

Ярошенко К.К.¹, Шабанов М.В.²

¹ Інститут геохімії навколишнього середовища

² Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

ЕФЕКТИВНІСТЬ КОАГУЛЯЦІЙНОГО ОЧИЩЕННЯ ВОДНИХ СТОКІВ КЕРАМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

В статті наведено результати дослідження коагуляційної здатності чотирьох видів коагулянтів щодо очищення стоків керамічного виробництва. Стічні води містять значну кількість завислих часток глини та пігментів, представлених оксидами металів, що використовуються для декорування керамічних виробів. Встановлено оптимальну дозу кожного коагулянту та оцінено при цьому ступінь очищення води. Це дало змогу визначити найбільш оптимальний коагулянт для очищення даних стоків.

Вступ

В промисловому виробництві керамічних виробів утворюються два основних та один побічний потоки стічних вод. Перший потік утворюється на стадії приготування шлікеру для лиття керамічних виробів, їх оправки, заливки та приклеювання деталей і містить в собі, в основному, велику кількість завислих часток глини, а також гліцерин і СПАР. Другий потік утворюється при приготуванні керамічних фарб для розпису виробів і містить пігменти, які виготовляються з оксидів різних металів шляхом їх сумісного розмолу. Третій (побічний) потік являє собою господарчо-фекальні води [1]. Оскільки всі три потоки мають різний характер і потребують різних способів очищення доцільно не змішувати потоки, а створювати очисні споруди окремо для кожного з них [2]. Господарчо-фекальні води можна відправляти в каналізацію на міські очисні споруди, що стосується потоку з завислими частками глини доцільно використовувати коагуляцію і сорбцію [3,4], а очищену воду і відокремлену глину повертати назад у виробництво [1]. Для потоку, що містить суміш пігментів слід застосовувати коагуляцію. Оскільки ця відокремлена суміш не використовується в керамічному виробництві, її можна додавати у формовочну глинисту масу при виробництві цегли [2,5].

Коагуляцію використовують для очищення природних та промислових стічних вод в основному від забруднюючих речовин, які знаходяться в колоїдному завислому стані. Суть її полягає в тому, що у воду додають речовини – коагулянти. Найчастіше – це солі алюмінію й заліза, а також їх суміші, але можна використовувати й солі інших багатовалентних катіонів – магнію, титану. Оскільки коагулянти є солями сильних кислот та слабких лугів, вони гідролізуються з утворенням золів гідроксидів, які мають розвинену поверхню й добре сорбують різні домішки. При цьому частинки коагулюють разом з колоїдними й завислими речовинами [6]. Сьогодні у світі найчастіше використовують алюмінієві, залізні і змішані алюмосалізні коагулянти, які є сумішами солей алюмінію та заліза.

Із сполук алюмінію, які використовують як коагулянти, можна виділити: сульфат алюмінію, гідроксосульфат алюмінію, хлорид алюмінію, гідроксохлориди алюмінію, алюмінат натрію.

В Україні, найчастіше використовують сульфат алюмінію, тобто $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Даний реагент містить всього 15% Al_2O_3 , тобто вміст активного компоненту невисокий. Перевагою цього реагенту є його доступність і невисока вартість. До недоліків відносять низьку ефективність, особливо при низьких температурах води, можливість підкислення води із низькою лужністю внаслідок гідролізу коагулянту [7].

Аморфний свіжо осаджений гідроксид алюмінію легко взаємодіє з кислотами, на відміну від кристалічного, який взаємодіє з кислотами лише при високих температурах і не утворює з ними основних солей. Перевагами використання даного коагулянту є те, що він: легше гідролізується, містить більше активного компоненту, менше підкислює воду при гідролізі, має вищу ефективність, в порівнянні із сульфатом алюмінію [8,9].

