

И. В. Шестак¹, П. Д. Воробьев¹, Д. В. Чередниченко¹, А. Д. Воробьев²

*¹Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: Irishka.Shastak@gmail.com, pdvc@tut.by, cherednichenko_dv@tut.by*

*²Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь,
e-mail: avorobiov@belstu.by*

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ СПОСОБЫ ВОДОПОДГОТОВКИ В ОБОРОТНЫХ СИСТЕМАХ

Одним из наиболее эффективных технологических способов рационального использования природных водных ресурсов является создание замкнутых водооборотных систем с заменой природной воды на сточные воды предприятий. Исследовано влияние примесных катионов (железа, алюминия, меди и дополнительного количества магния) как в индивидуальном состоянии, так и в смеси на процесс образования карбонатов кальция. Для ингибирования процесса образования карбоната кальция в лабораторных условиях исследовано влияние карбоксилсодержащих водорастворимых полимеров – полиакрилата натрия с ММ 5100, полиметакрилата натрия с ММ 4000, сополимера акриловой и малеиновой кислот с ММ 3000 в индивидуальном состоянии. Исследования проводились на модельных системах. Показано, что присутствующие в сточной воде соли железа, алюминия, меди инициируют образование карбоната кальция и приводят к уменьшению индукционного периода осадкообразования в 1,2–1,4 раза. В связи с этим в замкнутых водооборотных системах необходимо использование реагентов с высокой эффективностью ингибирующего действия. Установлено, что индукционный период осадкообразования увеличивается при введении в систему карбоксилсодержащих водорастворимых полимеров с молекулярной массой от 3000 до 5000: в 2,7 раза при использовании полиакрилата натрия, в 2,4 раза – полиметакрилата натрия и в 1,9 раза – сополимера акриловой и малеиновой кислот. На основании полученных результатов сделан вывод о целесообразности использования водорастворимых полимеров в качестве ингибиторов осадкообразования в замкнутых водооборотных системах предприятий с циркуляцией сточных вод сложного состава.

Ключевые слова: водные ресурсы, водооборотные системы, очищенные сточные воды, кристаллизация, способы водоподготовки, ингибиторы, осадкообразование

I. V. Shestak¹, P. D. Vorobiov¹, D. V. Cherednichenko¹, A. D. Vorobiov²

*¹Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: Irishka.Shastak@gmail.com, pdvc@tut.by, cherednichenko_dv@tut.by*

*²Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus,
e-mail: avorobiov@belstu.by*

RESOURCE-SAVING WATER TREATMENT METHODS IN THE CURRENT SYSTEMS

Development of closed water-rotation systems with the replacement of natural water by the enterprises waste water is one of the most effective technological methods of rational use of natural water resources. The influence of impurity cations (iron, aluminum, copper and additional magnesium) in the individual state and in the mixture on the process of formation of calcium carbonates has been studied. To inhibit the formation of calcium carbonate in the laboratory, the effect of carboxyl-containing water-soluble polymers - sodium polyacrylate with MM 5100, sodium polymethacrylate with MM 4000, a copolymer of acrylic and maleic acid with MM 3000 in the individual state was studied. The research was carried out on model systems. It is shown on model systems, that presence of iron, aluminum, copper salts in the waste water initiates calcium carbonate formation and decrease in the induction period of precipitation by 1.2–1.4 times. Thus, using of high efficiency inhibitory reagents is necessary in closed water circulation systems. It was determined, that carboxyl-containing water-soluble polymers (molecular weight from 3000 to 5000) addition increases in induction period of precipitation: by 2.7 times with using of sodium polyacrylate, by 2.4 times with using of sodium polymethacrylate and by 1.9 times with using of copolymer of acrylic and maleic acid. On the basis of the results obtained, it was concluded, that it is useful to apply water-soluble polymers as precipitation inhibitors in closed water circulation systems of enterprises with complex composition waste water.

