



ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
КОМПЛЕКСНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
И КОНСТРУКТОРСКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
ВОДОСНАБЖЕНИЯ, КАНАЛИЗАЦИИ, ГИДРОТЕХНИЧЕСКИХ СООРУЖЕНИЙ  
И ИНЖЕНЕРНОЙ ГИДРОГЕОЛОГИИ  
ОАО «НИИ ВОДГЕО»

---

УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор  
ОАО «НИИ ВОДГЕО»

\_\_\_\_\_ А. Б. Щегляев  
“ \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2007 г.

## ОТЧЕТ

### О НАУЧНО – ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по теме: «Испытания эффективности молотого и зернистого брусита в качестве реагента и фильтрующего материала для нейтрализации дренажных вод ОАО

«Дорогобуж» и удаления из них ионов металлов»

(Хоздоговор № 083/16-07 от 11.06.2007 г).

Первый зам. Генерального директора по научной работе, к.т.н.	_____	И. А. Нечаев
Руководитель лаборатории, к.т.н.	_____	А.Н. Белевцев
Руководитель НИР, к.т.н.	_____	А.Н. Белевцев
Ответственный исполнитель: к.т.н.	_____	В. И. Жаворонкова

Москва, 2007 г.

## Список исполнителей

- Белевцев А. Н. - Зав. Лабораторией, к.т.н.
- Байкова С. Н. - Старший научный сотрудник, к.т.н.
- Жаворонкова В. И. - Старший научный сотрудник, к.т.н.
- Мельникова Н. Н. - Ведущий инженер.

## Реферат

**Ключевые слова:** молотый брусит, зернистый брусит, гидроксид магния, реагенты, фильтрующие материалы, природные воды, сточные воды, дренажные воды, нейтрализация, очистка дренажных вод, удаление ионов тяжелых и легких металлов, средний диаметр зерен образца брусита, коэффициент неоднородности, пористость брусита, механическая прочность, измельчаемость, истираемость, набухаемость, химическая стойкость, фильтрование, ионный обмен, осаждение, гидроксиды металлов, поглощающая способность, эффективность извлечения, фильтрование, гидравлическая крупность частиц, статическая емкость, динамическая емкость, скорость фильтрования, интенсивность промывки, регенерация

Работа выполнялась по договору с ОАО «Русское горно-химическое общество» № 083/16-07 от 11.06.2007 г.

В отчете приведены результаты испытаний образца зернистого (дробленого) брусита, представленного Заказчиком (фракция с размером зерен 0,5 – 2 мм.) с целью определения возможности использования его в качестве фильтрующего материала в технологиях обработки вод различного состава. Определены средний диаметр зерен образца, коэффициент неоднородности, пористость, механическая прочность (измельчаемость, истираемость), набухаемость, химическая стойкость. Показано, что Представленный для испытаний образец зернистого брусита (фракция 0,5 – 2,0 мм) по среднему диаметру зерен ( $d_{\text{CP}} = 1,005$  мм), коэффициенту неоднородности ( $K_H = 1,71$ ), массе пылевидных ( $< 0,25$  мм) частиц (0,1%), пористости ( $P = 62\%$ ), измельчаемости (3,6%) удовлетворяет требованиям технических условий на фильтрующие материалы, используемые для загрузки скорых фильтров в технологиях водоподготовки. Насыпная плотность брусита и коэффициент его набухаемости зависят от фракционного состава и составляют в среднем: для мелких фракций (0,25 – 1,0 мм) 1,14 г/см<sup>3</sup> и 1,16; для крупнозернистых фракций (1 – 2 мм) 1,25 г/см<sup>3</sup> и 1,075.

Образцы зернистого брусита проявляют удовлетворительную химическую устойчивость в нейтральных водных средах. При контактировании образцов зернистого брусита с нейтральными водными средами прирост плотного остатка ( $\Delta П = 18 - 21$  мг/л), окисляемости ( $\Delta O = 8 - 10,3$  мгО/л) и кремнекислоты ( $\Delta SiO_2 = 0,4 - 0,6$  мг/л) практически не превышают значений, соответствующих требованиям технических условий.

При контактировании зернистого брусита с нейтральными водными средами имеет место повышение величины рН растворов и обогащение их ионами магния за счет замещения их в брусите на ионы кальция или натрия из раствора при неизменном плотном остатке растворов. Степень увеличения рН и прироста концентрации ионов магния может регулироваться временем контактирования брусита с водной средой, что обеспечивается

изменением высоты слоя или скорости фильтрования. Минимальное изменение величины рН (до нормируемых значений не более 8,5) и прироста содержания ионов магния обеспечивается при времени контакта  $\leq 2$  минут. Использование зернистого брусита в технологиях осветления природных вод, наиболее целесообразно для загрузки скорых и сверхскорых фильтров при скоростях фильтрования  $\geq 10$  м/ч.

При контактировании кислых растворов с бруситом достигается их нейтрализация и повышение значения рН. При контактировании с бруситом щелочных растворов имеет место снижение величины рН и их стабилизация. Зернистый брусит, по-видимому, может эффективно использоваться для загрузки фильтров-нейтрализаторов при очистке кислых и щелочных вод.

Использование зернистого брусита, предположительно, наиболее эффективно для загрузки фильтров в технологиях осветления воды оборотных систем технического водоснабжения. Перераспределение ионов кальция и магния между бруситом и обрабатываемой водой будет способствовать снижению интенсивности карбонатных отложений в трубопроводах и теплообменной аппаратуре.

Определен химический состав дренажных вод склада пиритного огарка ОАО «Дорогобуж». Показано, что дренажные воды представляют средне-концентрированные сточные воды. Они характеризуются сильно кислой реакцией (величина рН от 3,2 до 6,4), большой жесткостью, обусловленной значительным содержанием ионов кальция (до 880 мг/л) и магния (до 535 мг/л) и большим солесодержанием (сухой остаток до 8030 мг/л), обусловленным наличием сернокислых и солянокислых солей кальция, магния, железа, алюминия и цинка. Они содержат в значительных концентрациях, ионы аммония (до 1340 мг/л), сульфат- и хлорид-ионы (до 3480 и до 470 мг/л), ионы металлов (мг/л): железа общ. (от 127 до 195); меди 10,0 – 20,0; цинка от 80 до 135; алюминия от 25 до 208, марганца от 0,01 до 10. Содержание ионов других металлов (никеля, кобальта, кадмия, свинца, а также соединений хрома (VI)) незначительно, однако превышает по некоторым компонентам (ионы никеля, кобальта, кадмия) их ПДК в воде водоемов рыбохозяйственного водопользования.

Содержание органических примесей в дренажных водах незначительно, на что указывает малая величина ХПК (около 30 мгО/л). Проба дренажных вод, отобранная в августе 2007 г. служила объектом для определения эффективности использования брусита в технологии обработки сточных вод. Пробы этой воды при проведении экспериментов подвергались обработке молотым и дробленным бруситом.

В лабораторных условиях проведенные испытания по определению эффективности и поглощающей способности образцов зернистого брусита при использовании его в качестве фильтрующего материала при нейтрализации дренажных вод и очистке их от ионов

металлов. Установлено, что зернистый (дробленый) брусит является эффективным фильтрующим материалом для нейтрализации кислых сточных вод и извлечения из них ионов тяжелых и легких металлов. Фильтрация дренажных вод, имеющих сильно кислую реакцию ( $\text{pH} = \sim 3,0$ ) и содержащих ионы железа, меди, цинка и алюминия в высоких концентрациях (от 15 до 200 мг/л), через слой зернистого брусита высотой 200 мм обеспечивает их нейтрализацию с доведением величины  $\text{pH}$  до значений 6,5 - 9,5 и удаление из них ионов железа до 0,1 – 0,3 мг/л; меди – до отсутствия, цинка до 0,3 – 0,4 мг/л, алюминия – до отсутствия – 0,2 мг/л. Эффективность удаления ионов металлов может быть повышена при увеличении высоты слоя загрузки. Поглощающая способность зернистого брусита по ионам водорода и ионам металлов достигает 750 – 1000 г-эквивалентов на 1 м<sup>3</sup> загрузки брусита, что соразмерно с поглощающей способностью синтетических ионообменных материалов, при значительно меньшей стоимости брусита (АкваМага) по сравнению с ионообменными смолами.

Нейтрализация дренажных вод и извлечение из них ионов металлов проходит частично за счет обменных реакций с ионами магния, частично – за счет взаимодействия с гидроксид-ионами брусита и образования гидроксидов металлов, присутствующих в фильтрате во взвешенном состоянии и в виде гелеобразного осадка на загрузке, блокирующего контакт жидкой фазы с зернами брусита и снижающего его эффективное использование. С целью предотвращения образования осадков на загрузке и повышения эффективности использования брусита целесообразно для загрузки фильтров использовать более крупные фракции фильтрующего материала с размерами частиц от 2 до 8 мм. Восстановление нейтрализующей и поглощающей способности зернистого брусита достигается периодическим взрыхлением и промывкой загрузки очищенной водой.

Проведены эксперименты по определению эффективности применения и расхода молотого брусита «АкваМаг» для нейтрализации и очистки дренажных вод. Установлено, что молотый брусит (АкваМаг) обеспечивает нейтрализацию кислых дренажных вод и значительное снижение содержания в них ионов металлов (железа, меди, цинка, алюминия). Степень нейтрализации дренажных вод и удаления из них ионов металлов зависит от дозы брусита и времени контактирования его с обрабатываемой водой. Нейтрализация дренажных вод с обеспечением величины  $\text{pH}$  в пределах 6,5 – 8,5 достигается при расходе брусита, незначительно (на 15 – 20%) превышающем теоретическое количество и составляющем 0,85 – 1 г на 1 л обрабатываемой воды.

Наибольшая степень удаления ионов металлов достигается при оптимальном расходе брусита (АкваМаг) в 100 – 120% от теоретического количества (0,85 – 1,0 г/дм<sup>3</sup>). При этом обеспечивается удаление ионов железа ~ на 92% (до концентрации 0,3- 0,6 мг/дм<sup>3</sup>), ионов

меди ~ на 93% (до 1,2- 1,5 мг/дм<sup>3</sup>), цинка на 92 – 92,5% (до 8,5 – 10 мг/дм<sup>3</sup>). Ионы алюминия удаляются из воды при этом практически полностью до остаточных концентраций – отсутствие – 0,2 мг/дм<sup>3</sup>. Оптимальное время контакта составляет 15 – 30 минут. Дальнейшее увеличение расхода реагента и времени контакта оказывает незначительное влияние на эффективность и степень очистки дренажных вод от ионов тяжелых и легких металлов.

Более глубокое удаление ионов металлов, до концентраций на уровне их ПДК, может достигаться, вероятно, двух-ступенчатой обработкой дренажных вод с промежуточным отделением осадка – дробной нейтрализацией или фильтрованием на второй ступени через фильтры с загрузкой зернистым бруситом.

Разработаны предложения и принципиальные технологические схемы обработки дренажных вод склада пиритного огарка с использованием молотого брусита (АкваМаг) при введении его в обрабатываемую воду в виде 5 – 10%-ной суспензии и зернистого брусита при фильтровании воды через слой его загрузки.

Для уточнения параметров и условий применения зернистого брусита в технологиях осветления природных и оборотных вод, нейтрализации дренажных и других сточных вод и очистки их от ионов металлов необходимо проведение полупроизводственных испытаний на укрупненных пилотных установках.

## Оглавление

	Стр.
1. Введение.....	7
2. Определение характеристик образцов зернистых фракций брусита для использования в качестве фильтрующего материала при обработке воды.....	10
2.1. Требования, предъявляемые к фильтрующим материалам .....	10
2.2. Методика проведения испытаний.....	11
2.3. Результаты испытаний зернистых фракций брусита в статических условиях.....	13
2.3.1. Определение среднего диаметра зерен образца брусита и коэффициента неоднородности. ....	13
2.3.2. Определение пористости брусита.....	15
2.3.3. Определение механической прочности (измельчаемости и истираемости) брусита.....	15
2.3.4. Определение набухаемости образца зернистого русита.....	16
2.3.5. Определение химической стойкости образца брусита.....	16
2.4. Испытания зернистых фракций брусита в динамических условиях.....	18
Выводы по разделу 2.....	20
3. Характеристика дренажных вод от склада пиритного огарка ОАО «Дорогобуж», подлежащих нейтрализации и очистке от соединений тяжелых и легких металлов с использованием брусита.....	23
4. Испытания эффективности и поглощающей способности зернистых фракций брусита при нейтрализации дренажных вод и извлечении из них ионов металлов.....	26
Выводы по разделу 4.....	33
5. Определение эффективности и расхода молотого брусита для нейтрализации дренажных вод и удаления из них ионов металлов (железа, меди, цинка, алюминия).....	34
Выводы по разделу 5.....	41
6. Разработка принципиальных схем и предложений по нейтрализации дренажных вод склада пиритного огарка и очистки их от ионов металлов с использованием брусита.....	42
7. Заключение.....	47
8. Приложения.....	51

## Введение

Брусит – природный кристаллический материал, минерал класса гидроксидов- $Mg(OH)_2$ , месторождения и большие запасы которого имеются во многих регионах России. Является перспективным материалом для получения магния и его соединений, применяется в ряде производств в качестве наполнителя и нейтрализующего агента.

В России ОАО «Русское горно-химическое общество» создало крупнотоннажное производство молотого брусита, «АкваМаг». При производстве этого продукта могут быть получены различные фракции брусита с размерами частиц от 0 до 300 мкм, а также дробленый материал с размерами зерен от 0,25 до 2 мм и более.

В последние годы в литературных источниках опубликован ряд работ, указывающих на возможность и эффективность использования природного брусита в качестве агента для нейтрализации слабокислых сточных вод и извлечения ионов некоторых тяжелых металлов из природных и техногенных сточных вод, в качестве агента стабилизирующего величину pH обрабатываемых сред, а также в качестве реагента, повышающего седиментационные свойства взвешенных веществ (активного ила), образующихся в процессах биологической очистки сточных вод.

Исходя из этой информации, а также учитывая основные свойства брусита, в 2007 г. ОАО «НИИ ВОДГЕО» в соответствии с договором с ООО «Русское горно-химическое общество» № 011/16-07 выполнил работу по оценке эффективности природного гидроксида магния «АкваМаг» (молотого брусита) в качестве реагента для удаления из воды различных загрязняющих веществ. Работа проводилась в лабораторных условиях на водных растворах – имитатах сточных вод. При этом взаимодействие растворов с бруситом изучалось в контактных условиях, путем смешения обрабатываемых растворов с навесками сухого реагента или его суспензией. В результате выполненных экспериментов была установлена возможность и эффективность использования этого материала для нейтрализации минеральных (соляная, азотная, серная, ортофосфорная) и органических (уксусная) кислот, а также для удаления из водных растворов ионов тяжелых металлов (железа, меди, цинка, никеля), определены некоторые преимущества применения брусита для нейтрализации кислот по сравнению с использованием традиционных нейтрализующих агентов (едкого натра, извести).

Для подтверждения результатов работ по эффективности применения брусита в технологиях обработки воды было целесообразно проведение испытаний при обработке бруситом реальных сточных вод конкретного объекта. В качестве такого объекта был выбран завод по производству азотных удобрений – ОАО «Дорогобуж» на котором, помимо

хозяйственно-бытовых и слабо загрязненных азотсодержащих сточных вод и поверхностного стока с территории предприятия образуются и отводятся сильно загрязненные дренажные воды от склада пиритного огарка. Эти сточные воды имеют кислую реакцию и содержат в больших концентрациях соли тяжелых (железа, меди, цинка) и легких (алюминия) металлов. Разработка технологии нейтрализации и очистки этих сточных вод имеет практическую значимость.

