

ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ.

ЧИ ВСІ ІНГРЕДІЄНТИ ВАЖЛИВІ ТА КОРИСНІ?

Останнім часом у зв'язку з підвищеним антропогенним навантаженням значно погіршується якість природної води в басейнах рік, які є основними джерелами водопостачання в Україні. З усіх природних ресурсів, що використовуються людиною, вода не має собі рівних по об'єму споживання. Вимоги до якості води різні і залежать від її призначення, виду продукції, що виготовляється, та технологій, що застосовуються. В харчовій промисловості технологічна вода повинна відповідати вимогам до питної води і господарських потреб, а також додатковим вимогам, які обумовлені специфічними умовами галузі. Зазвичай якість води із природних джерел, поверхневих та підземних, не задовольняє вимог споживача. Саме вимоги споживача та хімічний склад і властивості природної води визначають вибір методів її обробки [1].

Основними реагентами, які застосовують в технології водопідготовки, є коагулянти. Найбільш поширені, неорганічні коагулянти, головним чином, солі полівалентних металів алюмінію та заліза – сульфат алюмінію, поліалюмінійхлорид, хлорне залізо та змішані коагулянти на основі солей заліза і алюмінію. Асортимент продукції, що випускається промисловістю, включає, в основному, очищений сульфат алюмінію в твердому вигляді та в розчині, що виготовляють з гідроксиду алюмінію.

Промислові коагулянти (сульфат алюмінію $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, хлорид заліза (III) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, сульфат заліза (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ відрізняється як за хімічним складом, так і за ефективністю коагуляції.

Поряд з технологічними перевагами, вони мають і певні недоліки. Наприклад, при використанні $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ для очищення оборотних вод в системах зворотного водопостачання призводить до закупорювання теплопередаючого технологічного обладнання гіпсом, який утворюється завдяки великій кількості сульфат-йонів; хлорне залізо вельми агресивне в корозійному відношенні, що призводить до втрати металу. Тому особливо

актуальним є питання синтезу ефективних коагулянтів, що максимально відповідають вимогам технології водопідготовки.

Самим багатотоннажним з неорганічних коагулянтів є виробництво сульфату алюмінію. Це коагулянт, який найбільш широко використовується (застосовується для очистки питних та стічних вод), зручний у використанні і відносно недорогий.

Сульфат алюмінію з каолінів отримують двох видів – очищений і неочищений. Останній відрізняється тим, що при обробці каоліну сульфатною кислотою нерозчинний кремнеземистий залишок не відділяється від сульфату алюмінію і входить до складу готового продукту. Неочищений сульфат алюмінію отримують шляхом обробки сирого чи обпаленого каоліну сульфатної кислоти в реакторах, автоклавах чи спіканням каоліну з сульфатною кислотою в печі, що обертається [2-4]. Відомий метод [5], згідно якого сульфат алюмінію отримують шляхом обробки сульфатною кислотою попередньо висушеного при 300 – 400 °C і потім охолодженого до 70 – 80 °C каоліну. Останній обробляють 65 – 67% сульфатною кислотою при 102 – 110 °C впродовж 6–8 год. Суспензію, яка містить 6 – 8% вільної сульфатної кислоти, переливають в ємності, де відбувається визрівання. Масу, що визріла, кристалізують при природному охолодженні на кристалізаційних столах. Готовий продукт вивантажують вручну в вигляді кусків 15 – 20 кг. Невелика кількість технологічних операцій і порівняно низька температура обпалювання сировини є перевагами цього способу. В той же час способу притаманні вагомні недоліки: дуже низький вміст основного компонента в готовому продукті (лише 9% Al_2O_3) і велика доля ручної праці. Випуск продукту в вигляді кусків великої маси затрудняє механізацію вантажних робіт і його дозування в процесі водопідготовки.

Каолін, обпалений при 700 – 800 °C, розкладається сульфатною кислотою практично повністю, що виключає операцію дозрівання маси. Кристалізацію продукту можна здійснювати різними способами, наприклад, розпилювання маси до її застигання, кристалізацією на водоохолоджувальних барабанах, що

обертаються, або шнеках та в вагонетках з відкидними стінками, що охолоджуються водою та ін. Найбільш вдалим способом видалення коагулянту, що закристалізувався, є пошарове зрізання застиглого продукту машиною [7].

