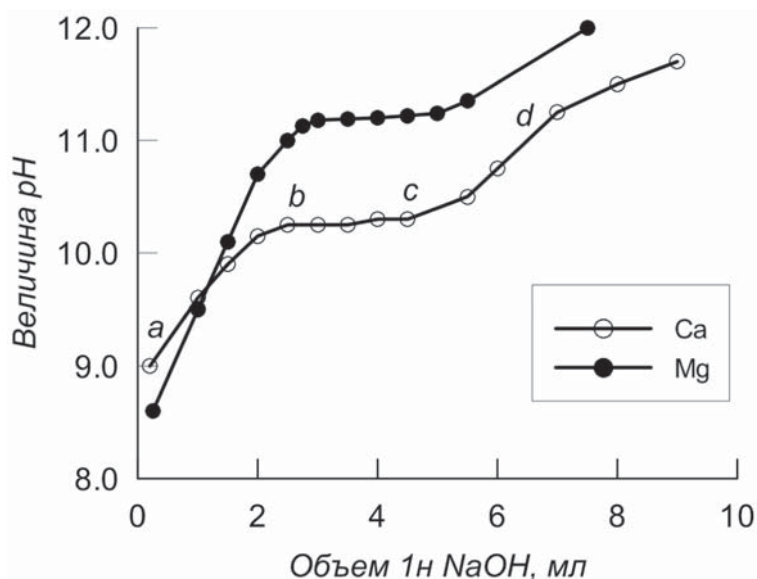


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования растворов солей кальция и магния гидроксидом натрия.

качестве реагента при решении задач очистки СВ.

Важно отметить, что во всех опытах получаются и хорошо воспроизводятся кривые титрования, обладающие характерными участками, отвечающими за определенные изменения в системе.

Поскольку СВ станций водоумягчения в общем случае содержат одновременно соли кальция и магния, в дальнейшем было принято использование в качестве основного реагента гидроксида натрия, как эффективного осадкообразователя обоих ионов.

Кроме решения основной задачи – определения оптимальных условий получения осадков, представлялось интересным применение метода нейтрализационного потенциометрического титрования для идентификации содержания и превращений компонентов постоянной жесткости воды.

Потенциометрическое изучение хода процесса образования сложных осадков были выполнены при титровании смесей растворов солей кальция и магния гидроксидом натрия. Эти измерения проводились для разных соотношений кальция и магния в смесях, а также для отобранных проб СВ станции водоумягчения текстильного предприятия. Результаты измерений представлены на рис. 2 А.

Анализ приведенных зависимостей позволяет выявить основные закономерности образования осадков из растворов, содержащих одновременно соли кальция и магния. В процессе исследований установлено, что совместное присутствие этих солей обуславливает меньшую четкость характерных интервалов рН для участков кривых, характеризующих образование соответствующих гидроксидов. Кроме этого отмечается более плавный переход кривых на этих участках. В тоже время, общие закономерности хода потенциометрических кривых сохраняются независимо от соотношения ионов кальция и магния. Получаемые кривые обладают достаточной селективностью для количественной оценки

