УДК 628.162

В.Т. Яворський, Л.В. Савчук, О.І. Рубай
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ПЕРСПЕКТИВНІ НАПРЯМКИ ОЧИЩЕННЯ СВЕРДЛОВИННИХ ВОД ВІД СПОЛУК ФЕРУМУ

© Яворський В.Т., Савчук Л.В., Рубай О.І., 2011

Аналіз наявних методів очищення свердловинних вод від сполук Феруму. Вибір напряму досліджень процесів знезалізнення води різного об'єму.

Ключові слова: знезалізнення, сорбція, коагуляція, абсорбер з ковшоподібними диспергаторами.

Analysis of borehole water purification methods of iron compounds. The choice of research process of extracting iron from of various volumes of water.

Key words: iron extraction, adsorption, coagulation, absorber with dispersant similar to scoop.

Вступ. Захист водних ресурсів є пріоритетним напрямком в політиці практично всіх європейських країн. Однак водогосподарський комплекс України протягом тривалих років розвивався без урахування природоохоронних вимог та екологічних наслідків. Якість водних ресурсів в останні роки, незважаючи на істотне скорочення водоспоживання, постійно погіршується. З метою зміни цієї ситуації прийнято довгострокову загальнодержавну програму «Питна вода України» на 2006–2020 рр., в якій вказано, що забезпечення населення України якісною питною водою належить до пріоритетних напрямів і є одним із основних завдань сьогодення.

Постановка проблеми. Середні багаторічні водні ресурси України сягають 87,1 км^3, а ті, що формуються у межах України, приблизно становлять 52,4 км^3. Україна має також ресурс підземних вод обсягом 57,2, з яких затверджено 15,7 млн.м^3/добу. Поверхневі води дуже забруднені отрутохімікатами, нафтопродуктами, солями важких металів, фенолами, біогенними речовинами тощо. Підземні води краще захищені від забруднень стоками і тому в багатьох країнах світу є основним джерелом господарсько-питного водопостачання. Наприклад, в Італії вони становлять 93 % загального споживання води з водних джерел, у Литві – 95, Німеччині – 91, Швейцарії – 70, Росії – 45, а в Україні – тільки 25. Більше ніж 50 % підземних вод мають підвищений вміст заліза, особливо це стосується центральних і західних областей України. Підземні води цих регіонів, переважно, тільки знезаражують. Але навіть за початкового вмісту заліза в межах норми ($\leq$ 0,3 мг/дм^3) під час транспортування води системою водогонів вміст заліза зростає у декілька разів. Це пояснюється поганим станом водогонів. Вони виготовлені з чорного металу без антикорозійного покриття, їх не міняли протягом останніх 20–30 років, не піддавали періодичному очищенню та знезараженню, а тому вода, яка тече по них, містить завислі часточки каламуті, колоїдні зависі заліза та його сполуки неорганічного походження. Крім того, погіршується санітарно-гігієнічний стан води.

Відсутність коштів на заміну старих водогонів на сучасні нові і нагальна потреба в покращенні якості питної води зумовила актуальність пошуку ефективних методів її доочищення безпосередньо за місцем використання. Крім того, забезпечення водою невеликих населених пунктів (сіл, селищ, містечок), спеціалізованих лікарень та соціальних закладів, розвиток приватного підприємництва і його розміщення на значних площах в околицях міст, не дає змоги забезпечити цих споживачів водою із централізованих систем водопостачання. Тому єдино реальним джерелом їх водопостачання є підземні води, які видобувають поблизу місця використання. Вони ж, у більшості своїй, не відповідають вимогам ДСанПіН 2.2.4-400-10 [1] не тільки за вмістом сполук заліза, а й за іншими показниками. Ця обставина також істотно впливає на

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

вибір методу підготовлення питної води для питних потреб для котеджів, або невеликих виробничо-господарських та соціальних закладів, які не під'єднані до централізованих систем водопостачання.