Keywords: water resources, water circulation systems, treated wastewater, crystallization, methods of water treatment, inhibitors, sedimentation

І. В. Шастак¹, П. Д. Вараб'еў¹, Д. В. Чараднічэнка¹, А. Д. Вараб'еў²

¹Інстытут агульнай і неарганічнай хіміі Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі, Мінск, Беларусь, e-mail: Irishka.Shastak@gmail.com, pdvc@tut.by, cherednichenko_dv@tut.by

²Беларускі дзяржаўны тэхналагічны ўніверсітэт, Мінск, Беларусь, e-mail: avorobiov@belstu.by

РЭСURCAЗБЕРАГАЛЬНЫЯ СПАСАБЫ ВОДАПАДРыхТОўкі У АБАРОТНЫХ СІСТЭМАХ

Адным з найбольш эфектыўных тэхналагічных спосабаў рацыянальнага выкарыстання прыродных водных рэсурсаў з'яўляецца стварэнне замкнёных водазваротных сістэм з заменай прыроднай вады на сцёкавыя воды прадпрыемстваў. У працы даследаваны ўплыў прымесных катыёнаў (жалеза, алюмінія, медзі і дадатковай колькасці магнію) як у індывідуальным стане, так і ў сумесі на працэс атрымання карбанатаў кальцыя. Для інгібіравання працэсу атрымання карбанату кальцыя ў лабараторных умовах даследаваны ўплыў карбаксілзмязшальных водарастваральных палімераў – поліакрылата натрыю з ММ 5000, поліметакрылата натрыю з ММ 4000, супалімера акрылавай і малеінавай кіслот з ММ 3000 у індывідуальным стане. Даследаванні праводзіліся на мадэльных сістэмах. Паказана, што прысутныя ў сцёкавай вадзе солі жалеза, алюмінія, медзі ініцыююць атрыманне карбанату кальцыя і прыводзяць да памяншэння індукцыйнага перыяду асадкаўтварэння ў 1,2–1,4 разы. У сувязі з гэтым у замкнёных водазваротных сістэмах неабходна выкарыстанне рэагентаў з высокай эфектыўнасцю інгібіруючага дзеяння. Устаноўлена, што індукцыйны перыяд асадкаўтварэння павялічваецца пры ўвядзенні ў сістэму карбаксілзмязшальных водарастваральных палімераў з малекулярнай масай ад 3000 да 5000: у 2,7 разы пры выкарыстанні поліакрылата натрыю, у 2,4 разы – поліметакрылата натрыю і ў 1,9 разы – супалімера акрылавай і малеінавай кіслот. На падставе атрыманых вынікаў зроблены вывад аб мэтазгоднасці выкарыстання водарастваральных палімераў у якасці інгібітараў асадкаўтварэння ў замкнёных водазваротных сістэмах прадпрыемстваў з цыркуляцый сцёкавых вод складанага складу.

Ключавыя словы: водныя рэсурсы, водазваротныя сістэмы, ачышчаныя сцёкавыя воды, крышталізацыя, спосабы водападрыхтоўкі, інгібітары, асадкаўтварэнне

Введение

Одним из основных источников загрязнения окружающей среды является сброс в природные водоемы сточных вод предприятий, в составе которых находятся ионы тяжелых металлов, нефтепродукты, взвеси различного состава и другие загрязнители, образующиеся после продувки и промывки аппаратов, проведения технологических операций. При попадании в водоемы ионы тяжелых металлов накапливаются в растениях и организмах водных обитателей, нарушают естественный ход биохимических процессов, растворенные нефтепродукты затрудняют кислородный обмен водоема, вызывая кислородное голодание и развитие анаэробных процессов, что приводит к деградации экосистем [1, 2].

В настоящее время в связи с развитием химического и нефтехимического производств, строительством новых и расширением действующих предприятий увеличиваются объемы потребления природной воды, используемой как в основном технологическом процессе, так и в водооборотных системах предприятий, возрастают также объемы сбрасываемых сточных вод в природные источники. Актуальной задачей является разработка новых технологий водоподготовки, основанных на использовании замкнутых водооборотных систем с циркуляцией сточных вод предприятий. Это позволяет, с одной стороны, при подпитке водооборотных циклов заменить природную воду сточной водой, с другой – сократить количество стоков предприятий, сбрасываемых в природные водоемы. При использовании в замкнутых водооборотных системах сточных вод нет необходимости в их глубокой очистке, достаточно удалить только те вещества, которые окажут отрицательное влияние на параметры работы цикла. Сточная вода перед поступлением в замкнутую водооборотную систему должна быть очищена так, чтобы в процессе эксплуатации в оборотных водах не повышалось содержание минеральных солей до концентрации, при которой начинается их отложение на теплообменной поверхности либо интенсивная коррозия. Степень очистки оборотной воды может быть ниже, чем это предусмотрено нормами для сброса очищенных сточных вод в природные водоемы.