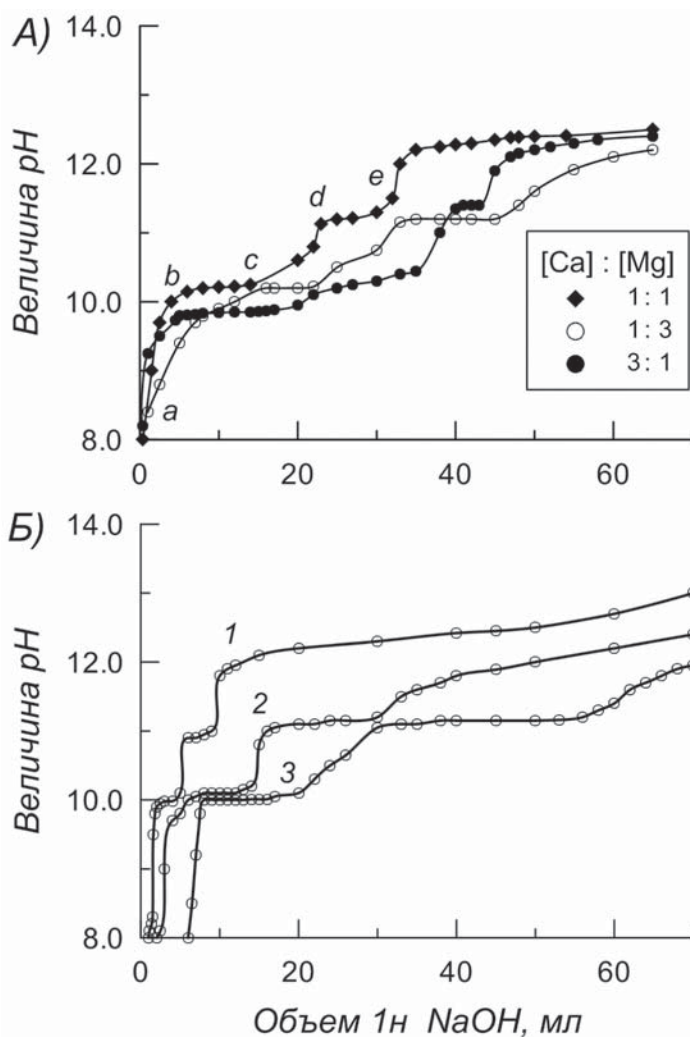


Рис. 2. Потенциометрические кривые титрования: А - смеси солей кальция и магния при разных соотношениях [Ca] : [Mg]; Б - отмывочные воды Na-катионитовых фильтров с жесткостью: 1 - 50 мг-экв /л; 2 - 260 мг-экв /л; 3 - 480 мг-экв /л.

образующихся соединений с приемлемой точностью. Так, соотношение объемов титранта на участках *b-c* и *d-e* достаточно хорошо согласуется с отношением концентраций кальция и магния, установленных химическим анализом.

Отмывочные воды ионитовых фильтров для изучения отбирались из отводящего лотка



станции умягчения предприятия. Результаты осаждения гидроксидов из отмывочных вод с постоянной жесткостью 50, 260 и 480 мг-экв /л приведены на *рис. 2 Б*.

В процессе титрования отмывочных вод начало образование хлопьев отмечается при изменении pH в интервале 10,1...10,3. Это значение сохраняется при увеличении объема добавленной щелочи, при этом отмечается значительное увеличение количества образующейся дисперсии. Дальнейшее титрование приводит к увеличению pH до 11,0...11,2, после чего его величина стабилизируется, образуя вторую полувогну. В этом диапазоне изменяется структура образующегося осадка. Сопоставляя получаемые зависимости титрования отмывочных вод с кривыми титрования осадков кальция и магния (см. *рис. 2 А*), видно достаточно близкое положение полувогн по величине pH, соответствующих образованию гидроксидов кальция и магния. Одновременно наблюдается хорошее согласование объемов щелочи, пошедшей на титрование в интервалах первой и второй полувогн, с показателем постоянной жесткости соответствующих вод. Анализ полученных кривых позволяет также определить эквивалентное отношение ионов кальция и магния в воде. Для исследованных отмывочных вод это отношение составляет от 1:1 до 3:1.

В процессе проведения исследований установлено, что в водах, содержащих ионы кальция и магния, с повышением доли кальция по отношению к магнию увеличивается эффект осаждения дисперсной фазы и снижение периода уплотнения осадка. Объем осадка при этом пропорционален соотношению кальция и магния в составе СВ.

Оценка пригодности гидроксидных осадков, получаемых из отмывочных вод, для использования в технологии реагентной очистки производственных СВ выполнена применительно к красильно-отделочным производствам. Были изучены сорбционные показатели извлечения из СВ распространенных в

Таблица 2

Средние значения величины предельной адсорбции для разных классов красителей на гидроксидах кальция и магния

Класс красителей	Вид осадка	
	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂
Активные	2,04	3,86
Сульфиды	-	0,615
Прямые	10,63	1,73
Дисперсные	23,84	13,68

Примечание: - сорбция отсутствует.