Кроме того, в результате анализа опубликованных работ была выявлена также целесообразность испытаний эффективности применения дробленого (зернистого) брусита для нейтрализации кислых вод и извлечения из них ионов металлов при использовании его в виде фильтрующей загрузки.

Учитывая изложенное, для расширения возможной области использования брусита и проведения испытаний на реальном объекте, между ОАО «НИИ «ВОДГЕО» и ООО «Русское горнохимическое общество» был заключен договор № 083/16-07 на выполнение работы по теме: «Испытания эффективности применения молотого и зернистого брусита в качестве реагента и фильтрующего материала для нейтрализации дренажных вод ОАО «Дорогобуж» и удаления из них ионов металлов».

Программой и календарным планом работ по договору предусматривалось решение следующих задач:

1. Определение характеристик образцов зернистых фракций брусита (дробленого брусита) с целью изучения возможности использования его в качестве фильтрующей загрузки (химической стойкости, набухаемости).
2. Определение химического состава дренажных сточных вод от склада пиритного огарка ОАО «Дорогобуж».
3. Испытания эффективности и поглощающей способности зернистых фракций брусита при нейтрализации дренажных вод от склада пиритного огарка и извлечения из них ионов металлов (железа, меди, цинка, алюминия)
4. Определение эффективности и расхода молотого брусита для нейтрализации дренажных вод от склада пиритного огарка и удаления из них ионов металлов (железа, меди, цинка, алюминия).
5. Разработка принципиальной технологической схемы и предложений по внедрению технологии очистки дренажных вод с использованием брусита.

Результаты работ, выполненных по перечисленным направлениям, изложены в настоящем отчете.

## **2. Определение характеристик образцов зернистых фракций брусита для использования в качестве фильтрующего материала при обработке воды.**

В технологии подготовки воды для целей питьевого и технического водоснабжения применяются различные фильтрующие материалы: кварцевый песок, дробленый антрацит, мраморная и керамическая крошка, дробленый керамзит, магнетит и др.

В соответствии с техническими условиями на фильтрующие материалы скорых фильтров они классифицируются:

К фильтрующим материалам, используемым для осветления воды при загрузке скорых фильтров в процессах водоподготовки, предъявляется ряд требований и условий, которые нормируются соответствующими техническими условиями.

Фильтрующий материал, загружаемый в скорые фильтры, должен:

- хорошо задерживать присутствующие в обрабатываемой воде взвешенные вещества;
- легко отмываться от задержанных взвешенных веществ;
- не измельчаться и не истираться при промывке в процессе эксплуатации;
- не обогащать фильтруемую воду какими либо примесями, входящими в состав самого материала;
- обладать химической стойкостью при воздействии на него фильтруемой воды.

Эти же материалы используются для загрузки фильтров в технологиях очистки и доочистки различных видов сточных вод. Для очистки сточных вод, имеющих кислую реакцию используются фильтры-нейтрализаторы, которые загружаются известняком, доломитом и другими природными нейтрализующими материалами.

### **2.1. Требования, предъявляемые к фильтрующим материалам**

В соответствии с техническими условиями на фильтрующие материалы для загрузки скорых фильтров к ним предъявляются следующие требования:

1. Средний диаметр зерен фильтрующего материала должен быть не менее 0,6 мм и не более 1,0 мм; частиц диаметром менее 0,25 мм (пылевидных) должно быть не более 1%.
2. Коэффициент неоднородности зерен фильтрующего материала должен быть не более 2,0
3. Пористость фильтрующего материала должна быть не менее 35%.
4. Измельчаемость фильтрующего материала должна быть не более 4% при 24-часовом взбалтывании на шуттель-аппарате.

5. Фильтрующие материалы должны быть химически стойки в отношении фильтруемой воды:

а) При испытании химической стойкости на нейтральной воде ( $pH = 6,5 \div 7,5$ ), прирост плотного остатка воды не должен превышать 20 мг/л по сравнению с исходной водой;

б) При испытании на кислой воде ( $pH < 6,5$ ) материалов класса «е» увеличение плотного остатка воды не должно превосходить 20 мг/л, окисляемость воды не должна увеличиваться более чем на 10 мг О/л;

в) При испытании щелочной водой ( $pH > 7,5$ ) материалов класса «ж» увеличение плотного остатка воды не должно превосходить 20 мг/л, окисляемость воды не должна увеличиваться более чем на 10 мгО/л, содержание кремнекислоты не должно увеличиваться более чем на 10 мг/л.

7. Фильтрующие материалы должны умеренно изменяться в объеме при воздействии на них жидких сред, т.е. не должны обладать значительной набухаемостью.

## 2.2. Методика проведения испытаний.

Фильтрующие материалы, используемые для загрузки фильтров в технологиях осветления природных и сточных вод классифицируются

- по химическому составу на

а) минеральные,

б) органические;

- по происхождению на:

в) естественные зернистые,

г) приготовленные путем дробления;

- по сфере применения на:

д) применяемые при осветлении нейтральных вод /  $pH 6,5 - 7,5/$ ,

е) применяемые для осветления кислых вод /  $pH < 6,5/$ ,

ж) применяемые для осветления щелочных вод /  $pH > 7,5/$ .

В соответствии с техническими условиями испытания фильтрующих материалов проводятся по установленным методикам.

2.2.1. Определение среднего диаметра зерен, коэффициента неоднородности и содержания пылевидных частиц производится путем рассеивания навески высушенного при  $105^{\circ}C$  материала на наборе калиброванных сит с размерами ячеек 0,25; 0,4; 0,5; 0,7; 0,9; 1,0; 1,5 мм.

Средний диаметр зерен  $d_{cp}$  материала (мм) вычисляется по уравнению:

$$d_{CP} = (m_1 + m_2 + m_3 + \dots + m_n) / 2 [m_1 / (d_1 + d_2) + m_2 / [(d_2 + d_3) + \dots + m_{n-1} / (d_{n-1} + d_n) + m_n / d_n] \quad (1)$$

где:  $d_1, d_2, d_n$  – калибр сита №1, №2, №3.....№ n, мм

$m_1, m_2, \dots, m_n$  - % материала, оставшегося на сите калибром  $d_1, d_2, \dots, d_n$ ;

Коэффициент неоднородности  $K_H$  вычисляется по уравнению:

$$K_H = d_{80} / d_{10} \quad (2)$$

где:  $d_{80}$  – размер зерен более крупных, чем 80% зерен материала (80%-ный калибр);

$d_{10}$  – размер зерен менее крупных, чем 10% зерен материала (10%-ный калибр).

Восьмидесятипроцентный калибр материала ( $d_{80}$ ) вычисляется по формуле:

$$d_{80} = [(d_{k+1} - d_k) \times (80 - m_k) / (m_{k+1} - m_k)] + d_k \quad (3)$$

где:  $d_k$  - калибр ближайшего сита, через которое прошло менее 80% всего материала;

$m_k$  – количество материала в %, прошедшее через это сито;

$d_{k+1}$  – калибр ближайшего сита, через которое прошло более 80% всего материала;

$m_{k+1}$  – количество материала в %, прошедшее через это сито.

Десятипроцентный калибр материала ( $d_{10}$ ) – вычисляется по формуле:

$$d_{10} = d_s + [(d_{s+1} - d_s) \times (10 - m_s) / (m_{s+1} - m_s)] \quad (4)$$

где:  $d_s$  – калибр ближайшего сита, через которое прошло менее 10% всего материала;

$m_s$  – количество материала в %, прошедшее через это сито;

$d_{s+1}$  – калибр ближайшего сита, через которое прошло больше;

$m_{s+1}$  – количество материала в %, прошедшее через это сито.

Процент пылевидных частиц – количество материала, в % прошедшее через сито с отверстиями 0,25 мм.

2.2.2. Определение пористости материала производится по объему воды, пошедшей на заполнение уплотненного встряхиванием слоя материала объемом 50 мл. в калиброванном цилиндре.

Пористость материала  $P$  в % вычисляется по формуле:

$$P = 100 \times [50 - (V_1 - V_2)] / 50, \quad (5)$$

где:  $V_1$  – количество воды, пошедшее на заполнение (до метки) сосуда (стакана) при калибровке, мл

$V_2$  – то же в присутствии в сосуде 50 г. испытуемого материала, мл.

2.2.3. Определение механической прочности (истираемости и измельчаемости) материала производится путем рассеивания на ситах с размерами ячеек 0,5 и 0,25 мм навески (фракция 0,5 – 1 мм) материала (100 г). высушенного при температуре 60<sup>0</sup> С после взбалтывания её с 200 мл дистиллированной воды в течение 24 часов на шуттель-аппарате.

После взбалтывания содержимое сосуда выпаривается, высушивается и рассеивается на ситах. Масса остатка материала, прошедшее через сито с отверстиями 0,5 мм и оставшееся на сите с отверстиями диаметром 0,25 мм (в граммах) показывает его измельчаемость (в %), масса пыли, прошедшей через сито с отверстиями 0,25 мм показывает истираемость его (в %).

2.2.4. Определение химической стойкости фильтрующих материалов производится путем контактирования в течение 24 часов при периодическом (1 раз в 2 часа) взбалтывании навески (100 г) материала с 500 мл. растворов: А) 200 мг едкого натра в литре дистиллированной воды (0,005 н. раствор) Б) 200 мг соляной кислоты пл. 1,19 в литре дистиллированной воды (0,002 н. раствор) и В) 500 мг хлорида натрия в литре дистиллированной воды (~ 0,0085 н. раствор) и последующего определения в отфильтрованной воде прироста плотного остатка, окисляемости и кремнекислоты.

При этом: увеличение (прирост) плотного остатка составляет:  $\Delta \Pi = \Pi_1 - \Pi_2$ ;

Прирост окисляемости -  $\Delta O = O_1 - O_2$ ;

Прирост содержания кремнекислоты  $\Delta (\text{SiO}_2) = (\text{SiO}_2)^1 - (\text{SiO}_2)^{11}$ .

Где:  $\Pi_1, O_1, (\text{SiO}_2)^1$  - плотный остаток, окисляемость и содержание кремнекислоты растворов после контактирования с материалом;

$\Pi_2, O_2, (\text{SiO}_2)^{11}$  - плотный остаток, окисляемость и содержание кремнекислоты в растворах без контактирования с материалом.

### **2.3. Результаты испытаний зернистых фракций брусита в статических условиях.**

Для проведения испытаний зернистых фракций брусита, с целью определения возможности и эффективности использования их в качестве фильтрующего материала при нейтрализации дренажных вод склада пиритного огарка ОАО «Дорогобуж» и извлечения из них ионов металлов, Заказчиком был представлен образец брусита с размерами зерен от 0,25 до 2 мм.

В соответствии с методиками испытаний фильтрующих материалов проведено определение его характеристик: среднего диаметра зерен, коэффициента неоднородности, пористости, механической прочности (измельчаемости, истираемости), химической стойкости, набухаемости.

2.3.1. Определение среднего диаметра зерен образца брусита и коэффициента неоднородности.

Для определения среднего диаметра зерен и коэффициента неоднородности, в соответствии с методикой, 300 г. образца высушивали при температуре 105<sup>0</sup> С до постоянного веса. Из высушенного образца взята навеска ~200 г материала и проведено её

рассеивание на наборе сит с калибром от 0,25 до 2,0 мм. каждая фракция материала (оставшаяся на соответствующем сите а также фракция, прошедшая через сито калибра 0,25 мм) взвешивалась на технических весах (с точностью до 0,01 г.) по результатам рассеивания и взвешивания рассчитывался средний диаметр и коэффициент неоднородности по формулам (1), (2), (3), (4).

Результаты рассеивания образца брусита приведены в таблице 2.1

Таблица 2.1.

Результаты определения фракционного состава образца зернистого брусита

№№ п/п	Калибр сита мм	Остаток на сите		прошло через сито	
		г.	%	г	%
1	0,25	1,4	0,7	0,2	0,1
2	0,5	21,6	10,8	1,6	0,8
3	0,7	32,8	16,4	23,2	11,6
4	1,0	112,5	56,3	56,0	28,0
5	1,2	16,8	8,1	168,5	84,3
6	1,5	8,6	4,3	184,7	92,3
7	2,0	6,7	3,3	193,3	96,7
	Всего:	199,8	99,9		
	пыль				0,1%

Согласно уравнению (1) средний диаметр зерен образца брусита

$$d_{CP} = (0,7 + 10,8 + 16,4 + 56,0 + 8,1 + 4,3 + 3,3) / 2 \times [ 0,7/(0,25+0,5) + 10,8/(0,5+0,7) + 16,4/(0,8+1,0) + 56/(1,0+1,2) + 8,1/(1,2+1,5) + 4,3/(1,5+2,0) + 3,3/2,0 ] = 1,005 \text{ мм.}$$

Согласно уравнению (4):

$$d_{10} = 0,5 + [(0,7 - 0,5) (10 - 0,1) / (11,6 - 0,8)] = 0,69 \text{ мм.}$$

Согласно уравнению (3):

$$d_{80} = 1,0 + [ (1,2 - 1,0) (80 - 28) / (84,25 - 28) ] = 1,18 \text{ ми.}$$

$$\text{Коэффициент неравномерности: } K_H = 1,18 / 0,69 = 1,71.$$

Результаты определения показали, что представленный образец зернистого брусита имеет средний диаметр зерен  $d_{CP} = 1,005$  мм, что практически не превышает требуемый техническими условиями ( $d_{CP} = 1,0$ ); масса пылевидных частиц 0,1%, что значительно ниже требуемого по техническим условиям (не более 1%); коэффициент неоднородности  $K_H = 1,71$  также меньше требуемого по техническим условиям (не более 2,0). По этим показателям представленный образец зернистого брусита удовлетворяет требованиям, предъявляемым к фильтрующим материалам, используемым для загрузки скорых фильтров в технологиях водоподготовки.

-

### 2.3.2. Определение пористости брусита

В связи с тем, что для загрузки скорых фильтров в технологии подготовки питьевых вод, согласно СНиП 2.04.02-84, используются фильтрующие материалы крупностью 0,5 – 1,2 мм, пористость брусита определена для имеющегося образца с фракцией 0,25 – 1,0 мм.

При этом, согласно методике, на заполнение калиброванного стакана (цилиндра) до рекомендуемой метки на высоте 100 мм пошло 70 мл. дистиллированной воды ( $V_1 = 70$  мл.);

На заполнение этого стакана, при помещении в него 50 мл. испытуемой (уплотненной) фракции брусита, пошло 51 мл. воды ( $V_2 = 51$ мл.)

Пористость этой фракции брусита, согласно уравнению (5) составляет:

$$P = 100 \times [50 - (70 - 51)] / 50 = 62\%$$

Определенная пористость испытуемого образца зернистого брусита  $P = 62\%$  значительно превышает требуемую техническими условиями ( $P$  не менее 35%).

-

### 2.3.3. Определение механической прочности (измельчаемости и истираемости) брусита

В соответствии с методикой (см. п. 2.2.3) навеску высушенного при температуре 60°C брусита фракции 0,5 – 1 мм поместили в сосуд и залили 200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Смесь взбалтывали в течение 24 часов на шуттель-аппарате.

После взбалтывания содержимое сосуда перенесли в фарфоровую чашку, воду выпарили, оставшуюся массу брусита высушили при температуре 60°C рассеяли на ситах. Определили массу материала оставшегося на сите с размерами ячеек 0,5 мм, массу материала, прошедшего через сито 0,5 мм и задержанного на сите с размерами ячеек 0,25 мм и массу материала, прошедшего через сито с отверстиями 0,25 мм.