Мета роботи. Проведення критичного аналізу відомих способів і обладнання для очищення підземних вод від сполук Феруму, вибір напрямку досліджень очищення свердловинних вод від заліза невеликих об'ємів води (для котеджів) і для окремих станцій водопідготовлення.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. На формування хімічного складу підземних вод впливають процеси їх взаємодії з основними мінералами скельних порід, через які фільтруються ці води. Крім того, на склад підземних вод істотно впливає їх зв'язок з поверхневими шарами грунту. Залежно від складу порід і величини окисно-відновного потенціалу свердловинні води містять заліза (II) гідрогенкарбонат, заліза (II) сульфід і колоїдні розчини залізо-органічних комплексних сполук. Вміст заліза у підземних водах України перебуває в межах від 0,5 до 30 мг/дм^3. Перевищення вмісту заліза (більше ніж 0,3 мг/дм^3) є дуже шкідливим для здоров'я людини, тому що, нагромаджуючись в печінці, спричиняє її руйнування.

Вперше знезалізнення води здійснили 1868 р. в м. Галле (Німеччина), а вже до 1910 року більше сотні таких установок працювали в Нідерландах, Німеччині, США та інших країнах. За цей час (майже 150 років) було запропоновано, розроблено і впроваджено велику кількість методів, які можна поділити на: реагентні і безреагентні [2, 3]. Реагентні методи – це спрощена аерація з окисненням і фільтрацією; напірна флотація з вапнуванням і фільтруванням; вапнування, відстоювання в тонкошаровому відстійнику і фільтрування; аерація, окиснення або вапнування з подальшою коагуляцією і флокуляцією, потім відстоювання і фільтрація; фільтрування через модифіковане завантаження; катіонування. Безреагентні методи – це спрощена аерація з подальшою фільтрацією; глибока аерація з подальшим відстоюванням і фільтруванням; «суха» фільтрація; фільтрування на патронних фільтрах; фільтрація в підземних умовах шляхом подачі в пласт води з високим вмістом кисню; електрокоагуляція. Сьогодні не існує універсального економічно виправданого методу для всіх випадків життя. Кожен з наявних методів застосовують залежно від конкретних умов. Найважливішими показниками, які впливають на вибір методу знезалізнення, є: каламутність, кольоровість, вміст Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, SO_4^{2-}, Cl^{1-}, H_2S, загальна і карбонатна твердість, лужність, pH, окиснюваність, загальний, сухий і прожарений залишок.

У більшості реагентних методів знезалізнення використовують такі хімічні речовини: вапно, кальцинована сода, окисники – хлор або його сполуки, озон, калію перманганат, коагулянти і флокулянти, які є доволі дорогими. Всі ці сполуки так чи інакше після використання, нехай в невеликих «слідових» кількостях, залишаються в очищеній воді. За постійного використання такої води для питних потреб важко передбачити їх вплив на здоров'я людини.

Найпоширенішими і найдешевшими безреагентними методами є аераційні. Спрощена аерація найбільше вивчена і полягає в насичені води киснем з подальшим фільтруванням через зернисте завантаження, на якому утворюється каталітична плівка із Fe^{2+} і Fe^{3+}. Ця плівка інтенсифікує окиснення і виділення сполук заліза з води. Окиснення гетерогенне, каталітичне, тому плівка під час роботи фільтра безперервно поновлюється. Спрощену аерацію здійснюють простими за конструкцією пристосуваннями, виливаючи воду з невеликої висоти у кишеню або центральний канал фільтра. У деяких випадках повітря вдувають у воду, яку подають на фільтрування. Відсутність спеціальних аераційних пристроїв і контактних ємностей спрощує і полегшує обслуговування установки і знижує вартість очищення. Спрощену аерацію з подальшою фільтрацією використовують, якщо вміст заліза у воді до 10 мг/дм^3 (зокрема$Fe^{2+} \geq 70$ %), сірководню – 0,5 мг/дм^3, pH $\geq 6,7$, окиснюваність $\leq$ 6–7 мг/дм^3 і лужність більша (1+[Fe^{2+}]/28). Одночасно окисно-відновний потенціал води після такої аерації повинен бути не меншим +100 мВ, а індекс стабільності I $\geq +0,05$, бо інакше вода буде агресивною, корозійно активною і під час транспортування металевими трубами повторно забрудниться залізом. Розрізняють спрощену аерацію напірну і безнапірну (гравітаційну). Напірну схему спрощеної аерації використовують для станцій водопідготовлення з продуктивністю до 3200 м^3/добу та вмістом заліза до 5 мг/дм^3.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Якщо одна із вищенаведених умов не справджується, то використовують спосіб глибокої аерації, який полягає в окисненні Fe^{2+} в Fe^{3+} з утворенням $Fe(OH)_3$, його коагуляції за pH = 6,8…7,0 і випаданні в осад у вигляді бурих пластівців. Для ефективного перебігу процесу окиснення потрібно створити умови, за яких частина розчиненого вуглецю (IV) оксиду буде видалятися, що спричинятиме підвищення pH системи і випадання в осад заліза (III) гідрооксиду. Розрізняють безнапірну і напірну глибоку аерацію. Глибоку аерацію здійснюють: інжекцією повітря, його вдуванням у воду через дірчасті труби, або пористі (сітчасті) пластини; диспергуванням води в повітрі спеціальними пристосуваннями; пропусканням води через контактні (продуктивність до 150 $м^3$/год) або вентиляторні градирні. Для знезалізнення невеликих об'ємів води методом глибокої аерації використовують двосекційні напірні апарати.

