

УДК 628.113

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ УПРАВЛІННЯ ЯКІСТЮ ВОДИ У ШЛАМОНАКОПИЧУВАЧАХ

Д. А. Гула

студент 4 курсу, група ВіВ-41, навчально-науковий інститут будівництва та архітектури
Науковий керівник – доцент, к.т.н. В. М. Сівак

*Національний університет водного господарства та природокористування,
м. Рівне, Україна*

В статті висвітлено принцип роботи шламонакопичувача та досліджено вплив концентрації солей на їх розчинність в ньому.

Ключові слова: шламонакопичувач, фтор, сульфати, іони, розчинність, стічна вода, концентрація, розчин.

В статье освещен принцип работы шламонакопителя и исследовано влияние концентрации солей на их растворимость в нем.

Ключевые слова : шламонакопитель, фтор, сульфаты, ионы, растворимость, сточная вода, концентрация, раствор.

The article highlighting the principle of the tailings pond and the influence of salt concentration on the solubility in sludge ponds .

Keywords: tailings pond, fluoride, sulfate ions, solubility, waste water , concentration, solution.

Розвиток хімічної промисловості здійснюється у тісному зв'язку з розробкою та інтегруванням більш сучасних методів очистки шкідливих викидів і утилізації відходів. Хімічна промисловість в даний час використовує повторно 83% води.

В практиці проектування зворотного водопостачання широкого застосування отримали шламонакопичувачі, які виконують дві функції: прояснення води (функція відстоювання); накопичення осаду аж до повного заповнення шламонакопичувача. Після заповнення шламонакопичувача осадом він закривається і будується новий, що вимагає великих капітальних і експлуатаційних затрат (відвід землі під будівництво, великі об'єми земляних робіт і т. д.). Окрім цього, процес прояснення в шламонакопичувачі є не досить ефективним, тому що механізм процесу взаєморозчинення солей і формування осаду є мало вивченим. Цей механізм не враховується при проектуванні шламонакопичувача, що знижує ефективність роботи шламонакопичувача.

Метою даної статті є вивчення механізму формування якості води і осаду в шламонакопичувачі для його ефективного використання в системах зворотного водопостачання.

Основними токсичними домішками хімічно забруднених стічних вод виробництва фосфорних добрив є сполуки фтору. Концентрація фтору в цих стоках коливається від декількох міліграм до десяти і більше грам на літр залежно від джерела їх виникнення. В практиці щодо очистки стічних вод від фтору є їх обробка найбільш доступними і відносно дешевшими реагентами, такими як вапно. Доза реагенту найчастіше призначається 120-125% від необхідного для осадження всього фтору у вигляді фтористого кальцію.

Більшість авторів [1] вказують, що після такої обробки вміст фтору в проясненій воді знижується до 10-25 мг/л, а деякі [2] навіть стверджують, що його кінцева концентрація може бути, за теорією розчинення фтористого кальцію, менше ніж 8 мг/л. Якщо

спостереження перших [1] при певних умовах можуть мати місце, то з висновками других [2] погодитись не можна. Дослідженнями встановлено, що розчинність фтористого кальцію збільшується із зростанням вмісту в розчині різних електролітів, які присутні в стічних водах. Підвищення кінцевої концентрації фтору в декілька разів порівняно з його вмістом, обумовлено розчинністю фтористого кальцію. Дослідженнями припускається, що ці явища викликані процесами комплексоутворення. Зазвичай очистка фторовмісних стоків після нейтралізації їх вапном, а суспензія перекачується в шламонакопичувач.

Використовувалась теорія та практика фізичної та колоїдної хімії, теорія розчинності та інші. Об'єктом дослідження були стічні води шламонакопичувача на Рівненському виробничому об'єднанні «Азот» (РВО «Азот»).

В комплекс споруд для нейтралізації і очистки від фтору стічних вод хімічних підприємств входять шламонакопичувачі, де проходить кінцева очистка стічних вод від фтору шляхом відстоювання нерозчинної сполуки CaF_2 .

Узагальненням досвіду експлуатації ряду діючих очисних споруд встановлено, що фактична концентрація фтору в освітленій воді на виході із шламонакоплювача в багатьох випадках перевищує його концентрацію, розраховану за теорією розчинності CaF_2 . Стічні води РВО «Азот» після станції нейтралізації вміщують значну кількість $NaCl$, $CaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$ та інших сполук. Присутність даних солей в концентрації, які перевищують 10^{-4} моль/л, створює в розчині іонну силу, яка помітно збільшує розчинність CaF_2 .

Нижче приводиться концентрація фтору в присутності $NaCl$, $CaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$.

Між осадом CaF_2 і розчином встановлюється рівновага:



$$PrCaF_2 = fCa^{2+} * [Ca^{2+}]f^2F^{-}[F^{-}]^2, \quad (2)$$

де Pr – проведення розчинності CaF_2 , рівне $4,0 * 10^{-11}$;

$[Ca^{2+}]$, $[F^{-}]$ – концентрація іонів кальцію і фтору, які перейшли у розчин, г-іон/л;

fCa^{2+} , fF^{-} – коефіцієнти активності іонів Ca^{2+} та F^{-} .

З рівняння (1) при умові відсутності надлишку іонів Ca^{2+} або F^{-}

$$[Ca^{2+}] = PrCaF_2 = \frac{[F^{-}]^2}{2}, \quad (3)$$

де $PrCaF_2$ – розчинність CaF_2 .

Тоді:
$$PrCaF_2 = fCa^{2+} + fF^{2-} \frac{[F^{-}]^2}{2}, \quad (4)$$

звідки:

$$[F^{-}] = \sqrt[3]{\frac{2PrCaF_2}{fCa^{2+} + fF^{2-}}}; \text{ г-іон/л.} \quad (5)$$

В формулі (5) невідомі fCa^{2+} , fF^{2-} . Для їх визначення підраховуємо розчинність CaF_2 за методом наближених обчислень, допускаючи $fCa^{2+} = fF^{-} = 1$.

$$PrCaF_2 = \frac{[F^{-}]^2}{2} = \frac{1}{2} \sqrt[3]{2PrCaF_2} = \frac{1}{2} \sqrt[3]{8,0 * 10^{-11}} = 2,154 * 10^{-4}; \text{ моль/л.} \quad (6)$$

Іонна сила розчину μ , яка визначається за формулою:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2, \quad (7)$$

де C_i – концентрація іонів в г-іон/л;

Z_i – заряд розглянутого іона.

$$\mu = \frac{1}{2} (2,154 * 10^{-4} * 2^2 + 2,154 * 10^{-4} * 2 * 1^2) = 6,5 * 10^{-4}.$$

Знаючи іонну силу розчину, визначають коефіцієнти активності іонів кальцію і фтору, користуючись теорією Дебая – Хюккеля, згідно якої

$$\lg f = -0,5085 z_i^2 \sqrt{\mu} \text{ для розчину з } \mu \leq 0,01, \quad (8)$$

$$\lg f = \frac{-0,5085 z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \mu} \text{ для розчинів з } 0,5 > \mu > 0,01;$$

$$\lg f_{Ca^{2+}} = -0,5085 * 4\sqrt{6,61^{-2}} = 0,8874;$$

$$\lg f_{F^-} = -0,5085 * 1^2\sqrt{6,5 * 10^{-2}} = 0,9707;$$

$$[F^-] = \frac{2 * 4,0 * 10^{-11}}{\sqrt{0,8874 + 0,9707^2}} = 4,374 * 10^{-4} \frac{\text{іон}}{\text{л}} \text{ або } 8,69 \frac{\text{мг}}{\text{л}}$$

Іонна сила насиченого розчину CaF_2 , в якому міститься 0,005 моль/л електроліту $CaSO_4$, дорівнює:

$$\mu = \frac{1}{2} * (2,154 * 10^{-4} * 2^2 + 2,154 * 10^{-4} * 2 * 1^2 + 0,005 * 2^2 + 0,005 * 2^2) = 234 * 10^{-2}$$

У цьому випадку $f_{Ca^{2+}} = 0,3171$; $f_{F^-} = 0,4988$.

$$[F^-] = \frac{2 * 4,0 * 10^{-11}}{0,4988^2 + 0,3171} = 4,36 * 10^{-4} \frac{\text{г-екв}}{\text{л}} \text{ або } 8,72 \frac{\text{мг}}{\text{л}}$$

Іонні сили розчину, розчинність CaF_2 та концентрація фтору для всіх електролітів наведені в таблиці. З таблиці видно, що розчинність CaF_2 , отже, і концентрація фтору в стічній рідині значно зростає в присутності електролітів.

Розрахунок ведемо в мольній концентрації речовини, відношення числа молекул даного компоненту системи загальному числу молекул всіх її компонентів.

Сульфати: $CaSO_4 \leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} = 40,1 + 32,1 + 4,16 = 136$ г.

$$\frac{0,700}{136} = 0,005 \frac{\text{моль}}{\text{г}} \quad \frac{0,820}{136} = 0,006 \text{ моль/г}$$

Фосфати: $Ca_3(PO_4)_2 \leftrightarrow 3Ca^{2+} + 2PO_4^{2-} = 3*40,1 + 2*31 + 64 = 310,3$ г

180 мг/л = 0,0006 моль/л;

0,3 мг/л = $9,7 * 10^{-7}$ моль/л

Хлориди: $NaCl = Na^+ + Cl^- = 23 + 35,5 = 58,55$ г

2415,8 мг/л = 0,041 моль/л;

606,6 мг/л = 0,010 моль/л

Таблиця

Розрахункові значення іонної сили розчину (μ), розчинності $CaF_2(PCaF_2)$ і концентрації фтору $[F^-]$

Типи солей	C_i	μ	$PCaF_2$	$[F^-]$
Хлориди	0,41	$4,16 * 10^{-2}$	17,89	8,72
	0,010	$6,08 * 10^{-2}$	13,19	6,42
Сульфати	0,005	$2,43 * 10^{-3}$	17,67	8,62
	0,006	$2,83 * 10^{-2}$	18,09	8,82
Фосфати	$6,1 * 10^{-4}$	$1,33 * 10^{-2}$	31,64	15,42
	$9,7 * 10^{-4}$	$4,3 * 10^{-3}$	19,99	9,74

C_i – концентрація речовин в моль/л.

Результати проведених досліджень дозволяють зробити висновок, що зменшення концентрації солей у стічній воді призводить до зміни концентрації фтору, про що свідчать дані наведеної вище таблиці.

Список використаних джерел:

1. Гаррелс Р. М. Растворы, минералы, равновесия / Р. М. Гаррелс, Ч. Л. Крайст – М. : Мир, 1968. – 368 с.
2. Дравер Дж. Геохимия природных вод / Дж. Дравер. – М.: Мир, 1985. – 440 с.