Результаты определения приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Результаты определения механической прочности образца зернистого брусита

масса брусита, взятого для испытаний фракция 0,5-1,0 мм), г	масса брусита после испытаний, г.			Измельчаемость материала %	Истираемость материала %
	задержано на сите 0,5 мм	прошло через сито 0,5 мм и задержано на сите 0,25 мм	прошло через сито 0,25 мм		
<b>100</b>	<b>94,6</b>	<b>3,6</b>	<b>1,8</b>	<b>3,6</b>	<b>1,8</b>

По измельчаемости испытуемый образец зернистого брусита соответствует требованиям технических условий (не более 4%).

#### 2.3.4. Определение набухаемости образца зернистого брусита.

Набухаемость фильтрующих материалов, т. е. изменение их объемов при воздействии жидких сред, свойственная, например, для синтетических полимерных материалов, сорбентов и ионообменных смол, имеет значение при расчете оборудования, в основном при расчете напорных фильтров.

Для определения набухаемости материала навески по 25 г. образцов брусита фракции 0,25 – 0,5 мм и 1,0 – 2,0 мм помещались в мерный цилиндр на 100 см<sup>3</sup>, слегка утрамбовывались и заливались дистиллированной водой до объема 100 см<sup>3</sup>. Проводилось наблюдение за изменением их объема (высоты слоя загрузки) во времени. По отношению объема навески образца во влажном состоянии к первоначальному объему её в сухом состоянии определяется коэффициент набухаемости.

Результаты определения приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3.

Определение насыпной плотности и коэффициента набухаемости образцов зернистого брусита.

Испытуемая фракция, мм	Масса сухого образца г.	Высота слоя, мм	объем сухого образца см <sup>3</sup>	объем образца в воде во времени, см <sup>3</sup>				Коэффициент набухаемости
				1 час,	18 часов	24 часа	48 часов	
0,25 – 1,0	25	34	22	25	26	26	25	1,136-1,18
1,0 – 2,0	25	31	20	22	22	22	21	1,05-1,1

Результаты определения показывает, что брусит обладает незначительной набухаемостью. Коэффициент набухаемости значительно меньше у более крупных фракций по сравнению с мелкими. Объем мелких фракций при переходе от воздушно сухого во влажное состояние может увеличиваться до 18%; объем фракций с более крупными зернами увеличивается ~ на 5 – 10%.

Определена насыпная плотность брусита, составившая для фракции 0,25 – 1,0 мм – 1,14 г/см<sup>3</sup>; для фракции 1,0 – 2,0 мм - 1,25 г/см<sup>3</sup>.

#### 2.3.5. Определение химической стойкости образца брусита.

Испытанию подвергались образцы брусита фракции 0,25 – 1,0 мм.

Согласно методике, навески высушенного при температуре 60<sup>0</sup>С брусита (по 100 г). помещались в колбы (объемом 500 см<sup>3</sup>) с растворами, имеющими различные среды:

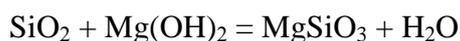
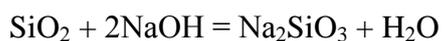
- А) 0,005 н. раствор едкого натра, рН = 11,8;
- Б) 0,002 н. раствор соляной кислоты, рН = 2,8;
- В) ~ 0,0085 н. раствор хлорида натрия, рН = 7,2;

По сравнению с стандартной методикой определения химической стойкости фильтрующих материалов в трех указанных средах представлялось целесообразным проведение испытаний фракций брусита на водопроводной воде, т.е. на растворе Г.

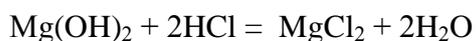
Г) водопроводная вода, рН = 7,1

Содержимое колб контактировали в течение 24 часов при периодическом перемешивании (1 раз каждые 2 часа)

После 24-часового контактирования жидкая фаза отделялась от твердой и в фильтрате определялась величина рН, сухой остаток, перманганатная окисляемость, содержание кремниевой кислоты, а также содержание ионов магния. Результаты этих испытаний, приведенные в таблице 2.4, показали, что при испытании в щелочной и кислой средах в стандартных условиях значительно возрастает солесодержание растворов, прирост плотного остатка немного превышает нормируемые показатели, что обуславливается, по-видимому, взаимодействием содержащейся в брусите кремниевой кислоты с щелочами, с образованием растворимых солей (в щелочной среде):



А так же растворением гидроксида магния (брусита) в кислотах:



На это указывает снижение величины рН в щелочном растворе (с 11,8 до 10,2) и повышение рН кислого раствора (с 2,8 до 9,6)

В нейтральных средах (раствор NaCl и водопроводная вода, при исходной величине рН 7,1 – 7,2) прирост плотного остатка практически не превышает норматив ( $\Delta P = 20$  мг/л). Вместе с тем величина рН нейтральных растворов при контактировании с бруситом повышается с 7,1 – 7,2 до 9,9, что указывает на некоторую растворимость гидроксида магния, в результате чего в раствор переходят ионы магния в количестве 72 – 73 мг/л. Незначительный прирост плотного остатка в этом случае, при большей концентрации перешедших в раствор ионов магния, указывает, по-видимому, на частичное поглощение из раствора ионов кальция и натрия, замещающих в брусите ионы магния (механизм ионного обмена).

Прирост окисляемости растворов и содержания кремниевой кислоты в нейтральных средах (соответственно:  $\Delta O = 7,96-103$  мгО/л и  $\Delta \text{SiO}_2 = 0,4 - 0,6$ ) также практически не превышает установленные техническими условиями нормативы. ( $\Delta O = 10$  мгО/л и  $\Delta \text{SiO}_2 = 10$  мг/л). При испытании образцов брусита в щелочной среде прирост окисляемости также укладывается в существующий норматив ( $\Delta O = 10,65$ ). В щелочной среде не значительно возрастает плотный остаток, и содержание кремнекислоты ( $\Delta \text{SiO}_2 = 64,1$  мг/л). В кислой

среде прирост содержания кремнекислоты ( $\Delta\text{SiO}_2 = 8,2$ ), а также прирост окисляемости ( $\Delta\text{O} = 12,8$ ) находятся в пределах норматива.

Таким образом, на основании проведенного определения химической стойкости образца зернистого брусита по стандартным методикам можно констатировать, что данный материал по химической стойкости удовлетворяет требованиям, предъявляемым к фильтрующим материалам, используемым для загрузки фильтров в технологии осветления природных вод, имеющих реакцию среды, близкую к нейтральной. Возрастание величины рН и концентрации ионов магния (не входят в число нормируемых показателей), по видимому можно регулировать изменением времени контактирования жидкости и твердой фазы, что может достигаться изменением скорости фильтрования или высоты фильтрующего слоя.

В кислой и щелочной средах зернистый брусит не обладает значительной химической стойкостью, но тем не менее может рассматриваться как фильтрующий материал для загрузки скорых фильтров в технологии очистки природных вод. В то же время, зернистый брусит, по видимому, может использоваться для нейтрализации и очистки некоторых видов сточных вод, имеющих кислую реакцию или для корректировки (снижения) величины рН щелочных сточных вод. Для использования в этих целях к фильтрующим материалам предъявляются иные требования в зависимости от условий и задач их применения.

#### **2.4. Испытания зернистой фракции брусита в динамических условиях.**

Для подтверждения возможности использования зернистого брусита в качестве фильтрующего материала при осветлении природных вод или сточных вод, имеющих нейтральную реакцию, в настоящей работе были проведены испытания образца брусита в динамических условиях.

Испытания заключались в фильтровании водопроводной воды через слой зернистого брусита.

Для проведения испытаний 600 г. брусита фракции 1 – 2 мм. отмывали от пылевидных частиц водопроводной водой и высушивали при температуре 105<sup>0</sup>С.

Потери при промывке и высушивании составили 96 г или 16%.

Образцы отмытого и высушенного брусита загружены в 2 колонки диаметром 34 мм ( $F = 9,07 \text{ см}^2$  или  $0,0009 \text{ м}^2$ ) и 30 мм. ( $F = 7,06 \text{ см}^2$  или  $0,0007 \text{ м}^2$ )

Масса загруженного брусита в колонке № 1 – 330 г., высота слоя = 340 мм, объем загрузки = 308 см<sup>3</sup>.

Масса брусита в колонке №2 – 250 г., высота слоя = 280 мм., объем загрузки ~ 200 см<sup>3</sup>.

Таблица 2.4

## Результаты определения химической стойкости образцов зернистого брусита

№№ п/п	контактирующая среда	величина рН		Плотный остаток, мг/л			Окисляемость мгО/л			кремниевая кислота мг/л			Магний, мг/л
		до контакта	после контакта	до контакта	после контакта	Прирост $\Delta$ П	до контакта	после контакта	прирост $\Delta$ О	до контакта	после контакта	прирост $\Delta$ SiO <sub>2</sub>	после контакта
1	щелочная (NaOH)	11,8	10,2	218	580	362	0,48	11,13	10,65	0,2	64,3	64,1	49,2
2	кислая (HCl)	2,8	9,6	135	1043	908	0,53	13,4	12,87	0,2	8,4	8,2	160,8
3	нейтральная (NaCl)	7,2	9,9	500	518,3	18,3	0,53	10,87	10,34	0,2	0,6	0,4	72
4	водопроводная вода	7,1	9,8	248	269,3	21,3	2,84	10,8	7,96	2,8	3,4	0,6	73,2

Через загруженные колонки пропускалась водопроводная вода. Скорость фильтрования на колонке № 1 была постоянной и составляла около 4 м/ч., время контакта  $\sim 0,085$  ч =  $\sim 5$  мин.; на колонке № 2 варьировалась в интервале от 4,3 до 11,4 м/ч., время контакта от 0,065 ч ( $\sim 4$  мин.) до 0,025 ч (1,5 мин.). В процессе фильтрования проводился периодический контроль за изменением характеристик фильтрата по величине рН, общей жесткости, содержанию ионов кальция и магния.

Усредненные результаты экспериментов представлены в таблице 2.5.

Анализ приведенных данных показывает, что при фильтровании воды происходит изменение рН (увеличение), жесткости воды (уменьшение) и содержание ионов кальция (уменьшение) и магния (увеличение). Изменение этих показателей тем больше, чем меньше скорость фильтрования, т. е. чем больше время контакта воды с загрузкой. При контактировании воды с бруситом происходит перераспределение ионов кальция и магния, по-видимому, за счет ионообменного процесса.

Минимальное изменение химического состава воды (возрастание величины рН в пределах нормативов (6,5 – 8,5) и минимальный прирост содержания ионов магния достигается при времени контакта  $\leq 2$  минут. При высоте слоя загрузки 0,3, 0,5 и 1,м скорость фильтрования должна быть соответственно  $\geq 9,2$  ч,  $\geq 15,1$  и  $\geq 30$  м/ч.

Следует отметить, что во всех экспериментах, при фильтровании воды через слой загрузки брусита, не наблюдалось изменение мутности воды (отсутствие) и её окисляемости.

По-видимому, зернистый брусит может использоваться при осветлении природных вод, используемых в питьевых целях, для загрузки скорых и сверхскорых фильтров.

Использование зернистого брусита, вероятно, может быть наиболее эффективным при осветлении воды оборотных систем технического водоснабжения, так как снижение концентрации ионов кальция в обрабатываемой воде с замещением их на ионы магния будет способствовать снижению интенсивности карбонатных отложений в трубопроводах и охлаждающей аппаратуре. Установленная в лабораторных условиях возможность и эффективность использования зернистого брусита в качестве загрузки фильтров в процессах осветления воды требует подтверждения при проведении испытаний в полупроизводственных условиях на конкретном объекте.

## **2.5. Выводы по разделу 2.**

Проведенные испытания характеристик образца зернистого брусита по методикам, соответствующим техническим условиям на фильтрующие материалы, используемые для

Таблица 2.5

Результаты экспериментов по испытанию образцов зернистого брусита в динамических условиях

№№ п/п	Время филтрово- вания, ч.	Скорость филтрово- вания, м/ч	Количество профилтрово- ванной воды, л.	Характеристика фильтрата			
				рН	Жесткость общая, мг-э/л	концентра- ция ионов кальция Ca <sup>2+</sup> , мг/л	концентра- ция ионов магния Mg <sup>2+</sup> мг/л
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>результаты работы колонки № 1</b>							
<b>Исх.</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>7,05</b>	<b>4,5</b>	<b>54,1</b>	<b>21,9</b>
1	1	4,3	4	9,74	4,4	18,0	42,55
2	3	3,8	10	9,7	4,24	8,5	46,35
3	1,5	4,0	5,6	9,67	4,1	9,0	44,7
<b>итого</b>	<b>∑=5,5</b>	<b>ср. 4,0</b>	<b>∑=19,6</b>	<b>ср.9,7</b>	<b>ср.4,25</b>	<b>11,8</b>	<b>ср.45,53</b>
<b>результаты работы колонки № 2</b>							
<b>Исх.</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>7,05</b>	<b>4,3</b>	<b>52,8</b>	<b>19,9</b>
1	2	7,3	10,2	9,3	3,7	16,0	35,0
2	2	8,6	12,2	8,9	3,7	20,0	32
3	0,44	6,5	2,0	9,05	3,7	22,4	31,0
4	0,5	5,7	2,0	9,1	3,7	24,0	30,4
5	1,5	4,45	4,6	9,15	3,7	25,3	29,2
<b>итого</b>	<b>∑=6,45</b>	<b>ср. 6,87</b>	<b>∑=31</b>	<b>ср.9,1</b>	<b>ср. 3,7</b>	<b>ср.21,5</b>	<b>31,5</b>
<b>Промывка загрузки противотоком 10 минут с интенсивностью 460 мл/мин ( I=11 л/с· м<sup>2</sup>)</b>							
<b>Результаты работы колонки № 2 после промывки</b>							
<b>Исх.</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>7,05</b>	<b>4,1</b>	<b>52,1</b>	<b>18,2</b>
1	2,33	8,6	14,0	8,5	4,0	38,0	25,5
2	0,83	11,4	6,5	8,15	4,0	50,1	18,2
3	1,0	5,7	4,0	8,7	4,0	28,0	31,6
4	2,15	4,52	7,0	8,75	3,6	30,0	25,5
5	1,7	5,4	6,0	8,65	3,82	36	24,3
6	0,4	6,85	2,0	8,57	3,8	36,0	24,3
7	4,0	8,4	26,0	8,2	3,8	42,8	20,2
8	2,5	8,05	13,0	8,1	3,83	49,4	16,2
<b>итого</b>	<b>∑ = ~14,5</b>	<b>ср.7,4</b>	<b>∑= 78,5</b>	<b>ср.8,4</b>	<b>ср. 3,85</b>	<b>ср. 34,3</b>	<b>23,2</b>

загрузки скорых фильтров в технологиях водоподготовки, а также в динамических условиях позволяют сделать следующие выводы:

1. Представленный для испытаний образец зернистого брусита (фракция 0,5 – 2,0 мм) по среднему диаметру зерен ( $d_{ср} = 1,005$  мм), коэффициенту неоднородности ( $K_H = 1,71$ ), массе пылевидных ( $< 0,25$  мм) частиц (0,1%), пористости ( $P = 62\%$ ), измельчаемости (3,6%) удовлетворяет требованиям технических условий на фильтрующие материалы, используемые для загрузки скорых фильтров в технологиях водоподготовки.

2. Насыпная масса брусита и коэффициент его набухаемости зависят от фракционного состава и составляют в среднем: для мелких фракций (0,25 – 1,0 мм) 1,14 г/см<sup>3</sup> и 1,16; для крупнозернистых фракций (1 – 2 мм) 1,25 г/см<sup>3</sup> и 1,075

Эти параметры материала должны учитываться при расчете и подборе оборудования фильтров.