З метою виключення обпалювання каоліну запропонований спосіб виробництва коагулянту з каолінів та нефелінів [8]. Необпалений каолін розкладають надлишковою кількістю 75 – 76%–ою сульфатною кислотою при безперервному перемішуванні на протязі 15 – 35 хв. Масу, що отримали, містить 20 – 25% вільної H_2SO_4 , її розбавляють водою і нейтралізують окремими порціями (10–15 кг) нефеліну, перемішують на протязі 2-3 хв і швидко зливають на кристалізаційний стіл. Застосування нефелінів не дозволяє підвищити вміст оксиду алюмінію в продукті та знизити вміст нерозчинного осаду. Крім того, в цьому випадку частина сульфатної кислоти витрачається на утворення сульфатів натрію і калію, які не приймають участі в очищенні води.

Розроблено також спосіб виробництва гранульованого неочищеного сульфату алюмінію з каолінів [5]. До переваг способу слід віднести те, що коагулянт отримують в гранульованому вигляді за підвищеного вмісту водорозчинного оксиду алюмінію (до 20%). Основний недолік способу – підвищений вміст нерозчинного осаду.

Загальним недоліком способів отримання неочищеного сульфату алюмінію є низький вміст оксиду алюмінію і високий вміст домішок (нерозчинного осаду, оксиду заліза, сульфатів калію і натрію) в готовому продукті. Це зумовлює обмежене застосування цього коагулянту.

Виробництво очищеного сульфату алюмінію з каолінів здійснюють шляхом обпалювання сировини, відокремлення розчину від кремнеземистого залишку і кристалізації готового продукту. Суть технології заключається в обпалюванні каоліну в барабанних печах і обробкою 45 – 60%–им розчином сульфатної кислоти при температурі кипіння. А далі здійснюють фільтрування та кристалізацію готового продукту. Цей метод був недосконалим в апаратурному рішенні. Ускладнена технологія призводила до великих теплових

затрат. Зависока температура обпалу призводить до втрат алюмінію. Таке виробництво згодом було припинено.

Розроблений безперервний процес отримання сульфату алюмінію зі збагачених каолінів з використанням способу двохстадійної сульфатизації [9]. Готовий продукт при такому способі містить 20 – 22% оксиду алюмінію. Недоліком є підвищена затрата теплоти, втрата основного продукту.

Отже можна відмітити, що каолін безумовно є перспективним видом сировини для отримання коагулянтів, але велика потреба в каоліні інших крупних споживачів, таких як целюлозно-паперова, керамічна галузі складають певні труднощі для забезпечення виробництва коагулянту з цієї сировини.

Іншим досить ефективним коагулянтом є оксіхлориди алюмінію. Перша згадка про основні солі хлориду алюмінію відноситься до 1920 року, коли Г. Бейлі описав процес розчинення алюмінію в соляній кислоті до максимально можливих концентрацій, при яких розчин з істинного перетворюється в колоїдний [10].

В подальшому, в зв'язку з вивченням властивостей золів гідроксиду алюмінію [11], встановлено, що оксіхлориди алюмінію є стабілізуючими електролітами цих золей, вступаючи в обмінні реакції з іншими електролітами [12].

В багатьох літературних джерелах вказується на те, що при гідролізі солей алюмінію утворюються різні гідратовані полімерні форми [13]. Оксіхлориди алюмінію є саме тими солями, в яких полімерні форми присутні з початку утворення цієї солі. Тому обробка води оксіхлоридом алюмінію більш ефективна, ніж сульфатом алюмінію [12].

Найбільшу увагу привертає 5,6-оксіхлорид алюмінію (ОХА), характерною особливістю якого є здатність гідролізуватися за низьких температур води, що піддається обробці.

Основні переваги 5,6-ОХА перед сульфатом алюмінію [1,14] полягають в тому, що він утворює помітні пластівці однакового гранулометричного складу, розмір яких практично не залежить від температури. Тому коагулянт

ефективний в країнах з холодною зимою. Він практично не знижує рН і лужного резерву води, яка підлягає очищенню, завдяки чому кислотна корозія комунікацій різко зменшується. Здатність 5,6–ОХА до коагуляції висока як в кислих, так і в лужних середовищах, тобто область оптимального рН при застосуванні його ширша, ніж при застосуванні сульфату алюмінію. Суттєвою перевагою коагулянту є значно менший вміст залишкового алюмінію в очищеній воді і малий приріст хлору після коагулювання. Крім того заміна сульфат-йонів на хлорид-йони в питній воді доцільна з гігієнічної точки зору. Згідно даних роботи [15] 5,6–ОХА може бути використаний для очищення та знезараження води в експедиційних умовах, оскільки його бактерицидна і протимікробна активність вища, ніж у сульфату алюмінію. Витрати ОХА (в перерахунку на Al_2O_3) на коагуляцію природної води може бути знижено в середньому на 20–30%, а в кращому випадку на 50% в порівнянні з сульфатом алюмінію.

Води з низькою мутністю, підвищеним вмістом органічних речовин або гумінових кислот, а також води з високою мутністю, які не піддаються обробці сульфатом алюмінію, можуть бути легше оброблені ОХА.

Оксіхлориди алюмінію в багатьох країнах світу вже давно застосовуються для очищення природних та стічних вод. Ще в 1935 році в США опублікована робота, в якій запропоновано проводити флокуляцію забрудненого цукрового розчину за допомогою ОХА.

Інтенсивні роботи щодо отримання і застосування ОХА для очищення природних вод, проводяться в Японії, Італії, Франції, Англії і ін. В.А.Клячко [14] дослідив ОХА на різних типах вод і показав їх переваги над сульфатом алюмінію, які не підлягають сумніву.

Перші патенти на застосування ОХА для очистки стічних вод від вугільного пилу, органічних домішок і відпрацьованих шламів були отримані в США і Англії [16]. ОХА вигідно відрізняються від солей заліза. Високоосновні ОХА в промислових масштабах не виробляються, тому в якості коагулянту для очистки на нафтопереробних заводах досліджуються низькоосновні.

Є кілька технологій отримання оксидохлориду алюмінію:

- на нафтохімічних підприємствах при виробництві етилбензолу, ізопропіленбензола та поліізопропілена;
- отримання ОХА з таких джерел сировини як металевого алюмінію; оксиду і гідроксиду алюмінію; шляхом нейтралізації розчинів хлориду алюмінію; при солянокислому розкладі алюмосилікатів; термогідролізом алюмініймісткої сировини; хлорсульфатним, іонообмінним та електрохімічним способами.

В останні роки збільшилось споживання коагулянтів для нейтралізації і знезараження стічних вод на підприємствах хімічної, автомобільної, нафтопереробної і інших галузей промисловості. Щоб забезпечити народне господарство коагулянтами, розширити асортимент, підвищити їх якість, необхідно створити ряд нових виробництв, здійснити технічне переоснащення діючих, а також розвивати науково-дослідницькі і дослідні роботи в області технології солей алюмінію та заліза, що направлені на вдосконалення існуючих способів і на дослідження можливості отримання нових, більш ефективних коагулянтів в порівнянні з традиційним сульфатом алюмінію.

ЛІТЕРАТУРА.

1. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами// Химия и технология воды. 1980.-Т.2, №6.-с.387-391.

2. Позин М.Е. Технология минеральных солей. – Л.: Химия, 1970. – Т.1. – 791с.
3. Дыбина П.В. Технология минеральных солей. – М.: Госхимиздат, 1949. – 288с.
4. Запольский А.К. Сернокислая переработка высококремнистого алюминиевого сырья. – К.:Наукова думка, 1981. – 208с.
5. Ткачев К.В., Запольский А.К., Кисель Ю.К. Технология коагулянтов. – Л.: Химия, 1978. – 183 с.
6. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянт и флокулянт в процессах очистки воды. Свойства. Получение. Применение. – Л.: Химия, 1987.– 208 с.
7. Иванов К.В. Механизация трудоемких процессов в производстве глинозема. – Хим. пром-сть, 1955. – №1. – с.48 – 50.
8. Савчук С.И. Непрерывный метод получения каолин-нефелинового коагулянта: Автореф. дис... канд. техн. наук. – М., 1953. – 12с.
9. А.С. 273809 (СССР) способ получения сульфата алюминия / В.С.Сажин, А.К.Запольский, М.Е.Гиллер и др. – Оpubл. в Б.И., 1974. – №27.
10. Baily G. – J.Soc.Chem.Indust., 1920. – 39. – p.118 – 120.
11. Шишнихашвили М.Е., Каргин В.А., Бацанадзе А.Л. Изучение основных солей алюминия. // Журнал физической химии. – 1947. – Т.21. – №3. – с.391 – 394.
12. Очистка воды оксихлоридами алюминия / А.П.Шутько, В.Ф.Сороченко, Я.Б.Козлинский, В.М.Гречко / Под общ. ред. А.П.Шутько. – К.: Техника, 1984. – 136с.
13. Басов В.П., Боровиков А.Я., Шутько А.П. получение ОХА при солянокислом размножении каолина.-Реф. инф. о законченных научно-исследовательских работах в вузах УССР.- 1974, вып. 15, с.23-24.

14. Клячко В.А. Новый коагулянт 2,5-оксихлорид алюминия.// Водоснабжение и сан. техника. – 1962, – № 7. – с. 13 – 15.
15. Алфимов Н.Н, Эвенштейн З.М., Руденко Н.Н. способ одновременного осветления и обеззараживания воды поверхностных источников в экспедиционных условиях.// Гигиена и санитария, 1970. – №6. – с. 86 –87.
16. Пат.2858269(США).