

РАЗРАБОТКА МЕРОПРИЯТИЙ ПО МИНИМИЗАЦИИ ИОНОВ МАРГАНЦА В СТОЧНЫХ ВОДАХ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

М.Х. Курбангалеева, Р.Х. Гиниятуллин

**Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Филиал в г. Стерлитамаке,
Институт биологии Уфимского научного центра РАН, г. Уфа**

Изучены и выявлены источники поступления двухвалентного марганца в технологические воды содового производства. Установлено, что источником поступления данного компонента является сырье – известняк и с увеличением глубины разработки породы содержание соединений марганца увеличивается. Дальнейшее исследование по технологической цепочке твердых отходов содового производства и наблюдательных скважин в непосредственной близости от шламонакопителей показало, что содержание соединений марганца не превышает природного фона. Очистка технологических вод от ионов марганца проводилась с использованием реагентов: перманганата калия; сульфида натрия; суспензией слабого известкового молока. Для очистки технологических вод от ионов двухвалентного марганца предложена суспензия слабого известкового молока, при этом достигается очистка от данного компонента на 99,9 %.

Ключевые слова: сода кальцинированная, марганец, сточные воды, известняк, реагентная очистка, слабое известковое молоко

Development of Actions for Minimization of Ions of Manganese in Sewage of Soda Production

M.H. Kurbangaleeva, R.H. Giniatullin

**A Branch of the Ufa State Oil Technical University, Sterlitamak city, 453118 Sterlitamak, Russia,
Institute of Biology Ufa Research Centre RAS, 453118 Ufa, Russia**

It is studied and revealed sources of bivalent manganese in technological waters of soda production. It is established that a source of this component are raw materials - limestone and with increase in depth of development of breed the content of compounds of manganese increases. The further research on a technological chain of solid waste of soda production and observation wells in close proximity to sludge collectors has shown that the content of compounds of manganese doesn't exceed a natural background. Purification of technological waters of ions of manganese was carried out with use of reagents: potassium permanganate; sodium sulfide; suspension of weak limy milk. For purification of technological waters of ions of bivalent manganese suspension of weak limy milk is offered, at the same time cleaning of this component for 99,9 % is reached.

Keywords: the soda calcinated manganese, sewage, limestone, reagent cleaning, weak limy milk

DOI: 10.18412/1816-0395-2019-02-48-51

Сточные воды предприятий химической и нефтехимической отраслей промышленности являются источником поступления в водные объекты химических веществ различной структуры, часть из которых обладает высокой токсикологической активностью [1].

Растущая потребность в кальцинированной соде приводит к увеличению нагрузки на очистные сооружения. Проектирование и строительство новых очистных сооружений

является не только дорогостоящей и длительной во времени задачей, но еще и сложно осуществимой техникой. Поэтому выявление возможных источников загрязнения окружающей среды ионами марганца и разработка решений по минимизации их воздействия на природную среду без сложных дополнительных приемов является важной задачей в настоящее время.

Для установления путей поступления ионов марганца в технологические воды были

одновременно отобраны и проанализированы в разные периоды по технологической цепочке продукты, получаемые при обжиге известняка. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, одним из источников значительного поступления в технологические воды ионов марганца является известняк — сырье содового производства.

Содержание ионов марганца в речной воде р. Белая колеблется от 0,023 до 0,098 мг/дм³, а

в сточных водах — от 0,09 до 0,13 мг/дм³.

Для установления степени загрязнения сырья марганцем проведено исследование химического состава известняка по горизонтам его залегания. В известняках соединения марганца содержатся в виде пиролюзита, гаусманита, манганита, псиломелана и марганцевого шпата. Источником загрязнения сточных вод являются соединения марганца(II).