3. Образцы зернистого брусита проявляют удовлетворительную химическую устойчивость в нейтральных водных средах.

При контактировании образцов зернистого брусита с нейтральными водными средами прирост плотного остатка ( $\Delta \Pi = 18 - 21$  мг/л), окисляемости ( $\Delta O = 8 - 10,3$ ) и кремнекислоты ( $\Delta SiO_2 = 0,4 - 0,6$ ) практически не превышают значений, соответствующих требованиям технических условий.

При контактировании зернистого брусита с нейтральными водными средами имеет место повышение величины рН растворов и обогащение их ионами магния за счет замещения их в брусите на ионы кальция или натрия из раствора при неизменном плотном остатке растворов.

Степень увеличения рН и прироста концентрации ионов магния может регулироваться временем контактирования брусита с водной средой.

4. Зернистый брусит обладает приемлемой химической стойкостью, соответствующей требованиям технических условий. Так, по отношению к кислым и щелочным средам не смотря на незначительный прирост плотного остатка, а также по величине прироста окисляемости в кислой среде, свойства брусита укладываются в нормативные рамки.

При контактировании кислых растворов с бруситом достигается их нейтрализация и повышение значения рН. При контактировании с бруситом щелочных растворов, из-за частичного растворения кремниевой кислоты, имеет место снижение величины рН и их стабилизация.

Зернистый брусит, по-видимому, может эффективно использоваться для загрузки фильтров-нейтрализаторов при очистке кислых и щелочных вод.

5. При фильтровании нейтральных водных сред через слои зернистого брусита имеет место изменение ряда показателей качества воды: увеличение значения рН и содержания ионов магния, снижение общей жесткости и содержания ионов кальция. Изменение других показателей качества воды (плотного остатка, окисляемости, содержания кремнекислоты, мутности) незначительно. Степень увеличения рН и содержания ионов магния зависит от времени контакта фильтруемой воды с бруситом и может регулироваться изменением высоты слоя загрузки или скорости фильтрования. Минимальное изменение величины рН

(до нормируемых значений не более 8,5) и содержания ионов магния обеспечивается при времени контакта  $\leq 2$  минут.

Использование зернистого брусита в технологиях осветления природных вод, наиболее целесообразно для загрузки скорых и сверхскорых фильтров при скоростях фильтрования  $\geq 10$  м/ч.

Использование зернистого брусита, предположительно, наиболее эффективно для загрузки фильтров в технологиях осветления воды оборотных систем технического водоснабжения. Перераспределение ионов кальция и магния между бруситом и обрабатываемой водой будет способствовать снижению интенсивности карбонатных отложений в трубопроводах и теплообменной аппаратуре.

6. Установленная в лабораторных условиях возможность и эффективность использования зернистого брусита в качестве загрузки фильтров в процессах осветления воды требует подтверждения при проведении испытаний в полупроизводственных условиях на конкретном объекте.

### **3. Характеристика дренажных вод от склада пиритного огарка ОАО «Дорогобуж», подлежащих нейтрализации и очистке от соединений тяжелых и легких металлов с использованием брусита.**

ОАО «Дорогобуж» - завод по производству азотных удобрений, в прошлом, в своем составе, имел производство серной кислоты.

Как известно, основным исходным продуктом промышленного производства серной кислоты является сернистый газ, получаемый обжигом пирита ( $\text{FeS}_2$ ). При обжиге пирита в присутствии кислорода (воздуха) образуются пиритные (колчеданные) огарки, основным компонентом которых являются оксиды железа (в основном  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Эти огарки складировались в течение многих лет на специальном полигоне в окрестностях завода. После ликвидации производства серной кислоты полигон (склад пиритного огарка) был подвержен рекультивации. Так как оксиды железа нерастворимыми в воде, такое складирование огарков практически не представляло экологической опасности для окружающей природной среды. Однако, в связи с тем, что, по-видимому, на том же полигоне размещались и некоторые другие производственные отходы (отработанные катализаторы, некондиционные кислоты и др.), а также, в связи с нарушением в последнее время защитного слоя, уложенного при рекультивации, в результате воздействия атмосферных осадков данный склад пиритных огарков стал источником сильно загрязненных дренажных вод. Эти сточные воды имеют сильно кислую реакцию, и содержат в больших концентрациях соединения тяжелых металлов. С целью предотвращения неконтролируемого сброса этих

вод непосредственно в водоем (р. Днепр) предприятием создана система дренажей (дренажных канав) для сбора этих вод, службой управления промышленной безопасности завода ведется постоянный мониторинг дренажных вод.

В настоящее время дренажные воды по системе дренажных канав поступают в промежуточную (земляную) емкость, из которой погружным насосом перекачиваются в систему гидротехнических сооружений (система прудов). В эту же систему отводится поверхностный сток с территории предприятия. После смешения с ливневыми и талыми водами и отстаивания в прудах смесь дренажных и ливневых сточных вод отводится в р. Днепр. Несмотря на то, что отведение этих сточных вод в реку, по данным сводного протокола анализов исследовательской промышленной санитарной лаборатории за 2006 г, не оказывает существенного влияния на фоновые концентрации содержащихся в дренажных водах компонентов, предприятие проявляет озабоченность решением проблемы их нейтрализации и очистки.

На основании предварительного анализа данных о характеристиках дренажных вод можно концептуально предположить, что данная проблема может решаться при нейтрализации дренажных сточных вод с использованием брусита – молотого или дробленого (торговая марка – АкваМаг).

Для выбора рациональной технологии очистки сточных вод прежде всего необходимо знание их характеристик.

По данным службы охраны окружающей среды предприятия, дренажные воды склада пиритного огарка характеризуются средним расходом 30 м<sup>3</sup>/ч, низкой величиной рН (4 – 5), значительным содержанием ионов тяжелых (железа, меди, цинка) и легких (алюминий) металлов,

Для выполнения испытаний по определению эффективности использования молотого или дробленого брусита при нейтрализации и очистке дренажных вод службой охраны окружающей среды ОАО «Дрогобуж», по просьбе Исполнителя (ОАО «НИИ ВОДГЕО»), в августе 2007 г. из сборной емкости была отобрана проба воды в объеме 40 л и, с целью уточнения состава воды, выполнен её химический анализ по обобщенным показателям и на содержание индивидуальных специфических компонентов. Результаты этого анализа, и, для сравнения и обобщения, статистические данные анализов, выполненных исследовательской промышленной лабораторией предприятия, приведены в таблице 3.1.

Приведенные в таблице данные показывают, что дренажные воды склада пиритного огарка ОАО «Дорогобуж» представляют собой среднеконцентрированные сточные воды. Они характеризуются сильно кислой реакцией (величина рН от 3,2 до 6,4, в среднем 4,55),

большой жесткостью, обусловленной значительным содержанием ионов кальция (до 880 мг/л) и магния (до 535 мг/л) и большим солесодержанием (сухой остаток 8030, прокаленный

Таблица 3.1.

Результаты анализа дренажных вод склада пиритного огарка ОАО «Дорогобуж», выполненные в ОАО «НИИ ВОДГЕО» в августе 2007 г. и статистические данные анализов, выполненных исследовательской промышленной лабораторией завода в 2006 и 1 кв. 2007 г.

№ № п/ п	Наименования ингредиентов	Данные анали- зов НИИ ВОДГЕО	Статистические данные предприятия			ПДК рыб. хоз водо- емов	НД на МВИ
			мини- мум	макси- мум	среднее значе- ние		
1	2	3	4	5	6	7	8
1	pH	4,2	3,2	6,4	4,9	6,5-8,5	ПНД Ф 14.1:2.3:4.121-97
2	Взвешенные в-ва, мг/дм <sup>3</sup>	91,5	110	211	150,7		ПНД Ф 14.1:2.110-97
3	ХПК, мгО/дм <sup>3</sup>	28,9	не опр.	не опр	не опр.		ПНД Ф 14.1:100-97
4	Сухой остаток, мг/дм <sup>3</sup>	8031	не опр.	не опр	не опр.		ПНД Ф 14.1:2.114-97
5	прокаленный -!!-	4695	не опр.	не опр	не опр.		ПНД Ф 14.1:2.114-97
6	потери при прокалив.!	3336	не опр.	не опр	не опр.		ПНД Ф 14.1:2.114-97
7	Жесткость общ. мг-э/дм <sup>3</sup>	88,0	не опр	не опр	не опр.		ГОСТ 4151-72
8	Кислотность, мг-э/дм <sup>3</sup>	23,0	не опр.	не опр	не опр.		ПНД Ф 14.2.99-97
9	Кальций, мг/дм <sup>3</sup>	881,8	382,0	590,0	442,0	180	РД 52.24.403-95
10	Магний, -!!-	535,0	55,6	250	207,35	40	ГОСТ 23268-78
11	Ионы аммония (по азоту) -!!-	1344,0	345,6	790,0	473,3	0,5 (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	ПНД Ф 14.1:2.1-95
12	Железо общ.* мг/дм <sup>3</sup>	127/25,0	162,0	195,0	173,6	0,1	ПНД Ф 14.1:2.50-96
13	Медь, -!!-	19,32	13,0	19,1	17,5	0,001	ПНД Ф 14.1:2.48-96
14	Цинк, -!!-	135,3	82,0	110,0	94,1	0,01	ПНД Ф 14.:2.60-96
15	Никель, -!!-	0,109	< 0,08	< 0,08	< 0,08	0,01	ПНД Ф 14.1:2.46-96
16	Марганец, -!!-	9,9	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	ПНД Ф 14.1:2.61-96
17	Алюминий, -!!-	208,0	25,0	43,0	37,6	0,04	ПНДФ 14.1:2:4.166-2000
18	Кобальт, -!!-	0,06	0,08	0,13	0,095	0,01	ПНД Ф 14.1:2.44-96
19	Стронций, -!!-	1,36	0,7	3,8	1,805	10,0	ПНД Ф 14.1:2:4.137-96
20	Кадмий, -!!-	<0,02	< 0,025	0,6	0,385	0,005	ПНД Ф 14.1:2:2.22-95
21	Свинец, -!!-	< 0,002	<0,002	<0,002	< 0,002	0,1	ПНД Ф 14.1:2.54-96
22	Хром (VI), -!!-	0,012	<0,01	< 0,01	< 0,01	0,02	ПНД Ф 14.1:2.52-96
23	Хлориды, -!!-	461,5	335,0	469,0	414,4	300	ПНД Ф 14.1:2.111-97
24	Нитраты (по азоту), -!!-	23,5	210,0	253,0	222,35	40 (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	ПНД Ф 14.1:2.4-95
25	Нитриты (по азоту), -!!-	0,29	0,5	1,0	0,8	0,08 (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	ПНД Ф 14.1:2.3-95
26	Фториды -!!-	1,16	0,7	1,0	0,85	0,05 к фону но не выше 0,75	ПНД Ф 14.1:2.179-02
27	Сульфаты, -!!-	2229	1865,4	3482,0	2386,0	100	ПНД Ф 14.1:2.159-2000
28	Фосфаты (по фосфору) -!!-	0,027	0,01	0,09	0,055	0,2	ПНД Ф 14.1:2.112-97
29	Силикаты -!!-	15,2	не опр.	не опр	не опр.	не опр	РД 52.24.432-95

Примечание: \* Результаты определения железа: в числителе – во взболтанной пробе, в знаменателе – в отстоянной.

- 4695 мг/л), обусловленным наличием больших количеств в основном сернокислых и солянокислых солей кальция, магния железа, алюминия и цинка. Они содержат в своем составе, в значительных концентрациях, ионы аммония (до 134 мг/л), сульфат- и хлорид-ионы (до 3480 и до 470 мг/л соответственно), ионы металлов (мг/л): железа общ. (от 127 до 195 во взболтанных пробах и 15 в отстоянной пробе); меди 10,3 – 19,1; цинка от 80 до 135; алюминия от 25 до 208, марганца от 0,01 до 10. Содержание ионов других металлов (никеля, кобальта, кадмия, свинца, а также соединений хрома (VI) незначительно, однако превышает по некоторым компонентам (ионы никеля, кобальта, кадмия) их ПДК в воде водоемов рыбохозяйственного водопользования.

Содержание органических примесей в дренажных водах незначительно, на что указывает малая величина ХПК (около 30 мгО/л). Большие потери при прокаливании (3340 мг/л) обусловлены, по-видимому, значительным содержанием аммонийных солей, удаляемых при прокаливании.

Проба дренажных вод, отобранная в августе 2007 г. служила объектом для определения эффективности использования брусита (АкваМаг) в технологии обработки сточных вод. Пробы этой воды, состав которой приведен в таблице 3.1., графа 3, при проведении экспериментов подвергались обработке молотым и дробленным бруситом. Результаты проведенных экспериментальных работ приводятся ниже, в последующих разделах настоящего отчета.

#### **4. Испытания эффективности и поглощающей способности зернистых фракций брусита при нейтрализации дренажных вод и извлечении из них ионов металлов.**

Как показывают результаты, дренажные воды склада пиритного огарка ОАО «Дорогобуж» имеют сильноокислую реакцию. Основными токсичными, загрязняющими примесями данных вод являются соли тяжелых и легких металлов: алюминия, железа, меди, цинка и марганца, концентрации, которых превышают ПДК для воды водоемов рыбохозяйственного водопользования в 600 – 5000 (алюминия, марганца и железа) – 8000 – 19000 (цинка и меди) раз.

Поэтому основной задачей обезвреживания дренажных вод является их нейтрализация с доведением величины рН до значений 6,5 – 8,5 и удаление из них ионов указанных металлов. Подобные задачи в технологиях очистки сточных вод решаются обычно либо обработкой щелочными реагентами - растворами едкого натра или кальцинированной соды и известковым молоком с последующим отделением образующихся осадков трудно

растворимых гидроксидов и основных солей металлов, либо пропусканием (фильтрованием) сточных вод через слои крупнозернистых нейтрализующих материалов – известняка, магнезита, доломита. Второй способ очистки кислых сточных вод более технологичен, так как не предусматривает создание относительно сложных систем приготовления и дозирования реагентов, упрощает решение проблемы отделения и обработки образующихся осадков. Однако, применение в качестве загрузки таких материалов, как известняк и доломит ограничивается пределами концентраций серной кислоты и сульфатов в связи с образованием трудно растворимого гипса, обуславливающего кальматацию слоя загрузки (загипсовывание) и снижение эффективности работы фильтров-нейтрализаторов. Такая проблема не может возникать при использовании для загрузки фильтров – нейтрализаторов таким материалом, как брусит – природный гидроксид магния, так как образующийся при взаимодействии с серной кислотой сульфат магния относительно хорошо растворим в воде (35,5% при температуре 20<sup>0</sup>С) и не приводит к кальматации загрузки.

На основании всего вышеизложенного представлялось целесообразным проведение испытаний по определению эффективности нейтрализации и очистки дренажных вод от ионов металлов фильтрованием через слои зернистого брусита.

Для проведения испытаний первоначально использовалась фракция зернистого брусита 0,25 – 1,0 мм. Образец отмытой фракции брусита в количестве 82 г загружен в колонку диаметром 15 мм (площадь фильтрования  $F_1 = 1,766 \text{ см}^2$  или  $0,000177 \text{ м}^2$ , высота слоя - 390 мм., объем загрузки – 68,9 см<sup>3</sup>)

Фильтрование проводилось со скоростью ~ 3 м/ч.

Контроль за эффективностью нейтрализации и очистки воды проводился при периодическом отборе проб фильтрата и определения в них основных показателей: величины рН, концентрации ионов железа, меди и цинка. Результаты эксперимента приведены в таблице 4.1.