До другої групи алюмінієвих коагулянтів, які широко використовуються в світі, але не поширені в Україні, відносяться гідроксохлориди алюмінію (ГОХА). Перевагами ГОХА є те, що вони легко гідролізуються у воді і містять основний компонент у високій концентрації. Це дозволяє досягти високої ефективності очищення при значно меншій концентрації коагулянту (необхідна мала доза). Крім того, при застосуванні ГОХА рН незначно знижується навіть у воді з низькою лужністю. До цієї групи речовин можна віднести: 1/3, 2/3 та 5/6 гідроксохлориди (ГОХА) [10]. В таблиці 1 наведено вміст Al_2O_3 в різних гідроксохлоридних коагулянтах в порівнянні з хлоридом алюмінію.

Таблиця 1. Вміст Al_2O_3 в хлориді алюмінію та ГОХА.

| Формула | Назва коагулянту | Вміст Al_2O_3 , % |
|----------------|------------------|---------------------|
| $AlCl_3$ | хлорид алюмінію | 38 |
| $Al(OH)Cl_2$ | ГОХА 1/3 | 44 |
| $Al(OH)_2Cl$ | ГОХА 2/3 | 54 |
| $Al_2(OH)_5Cl$ | ГОХА 5/6 | 59 |

Поряд із хлоридами і сульфатами алюмінію для очищення води використовується алюмінат натрію. Особливістю цього коагулянту є те, що при гідролізі у воді він утворює негативно заряджені золі і тому він є ефективним для вилучення позитивно заряджених домішок, що обмежує його використання [11,12].

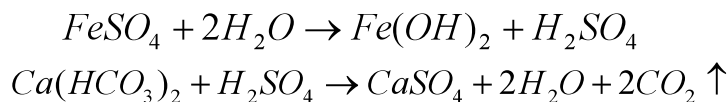
Із залізних коагулянтів найбільш широко застосовуються:

Хлорид заліза (III) — $FeCl_3 \cdot 6H_2O$; Сульфат заліза (III) — $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$; Залізний купорос — $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Якщо солі заліза (III), при коагулюванні, гідролізуються при $pH = 4...6$, то солі заліза (II) — при $pH \approx 9$ [18].

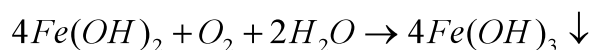
Частіше за все, при використанні $FeSO_4$, процес коагуляції проходить в дві стадії:

I) Гідроліз сульфату заліза (II):



При невеликих дозах коагулянту підкислення води не відбувається, оскільки сірчана кислота, що виділяється при гідролізі коагулянту, зв'язується солями жорсткості [13,4].

II) Окислення гідроксиду заліза (II):



Розчинність гідроксиду заліза (III) є значно нижчою, ніж гідроксиду заліза (II). Для гідроксидів заліза характерна зміна електрокінетичного ζ — потенціалу в залежності від значень рН.

Інколи в процесах очищення води використовують алюмосалізні коагулянти ($FeCl_3 \cdot Al_2(SO_4)_3$ у співвідношенні 1:1), які можна отримати при механічному змішуванні розчинів відповідних солей [14;15]. Перевагами таких коагулянтів є те, що при їх використанні можна досягти оптимального співвідношення протиіонів, які сприяють підвищенню ефективності процесу коагуляції, а включення в комплексні гідроксиди заліза сприяє збільшенню густини розчину і прискорює відстоювання [16].

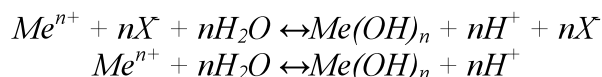
Порівнюючи сульфат алюмінію й хлорид заліза як коагулянти, слід зазначити, що при низьких температурах перший практично не коагулює, тоді як здатність до коагуляції хлориду заліза практично не залежить від температури води. Недоліком хлориду заліза є здатність катіонів заліза утворювати кольорові комплекси з деякими органічними лігандами, наявними у воді. [17] При цьому кольоровість води збільшується. Використання змішаних коагулянтів дозволяє позбутися недоліків, які мають окремі сполуки, і набути ряд цінних якостей. Оптимальне співвідношення $FeCl_3: Al_2(SO_4)_3 = 1:1$ [18].