Однако несмотря на экологические и экономические преимущества использования сточных вод предприятий в замкнутых водооборотных системах, сложный физико-химический состав стоков, широкое разнообразие содержащихся в них соединений и их взаимодействие друг с другом делают невозможным подбор единой универсальной технологической схемы водоподготовки для всех предприятий.

При использовании в водооборотных циклах предприятий сточных вод необходимо учитывать колебания pH и возможность образования осадков разного состава. Основными ионами, участвующими в кристаллизации солей и образовании осадка, являются анионы HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_2^{2-} , а также катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} . В водооборотных системах в щелочной среде образуются карбонаты, фосфаты, силикаты кальция, магния, алюминия, железа, меди.

Для замедления и предотвращения образования осадков в водооборотных системах широко применяют ингибиторы солеотложений различных классов [3, 4]. В связи с присутствием в сточных водах фосфат-ионов применение в качестве ингибиторов неорганических полифосфатов, фосфоновых кислот, фосфонатов щелочных металлов нецелесообразно и неэффективно. Это актуализирует поиск новых эффективных реагентов для замкнутых водооборотных систем, в которых используются сточные воды предприятий. К таким реагентам относятся полиэлектролиты, органические соединения на основе поликарбоновых кислот [5].

Механизм действия известных и используемых в настоящее время ингибиторов солеотложений основан на замедлении процессов кристаллизации карбонатов кальция [6]. Присутствующие в сточной воде катионы оказывают влияние на эффективность ингибирующего действия, о чем в литературе практически нет данных. В связи с этим несомненный научный и практический интерес представляют вопросы, направленные на изучение образования карбоната кальция в присутствии, с одной стороны, ингибирующих кристаллизацию добавок, а с другой — примесных катионов.

В данной статье представлены результаты исследования влияния неорганических солей магния, железа, алюминия, меди и органических соединений на основе поликарбоновых кислот на процесс кристаллизации карбоната кальция. Это позволит обосновать применение экологически безопасных водорастворимых полимеров в качестве ингибиторов осадкообразования в замкнутых водооборотных системах с циркуляцией сточных вод сложного состава.

Экспериментальная часть

В экспериментах использовали 0,1 М водные растворы CaCl_2 и NaHCO_3 и 0,1 М раствор $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,1 М водные растворы сульфатов железа, алюминия, меди, приготовленные из реагентов квалификации «ч.д.а.» или «х.ч.»

В работе исследования проводились на модельных системах с составом, аналогичным типичному составу сточных вод предприятия химической промышленности (таблица). В качестве контрольной модельной системы использовали водный раствор, содержащий ионы кальция магния, натрия, бикарбонаты и хлорид. Исследовались варианты, в которых в контрольную систему вводили примесные катионы железа, алюминия, меди и дополнительное количество магния (вариант 1) в виде сульфатов как индивидуально, так и смесь. Суммарное содержание примесных катионов составляло 62,5 мг/л. В варианте 2 применяли обратный порядок: в растворы сульфатов вводили растворы хлорида кальция, магния и бикарбонат натрия. Соотношения вводимых в модельные системы солей использовались такие же, как и в сточных водах, однако количество вводимых солей было увеличено для интенсификации протекающих в системе процессов.

В качестве ингибиторов осадкообразования использовали полиэлектролиты: полиакрилат натрия (ПА) с молекулярной массой (ММ) 5100, полиметакрилат натрия (ПМА) с ММ 4000, сополимер акриловой и малеиновой кислот (СП) с ММ 3000, которые в виде водных растворов вводили в исследуемые системы. Концентрация ингибиторов в системах была постоянной для всех вариантов — 0,5 мг/л.

Типичный состав сточных вод предприятий химической промышленности и исследуемой модельной системы

Показатель	Сточные воды предприятия	Модельная система
Общая щелочность, мг/л	2,5 – 3,5	4
Кальций, мг/л	316	466
Магний, мг/л	40	58,5
Алюминий, мг/л	0,85	1,25
Железо, мг/л	1	1,5
Медь, мг/л	0,85	1,25
Диапазон pH	7,5 – 9,5	7,5–9,5

Исследования проводили в интервале pH от 7,5 до 9,5. Величину pH раствора регулировали введением определенного количества 0,1 М растворов HCl и NaOH. Модельные системы солей перемешивали, термостатировали (80 ± 5) °С, продолжительность термостатирования 30, 60, 180 мин. Полученные кристаллы отделяли фильтрованием, сушили при 25–30 °С и исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии.

Полученные соединения, содержащие соли кальция и магния, исследовали методом ИК-спектроскопии на инфракрасном Фурье-спектрометре «Protégé 460» (Nicolet). Идентификацию кристаллических фаз осадков проводили методом РФА на дифрактометре DRON-3 с использованием программного пакета «WinXrow» и базы рентгенографических порошковых стандартов «JCPDS PDF2». Для исследования карбонатных осадков использовали сканирующий электронный микроскоп JSM-5610 6 LV (Япония) и микроскоп «Телемик-1» (Россия-Япония).

Индукционный период осадкообразования I определяли на лабораторной модельной установке, оснащенной капиллярами, в которых при определенных условиях происходит образование осадка и фиксируется связанное с этим повышение дифференциального давления. Интервал времени, в течение которого давление в капилляре увеличивается от нуля до определенного значения, характеризует индукционный период осадкообразования.

Для количественной оценки содержания таких элементов как натрий, калий, железо, алюминий, медь в исследуемом модельном растворе применялся метод атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием атомно-абсорбционного спектрометра ContrAA 300. Для определения кальция, магния, карбонатов, гидрокарбонатов, хлоридов использовались титриметрические методы анализа.

Результаты исследования и их обсуждение

Известно, что карбонат кальция представлен тремя основными полиморфными модификациями: кальцит, арагонит и ватерит. Кальцит и арагонит имеют один и тот же состав, но разное распределение атомов в кристаллической структуре, благодаря чему арагонит примерно в десять раз более растворим, чем кальцит. Кальцит – наиболее стабильная полиморфная модификация карбоната кальция, образует правильные кристаллы различной формы: призматической, пластинчатой, ромбоэдрической и др. [1, 7].

Как показали полученные нами результаты РФА, в контрольной модельной системе, содержащей катионы кальция и магния, при $t = 80$ °С и в интервале pH 7,5–9,5 образуются основные фазы арагонита и магнезиального кальцита. С увеличением продолжительности термостатирования от 30 до 180 мин содержание кристаллической фазы арагонита увеличивается в 1,5 раза при pH 7,5 и в 4 раза при pH 8,5 (рис. 1, а). Следует отметить, что с ростом pH увеличивается содержание магнезиального кальцита. Это обусловлено тем, что при повышении pH возрастает содержание карбонат-ионов в растворе вследствие диссоциации ионов HCO_3^- [7, 8] и более вы-

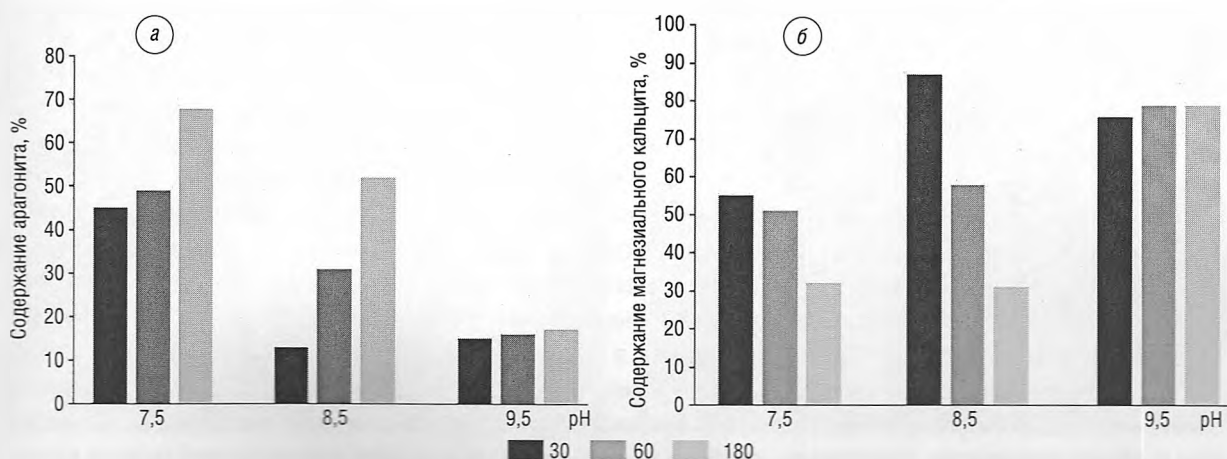


Рис. 1. Фазовый состав карбоната кальция в зависимости от времени осаждения и pH

сокой скоростью кристаллизации карбонатов. С увеличением времени кристаллизации при pH 7,5 и 8,5 (рис. 1, б) количество магниального кальцита уменьшается.