В процессе проведения эксперимента, при фильтровании дренажной воды в направлении сверху – вниз наблюдалось незначительное падение скорости фильтрования за счет уплотнения загрузки и образования трудно растворимых гидроксидов металлов.

Поэтому, после взрыхления загрузки обратным током водопроводной воды, фильтрование дренажных вод продолжалось в направлении снизу-вверх. Однако, и в этом случае наблюдалось определённое снижение скорости фильтрования. Периодическое взрыхление загрузки водопроводной водой восстанавливало заданную скорость. Поэтому, было принято за целесообразное проводить эксперименты с использованием фракции брусита 0,25 – 1 мм в колонке большего диаметра. Тем не менее, проведенные эксперименты в данных условиях позволили определить, что фильтрование дренажных вод через слой

брусита позволяют достигать эффективной их нейтрализации и очистки от ионов металлов.

В зависимости от времени

Таблица 4.1

Результаты определения эффективности нейтрализации и очистки дренажной воды при испытании в колонке № 1. (фракция брусита 0,25 – 1 мм)

№№ п/п	направление филт- рования	время филт- рования мин.	скорость филт-ро- вания, м/ч	колич-во профиль- рованной воды, л	Характеристика фильтрата			
					рН	концен-я ионов железа, мг/л	концен-я ионов меди, мг/л	концен-я ионов цинка мг/л
<b>исх.</b>	-	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>2,6</b>	<b>24,3</b>	<b>21,66</b>	<b>135,3</b>
1	сверху- вниз	10	3,0	0,09	9,4	не опр.	не опр.	не опр.
2	-!!-	10	3,0	0,09	9,3	-!!-	-!!-	-!!-
3	-!!-	10	2,5	0,075	9,2	-!!-	-!!-	-!!-
4	-!!-	10	2,0	0,06	9,0	0,32	0,17	0,48
<b>итого</b>	<b>-!!-</b>	<b>40</b>	<b>-</b>	<b>0,315</b>	<b>-</b>	<b>7,55</b>	<b>6,77</b>	<b>42,47</b>
взрыхление и промывка водопроводной водой.								
5	снизу - вверх	10	3,0	0,09	8,4	не опр.	не опр.	не опр.
6	-!!-	10	3,0	0,09	8,2	-!!-	-!!-	-!!-
7	-!!-	10	2,5	0,075	8,2	-!!-	-!!-	-!!-
8	-!!-	10	2,0	0,06	8,15	-!!-	-!!-	-!!-
9	-!!-	20	0,5	0,03	8,2	0,39	0,22	0,4
<b>итого</b>	<b>-!!-</b>	<b>60</b>	<b>-</b>	<b>0,345</b>	<b>-</b>	<b>8,25</b>	<b>7,4</b>	<b>46,54</b>
взрыхление и промывка водопроводной водой под напором								
10	-!!-	10	3,0	0,09	8,15	0,54	0,33	0,62
11	-!!-	10	3,0	0,09	8,1	не опр.	не опр.	не опр.
12	-!!-	10	2,5	0,075	8,05	-!!-	-!!-	-!!-
13	-!!-	30	1,5	0,133	8,0	0,4	0,25	0,53
<b>итого</b>	<b>-!!-</b>	<b>60</b>	<b>-</b>	<b>0,388</b>	<b>-</b>	<b>9,25</b>	<b>8,29</b>	<b>52,27</b>
<b>Всего</b>		<b>160</b>		<b>1,05</b>		<b>25,05</b>	<b>22,46</b>	<b>141,28</b>

филтрования и количества профильтрованной воды величина рН фильтрата изменялась от 9,4 до 8,0 (при исходном значении 2,6), содержание ионов железа снижалось с 24 до 0,3 – 0,5 мг/л (на 97,8 - 98,7%) , меди с 22 до 0,17 – 0,33 (на 98,5 – 99,2%), цинка – с 135 до 0,48 – 0,62 мг/л (на 99,5 – 99,6%). При этом из воды было нейтрализовано 2,1 мг-экв кислот (103,0 мг в расчете на серную кислоту) и поглощено (удалено из воды) ~190 мг (~ 6 мг-зкв) ионов металлов без учета ионов алюминия и кальция, контроль по которым не проводился и концентрация которых в исходной воде значительно превышает содержание других катионов (208 и 882 мг/л соответственно). При условии их полного поглощения общее количество поглощенных катионов водорода, железа, меди, цинка, алюминия и кальция составит 75,3 мг-экв. Поглощающая способность брусита по катионам составит

0,918 мг-экв на 1 г. или 1093 мг-экв на 1 дм<sup>3</sup> (1093 г-экв/м<sup>3</sup>), что соизмеримо с поглощающей способностью синтетических катионитов.

Для проведения дальнейших испытаний использовалась более крупная фракция брусита 1,0 – 2,0 мм. Брусит в количестве 166 г помещен в колонку диаметром 30 мм (площадь фильтрования 7,065 см<sup>2</sup> или 0,00071 м<sup>2</sup>, высота слоя 200 мм, объем загрузки 141,3 см<sup>3</sup>). Фильтрование дренажной воды проводилось снизу вверх со скоростью ~ 3 м/ч. Контроль за процессом в этой серии испытаний проводился по изменению величины рН и концентрации основных компонентов - ионов железа, меди и цинка, алюминия в периодически отбираемых пробах фильтрата.

Результаты испытаний на колонке №2 приведены в таблице 4.2.

Проведенный эксперимент на колонке, загруженной зернистым бруситом фракции 1 – 2 мм слоем 200 мм показали, что фильтрование дренажных вод через брусит обеспечивает эффективную их нейтрализацию и удаление из них основного количества ионов металлов.

В начальный период фильтрования величина рН дренажной воды повышается от ~ 3,0 до 9,8 снижаясь затем при увеличении времени фильтрования и количества профильтрованной воды до значений, близких к нейтральному.(7,2). В этот период содержание ионов металлов в фильтрате остается относительно низким: железа от 0,1 до 1,5 мг/л (при исходном содержании около 15 мг/л), меди от отсутствия до 0,2 мг/л (при исходном ~ 17,5 мг/л), цинка от 0,3 до 1,6 мг/л (при исходном 112 мг/л), алюминия от отсутствия до 0,5 мг/л (при исходном ~ 200 мг/л). При дальнейшем увеличении количества профильтрованной воды нейтрализующая способность зернистого брусита несколько снижается и значение рН переходит в область буферных растворов. При этом несколько снижается также эффективность удаления из воды ионов металлов. Наиболее быстро происходит увеличение концентрации меди. С меньшей скоростью увеличивается содержание в фильтрате ионов железа. Даже при переходе в кислую область, концентрация железа остается относительно низкой (~ 1,6 мг/л). Относительно медленно происходит увеличение в фильтрате ионов алюминия и цинка.

Если принять за «проскок» ионов металлов их концентрацию в фильтрате равную ~ 15% от исходной, то до «проскока» загрузкой брусита в колонке (166 г) поглощено: кислот (ионов водорода) 4,62 мг-экв (226,4 мг в расчете на серную уислоту) ионов металлов (железа, меди, цинка и алюминия) 1287,4 мг, или 101,72 мг-экв. С учетом нейтрализации ионов водорода поглощающая способность 1 г. брусита (до «проскока») составит 0, 64 мг-экв, или 753 мг-экв. на 1 дм<sup>3</sup> (753 г-экв/м<sup>3</sup>) загрузки. Реальная поглощающая способность брусита с учетом поглощения ионов кальция, контроль по которым в эксперименте не проводился, а концентрация которых в дренажной воде (882 мг/л, или 44,1 мг-экв/л) значительно

превышает суммарное содержание ионов меди, железа, цинка и алюминия, будет значительно выше. С учетом этого предположения можно констатировать, что поглощающая способность зернистого брусита соразмерна с емкостью синтетических катионитов.

Следует отметить, что в процессе фильтрования дренажных вод через слой зернистого брусита наблюдался вынос в фильтрат взвешенных веществ (мутность фильтрата), которые

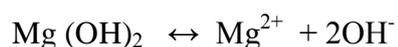
Таблица 4.2

Результаты определения эффективности нейтрализации и очистки дренажной воды при испытании в колонке № 2.  $d_{\text{вн}} = 30$  мм (фракция брусита 1,0 – 2,0 мм, масса загрузки 166 г.)

№№ п/п	время фильтро- вания, мин.	скорость фильтро- вания м/ч	колич-во профиль- трован. воды, л	Характеристика фильтрата				
				рН	концентрация катионов, мг/л			
					железа	меди	цинка	алюминия
1	2	3	4	5	6	7	8	9
исх.	0	0	0	2,95	15,4	17,4	112,1	203,5
1	5	3,0	0,175	9,8	0,08	отс	0,31	0,125
2	5	3,0	0,175	9,7	0,13	не опр.	не опр.	не опр.
3	5	3,0	0,175	9,2	не опр	не опр.	не опр.	не опр
4	5	3,0	0,175	8,9	0,27	отс.	0,44	0,16
<b>итого</b>	<b>20</b>	<b>3,0</b>	<b>0,7</b>	<b>8,9</b>	<b>10,67<sup>1)</sup></b>	<b>12,18<sup>1)</sup></b>	<b>78,21<sup>1)</sup></b>	<b>142,35<sup>1)</sup></b>
перерыв 12 часов								
5	5	3,0	0,175	8,7	0,54	отс.	0,57	не опр.
6	10	3,0	0,35	7,6	1,49	0,08	1,19	0,37
7	15	3,0	0,525	7,5	не опр	не опр.	не опр	не опр
8	15	3,0	0,525	7,2	1,92	0,24	1,63	0,52
<b>итого</b>	<b>45</b>	<b>3,0</b>	<b>1,575</b>	<b>7,2</b>	<b>21,85<sup>1)</sup></b>	<b>27,21<sup>1)</sup></b>	<b>174,49<sup>1)</sup></b>	<b>319,77<sup>1)</sup></b>
перерыв 48 часов, взрыхление водопроводной водой								
10	5	3,0	0,175	7,8	0,65	0,33	11,08	отс.
11	10	3,0	0,35	6,9	1,13	2,15	14,32	не опр
12	10	3,0	0,35	5,6	1,4	3,98	17,56	3,47
13	10	3,0	0,35	4,8	1,62	6,14	17,92	не опр
14	10	3,0	0,35	4,7	1,62	8,3	18,28	16,8
<b>итого</b>	<b>45</b>	<b>3,0</b>	<b>1,575</b>	<b>4,7</b>	<b>22,12<sup>1)</sup></b>	<b>20,15<sup>1)</sup></b>	<b>152,05<sup>1)</sup></b>	<b>306,32<sup>1)</sup></b>
<b>всего</b>	<b>110</b>		<b>3,85</b>		<b>54,64<sup>1)</sup></b>	<b>59,54<sup>1)</sup></b>	<b>404,75<sup>1)</sup></b>	<b>768,44<sup>1)</sup></b>

Примечание: <sup>1)</sup> показано общее количество удаленных ионов металлов за цикл и за весь период испытаний на колонке.

осаждались на слой загрузки при прекращении фильтрования. Анализ образовавшихся взвешенных веществ (осадка) показал присутствие в них ионов металлов (железа, цинка, меди). Это указывает на то, что процесс извлечения ионов металлов на зернистом брусите происходит не только (и не столько) за счет их обмена на ионы магния в кристаллической решетке брусита, но и за счет обменной реакции в жидкой фазе между растворенным гидроксидом магния и ионами металлов.





где  $n$  – валентность извлекаемого металла,  $\text{Me}^{n+}$  –  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$

Образующиеся гидроксиды металлов накапливаются в межзерновом пространстве и в порах загрузки, блокируя доступ раствора (воды) к материалу, без существенного ограничения нейтрализующей и поглощающей способности брусита. В то же время, незначительное увеличение поглощающей и нейтрализующей способности материала, возможно, может достигаться при периодических интенсивных взрыхлениях и промывке загрузки.

Была сделана попытка, выяснить механизм поглощения (удаления) ионов металлов при фильтровании дренажной воды через слой зернистого брусита. Для этого в колонку диаметром 30мм (площадь сечения  $7 \text{ см}^2$  или  $0,0007 \text{ м}^2$ ) было загружено 159,4 г брусита фракции 1 – 2 мм. Для удаления пылевидных частиц брусит в колонке предварительно отмывался водопроводной и дистиллированной водой при пропускании воды снизу - вверх со скоростью  $\sim 50 \text{ м/ч}$ . (интенсивность промывки  $\sim 14,3 \text{ л/с} \cdot \text{м}^2$ ). При этом в промывной воде (6 литров) определялось содержание взвешенных веществ (отмытых пылевидных частиц брусита) которое составило 1435 мг/л. В результате отмывки из колонки было удалено  $1,435 \times 6 = 8,61 \text{ г}$ . мелкодисперсного брусита. В колонке осталось 150,79 г. материала.

После отмывки через колонку фильтровалась дренажная вода с той же скоростью, что и в предыдущем эксперименте ( $\sim 3 \text{ м/ч}$ ) Контроль за «заработкой» брусита проводился по изменению величины рН. Фильтрование проводилось до достижения слабокислой реакции фильтрата. До этого момента (рН = 6,1) профильтровано 0,7 л дренажной воды. Фильтрат проанализирован на содержание ионов металлов. По разности их содержания в исходной воде и в фильтрате определено общее количество «поглощенных» ионов металлов.

После окончания фильтрования брусит в колонке промывался дистиллированной водой. Промывка, как и предварительная, проводилась снизу – сверху с той же интенсивностью ( $\sim 14,3 \text{ л/сек} \cdot \text{м}^2$ ), что и при предварительной промывке. При промывке достигалось расширение слоя загрузки 15%, что обеспечивало переход её в состояние «кипящего слоя». Промывка производилась до выхода прозрачной воды в течение двух минут. В промывной воде (1,2 л) также определено содержание ионов металлов, а также содержание взвешенных веществ. Весь осадок, содержащийся в промывной воде, отделен от жидкой фазы фильтрованием через бумажный фильтр, высушен при температуре  $105^\circ\text{C}$ , взвешен, растворен в соляной кислоте (1:1). В растворе также определено содержание ионов металлов. Масса осадка выделенного из 1 л промывной воды – 383,83 мг; из всего объема промывной воды (1,2 л) – 460,6 мг.

Результаты этого эксперимента приведены в таблицах 4.3, 4.4. По результатам эксперимента определено количество металлов, поглощенных за счет ионного обмена и за счет связывания их в гидроксиды. Результаты этого эксперимента подтверждают выводы по предыдущим опытам. Фильтрация дренажной воды через загрузку брусита обеспечивает относительно высокую эффективность применения его для нейтрализации. В процессе фильтрации достигалось значительное снижение содержания в воде ионов

Таблица 4.3.

Динамика изменения величины рН фильтрата при фильтрации дренажной воды через слой зернистого брусита

Время фильтрации, мин.	0	2	5	10	15	20	смешанный фильтрат	промывная вода
Профильт- ровано воды л.	0	0,07	0,175	0,35	0,525	0,7	0,7 л.	1,2.
рН фильтрата	Исх. 2,9	9,65	8,45	7,7	6,7	6,1	7,9	8,15

железа, меди, цинка. Наиболее эффективно (практически на 100% - до «отсутствия») извлекаются из воды катионы железа (III) и алюминия.

Значительно (~ на 40%) снижается содержание в фильтрате ионов кальция и аммония, присутствующих в дренажной воде в больших концентрациях. Почти полностью удаляются бруситом из воды фосфаты и незначительно снижается содержание хлоридов и сульфатов.

Таблица 4.4.

Результаты анализа исходной воды, фильтрата, промывной воды и осадка, Определение количества ионов поглощенных за счет ионного обмена и за счет связывания в гидроксиды.