Рідше використовують солі заліза (II), недоліком яких є те, що разом з ними необхідно вводити у воду окиснювачі, найчастіше хлор, який переводить залізо (II) в залізо (III) [19,20].

Як правило, коагулянти використовуються в концентраціях значно нижчих за концентрацію колоїдних домішок. Тому процес взаємної коагуляції реалізується дуже рідко [21].

При агрегації площа поверхні часток гідроксиду металу значно більша, ніж при орієнтації, оскільки при агрегації утворюються аморфні речовини, а при орієнтації утворюється кристалічна структура, яка має більшу густину і меншу площу поверхні на одиницю маси гідроксиду [22,4].

Швидкість процесу гідролізу металів залежить від концентрації металу:



Тоді швидкість процесу гідролізу:

$$\begin{aligned} v &= k [\text{Me}^{n+}] [\text{H}_2\text{O}]_n \\ v &= k' [\text{Me}^{n+}] \end{aligned}$$

Константа рівноваги буде описуватись рівнянням:

$$K = \frac{[\text{H}^+]^n [\text{Me}(\text{OH})_n]}{[\text{Me}^{n+}]}$$

Метою даної роботи було визначення та порівняння ефективності чотирьох коагулянтів ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; ЗАК; ГОХА 5/6; ГОХА М), що найчастіше використовуються при очищенні води за їх коагуляційною здатністю по відношенню до завислих речовин у стічних водах керамічного виробництва.

Методика експериментальних досліджень

Процес коагуляції та очищення води залежить від таких чинників: природа та доза коагулянту, іонний склад та рН води, температура. При оптимальній дозі коагулянту досягаються максимальне видалення з води забруднюючих речовин і мінімальні залишкові концентрації алюмінію й заліза у воді. Є кілька визначень оптимальної дози коагулянту. За ГОСТ 2874-54 оптимальною дозою Д, називається мінімальна доза, яка забезпечує прозорість очищеної води 30 см "за шрифтом" [22,3].

Хід визначення оптимальної дози коагулянтів.

1. Приготування робочого 2% розчину коагулянту:

При проведенні коагуляції рекомендовано використовувати 2% робочі розчини коагулянтів. Для приготування робочого 2% розчину будь якого коагулянту з 15% основного розчину необхідно взяти 13,3 см³ основного розчину і у мірній колбі на 100 см³ довести дистильованою водою до мітки.

2. Визначення оптимальної дози коагулянту:

У чотири циліндри наливають по 1000 см³ води з відомою каламутністю. Потім у циліндри додають мірною піпеткою коагулянт (у дозах 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80 мг/дм³), інтенсивно перемішуючи протягом 3 хв. закриті циліндри. Через 20 хв. з кожного циліндра відбирають з допомогою водоструминної помпи 100 см³ проясненої води для аналізу, визначають залишкову каламутність.

Відстоюючи воду в циліндрах, фіксують час початку утворення пластівців, початок та закінчення осадження, об'єм осаду, його структуру. Експериментальні дані заносять у таблицю.

На основі отриманих даних будують графіки: залишкова каламутність — доза коагулянту, визначають оптимальну дозу коагулянту для очищення води з відомою вихідною каламутністю.

3. Порівняння ефективності коагулянтів при оптимальній дозі:

У чотири циліндри наливають по 1000 см³ води з відомою каламутністю. Потім у кожний циліндр додають мірною піпеткою оптимальну дозу коагулянту (розчин сульфату алюмінію, ЗАК, ГОХА 5/6, ГОХА М), інтенсивно перемішуючи протягом 3 хв. закриті циліндри. Через 20 хв. з кожного циліндра відбирають з допомогою водоструминної помпи 100 см³ проясненої води для аналізу, визначають залишкову каламутність.