Якщо вміст заліза (II) карбонату і гідрогенкарбонату не перевищує 6 мг/$дм^3$, то використовують метод «сухої» фільтрації, який полягає у фільтруванні повітряно-водяної суміші через незатоплене зернисте фільтрувальне завантаження під вакуумом, або нагнітанням великої кількості повітря з подальшим його відсмоктуванням. У цьому разі рух повітряно-водяної суміші в каналах пор завантаження має турбулентний режим, який характеризується завихреннями і протитоками, що збільшують молекулярний контакт води з поверхнею зерен контактної маси та інтенсифікують процеси окиснення. Утворена на фільтрі дегідратована плівка містить сидерит, гетит, магнетит, гематит. Ця плівка щільніша ніж заліза (III) гідроксид і має об'єм у 4–5 разів менший, тому тривалість фільтроциклу може бути від місяця до року. Крім того, цей процес характеризується мінімальною тривалістю утворення активної адсорбційної плівки (від 0,3 до 1–2 год), деяким підвищенням pH, твердості фільтрату, високою грязеємкістю завантаження і відсутністю промивних вод. Недоліком процесу є велика витрата енергії на подачу повітря, перевагою – зменшення витрати води на промивання.

За вмісту заліза (II) карбонату і гідроген карбонату до 6 мг/$дм^3$ та продуктивності до 1000 $м^3$/добу використовують патронні (каркасні) фільтри, які є різновидом намивних фільтрів. У підземну воду, підняту із свердловини, вводять повітря для розчинення кисню, надлишок якого вилучають у повітровідділювачі перед фільтром. Збагачену киснем воду подають у фільтр, де відбувається окиснення і гідроліз сполук Феруму. Під час протікання води через шар заліза (III) гідроксиду, який попередньо утворив намивний шар на підтримуючій перегородці (керамічному, сітчастому або щілинному фільтрі), процеси окиснення і остаточного вилучення заліза завершуються. Патронні фільтри використовують в трьох–чотирьох циклах знезалізнення, а потім їхня замінюють новими. Перевагою патронних фільтрів є тривала їх експлуатація без промивання протягом 30–120 діб і компактність.

Знезалізнення води фільтруванням у підземних умовах ґрунтується на створенні у водоносному горизонті «зони осадження» з сполук заліза, через яку протікатиме підземна вода. «Зона осадження» утворюється під час подачі насиченої киснем води в підземний водоносний шар однією або декількома допоміжними свердловинами. Водовмісні породи насичуються киснем і під час проходження через них підземної води, яка відкачується через робочу свердловину, що розташована на деякій віддалі від допоміжних, залізо окиснюється, утворюючи плівку, яка містить Fe^{2+}, Fe^{3+} та залізобактерії Leptothrix і Gallionella. Ці бактерії істотно інтенсифікують окиснення, покращують вилучення сполук заліза зі свердловинних вод. Цей метод економічно доцільно використовувати, якщо: вміст заліза у воді до 7 мг/$дм^3$, pH ≥ 6,8; окиснюваність ≤ 6 мгO_2/$дм^3$, лужність ≥ 1,3 мг-екв/$дм^3$, дебит одної свердловини до 800 $м^3$/добу.