Анализируемые показатели	объект анализа				задержано в процессе		
	исходная вода	смешан- ный фильтрат (0,7 л)	промыв- ная вода (1,2 л)	осадок из про- мывной воды мг/г	Всего мг	ионным обменом мг	в виде гидрок- сидов (в осадке) мг
рН	2,9	7,9	8,15				
Взвешенные в-ва, мг/л	3,0	91,8	367,8				
Жесткость общ, мг-э/л	54,0	55,6	18,0				
Щелочность, -!!-	-	4,3	2,4				
Кальций мг/л	532,9	324,8	78,2	63,1	145,67	22,8	29,03
Магний -!!-	393,9	426,8	153,2	142,25	- 23,03	-	65,43
Аммоний-ион -!!_	1924,4	1159,4	333,2	33,1	535,8	120,7	15,23
Железо общ. -!!-	14,34	0,31	0,23	17,0	9,82	1,72	7,82
Железо (II) -!!_	11,91	0,31	0,23	15,0	8,12	0,94	6,9
Железо (III) -!!-	2,43	отс.	отс.	2,0	1,7	0,78	0,92
Медь , -!!-	18,32	0,355	0,019	20,83	12,58	2,975	9,582

Цинк, -!!-	104,6	1,89	0,5	145,05	71,9	4,58	66,72
Алюминий -!!-	88,5	отс.	отс.	59,38	62,0	34,685	27,315
Хлориды -!!-	261,6	238,3	58,1		1,63		
Сульфаты -!!-	2095,5	2088,8	675,0		4,7		
Фосфаты -!!-	0,163	0,082	0,006		0,057		
Задержано катионов					837,77	187,46	155,7

Можно предполагать, что эффективность удаления загрязняющих примесей и, в частности, ионов металлов будет значительно выше при увеличении высоты слоя загрузки.

За период эксперимента, до перехода величины рН в слабокислую область из воды было изъято ~ 840 мг катионов кальция, аммония, железа, меди, цинка, алюминия, при незначительном увеличении в фильтрате ионов магния. «Кажущаяся» поглощающая емкость по извлеченным катионам с учетом ионов водорода составляет 0,317 мг-экв. на 1 г. брусита или 340 мг-экв на 1 дм<sup>3</sup> загрузки. Однако, по результатам эксперимента можно констатировать, что за счет ионообменного процесса извлекается лишь около 25% катионов. Наиболее полно (на 50 – 55%) поглощаются из воды трех-валентные катионы (Fe<sup>3+</sup> Al<sup>3+</sup>). Остальная часть ионов металлов удаляется из дренажной воды за счет образования гидроксидов при взаимодействии с Mg(OH)<sub>2</sub> при его растворении и выносятся из фильтра в виде трудно растворимого осадка промывной водой. Этот осадок может отделяться от промывной воды (или фильтрата) отстаиванием или фильтрованием на последующей ступени через нейтральные загрузки.

#### Выводы по разделу 4

Проведенные в лабораторных условиях испытания по определению эффективности и поглощающей способности образцов зернистого брусита при использовании его в качестве фильтрующего материала при нейтрализации дренажных вод склада пиритного огарка ОАО «Дорогобуж» и очистке их от ионов тяжелых и легких металлов позволяют сделать следующие выводы:

1. Зернистый (дробленый) брусит является эффективным фильтрующим материалом для нейтрализации кислых сточных вод и извлечения из них ионов тяжелых и легких металлов. Фильтрование дренажных вод склада пиритного огарка, имеющих сильно кислую реакцию (рН = ~ 3,0) и содержащих ионы железа, меди, цинка и алюминия в высоких концентрациях (от 15 до 200 мг/л), через слой зернистого брусита высотой 200 мм обеспечивает их нейтрализацию с доведением величины рН до значений 6,5 - 9,5 и удаление из них ионов железа до 0,1 – 0,3 мг/л; меди – до отсутствия, цинка до 0,3 – 0,4 мг/л,

алюминия – до отсутствия – 0,2 мг/л. Эффективность удаления ионов металлов может быть повышена при увеличении высоты слоя загрузки.

2. Поглощающая способность зернистого брусита по ионам водорода и ионам металлов достигает 750 – 1000 г-эквивалентов на 1 м<sup>3</sup> загрузки брусита, что соразмерно с поглощающей способностью синтетических ионообменных материалов. Эффективность извлечения ионов металлов может быть повышена при увеличении слоя загрузки фильтра.

3. Нейтрализация дренажных вод и извлечение из них ионов металлов проходит частично за счет обменных реакций с ионами магния, частично – за счет взаимодействия с гидроксид-ионами брусита и образования гидроксидов металлов, присутствующих в фильтрате во взвешенном состоянии и в виде осадка на загрузке. С целью предотвращения образования осадков на загрузке и повышения эффективности использования брусита целесообразно для загрузки фильтров использовать более крупные фракции фильтрующего материала с размерами частиц от 2 до 8 мм. Восстановление нейтрализующей и поглощающей способности зернистого брусита достигается периодическим взрыхлением и промывкой загрузки очищенной водой.

4. Для уточнения параметров процесса нейтрализации и очистки дренажных вод с использованием зернистого брусита, изыскания способов и режимов регенерации загрузки, разработки соответствующих рекомендаций и расчета оборудования необходимо проведение дополнительных испытаний в полупроизводственных условиях на укрупненной пилотной установке непосредственно на объекте.

## **5. Определение эффективности и расхода молотого брусита для нейтрализации дренажных вод и удаления из них ионов металлов (железа, меди, цинка, алюминия).**

Для нейтрализации кислых сточных вод и удаления из них ионов тяжелых и легких металлов в практике очистки сточных вод различных производств наибольшее распространение получил реагентный метод, предусматривающий обработку таких вод растворами щелочных реагентов, отделение образующихся осадков трудно растворимых гидроксидов и основных солей металлов отстаиванием и фильтрованием, обезвоживание выделенных осадков, их утилизацию или складирование на специальных полигонах.

В качестве нейтрализующих щелочных реагентов обычно используются едкий натр (каустическая сода), кальцинированная сода, гашеная известь, различные производственные щелочные отходы. Применение каждого из этих реагентов имеет свои преимущества и недостатки. Так, применение для очистки сточных вод растворов едкого натра или кальцинированной соды упрощает дозирование реагента (дозирование истинных растворов) и автоматизацию систем управления процессами нейтрализации; однако при их применении

образующиеся осадки гидроксидов металлов имеют низкую гидравлическую крупность и большую влажность, плохо обезвоживаются. К тому же эти реагенты имеют относительно высокую стоимость. Применение извести (в виде известкового молока) способствует получению осадков гидроксидов и менее растворимых основных солей, имеющих большую скорость оседания частиц и легче отдающих воду. Однако, использование извести требует применения специальных дозирующих устройств, обуславливает образование дополнительного количества осадков за счет нерастворимой части извести и образования трудно растворимых карбонатов и сульфатов кальция (гипса), приводит к образованию карбонатных и сульфатных кальциевых отложений в трубопроводах и в оборудовании.

Применение гидроксида магния может устранять некоторые из этих недостатков. В частности его использование для нейтрализации кислых сточных вод не будет приводить к образованию дополнительного количества осадков сульфатов и карбонатов, а также может обеспечить снижение карбонатных и сульфатных отложений в трубопроводах и аппаратах.

Проведенные ранее в лабораторных условиях испытания по оценке эффективности применения молотого брусита на имитатах сточных вод (искусственных растворах) показали, что использование брусита обеспечивает нейтрализацию минеральных и некоторых органических кислот при его расходах, сопоставимых с расходами извести, едкого натра и других щелочных реагентов, используемых в технологиях очистки сточных вод. При обработке молотым бруситом водных растворов солей тяжелых металлов последние могут удаляться до остаточных концентраций на уровне ПДК их в воде водоемов рыбохозяйственного водопользования.

Учитывая результаты этой работы и данные о составе дренажных вод склада пиритного огарка, представлялось целесообразным проведение предварительных испытаний технологии обезвреживания этих вод с использованием молотого брусита.

Методика испытаний заключалась в обработке проб дренажной воды по 500 см<sup>3</sup> различными дозами брусита при дозировании его в «мокром» (в виде 5%-ной суспензии) или в сухом (введение заданной навески) с последующим перемешиванием механической (пропеллерной или лопастной) мешалкой. При этом определялось влияние времени перемешивания (время изменялось от 5 до 60 минут) и дозы реагента. Для определения расхода брусита, обеспечивающего наиболее эффективное удаление ионов основных металлов, присутствующих в дренажных водах, последний вводился в обрабатываемую воду в количествах меньших теоретически необходимого (0,5 г/дм<sup>3</sup> или ~0,6 к теоретическому), в количестве, близком к теоретическому (0,85 г/дм<sup>3</sup>), а также в избытке, достигающем 23-кратное его количество по сравнению с теоретическим (до 20 г/дм<sup>3</sup>). При этом теоретическая доза определялась исходя из потребности Mg(OH)<sub>2</sub> на нейтрализацию

кислотности ( $\text{pH} = 2,9$ ,  $\text{C}_{\text{H}^+} = 1,26 \text{ мг-экв/дм}^3$ ) и на связывание (поглощение) ионов основных металлов (железа, меди, цинка, марганца и алюминия) суммарное содержание которых составляло  $28,197 \text{ мг-экв/дм}^3$ . Она составляет  $1,26 + 28,197 = 29,457 \text{ мг-экв/дм}^3$  щелочи или  $858,67 \text{ мг/дм}^3$  ( $\sim 0,86 \text{ г/дм}^3$ )  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (для сравнения: теоретический расход на обработку дренажной воды едкого натра составит  $1178 \text{ мг/дм}^3$  ( $1,18 \text{ г/дм}^3$ );  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  –  $1090 \text{ мг/дм}^3$ , а 60%-ной по активному  $\text{CaO}$  товарной извести –  $1375 \text{ мг/дм}^3$  ( $1,375 \text{ г/дм}^3$ ))

Перемешивание воды с бруситом осуществлялось: при дозировании в виде суспензии пропеллерной мешалкой со скоростью 150 оборотов в минуту, при сухом дозировании – лопастной мешалкой со скоростью 300 оборотов в минуту. После перемешивания образующийся осадок отделялся от жидкой фазы отстаиванием и фильтрованием и в растворе определялись основные показатели: величина  $\text{pH}$ , концентрация ионов железа (общего), меди, цинка, марганца, алюминия. В экспериментах использовалась фракция брусита с размерами частиц от 0 до 45 мкм.

Усредненные результаты испытаний представлены в таблице 5.1.

Проведенные испытания показали, что даже при дозе брусита  $\sim 0,6$  от теоретического количества ( $0,5 \text{ г/дм}^3$ ), при повышении  $\text{pH}$  до 4,5 из дренажной воды удаляются на 65% ионы железа и на 75% ионы алюминия. Однако, ионы меди, присутствующие в исходной воде в концентрации  $\sim 22 \text{ мг/дм}^3$  и ионы цинка (исходное содержание  $114 \text{ мг/дм}^3$ ) при этом удаляются незначительно (на 25 и 9% соответственно).

При введении брусита в количестве, близком к теоретическому, достигается нейтрализация дренажной воды ( $\text{pH} \geq 6,5$ ) и удаление из неё основного количества ионов железа (снижение концентрации на 96 – 96,5%), меди (на 93 – 94%), цинка ( $\sim$  на 90%), алюминия (на 99,8 – 99,9%). Наиболее полно ионы железа, меди, цинка, до остаточных концентраций соответственно  $0,6 - 0,7$ ;  $1 - 1,5$  и  $8,5 - 9,5 \text{ мг/дм}^3$  удаляются при дозах брусита в 1,2 – 1,5 раза, превышающих теоретическое количество. Ионы алюминия при этом осаждаются практически полностью, до «отсутствия»

Дальнейшее увеличение расхода реагента не приводит к существенному снижению концентраций ионов металлов.

Следует отметить, что, система: дренажная вода – брусит, по видимому, обладает буферными свойствами. Даже увеличение количества вводимого брусита в 23 раза по сравнению с теоретическим количеством (до  $20 \text{ г/дм}^3$  или до  $0,7 \text{ г-экв/дм}^3$ ), значение  $\text{pH}$  нейтрализуемой дренажной воды не возрастает более 8,3 – 8,5.

По результатам проведенных экспериментов можно констатировать также, что оптимальное время контакта обрабатываемой воды с бруситом для завершения процесса составляет 15 – 30 минут. Дальнейшее увеличение времени контактирования не приводит к

повышению эффекта очистки воды от ионов железа, меди и цинка, концентрации которых после обработки и без того являются довольно низкими.

Таблица 5.1.  
Результаты испытаний эффективности обработки дренажных вод молотым бруситом при дозировании его в виде суспензии

№№ п/п	Доза брусита, г/дм <sup>3</sup>	время переме- шивания, минут	показатели качества дренажных вод					
			рН	концентрация ионов металлов, мг/дм <sup>3</sup>				
				железа общ	меди	цинка	марганца	алюминия
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>Исх.</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>2,9</b>	<b>15,0</b>	<b>21,66</b>	<b>114,28</b>	<b>9,9</b>	<b>208</b>
1.	0,5	5	4,38	5,64	18,24	108,32	9,87	82,6
		15	4,45	5,32	16,235	104,27	9,84	53,4
		30	4,5	5,16	16,15	104,16	9,62	51,2
		60	4,5	5,16	16,15	104,15	9,62	51,0
2	0,7	5	5,3	2,13	4,09	не опр	9,85	1,5
		15	5,65	1,24	4,06	не опр	9,62	1,0
		30	5,75	0,94	4,03	10,37	7,81	0,75
		60	5,75	0,54	1,59	10,2	7,26	0,74
3	0,85	5	5,85	1,85	3,66	не опр.	9,02	1,85
		15	6,5	0,6	3,16	не опр.	8,85	1,0
		30	6,65	0,565	1,56	11,85	8,9	0,32
		60	6,77	0,53	1,23	10,27	8,36	0,175
4	1,0	5	6,4	1,08	1,99	9,83	9,56	0,62
		15	6,68	0,62	1,5	9,14	9,02	0,18
		30	6,75	0,59	1,48	8,79	9,02	0,1
		60	6,95	0,59	1,49	8,43	9,24	отс.
5	1,4	5	6,6	0,92	1,76	11,42	9,34	0,34
		15	6,8	0,78	1,22	9,89	9,12	0,12
		30	6,95	0,702	1,16	9,62	8,8	0,05
		60	7,0	0,621	1,0	9,5	8,8	отс.
6	1,8	30	7,0	0,756	1,08	11,64	8,47	отс.
		60	7,0	0,756	1,08	11,2	7,48	отс.
7	2,5	30	7,05	0,729	1,16	11,64	8,47	отс.
		60	7,15	0,756	0,67	11,37	7,81	отс.
8 <sup>1)</sup>	5,0	30	7,45	0,459	1,33	12,65	9,02	отс.
9 <sup>1)</sup>	10,0	30	7,95	0,256	0,833	10,54	8,36	отс.
10 <sup>1)</sup>	20,0	30	8,35	0,391	0,76	6,15	4,18	0,04

Примечание: в сериях опытов 8, 9, 10, при введении больших доз реагента, брусит вводился в обрабатываемые пробы в сухом виде, перемешивание лопастной мешалкой со скоростью 300 оборотов в минуту, время контакта – 30 минут.

Таким образом, обработка дренажной воды молотым бруситом обеспечивает полную её нейтрализацию и удаление из неё основного количества металлов. Относительно небольшие остаточные концентрации ионов металлов, несмотря на значительное увеличение доз реагента, объясняется, возможно, наступлением равновесия с образующимся осадком гидроксидов металлов. Повышение эффективности очистки дренажных вод пиритного огарка возможно, по-видимому, 2-х-ступенчатой обработкой с промежуточным отделением осадка или использованием на второй ступени процесса фильтрации через зернистые (дробленые) фракции брусита.