Відстоюючи воду в циліндрах, фіксують час початку утворення пластівців, початок та закінчення осадження. Експериментальні дані заносять у таблицю.

На основі отриманих даних будують графіки: залишкова каламутність — коагулянт.

4. Визначення каламутності

Каламутність визначали фотоколориметричним методом, при цьому відбирається проба об'ємом приблизно 25 см³, заливається в кювету з товщиною шару 5 см, кювету поміщають в ФЕК та фотоколориметрують при довжині хвилі 670 нм.

Калібрувальний графік будували наступним чином: готували проби з каламутністю 1; 2; 4; 8; 12; 15; 20; 30 мг/дм³ та для кожної проби визначали оптичну густину на ФЕК у кюветі з товщиною шару 5 см та при довжині хвилі 670 нм.

5. Методика експерименту по очищенню водних стоків

Для проведення експерименту по черзі до модельної води додавали 500 мг/дм³ кожного з шести пігментів (коричневого залізного, червоного селенового, жовтого кадмієвого, жовтого олов'яного, зеленого хромового та синього кобальтового) та глину жовту. В десять циліндрів на 1 дм³ було поміщено модельну воду з концентрацією пігменту (глини жовтої) 500,0 мг/дм³. В кожному циліндрі рН модельної води доведено до оптимального значення 7,5 за допомогою NaOH. В циліндри з модельною водою додавали різні дози коагулянту (сульфату алюмінію [Al₂(SO₄)₃], залізо-алюмінієвого коагулянту [ЗАК], гідроксохлориду алюмінію 5/6 [ГОХА 5/6], гідроксохлориду алюмінію модифікованого фосфат-іонами [ГОХА М]): 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80 мг/дм³ та інтенсивно перемішували суміш. У всіх пробах під час коагуляції вимірювались час початку утворення, час початку осадження та час повного осадження пластівців. Після коагуляції виміряні залишкова концентрація пігменту і кінцеве значення рН та вирахована ступінь очищення стічної води від пігменту.

Результати дослідження та їх обговорення

В процесі дослідження кожного коагулянту експериментальним шляхом були отримані дані по динаміці процесу коагуляції, кінцевій концентрації забруднювача, та вирахована ступінь очищення води. В якості коагулянтів використовували: Al₂(SO₄)₃ — доступний та дешевий, що широко використовується на пострадянському просторі; ЗАК — змішаний залізо-алюмінієвий, цікавий та перспективний, отриманий шляхом розчинення в рівних долях заліза та алюмінію в соляній кислоті; ГОХА 5/6 — ефективний та визнаний в світі, використовується в деяких країнах Євросоюзу та в Сполучених Штатах; ГОХА М — новий модифікований коагулянт, отриманий на основі ГОХА 5/6 шляхом введення в структуру фосфат іонів. В якості забруднювачів взяли глину жовту (використовується для формування виробу) а також суміш з шести пігментів (використовуються для декорування виробів).

На рис.1 наведені результати проведених дослідів по визначенню оптимальної дози коагулянту для суміші з шести пігментів (коричневого залізного, червоного селенового, жовтого кадмієвого, жовтого олов'яного, синього кобальтового та зеленого хромового).

З рисунку 1 видно, що оптимальна доза ГОХА 5/6 і ГОХА М є 60–65 мг/дм³, ЗАК — 55 мг/дм³, а Al₂(SO₄)₃ — 50 мг/дм³. За ефективністю очищення стічної води від суміші пігментів коагулянти можна розташувати у ряд: сульфат алюмінію (81 – 86%) < ЗАК (89– 96%) < ГОХА 5/6 (95% – 99%) < ГОХА М (99%). Була досліджена можливість інтенсифікації процесу коагуляції суміші пігментів шляхом додавання флокулянту — 1мл 0,05% розчину поліакриламід. Ці дослідження показали, що ступінь очищення води в усіх випадках використання поліакриламід зростала на 1 – 5%, окрім коагулянту ГОХА М, для якого приріст ефективності очищення виявився незначним, оскільки даний коагулянт і без флокулянту забезпечує дуже високу ступінь очищення.

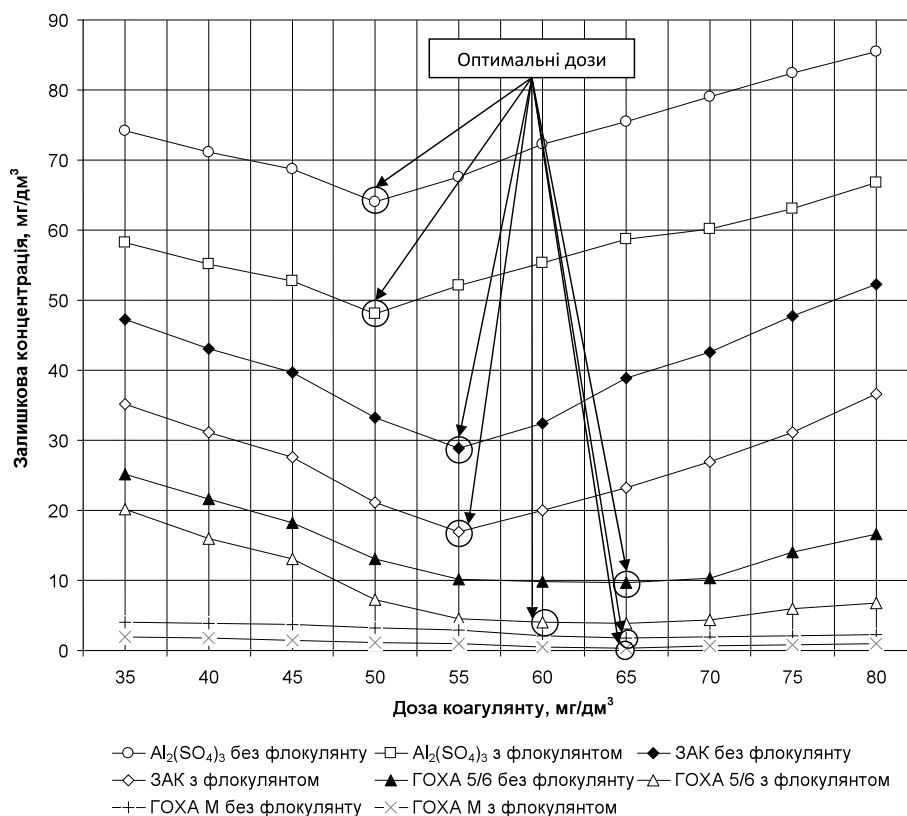


Рис. 1. Залежність залишкової концентрації суміші пігментів від доз різних коагулянтів.

Результати дослідів по визначенню оптимальної дози коагулянту для глини жовтої наведені на рис.2. Вони свідчать про те, що оптимальна доза подібно до встановленої для суміші пігментів складала для ГОХА 5/6 і ГОХА М \in 60 – 65 мг/дм^3 , для ЗАК – 55 мг/дм^3 , а для $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – 50 мг/дм^3 .

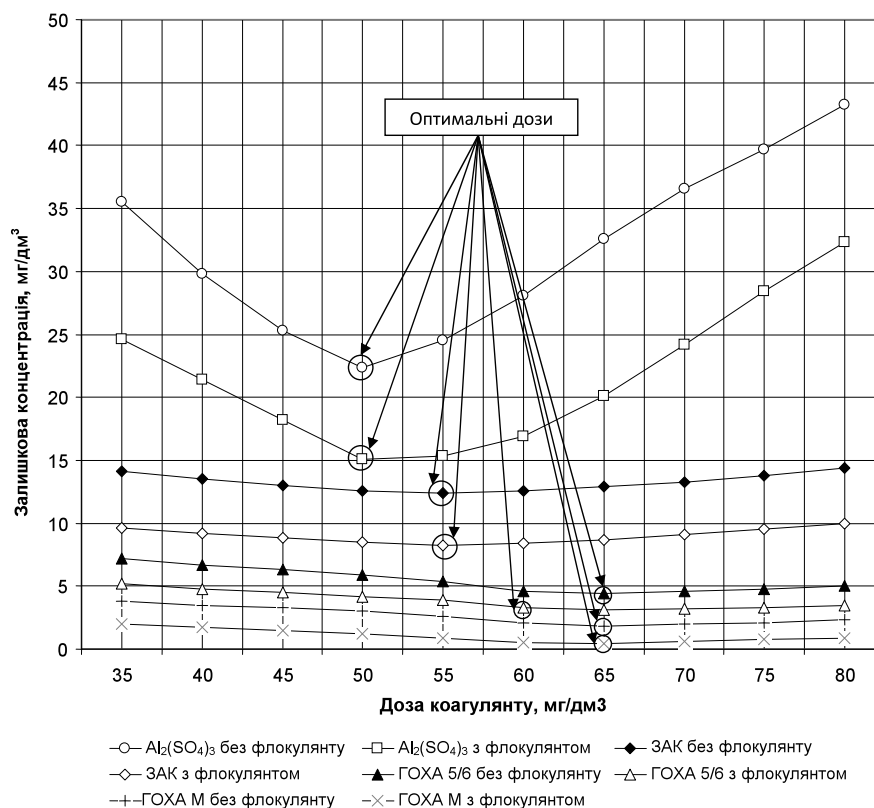


Рис. 2. Залежність залишкової концентрації глини жовтої від доз різних коагулянтів.

За ефективністю очищення стічної води від глини жовтої коагулянти можна розташувати у ряд: сульфат алюмінію (91 — 96%) < ЗАК (97 — 98%) < ГОХА 5/6 (98% — 99%) < ГОХА М (>99%). Аналогічно до дослідів з пігментами була досліджена можливість інтенсифікації процесу коагуляції глини жовтої шляхом додавання флокулянту — 1мл 0,05% розчину поліакриламід. Так само ступінь очищення води в усіх випадках з використанням поліакриламід зростала на 0,3 — 3%.

При порівнянні ефективності очищення стічної води від різних забруднювачів одними і тими же коагулянтами видно, що при очищенні від глини жовтої ефективність всіх коагулянтів вища, ніж при очищенні води від суміші пігментів, окрім ГОХА М, який має надзвичайно високі показники в усіх випадках.

Висновки

1. Серед чотирьох досліджених коагулянтів найкращі результати були отримані при використанні ГОХА М. Цей коагулянт склав гідну конкуренцію широко відомому та популярному в світі коагулянту ГОХА 5/6. Проте більша вартість його виробництва і невеликий приріст ефективності очищення води порівняно з ГОХА 5/6 (за даних умов для представлених забруднювачів) потребує додаткових економічних розрахунків для визначення доцільності його використання.

2. Використання залізо-алюмінієвого коагулянту для очищення стоків видається недоцільним, оскільки, порівняно з гідроксохлоридами, навіть при додаванні флокулянту поліакриламід ступінь очищення набагато менша, а вартість виробництва вище.

3. Використання класичного коагулянту сульфату алюмінію виправдано у випадках, коли не потрібний дуже високий ступінь очищення стоків. Хоча цей недорогий реагент виявився найменш ефективним серед аналізованих зразків, проте його ефективність можна дещо підвищити додаванням поліакриламід.