Были отобраны и проанализированы в разные периоды и в разных точках по горизонтам пробы известняка и исследованы пробы известняка на содержание соединений марганца. Содержание общих соединений марганца колеблется от 0,074 до 0,141 %, а содержание соединений двухвалентного марганца колеблется от 0,069 до 0,071 %. Установлено, что с увеличением глубины разработки известняка увеличивается содержание соединений двухвалентного марганца, которые могут стать источником загрязнения сточных вод и повлиять на технологический процесс.

Авторами изучен процесс накопления соединений двухвалентного марганца в технологических водах цеха известковых печей в лабораторных условиях.

Для опытов были отобраны пробы известняка по трем горизонтам, где содержание соединений марганца(II) колебалось от 0,035 до 0,107 %. Опыты проводились следующим образом. В стакан с 1000 см³ водопроводной воды (в которой предварительно установлено отсутствие соединений марганца), нагретой до температуры 60–70 °С, подкисленной серной кислотой до pH 5–6, всыпали пробы известняка 0,1 г, перемешивали в течение 15 мин магнитной мешалкой, затем определяли по методике [2] содержание марганца, которое составило 0,028–0,098 мг/дм³.

Приведенные данные показывают, что при обработке известняка в условиях, приближенных к производственным, в

Таблица 1. Содержание ионов марганца в пробах цеха известковых печей
Table 1. The content of manganese ions in samples of the lime kiln workshop

Проба	Содержание		
	Mn _{общ}	Mn(II)	Mn ²⁺
	%		мг/дм ³
Известняк	0,075	0,054	–
Известь	0,050	–	–
Известковое молоко	0,008	–	–
Мелкий недопал	0,170	–	–
Вода до скрубберов (речная вода)	–	–	0,14
Вода после скрубберов	–	–	0,23
Вода до электрофильтров (речная вода)	–	–	0,12
Вода после электрофильтров	–	–	0,20

воду переходят соединения марганца, и с увеличением глубины разработки увеличивается содержание соединений марганца(II), которые могут стать источником загрязнения сточных вод и повлиять на технологический процесс. Следующим возможным источником загрязнения окружающей среды могут быть твердые отходы содового производства, согласно технологическому процессу крепкое известковое молоко перекачивается на станцию дистилляции для регенерации аммиака из солей аммония.

После станции дистилляции дистиллерная жидкость попадает в шламонакопители площадью 40 га. Авторами были отобраны с разных мест в разное время пробы шлама с шламонакопителей и глиняного карьера, которые затем были исследованы на содержание соединений марганца. Исследования показали, что содержание марганца колеблется в пределах от 0,11 до 0,14 % и не превышает так называемого природного фона (в почвах подвижные фазы марганца содержатся до 0,099 %).

Сопоставление содержания марганца(II) в речной воде и сточных водах с учетом дифференцирования годового цикла позволяет перейти к комплексному анализу очистного сооружения.

Оценку эффективности водоподготовки принято проводить, используя либо единичные, либо усредненные за какой-нибудь период входные и выходные значения оценивае-

мого показателя. Такие оценки являются приближенными, поскольку не учитывают динамику изменения показателя во времени. Проведена оценка эффективности снижения ионов марганца за определенный период с учетом постоянного расхода объема воды. Результаты приведены в табл. 2.

Эффективность очистки сточных вод от ионов марганца в среднем составляет 31 %. Полученные результаты указывают на необходимость дополнительных мероприятий, направленных на минимизацию содержания марганца(II) в технологических водах до очистного сооружения.

Для минимизации содержания ионов марганца необходимо подобрать эффективный и дешевый способ очистки технологических вод и разработать технологию с минимальной реконструкцией действующей системы канализации.

Очистка технологических вод от ионов марганца проводилась с использованием перманганата калия, сульфида натрия и суспензии слабого известкового молока.