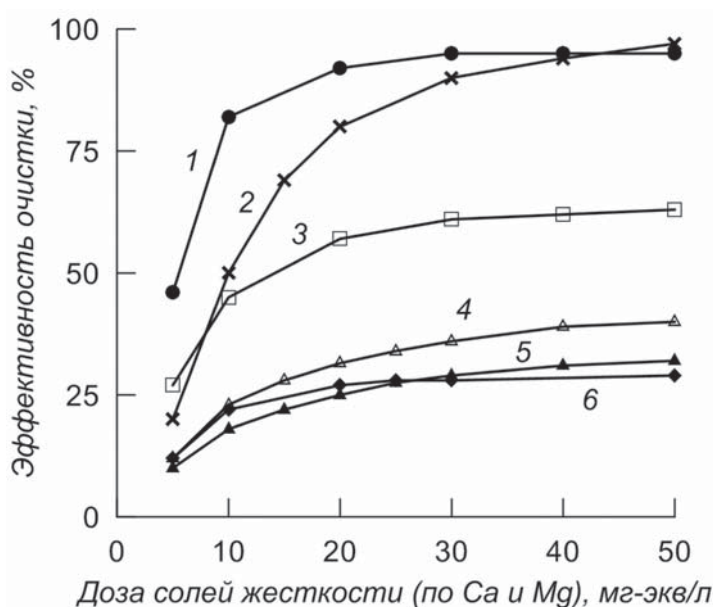


Рис. 3. Влияние дозы солей жесткости на эффективность очистки производственных сточных вод:

1 - окраска по разбавлению; 2 - взвешенные вещества; 3 - ХПК; 4 - анионные ПАВ; 5 - неионогенные ПАВ; 6 - нефтепродукты.

промышленности классов красителей, таких как активные, сульфиды, прямые и дисперсные.

Обработка результатов сорбции красителей на гидроксидах кальция и магния с использованием изотермы Лэнгмюра позволила определить средние значения коэффициентов предельной адсорбции, приведенные в *табл. 2*.

Наибольшая эффективность извлечений красителей из СВ отмечается при использовании осадков гидроксида магния. Исключение представляет класс красителей сульфиды, извлечение которых дисперсной фазой осадка весьма мало.

При сравнении величины предельной адсорбции видно, что наибольшая глубина очистки воды от активных, прямых и дисперсных красителей может быть обеспечена при совместном использовании гидроксидов магния и кальция.

Для оценки эффективности применения осадков, выделяемых из отработанных регенерационных растворов ионитовых фильтров в системе очистки реальных СВ текстильного предприятия, была проведена серия опытов с использованием отстаивания в качестве разделительной ступени. Качество очищенной воды оценивалось по стандартным методикам в пробах, отобранных после 60 мин отстаивания (*рис. 3*).

Анализ полученных зависимостей позволяет заключить, что взаимодействие загрязняющих веществ реальных СВ со свежесформированными

ванными осадками гидроксидов кальция и магния происходит по адсорбционному механизму. Наибольшая эффективность очистки (более 90 %) достигается по твердым дисперсным примесям, поглощаемым гидроксидами в момент структурообразования и красителям. Извлечение углеводов, таких как нефтепродукты и ПАВ, не превышает 40 %, что можно объяснить гидрофильной природой оксигидратов кальция и магния. Изменение показателя ХПК адекватно извлечению органической части загрязнений.

Заключение

Экспериментально показано, что кривые потенциометрического титрования отмывочных вод от операций регенерации ионообменных фильтров позволяют определить оптимальную область рН и необходимое количество щелочи для осаждения гидроксидов кальция и магния.

Полученные результаты дают основание считать возможным применение осадков щелочноземельных металлов, полученных из

СВ от ионообменных установок, в качестве реагентов для очистки «попутных» СВ промышленных предприятий. Выделение потока СВ от установок ионитового умягчения воды в системах водоотведения промышленных предприятий позволяет использовать его в качестве естественного раствора реагентов в процессах очистки других категорий СВ.

Литература

1. Алексеев Е.В. Физико-химическая очистка сточных вод. М.: Издательство АСВ, 2007. 248 с.
2. Клячко В.А. Очистка природных вод / В.А. Клячко, И.Э.Апельцин. М.: Стройиздат, 1971. 579 с.
3. Langelier W.F. The analytic al control of anticorrosion water treatment // JAWWA. 1936, Vol. 28, No. 10. P. 1500–1521.



E.V. Alekseev

POLLUTANTS AS REAGENTS FOR WASTEWATER TREATMENT

Study of water pollutants and the possibility of their usage in wastewater treatment was carried out. The conditions for formation of sparingly soluble compounds of calcium and magnesium by alkali treatment of wastewater after water

softening processes using potentiometric titration were analyzed. Information about the sorption properties of precipitated hydroxides of calcium and magnesium to the pollutants of textile enterprises are provided.

Key words: sewage, calcium hydroxide and magnesium hydroxide, sludge, dyes, sewage treatment, adsorption