1. Акунова Л. Ф., Крапивин В. А. Технология производства и декорирование художественных керамических изделий. — М.: Высшая школа, 1984. — 207 с.
2. Миклашевский А. И. Технология художественной керамики — Л.: 1971
3. Запольский А. К., Баран А. А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. — Л.: Химия, 1987. — 203 с.
4. Очистка воды основными хлоридами алюминия / А. П. Шутько, В. Ф. Сороченко, Я. Б. Козликовский и др. — К.: Техника, 1984 — 136 с.
5. Алюминия сульфат технический очищенный. ГОСТ 12966-85 — М.: Издательство стандартов, 1985 — 13 с.
6. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды. — Л.: Химия, 1982. — 168 с.
7. Когановский А. М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. — К.: Наукова думка, 1983. — 240 с.
8. Кинле Х., Бадер Е. Активированные угли и их промышленное применение. — Л.: Химия, 1984. — 216 с.
9. Августинник А. И. Керамика — Л., 1975.
10. Визир В. А., Мартынов М. А. Керамические краски — Киев, 1964.
11. Миклашевский А. И. Технология художественной керамики — Л.: 1971
12. Хохлова Е. Н. Производство художественной керамики — М., 1978
13. Когановский А. М., Девченко Т. М. Адсорбционная технология очистки сточных вод. — К.: Техника, 1981. — 176 с.
14. Ткачев К. В., Запольский А. К., Кисиль Ю. К. Технология коагулянтов. — Л.: Химия, 1987 — 184 с.
15. Коморникова А. Г., Меркулов В. А. Фелелова Г. Ф. Положение в капиталистических странах с неорганическими коагулянтами, применяемыми для очистки воды и стоков. — Свердловск: УНИХИМ, 1980 — 613 с.
16. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества / Руководство по приготовлению неорганических реактивов и препаратов в лабораторных условиях — М.: Химия, 1974 — 408 с.
17. Захаров В. М., Николаев И. В., Луценко Г. И. Алюможелезные коагулянты из отходов металлургического производства // Химия и технология воды, 1985 — Т.7 — № 5 — С. 65 — 66.
18. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы — М.: Химия, 1988 — 464 с.
19. Техника защиты окружающей среды / Н. С. Торочешников, А. И. Родионов, Н. В. Кельцев, В. Н. Клущин — М.: Химия, 1981 — 368 с.
20. Будыкина Т. А., Яковлев С. В., Ханин А.Б. Коагулянты для очистки сточных вод // Водоснабжение и сантехника, 2001 — №10 — С. 30 — 33.
21. Химическая энциклопедия — М.: Советская энциклопедия, 1988 — Т.1 — 623 с.
22. Кульский Л. А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды — К.: Наукова думка, 1983 — 528 с.

Ярошенко К.К., Шабанов М.В. ЭФФЕКТИВНОСТЬ КОАГУЛЯЦИОННОГО ОЧИЩЕНИЯ ВОДНЫХ СТОКОВ КЕРАМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

В статье приведены результаты исследования коагуляционной способности четырех видов коагулянтов относительно очистки стоков керамического производства. Сточные воды содержат значительное количество взвешенных частиц глины и большое количество взвешенных и растворимых частиц пигментов, представленных оксидами разных металлов, которые используются для декорирования керамических изделий. Установлена оптимальная доза каждого коагулянта и оценено при этом степень очищения воды. Это дало возможность определить наилучший коагулянт для очищения данных стоков.

Yaroshenko K.K., Shabanov, M.V. COAGULATION EFFICIENCY OF PURIFICATION WATER RUNOFF CERAMIC PRODUCTION

The authors present results of the study of coagulation ability of four types of coagulants used for sewage treatment of ceramic production. Water effluents contain a significant amount of suspended particles of clay and a large amount of suspended particles and soluble pigments, containing oxides of various metals used for pottery decorating. The optimal dose of each coagulant and the degree of water purification were estimated. It is allowed to determine the best coagulant for wastewater treatment.