Таблица 2. Массовая концентрация ионов марганца(II) в сточных водах до и после очистных сооружений
Table 2. Mass concentration of manganese (II) ions in wastewater before and after sewage treatment plants

Содержание Mn ²⁺ , мг/дм ³		Эффективность очистки, %
Вход	Выход	
0,13	0,09	30,77
0,11	0,08	23,08
0,12	0,08	33,00
0,18	0,11	39,00
0,21	0,15	29,00

Таблица 3. Степень извлечения соединений марганца при различном расходе реагента*

Table 3. The degree of extraction of manganese at different consumption of reagent (lime milk suspension, $\text{CaO}_{\text{act}} = 14.6 \text{ g/dm}^3$, $\rho = 1.134 \text{ g/cm}^3$)

Расход суспензии, мл	pH фильтрата	Содержание марганца, мг/дм ³	Степень извлечения, %
0,0	5,85	0,60	0,0
0,21	6,28	0,40	33,3
0,49	6,9	0,25	58,0
0,63	7,25	0,19	69,0
0,77	7,6	0,13	78,0
0,91	8,1	0,08	86,6
1,05	8,5	0,04	94,0
1,15	8,8	0,0	100

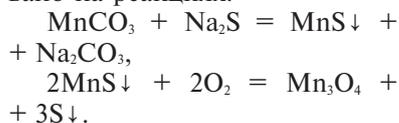
*Суспензия слабого известкового молока, $\text{CaO}_{\text{act}} = 14,6 \text{ г/дм}^3$, $\rho = 1,134 \text{ г/см}^3$.

В качестве исходного экспериментального объекта в лабораторных исследованиях применяли технологическую воду после скрубберов, где содержание соединений марганца составляет 0,21–0,43 мг/дм³. Опыты проводили на лабораторной установке, включающей реактор объемом 2 дм³, снабженный мешалкой. Отбирали 1000 см³ исследуемой воды и при постоянном перемешивании из бюретки по каплям добавляли раствор марганцовокислого калия до появления розовато-коричневой окраски. Фиксировали количество израсходованного раствора марганцовокислого калия. Количество реагента подбирали согласно аналитическому сигналу: розовато-коричневая окраска указывала на правильную дозу перманганата калия; розовая окраска свидетельствует об избытке непрореагировавшего перманганата калия в воде, а желтая окраска без розового оттенка указывала бы на то, что количество перманганата калия недостаточно. Далее исследуемую пробу пропустили через колонку, заполненную кварцевым песком, и анализировали очищенную воду на содержание марганца.

Результаты эксперимента показали, что применение раствора марганцовокислого калия для очистки технологических вод после скрубберов и электрофильтров от соединений марганца, содержащегося в пределах 0,20–0,70 мг/дм³, дает хорошие результаты, а эф-

фективность очистки достигает 100 %.

Использование сульфидного метода очистки сточных вод от соединений марганца основано на реакциях:



Реакция по второму уравнению сопровождается изменением pH среды, что позволит вести pH-метрический контроль за процессом очистки сточных вод от соединений марганца. При осаждении сульфидов большое влияние на полноту выделения сульфида и качество образуемого осадка оказывает pH раствора. Сульфид марганца осаждается при pH ~9. С целью уточнения полноты осаждения в исследуемых сточных водах соединений марганца варьировали pH среды. Кислотность среды растворов контролировали потенциометрическим методом на иономере И-120 М с точностью до pH ±0,05. В качестве осадителя использовали раствор сульфида натрия с массовой долей 5 %.

Результаты исследований показывают, что при обработке сульфидом натрия происходит полная очистка стоков от соединений марганца, уменьшается жесткость сточной воды до 4,8–5,2 ммоль/дм³. Далее анализировали исследуемую воду на содержание сульфидов по разработанной авторами методике и обнаружили наличие сульфидов в пределах от 10,9 до 14,2 мг/дм³. Во время эксперимента отмечено, что происходит медленное оседание взвешенных веществ.

Таким образом, при обработке раствором сульфида натрия с массовой долей 5 % технологических вод после скрубберов мокрой очистки газа и электрофильтров, содержащих соединения марганца(II) в пределах 0,38–0,57 мг/дм³, происходит полная очистка от них, pH растворов увеличивается до 8,6–8,7.

Особый интерес представляет возможность использования тех-

ногенных отходов, так как они являются дешевым реагентом для очистки сточных вод от ионов марганца. Экспериментально осуществляли способ очистки сточных вод АО "Сода" с использованием суспензии слабого известкового молока, получаемой после промывки крупных отходов гашения (крупного недопада) и используемой для транспортировки мелких отходов гашения (мелкого недопада) в канал газозолоудаления.

На первом этапе изучена очистка модельной воды, содержащей 0,40 мг/дм³ ионов марганца. Модельные растворы готовили следующим образом: в подкисленную воду до pH 5,5–6,0 объемом 5 дм³ добавляли определенные количества реактива Mn(OH)₂ и MnCO₃. Для этого в полиэтиленовые стаканы вместимостью 1000 см³ отбирали 200 см³ сточной воды, погружали в них электроды pH-метра и электрическую мешалку. При постоянном перемешивании по каплям добавляли суспензию известкового молока до определенного значения pH раствора и оставляли отстаиваться в течение 15 мин. Концентрацию соединений марганца в растворе контролировали до и после контакта с реагентом. Оптимальным расходом реагента (суспензии известкового молока) считали минимальное количество реагента, необходимого для осаждения соединений марганца при данных условиях. Результаты проведенных экспериментов приведены в табл. 3.

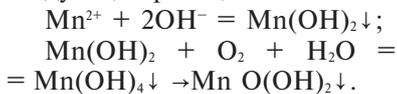
Как видно из данных табл. 3, при pH=8,8 происходит полное осаждение соединений марганца. Для растворов с исходной концентрацией соединений марганца 0,43–0,60 мг/дм³ степень извлечения 100 % достигается при расходе суспензии известкового молока 1,0 см³ на 1 дм³ стока при концентрации $\text{CaO}_{\text{act}} = 12,0\div 15,0 \text{ г/дм}^3$.

Таким образом, применение суспензии слабого известкового молока для очистки технологических вод после скрубберов мокрой очистки газа и

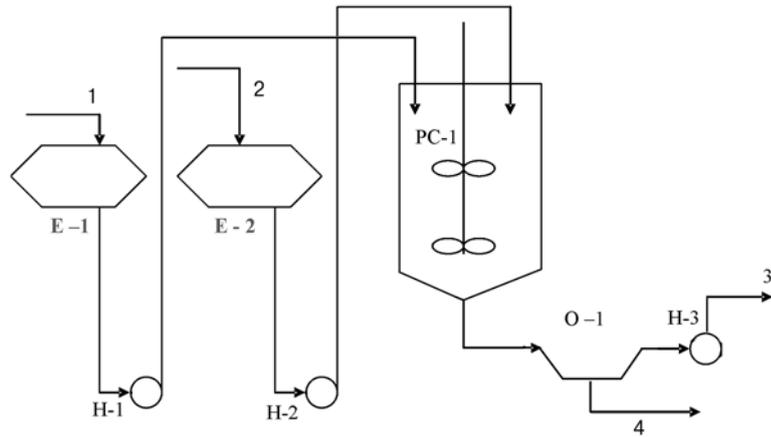
электрофильтров от соединений марганца является достаточно эффективным.

Авторами предлагается для очистки технологических вод от ионов марганца использовать техногенные отходы, а именно суспензию слабого известкового молока, применяемую для транспортировки мелких отходов гашения (мелкого недопала) в канал газозолоудаления.

Основой процесса очистки технологических вод от ионов марганца(II) суспензией слабого известкового молока является нейтрализация слабокислых растворов. Этот процесс завершается установлением слабощелочной среды в результате саморегулирования, что исключает перещелачивание растворов. Сам процесс складывается из осаждения гидроксида марганца при дальнейшем окислении до $MnO(OH)_2$ [3] и включает абсорбцию ионов марганца частицами нерастворившегося сорбента (карбоната кальция). При этом проходят следующие реакции



Рассмотрение результатов исследований различных способов очистки технологических вод от ионов марганца позволило предложить локальную технологическую схему дополнительной очистки вод с использованием в качестве ре-



Принципиальная схема установки по очистке сточных вод:

E-1 – резервуар для сточных вод; E-2 – емкость слабого известкового молока; PC-1 реактор-смеситель; O-1 – отстойник; H-1–H-3 – насосы; потоки: 1 – промышленные стоки; 2 – слабое известковое молоко; 3 – очищенные стоки; 4 – шлам

Schematic diagram of the installation for wastewater treatment:

E-1 – tank for wastewater; E-2 – capacity of weak milk of lime; RS-1 – reactor-mixer; O-1 – sump; H-1 – H-3 – pumps; 1 – industrial stocks; 2 – weak milk of lime; 3 – treated wastewater; 4 – sludge

агента суспензии слабого известкового молока.

Схема дополнительной очистки технологических вод после скрубберов мокрой очистки газа и электрофильтров состоит из двух стадий:

- осаждение и коагуляция соединений марганца слабым известковым молоком в реакторе-смесителе;
- отстаивание шлама от жидкой фазы в отстойниках.

Принципиальная технологическая схема дополнительной очистки сточных вод приведена на рисунке.

Таким образом, комплексное изучение содержания общего и двухвалентного марганца в

известняке, воде водоисточника, технологических и сточных водах показало, что основным источником загрязнения сточных вод ионами марганца(II) является известняк. Сравнительное изучение различных реагентных способов очистки технологических вод позволило разработать схему дополнительной очистки ионов марганца(II) путем их осаждения и коагуляции суспензией слабого известкового молока в реакторе-смесителе с последующим отстаиванием шлама в отстойниках. При этом достигается очистка технологических вод от ионов марганца не менее чем на 99,9 %.

Литература

1. Жуков А.И., Монгайт И.П., Родзиллер И.Д. Методы очистки производственных сточных вод. М., Стройиздат, 1977. 208 с.
2. Методика выполнения измерений массовой концентрации марганца в природных и сточных водах фотометрическим методом с применением персульфата аммония. ПНД Ф 14.1:2.61-96. М., ГУАК Минприроды РФ, 1996. 18 с.
3. Некрасов Б.В. Курс общей химии М., Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1952. 970 с.

References

1. Zhukov A.I., Mongait I.P., Rodziller I.D. Metody ochistki proizvodstvennykh stochnykh vod. M., Stroizdat, 1977. 208 s.
2. Metodika vypolneniya izmerenii massovoi kontsentratsii margantsa v prirodnykh i stochnykh vodakh fotometricheskim metodom s primeneniem persulfata ammoniya. PND F 14.1:2.61-96. M., GUAK Minprirody RF, 1996. 18 s.
3. Nekrasov B.V. Kurs obshchei khimii M., Gosudarstvennoe nauchno-tekhicheskoe izdatel'stvo khimicheskoi literatury, 1952. 970 s.

М.Х. Курбангалеева – канд. техн. наук, доцент, Уфимский государственный нефтяной технический университет, Филиал в г. Стерлитамак, 453118 Россия, Республика Башкортостан, г. Стерлитамак, пр. Октября 2, e-mail: mhk2014@bk.ru • Р.Х. Гиниятуллин – канд. биол. наук, ст. науч. сотрудник, Институт биологии Уфимского научного центра РАН, 450054 Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября 69, e-mail: grafak2012@yandex.ru

M.H. Kurbangaleeva – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, A branch of the Ufa state oil technical University, Sterlitamak city, 453118 Russia, Republic of Bashkortostan, Sterlitamak, October Av. 2, e-mail: mhk2014@bk.ru • R.H. Giniatullin – Cand. Sci. (Biol.), Senior Research Fellow, Institute of Biology Ufa Research Centre RAS, 453118 Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, October Av. 69, e-mail: grafak2012@yandex.ru