Для уточнения этого предположения, а также уточнения всех параметров очистки дренажных вод склада пиритного огарка необходимо проведение испытаний в полупроизводственных условиях, на укрупненной пилотной установке.

При применении реагентов в процессах нейтрализации кислых сточных вод и очистки их от ионов тяжелых металлов важное значение имеют операции отделения и количество образующихся осадков. Поэтому, в настоящей работе были проведены эксперименты по определению кинетики осаждения взвешенных частиц после нейтрализации дренажных вод и очистки их от ионов металлов.

Для определения кинетики отстаивания пробы дренажной воды обрабатывались 5%-ной суспензией брусита при его дозе 1,0 г/л (оптимальная доза, обеспечивающая полную нейтрализацию воды и наиболее полное удаление из неё ионов металлов по экспериментальным данным, приведенным выше). После 30-минутного перемешивания обработанная бруситом вода разливалась в мерные цилиндры объемом 500 см<sup>3</sup>. Через заданные промежутки времени из цилиндров, с заданной высоты слоя отстаивания отбирались пробы, в которых определялось содержание взвешенных веществ. По разности концентрации взвешенных веществ в обработанной пробе непосредственно сразу после смешения ( $C_0$ ) и в пробах, отбираемых через заданные промежутки времени ( $C_t$ ) рассчитывается эффект осветления. И определялась гидравлическая крупность выделяемых в осадок частиц. Проведены две серии опытов: при высоте слоя отстаивания 100 и 200 мм.

Результаты определения приведены в таблице 5.2. и на рисунке 5.1

По результатам определения кинетики отстаивания, полученным в лабораторных условиях, с приведением к высоте слоя, равной глубине проточной части отстойника, рассчитывается гидравлическая крупность частиц, которые должны быть выделены для достижения заданного эффекта осветления.

Таблица 5.2.

Результаты определения кинетики осаждения взвешенных веществ и объема осадка, образующихся при нейтрализации и очистке дренажной воды молотым бруситом.

Время отстаивания, t минут	концентрация взвешенных веществ, $C_t$ мг/дм <sup>3</sup> при высоте слоя h, мм		Эффект осветления [[ $(C_0 - C_t) / C_0$ ] x 100%] при высоте слоя h, мм		объем осадка	
	h =100	h =200	h=100	h =200	см <sup>3</sup>	% от объема пробы
0 (исходн.)	1092	1092	-	-	-	-
2	938	985	14,1	9,8	-	-
5	443	557,0	59,4	49,0	-	-
10	168	278,5	84,9	74,5	-	-
15	124,5	191,2	88,6	82,5	-	-
30	64	129,5	94,1	88,2	3	1,2
60	50,5	76,4	95,4	93,0	5,5	2,2
120	-	-	-	-	4,5	1,8

Расчет производится по формуле:

$$U_0 = (1000 H_{set} K_{set}) / [ t_{set} (K_{set} H_{set} / h_2)^{n_2}] \quad (5.1)$$

где:  $H_{set}$  – глубина проточной части в отстойнике (принимается от 1,5 до 4 м в зависимости от типа и конструкции отстойника);

$K_{set}$  - коэффициент использования объема проточной части отстойника (принимается от 0,45 до 0,7 в зависимости от типа отстойника)

$t_{set}$  - продолжительность отстаивания, сек, соответствующая заданному эффекту осветления и полученная в лабораторных условиях в слое  $h_2$  (принимается максимальный эффект, достигаемый при осветлении сточных вод в отстойниках  $\Xi = 85\%$ )

$n_2$  – показатель степени (коэффициент), зависящий агломерации взвешенных частиц в процессе осаждения, рассчитывается по кривым кинетики отстаивания в лабораторных условиях при заданном эффекте осветления (рис. 5.1) по формуле:

$$n_2 = (\lg t_{s2} - \lg t_{s1}) / (\lg h_2 - \lg h_1) \quad (5.2)$$

где:  $h_1$  и  $h_2$  - высота слоя отстаивания в лабораторных условиях (соответственно: 100 и 200 мм;

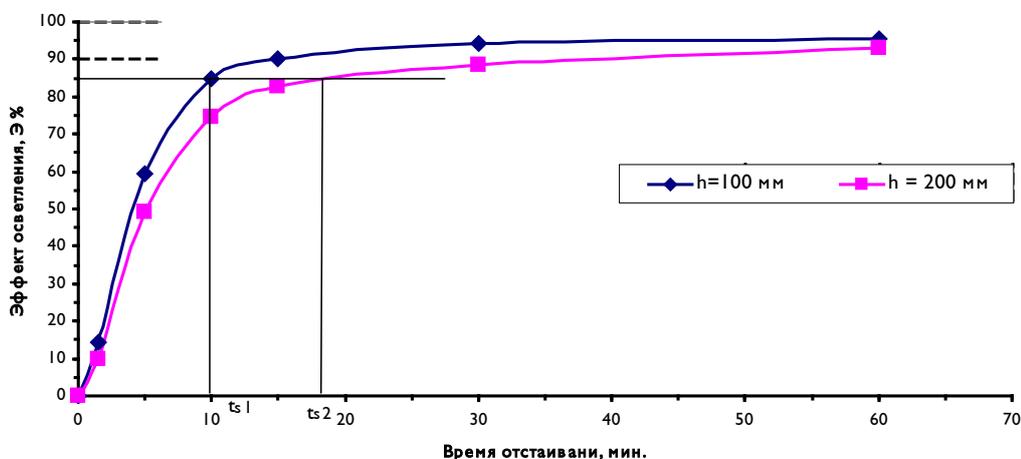


Рис. 5.1. Кинетика отстаивания дренажных вод после обработки бруситом (доза 1 г/л),  $C_0 = 1092$  мг/л,  $h_1 = 100$  мм,  $h_2 = 200$  мм

$t_{s1}$  и  $t_{s2}$  - продолжительность отстаивания (сек.) в слоях  $h_1$  и  $h_2$  для достижения принятого эффекта осветления ( 85%), определяемая по рисунку 5.1. (соответственно ~ 10 минут или 600 сек. и 18 минут или 1080 сек.)

В соответствии с формулой (5.2) показатель степени

$$n_2 = (\lg 1080 - \lg 600) / (\lg 200 - \lg 100) = 0,85,$$

а в соответствии с формулой (5.1) гидравлическая крупность частиц, которые могут быть выделены из воды после обработки бруситом с эффектом осветления 85% составит:

$$U_0 = (1000 \times 1,5 \times 0,5) / 1080 (0,5 \times 1,5 / 0,2)^{0,85} = \sim 0,25 \text{ мм/сек.}$$

Относительно малая гидравлическая крупность взвешенных частиц, образующихся при обработке дренажных вод молотым бруситом обусловлена, по-видимому, наличием в используемом образце брусита мелкодисперсных фракций.

Величина гидравлической крупности взвешенных веществ должна уточняться при проведении полупроизводственных испытаний на укрупненной пилотной установке.

Тем не менее, полученное значение  $U_0 = 0,25$  мм/сек. может быть использована для расчета и выбора конструкции промышленного отстойника при нейтрализации и очистке дренажных вод от склада пиритного огарка с использованием молотого брусита.

### **Выводы по разделу 5**

Эксперименты по определению эффективности применения и расхода молотого брусита «АкваМаг» для нейтрализации и очистки дренажных вод склада пиритного огарка, выполненные в лабораторных условиях, позволяют сделать следующие выводы:

1. Молотый брусит обеспечивает нейтрализацию кислых дренажных вод и значительное снижение содержание в них ионов тяжелых и легких металлов (железа, меди, цинка, алюминия). Степень нейтрализации дренажных вод и удаления из них ионов металлов зависит от дозы брусита и времени контактирования его с обрабатываемой водой.

2. Нейтрализация дренажных вод с обеспечением величины рН в пределах требуемых значений для отведения в водные объекты (6,5 – 8,5) достигается при расходе брусита, незначительно (на 15 – 20%), превышающем теоретическое количество и составляющем 0,85 – 1 г на 1 л обрабатываемой воды.

3. Наибольшая степень удаления ионов металлов достигается при оптимальном расходе брусита в 100 – 120% от теоретического количества (0,85 – 1,0 г/дм<sup>3</sup>). При этом обеспечивается удаление ионов железа ~ на 92% (снижение концентрации с 15 до 0,6 мг/дм<sup>3</sup>), ионов меди ~ на 93% (снижение концентрации с 22,7 до 1,2 1,5 мг/дм<sup>3</sup>), цинка на 92 – 92,5% (с 114,3 до 8,5 – 10 мг/дм<sup>3</sup>). Ионы алюминия удаляются из воды при этом практически полностью до остаточных концентраций – отсутствие – 0,2 мг/дм<sup>3</sup>.

4. Оптимальное время контакта составляет 15 – 30 минут. Дальнейшее увеличение расхода реагента и времени контакта оказывает незначительное влияние на эффективность нейтрализации и степень очистки дренажных вод от ионов тяжелых и легких металлов.

5. Недостаточно глубокое удаление ионов железа, меди и цинка объясняется, по-видимому установлением равновесия между осадком и жидкой фазой. Более глубокое их удаление, до концентраций на уровне их ПДК может достигаться, вероятно, двух-ступенчатой обработкой дренажных вод с промежуточным отделением осадка – дробной нейтрализацией.

6. Гидравлическая крупность взвешенных частиц, образующихся при нейтрализации дренажных вод от склада пиритного огарка с использованием молотого брусита составляет примерно 0,25 мм/сек.

7. Для уточнения параметров и условий нейтрализации дренажных вод и очистки их от ионов металлов необходимо проведение полупроизводственных испытаний на укрупненной пилотной установке.

#### **6. Разработка принципиальных схем и предложений по нейтрализации дренажных вод склада пиритного огарка и очистки их от ионов металлов.**

Анализ и обобщение данных определения химического состава дренажных вод склада пиритного огарка ОАО «Дорогобуж», результатов лабораторных испытаний технологии их нейтрализации и очистки от ионов тяжелых металлов с использованием молотого и зернистого (дробленого) брусита показывают возможность и эффективность применения его в качестве фильтрующего материала или реагента для обезвреживания сточных вод подобного состава.

Для реализации технологий и создания пилотного комплекса с целью уточнения эффективности и параметров нейтрализации кислых дренажных вод предлагаются две принципиальные технологические схемы их обработки, приведенные на рисунках 6.1 и 6.2:

1) Принципиальная технологическая схема нейтрализации и очистки дренажных вод фильтрованием на фильтрах с загрузкой зернистым (дробленным) бруситом (рис. 6.1);

2) Принципиальная технологическая схема нейтрализации и очистки дренажных вод с использованием молотого брусита рис. (6.2).

При реализации технологии нейтрализации фильтрованием через фильтры загруженные зернистым бруситом, согласно схеме 6.1, дренажные воды из сборника дренажных вод подаются в накопитель (1) (или непосредственно в бак постоянного напора – гасителя напора). Из накопителя, насосом (2), дренажная вода подается в бак постоянного уровня (3), служащего одновременно отстойником для задержания основного количества взвешенных веществ для предотвращения поступления их на фильтры, из которого самотеком, под напором, они поступают на один из двух предусматриваемых фильтров с загрузкой зернистым бруситом (4). При создании пилотного комплекса схемой должна предусматриваться возможность фильтрования в направлении потока сверху вниз и снизу вверх. После фильтров нейтрализованная вода подается в отстойник (7) для выделения образующихся трудно растворимых гидроксидов металлов и отводится затем в накопитель очищенной воды (8), из которого перекачивается затем в пруды гидротехнических

сооружений или в промливневую канализацию. Часть очищенной воды используется для периодической промывки фильтров. Промывная вода также подается в отстойник для выделения взвешенных веществ.

Осадок из бака постоянного напора (3) и из отстойника (7) подается на узел обработки осадка (9), состоящий из осадкоуплотнителя (на схеме не показан) и обезвоживающего фильтра (рамный фильтр – пресс или вакуум-фильтр). Фильтрат от обезвоживания осадка направляется в голову процесса.

При проведении полупроизводственных испытаний подлежат уточнению параметры работы фильтров: оптимальная крупность загрузки, скорость фильтрования, продолжительность фильтроцикла, нейтрализующая и поглощающая (по ионам металлов) способность брусита, эффективность извлечения металлов при различных высотах слоя загрузки, а также параметры процесса обезвоживания осадка: количество образующегося осадка, его влажность после отстаивания и после обезвоживания, удельное сопротивление фильтрованию и др.

Контроль за процессом проводится по величине pH выходящей из фильтров воды, потери напора и расходу нейтрализованной воды (расходомер должен устанавливаться на линии потока нейтрализованной воды после фильтров или после отстойника, так как исходная вода имеет сильно кислую реакцию), по содержанию ионов металлов..

При реализации технологии нейтрализации и очистки дренажных вод с использованием молотого брусита, согласно схеме 6.2. дренажная вода из сборника подается в накопитель (1), из которого насосом (2) направляется в бак-гаситель постоянного напора (3). Из бака постоянного напора дренажная вода самотеком поступает в камеру реакции (4), в которую из узла приготовления суспензии брусита (9), через дозирующее устройство (10), также подается суспензия брусита. После перемешивания дренажной воды с бруситом, из камеры реакции вода направляется в отстойник для выделения взвешенных веществ. Из отстойника нейтрализованная вода подается (при необходимости) на фильтр доочистки (6), загружаемый зернистым бруситом или кварцевым песком, или отводится непосредственно в накопитель очищенной воды (7) и, затем, в пруды гидротехнических сооружений или в промливневую канализацию.

Осадок из отстойника подается в блок обработки осадка (8) и после обезвоживания направляется на утилизацию или на захоронение.

При испытаниях технологии в полупроизводственных условиях процесс должен контролироваться по расходу воды после нейтрализации, по величине pH, по объему и параметрам образующегося осадка. Периодически проводится аналитический контроль за содержанием ионов тяжелых и легких металлов в дренажной воде, прошедшей очистку.