Для знезалізнення невеликих кількостей води з вмістом сполук заліза понад 10 мг/$дм^3$ пропонують використовувати метод електрокоагуляції, який полягає в пропусканні води між сталевими або алюмінієвими пластинами. Метал аноду розчиняється і у воду переходять іони Алюмінію або Феруму, які коагулюють і утворюють пластівці алюмінію або заліза гідроксиди, на поверхні яких адсорбуються домішки води, і зокрема сполуки Феруму [4]. Цей метод дуже популярний за кордоном, особливо в Японії. Він доволі ефективний, але вимагає постійного контролю за роботою, є енергозатратним. Внаслідок використання сталевих електродів

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

збільшується кольоровість і зменшується прозорість води, а використання алюмінієвих – вноситься додатковий забрудник – алюміній. Недоліками цього методу є великі капітальні затрати на спорудження технологічної лінії очищення та експлуатаційні затрати на електроенергію, а також небезпека роботи зі струмом.

Аналізуючи наведені безреагентні методи знезалізнення [2, 3, 5, 6], доходимо висновку, що аераційні методи є найпростішими, найдоступнішими і найдешевшими. Враховуючи це, подачу кисню, для інтенсифікації окиснення, потрібно здійснювати барботуванням або ежекцією в потік води (для котеджів) і диспергуванням води для станцій знезалізнення. Важливим є вибір такого апарата, в якому досягатиметься максимальне насичення води киснем повітря за рахунок великої площі контактування. Таким апаратом може бути горизонтальний абсорбер з ковшоподібними диспергаторами.

Технологічні схеми знезалізнення принципово не змінилися порівняно з кінцем 90-х років, помінялись лише матеріали, з яких виконані ємності (пластик замінив метал) і фільтрувальне завантаження.

Фільтрувальним матеріалом може бути найрізноманітніше зернисте завантаження як природного, так і синтетичного походження. Поки що розповсюдженим є піщане завантаження, пропонують також антрацит, гранодіорит, гранітний щебінь, магнетитові кварцити, мінерал глауконіт, клиноптилоліт, цеоліт закарпатського походження, багато інших гірських порід і різні типи шлаків. Застосування щебеню з гранодіориту збільшує фільтроцикл. У глауконіті і клиноптиоліті використовують їхні іонообмінні властивості, але вони характеризуються низькою обмінною ємністю. Для інтенсифікації знезалізнення і пониження корозійної активності підвищують лужність води, застосовуючи такі матеріали, як доломіт, мармурова крихта, брусит. Проте всі ці засипки повинні мати механічну та хімічну стійкість, пройти відповідні санітарно-гігієнічні та технологічні випробування.

Нині в Україні широко використовують такі завантаження закордонного виробництва: Birm стандартний, який буває від темно-сірого до чорного кольору з ефективним розміром – 0,61 мм і коефіцієнтом однорідності зерен – 1,72; магнофилт, який складається з карбонатів кальцію і магнію, діє як каталізатор під час окиснення Fe^{2+} до Fe^{3+}, у результаті утворюється нерозчинний заліза (III) гідрооксид; магнетит (магнетитовий кварц) – природний мінерал на основі марганець (IV) оксиду; Greensand, який містить вищі марганцю оксиди, під час взаємодії з якими розчинене залізо і марганець окиснюються і зв’язуються.

Під час вибору фільтрувального завантаження необхідно враховувати такі показники вихідної води: лужність, концентрацію сульфатів і хлоридів, pH розчину, розчиненого кисню, сірководню, органічних речовин тощо.

Висновки. Для кондиціювання підземної води з максимальним збереженням її властивостей найдоцільніше використовувати ті методи, які зменшать надлишок заліза і не вплинуть на її органолептичні показники та мінералогічний склад. Оскільки розчинність кисню у воді є незначною, а швидкість окиснення іонів Fe^{2+} до Fe^{3+} прямо пропорційно залежить від концентрації кисню у воді, то основним питанням застосування аераційних методів є вибір такого абсорбера, який би забезпечив велику поверхню контакту між водою і повітрям за малих енерговитрат. Таким є горизонтальний абсорбер з ковшоподібними диспергаторами, який розроблено на кафедрі хімії і технології неорганічних речовин і широко використовується для інтенсифікації абсорбційних процесів.