По мере повышения pH, т. е. с увеличением концентрации CO_3^{2-} соотношение $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ приближается к стехиометрическому, соответственно скорость зародышеобразования увеличивается, а скорость роста кристаллов снижается, что в нашем случае проявляется в изменении формы и уменьшении размеров кристаллов (рис. 2).

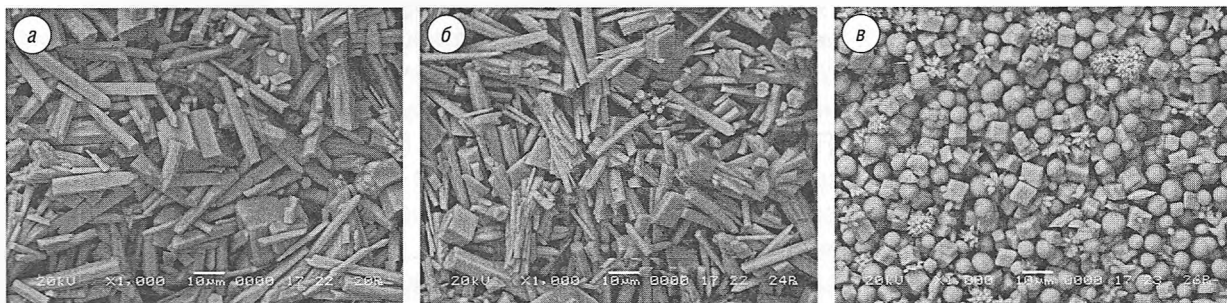


Рис. 2. Изображение осадка карбоната кальция, полученного при pH 7,5 (а); 8,5 (б); 9,5 (в) ($\times 1000$); продолжительность термостатирования 180 мин

Кристаллы, образующиеся при pH 7,5 и 8,5 имеют вытянутую игольчатую форму (рис. 2 а, б), которая характерна для фазы арагонита. В образце, полученном при pH 9,5 (рис. 2 в), фаза арагонита не просматривается, тогда как хорошо видны более мелкие кристаллы ромбоэдрической формы, а также сростки из более мелких кристалликов, напоминающие «шарики», вероятно, представляющие собой магниальный кальцит.

Полиморфный состав карбоната кальция, осажденного в присутствии ионов магния, обусловлен способностью магния взаимодействовать с отрицательно заряженными участками поверхности образующихся кристаллов, изоморфно замещать кальций в его кристаллической решетке с образованием магниального кальцита. Влияние магния проявляется в изоморфном замещении ионов Ca^{2+} в гексагональной кристаллической решетке кальцита на магний, что приводит к изменению скорости роста и формы кристаллов [5].

Для объективной оценки влияния добавок на кристаллизацию карбонатов кальция и фазовый состав образующегося осадка с точки зрения изменения структуры карбонат-ионов в работе использовали метод ИК-спектроскопии. Как видно из рис. 3, полоса карбонатного поглощения (область $1550\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, соответствующая антисимметричным валентным колебаниям CO_3^{2-} -группы) имеет сложную природу, ее контур формируется в результате наложения нескольких близко расположенных конформационно-чувствительных полос, что вызывает необходимость применения методов разделения спектрального профиля на индивидуальные полосы [9].

Для выделения отдельных полос с помощью программного обеспечения Origin 7,5 проведено разложение перекрытых спектральных кривых области $2200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ на лоренцевы компоненты. Оптимизация параметров разложенных индивидуальных полос при фиксированном положении их максимумов проводилась с использованием коэффициента корреляции R^2 , позволяющего судить о допустимой степени точности. Анализ спектральных моделей показал, что число компонент спектрального разложения уменьшается с ростом pH, что свидетельствует о снижении скорости кристаллизации карбоната кальция в присутствии ионов магния.

В составе жидкой фазы после отделения осадка смеси неорганических солей содержание би- и карбонат-ионов только в присутствии дополнительных ионов магния больше, чем в контроле. В присутствии дополнительных количеств ионов магния суммарное содержание би- и карбонат-ионов больше в варианте 2, чем в варианте 1. В отличие от магния присутствие солей алюминия, железа и меди в растворе инициирует кристаллизацию карбоната кальция, о чем свидетельствует уменьшение концентрации би- и карбонат-ионов в растворе над осадком в обоих вариантах. Кристаллы карбоната кальция, полученные в отсутствие других катионов, формируют крупные агрегаты из большого числа мелких кристаллов (рис. 4).

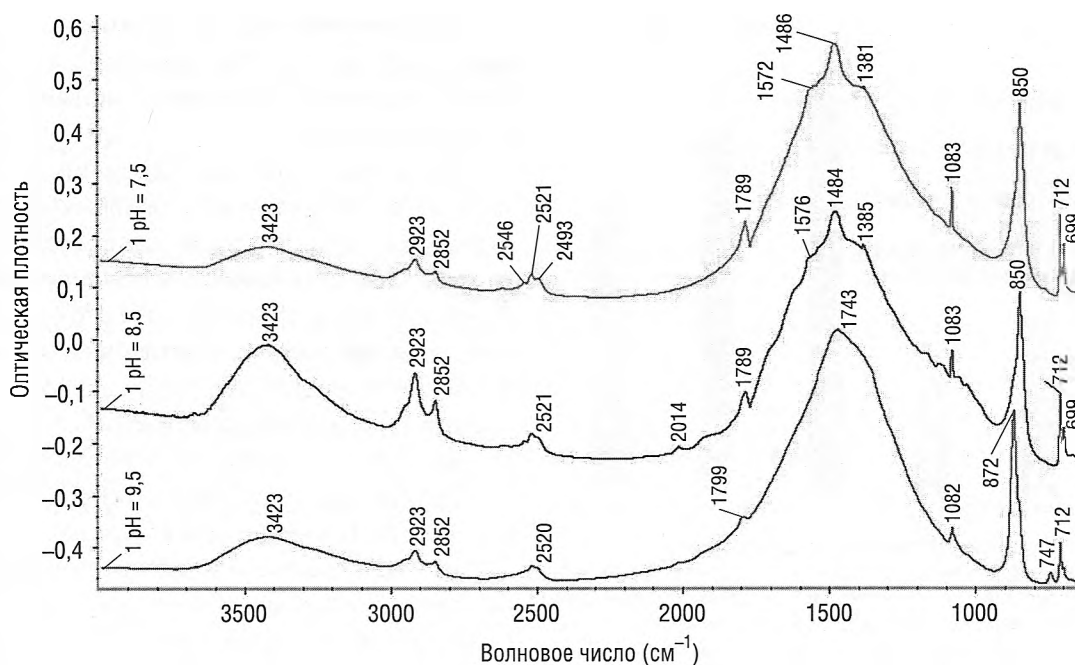


Рис. 3. ИК-спектры осадка карбоната кальция, полученного в присутствии магния при значениях pH 7,5 (1); 8,5 (2); 9,5 (3)

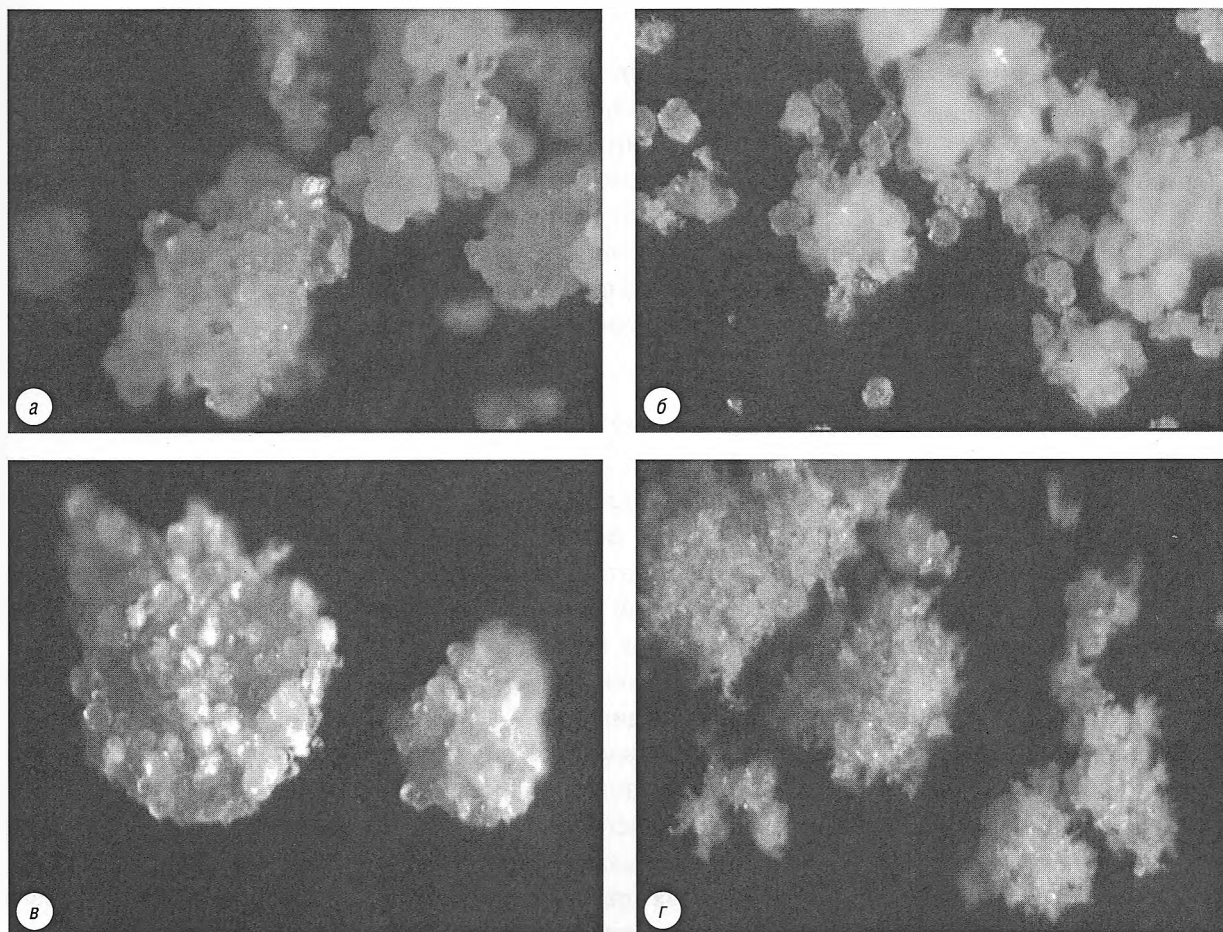


Рис. 4. Изображение кристаллов карбоната кальция, полученных в отсутствие примесных катионов (а) и в присутствии катионов алюминия (б), железа (в) и меди (г)

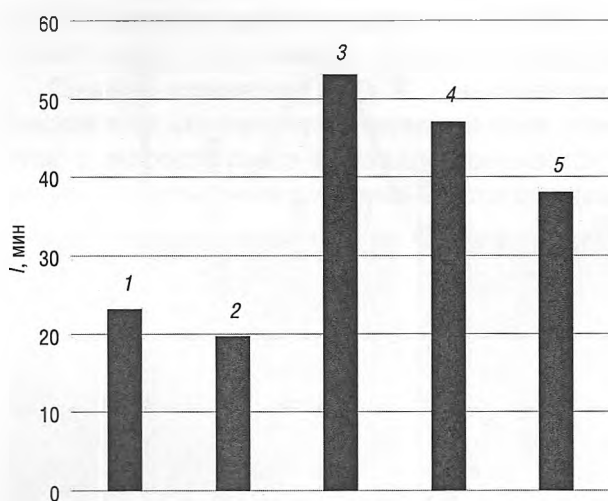


Рис. 5. Индукционный период осадкообразования в водных системах различного состава: 1 – контрольная модельная система; 2 – модельная система, содержащая примесные катионы железа, алюминия, меди; 3 – система (2) с ПА; 4 – система (2) с ПМА; 5 – система (2) с СП. Концентрация полимеров в системе 0,5 мг/л

Индукционный период осадкообразования уменьшается в 1,2 раза в системе, содержащей примеси алюминия, железа, меди (общая концентрация катионов железа, алюминия, меди в системе 62,5 мг/л).

Индукционный период осадкообразования при введении в систему ПА увеличивается в 2,3 раза по сравнению с вариантом, содержащим соли кальция и магния без примесей других катионов, и в 2,7 раза по сравнению с вариантом с примесями сульфатов железа, алюминия, меди. Увеличение индукционного периода наблюдается при использовании других водорастворимых полимеров, содержащих карбоксильные группы: в 2,0 и 2,4 раза для ПМА и в 1,6 и 1,9 раза для СП по сравнению с вариантами без органических добавок. Эффективность ингибирующего действия исследованных полиэлектролитов возрастает в ряду: сополимер акриловой и малеиновой кислот → натриевая соль полиметакриловой кислоты → натриевая соль полиакриловой кислоты.

Заключение

Особенностью замкнутых водооборотных систем предприятий, в которых природная вода заменена на сточные воды, является сложный состав циркулирующей жидкой фазы. Установлено, что наличие таких катионов как железо, алюминий, медь интенсифицирует процесс образования и роста кристаллов карбоната кальция, а также способствует дополнительному образованию нерастворимых соединений карбоната кальция, что нежелательно в связи с огромным риском сокращения теплопередачи на поверхностях теплообмена.

Следовательно, для систем с использованием очищенных сточных вод необходимо проводить комплексную обработку водооборотных циклов.

В работе на модельных системах установлено, что в присутствии солей железа, алюминия, меди индукционный период осадкообразования системы уменьшается в 1,2 раза, а введение в систему водорастворимых карбоксилсодержащих полимеров приводит к увеличению индукционного периода в 1,9–2,7 раза. Учитывая экологические и экономические преимущества замкнутых водооборотных систем, их применение в промышленности целесообразно при условии введения ингибиторов осадкообразования на основе водорастворимых полимеров.

В присутствии ионов алюминия, железа, меди рост кристаллов нарушается в связи с участием в строительстве кристаллов «посторонних» ионов.

По результатам исследований установлено, что присутствие примесных катионов алюминия, железа, меди способствует образованию нерастворимых соединений карбоната кальция. Известно, что сточные воды предприятий имеют достаточно сложный физико-химический состав с разнообразием содержащихся в них соединений, в том числе перечисленных выше катионов, поэтому при использовании в замкнутых водооборотных системах очищенных сточных вод необходимо использование реагентов с высокой эффективностью ингибирующего действия.

В работе исследовали индукционный период осадкообразования для различных модельных систем. Как видно из рис. 5, индук-

Список использованных источников

1. Исидоров, В. А. Экологическая химия / В. А. Исидоров. – СПб. : Химиздат, 2001. – 304 с.
2. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
3. Иванов, В. Г. Водоснабжение промышленных предприятий / В. Г. Иванов. – СПб. : С-Петербург. гос. ун-т путей сообщения, 2003. – 537 с.
4. Mechanism of mineral scale inhibition / M. B. Tomson [et al.] // SPE Scale symposium. Aberdeen. – 2003. – V. 18, iss. 03. – P. 564 – 572.
5. Amjad, Z. Performance of anionic polymers as precipitation inhibitors for calcium phosphonates: the influence of cationic polyelectrolytes / Z. Amjad, R. W. Zuhl, J. A. Thomas-Wohlever // Advances in Crystal Growth Inhibition Technologies / Springer. – 2002. – P. 71–83.
6. Гомеля, М. Д. Разработка ингибиторов накипеобразования для водооборотных систем охлаждения / М. Д. Гомеля, Т. А. Шаблий // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2000. – №3. – С. 40–46.
7. Особенности кристаллизации карбонатных осадков в щелочных растворах / И. В. Шестак [и др.] // Журн. неорганической химии. – 2012. – Т 57, № 1. – С. 36–42.
8. Ридер, Р. Д. Карбонаты: минералогия и химия / Р. Д. Ридер. – М.: Мир, 1987. – 494 с.
9. Loste, E. The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies / E. Loste, R. Wilson, F. Meldrum // J. Cryst. Growth. – 2003. – V. 254. – P. 206–218.
10. Савенок, А. Ф. Основы экологии и рационального природопользования / А. Ф. Савенок. – Минск: Сэр-Вит, 2004.

Поступила 15.12.2017