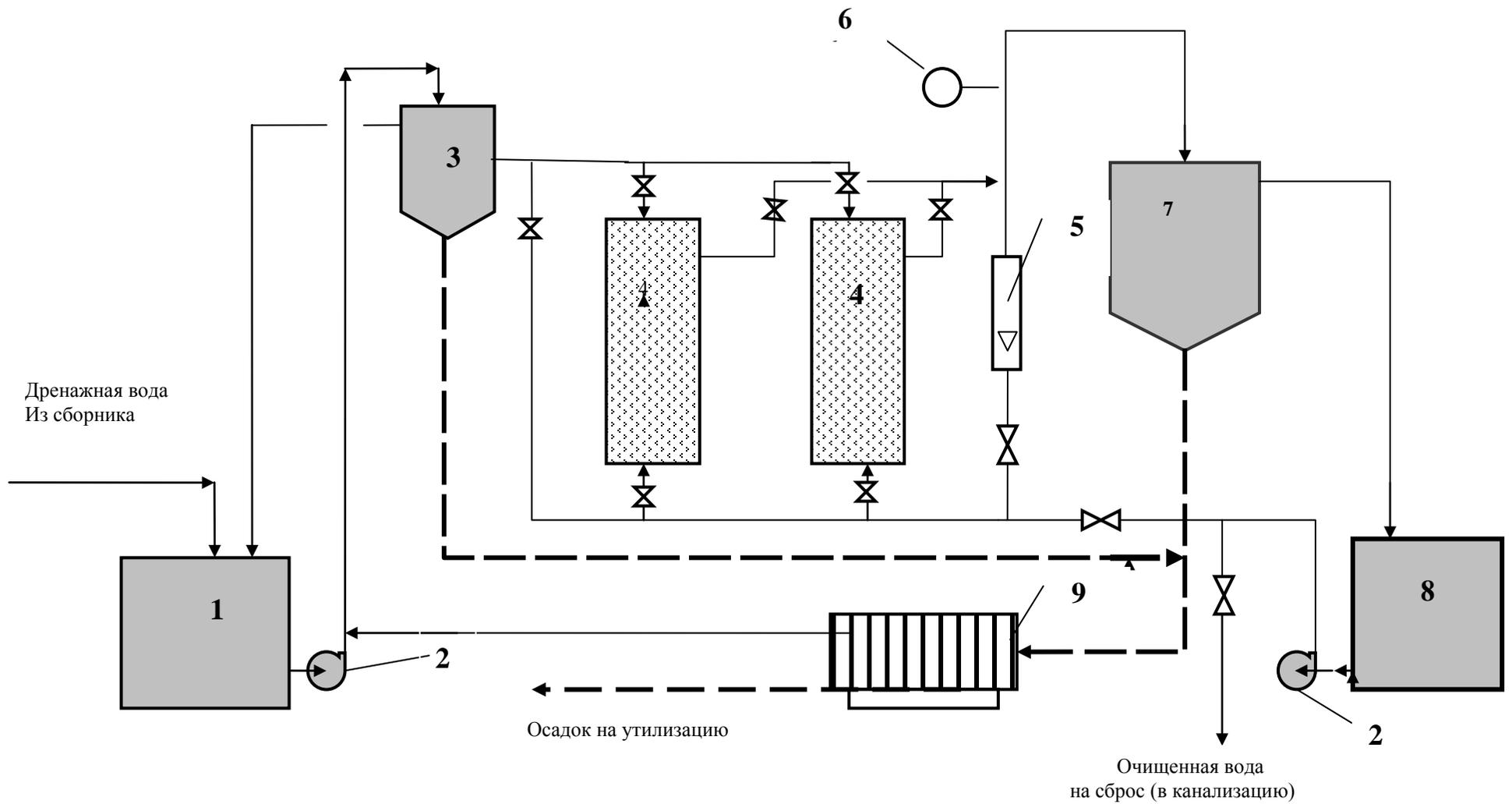


Рис. 6.1. Принципиальная схема нейтрализации и очистки кислых дренажных вод фильтрованием через зернистый брусит.

1 – накопитель дренажной воды; 2 – насосы; 3 – бак постоянного напора; 4 – фильтры с загрузкой брусита; 5 – расходомер; 6. – манометр; 7 – отстойник; 8 накопитель очищенной воды; 9 – блок обработки осадка

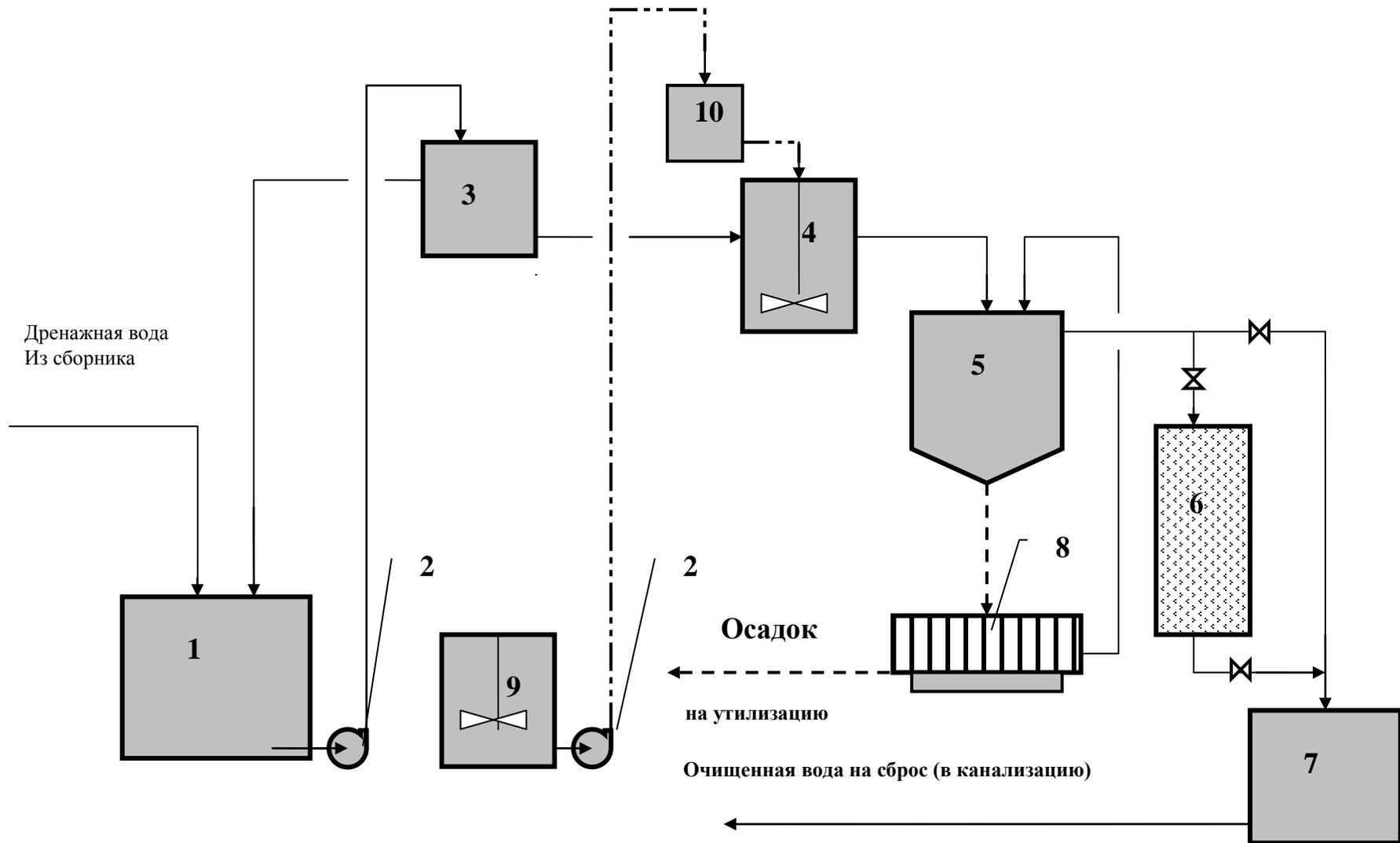


Рис. 6.2. Принципиальная схема нейтрализации и очистки кислых дренажных вод с использованием молотого брусита.  
 1 – накопитель дренажной воды; 2 – насосы; 3 – бак постоянного напора; 4 – камера реакции; 5 – отстойник; 6 – фильтр доочистки;  
 7 – накопитель очищенной воды; 8- блок обработки осадка; 9 – блок приготовления суспензии брусита; 10 – дозатор суспензии брусита

## 7. Заключение

В настоящей работе, в соответствии с заданием Заказчика (ОАО «РГХО»), программой и календарным планом договора, в лабораторных условиях, выполнен комплекс экспериментальных испытаний некоторых характеристик образцов зернистых фракций брусита с целью определения возможности использования его в качестве фильтрующего материала при обработке природных и сточных вод; проведены испытания эффективности использования зернистого (дробленого) и молотого брусита для нейтрализации дренажных вод склада пиритного огарка ОАО «Дорогобж» и очистки их от ионов металлов (железа, меди, цинка, алюминия), присутствующих в дренажных водах в больших концентрациях.

В результате проведенных испытаний установлено:

1. Представленный Заказчиком образец зернистого брусита (фракция 0,5 – 2,0 мм) по среднему диаметру зерен ( $d_{\text{CP}} = 1,005$  мм), коэффициенту неоднородности  $K_H = 1,71$ ), массе пылевидных ( $< 0,25$  мм) частиц (0,1%), пористости ( $P = 62\%$ ), измельчаемости (3,6%) удовлетворяет требованиям технических условий на фильтрующие материалы, используемые для загрузки скорых фильтров.

Образцы зернистого брусита проявляют удовлетворительную химическую стойкость в нейтральных водных средах: прирост плотного остатка (18 – 20 мг/л), окисляемости (8 – 10 мгО/л), и кремнекислоты (0,4– 0,6 мг/л) практически не превышают значений, соответствующих требованиям технических условий.

При контактировании зернистого брусита с водными средами имеет место повышение величины рН воды и обогащение её ионами магния за счет замещения их в брусите на ионы кальция или натрия из раствора при неизменном плотном остатке и уменьшении жесткости.

Степень увеличения рН и прироста концентрации ионов магния может регулироваться временем контактирования брусита с водной средой, что достигается регулированием скорости фильтрования или высотой слоя загрузки.

При контактировании кислых сред с бруситом достигается их нейтрализация и повышение значения рН. При контактировании с бруситом щелочных сред имеет место снижение величины рН и их стабилизация.

Зернистый брусит, по-видимому, может эффективно использоваться для загрузки фильтров-нейтрализаторов при очистке кислых и щелочных вод.

Использование зернистого брусита в технологиях осветления природных вод, наиболее целесообразно для загрузки скорых и сверхскорых фильтров при скоростях фильтрования  $\geq 10$  м/ч.

Использование зернистого брусита, предположительно, наиболее эффективно для загрузки фильтров в технологиях осветления воды оборотных систем технического водоснабжения. Перераспределение ионов кальция и магния между бруситом и обрабатываемой водой будет

способствовать снижению интенсивности карбонатных отложений в трубопроводах и теплообменной аппаратуре.

2. Определен химический состав дренажных вод склада пиритного огарка ОАО «Дорогобуж». Установлено, что дренажные воды представляют среднеконцентрированные сточные воды. Они характеризуются сильно кислой реакцией (величина рН от 3,2 до 6,4), большой жесткостью (до 90 мг-э/л), значительным содержанием ионов кальция (до 880 мг/л) и магния (до 535 мг/л) и большим солесодержанием (сухой остаток до 8030 мг/л). Они содержат в значительных концентрациях, ионы аммония (до 1340 мг/л), сульфат- и хлорид-ионы (до 3480 и до 470 мг/л), ионы металлов (мг/л): железа общ. (до 195); меди (до 20); цинка (до 135); алюминия (до 210), марганца (до 10). Содержание ионов других металлов (никеля, кобальта, кадмия, свинца, а также соединений хрома (VI) незначительно, однако превышает по некоторым компонентам (ионы никеля, кобальта, кадмия) их ПДК в воде водоемов рыбохозяйственного водопользования.

Содержание органических примесей в дренажных водах незначительно, (ХПК около 30 мгО/л). Проба дренажных вод, отобранная в августе 2007 г. служила объектом для определения эффективности использования брусита в технологии обработки сточных вод. Пробы этой воды при проведении экспериментов подвергались обработке молотым и дробленным бруситом.

3. В лабораторных условиях проведенные испытания по определению эффективности и поглощающей способности образцов зернистого брусита при использовании его в качестве фильтрующего материала при нейтрализации дренажных вод и очистке их от ионов металлов. Установлено, что зернистый (дробленный) брусит является эффективным фильтрующим материалом для нейтрализации кислых сточных вод и извлечения из них ионов тяжелых и легких металлов. Фильтрация дренажных вод, имеющих сильно кислую реакцию (рН = ~ 3,0) и содержащих ионы железа, меди, цинка и алюминия в высоких концентрациях (от 15 до 200 мг/л), через слой зернистого брусита высотой 200 мм обеспечивает их нейтрализацию с доведением величины рН до значений 6,5 - 9,5 и удаление из них ионов железа до 0,1 – 0,3 мг/л; меди – до отсутствия, цинка до 0,3 – 0,4 мг/л, алюминия – до отсутствия – 0,2 мг/л. Эффективность удаления ионов металлов может быть повышена при увеличении высоты слоя загрузки. Поглощающая способность зернистого брусита по ионам водорода и ионам металлов достигает 750 – 1000 г-эквивалентов на 1 м<sup>3</sup> загрузки брусита, что соразмерно с поглощающей способностью синтетических ионообменных материалов.

Нейтрализация дренажных вод и извлечение из них ионов металлов проходит частично за счет обменных реакций с ионами магния, частично – за счет взаимодействия с гидроксид-ионами брусита и образования гидроксидов металлов, присутствующих в фильтрате во

взвешенном состоянии и в виде гелеобразного осадка на загрузке, блокирующего контакт жидкой фазы с зернами брусита и снижающими эффективное его использование. С целью предотвращения образования осадков на загрузке и повышения эффективности использования брусита целесообразно для загрузки фильтров использовать более крупные фракции фильтрующего материала с размерами частиц от 2 до 8 мм. Восстановление нейтрализующей и поглощающей способности зернистого брусита достигается периодическим взрыхлением и промывкой загрузки очищенной водой.

4. В лабораторных условиях определены эффективность применения и оптимальный расход молотого брусита «АкваМаг» для нейтрализации и очистки дренажных вод. Установлено, что молотый брусит обеспечивает нейтрализацию кислых дренажных вод и значительное снижение содержания в них ионов металлов (железа, меди, цинка, алюминия). Степень нейтрализации дренажных вод и удаления из них ионов металлов зависит от дозы брусита и времени контактирования его с обрабатываемой водой. Нейтрализация дренажных вод с обеспечением величины рН в пределах 6,5 – 8,5 достигается при расходе брусита, незначительно (на 15 – 20%) превышающем теоретическое количество и составляющем 0,85 – 1 г на 1 л обрабатываемой воды.

Наибольшая степень удаления ионов металлов достигается при оптимальном расходе брусита в 100 – 120% от теоретического количества (0,85 – 1,0 г/дм<sup>3</sup>). При этом обеспечивается удаление ионов железа ~ на 92% (до концентрации 0,3- 0,6 мг/дм<sup>3</sup>), ионов меди ~ на 93% (до 1,2- 1,5 мг/дм<sup>3</sup>), цинка на 92 – 92,5% (до 8,5 – 10 мг/дм<sup>3</sup>). Ионы алюминия удаляются из воды при этом практически полностью до остаточных концентраций – отсутствие – 0,2 мг/дм<sup>3</sup>. Оптимальное время контакта составляет 15 – 30 минут. Дальнейшее увеличение расхода реагента и времени контакта оказывает незначительное влияние на степень очистки дренажных вод от ионов металлов.

Более глубокое удаление ионов металлов, до концентраций на уровне их ПДК, может достигаться, вероятно, двух-ступенчатой обработкой дренажных вод с промежуточным отделением осадка – дробной нейтрализацией или фильтрованием на второй ступени через фильтры с загрузкой брусита.

5. Разработаны предложения и принципиальные технологические схемы обработки дренажных вод склада пиритного огарка с использованием молотого брусита при введении его в обрабатываемую воду в виде 5 – 10%-ной суспензии и зернистого брусита при фильтровании воды через слой его загрузки.

6. Для уточнения возможности и эффективности использования зернистого брусита в качестве загрузки фильтров в процессах осветления природных вод, параметров и условий нейтрализации дренажных и других сточных вод и очистки их от ионов металлов

необходимо проведение полупроизводственных испытаний на укрупненных пилотных установках на конкретных объектах, в частности на ОАО «Дорогобуж».

Для проведения таких испытаний и создания соответствующих пилотных комплексов Исполнитель (ОАО «НИИ ВОДГЕО») может разработать конкретные рекомендации и эскизы, выполнить расчеты необходимого оборудования.

Изготовитель материала – ОАО «РГХО» может поставить необходимое количество молотого и зернистого брусита с заданными характеристиками.