1. Державні санітарні норми та правила «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною» (ДСанПіН 2.2.4-171-10). 2. Орлов В.О., Квартенко О.М., Мартинов С.Ю., Гордієнко Ю.І. О-66. Знезалізнення підземних вод для питних цілей. – Рівне: УДУВГП, 2003. – 155 с. 3. Николадзе Г.И. Обезжелезивание природных и оборотных вод. – М.: Стройиздат, 1978. – 160 с. 4. Яворський В.Т., Рубай О.І., Курилець О.Г., Гелеш А.Б., Постоєнко І.В. Інтенсифікація процесу очищення вод від сполук заліза із застосуванням масообмінного апарату з механічними диспергаторами // Зб. матеріалів ІІІ-ї Всеукр. наук.-практ. конф. (21–22 грудня 2010 року,

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

м. Житомир. – Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І. Франка, 2010. – С. 69. 5. Говоров О.Б. Безреагентное кондиционирование железосодержащих подземных вод на биореакторах-фильтрах: Автореф. дис. … канд техн. наук. – Волгоград: Волгогр. гос.техн. ун-т, 2007. 6. Пат. 2313496 Россия, МПК С 02 F 1/64 (2006.01) ООО ГЕОС. Способ очистки шахтных и подземных вод от железа и установка для его реализации / М.А Айрапетьян, Н.Д. Дзис, Т.А. Дзис, Б.П. Пищиков, В.И. Синеокая. – № 2006111910/15; Заявл. 10.04.2006; Опубл. 27.12.2007. Рус.

УДК 661.832

Т.В. Перекупко, О.О. Мудрий, І.М. Кучак
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ОДЕРЖАННЯ КОНДИЦІЙНОГО БІШОФІТУ З МАТОЧНИХ РОЗЧИНІВ ВИРОБНИЦТВА КАЛІЙНОЇ СЕЛІТРИ

© *Перекупко Т.В., Мудрий О.О., Кучак І.М., 2011*

Наведено результати досліджень одержання бішофіту з маточних розчинів виробництва калійної селітри, які містять ізопропіловий спирт, магнію хлорид, а також домішки калію хлориду, магнію нітрату та калію нітрату. Вивчено відгонку спирту, випарювання розчину з подальшим охолодженням і кристалізацією суміші солей $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, KNO_3 і KCl. Доведено, що з одержаної суміші солей можна селективно екстрагувати магнію хлорид водним розчином ізопропілового спирту. Після відгонки спирту та охолодження розчину в тверду фазу кристалізується бішофіт, який повністю відповідає вимогам чинних ТУ 2152-042-00203275-2006 на цей продукт.

Ключові слова: бішофіт з маточних розчинів виробництва калійної селітри, відгонка спирту.

The results of researches of obtaining of bischofite from mother solutions of potassium saltpeter productions, which contain isopropyl alcohol, magnesium chloride, and also admixtures of potassium chloride, magnesium nitrate and potassium nitrate, are presented in this paper. The distillation of alcohol, evaporation of solution with the next cooling and crystallization of salt mixture such as $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, KNO_3 and KCl have been studied. It is proved that from the obtained salt mixture it is possible selectively to extract magnesium chloride by water solution of isopropyl alcohol. Bischofit crystallizes in a hard phase after a distillation of alcohol and cooling of solution. The obtained product fully responds of request of operating standard to this product.

Key words: a bischofite is from pestle solutions of production of potassium saltpetre, vidgonka alcohol.

Розроблення нового технологічного процесу перероблення вторинних розчинів аргентуму нітрату, одержаних розчиненням срібних каталізаторів у нітратній кислоті, в порошок срібла контактним осадженням магнієм пов'язано з необхідністю утилізації утворених маточних розчинів магнію нітрату. Як відомо [1], з водних розчинів ця сіль кристалізується у формі дуже гігроскопічного кристалогідрату $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, який містить 42,19 % кристалізаційної води і лише 10,94 % N. Тому використовувати цей продукт як азотне добриво та транспортувати його на значні відстані економічно недоцільно. Запропоновано переробляти ці розчини в цінне складне добриво – калію нітрат (калійну селітру) конверсією з твердим калію хлоридом і подальшим виділенням продукту в тверду фазу додаванням водного розчину ізопропілового спирту, який містить 86–88 мас. % C_3H_7OH [2].

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua