



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

Комсомольский проспект, д. 42, стр. 2,
Москва, Г-48, ГСП-2, 119992
Для телеграмм: Москва ВОДГЕО
Телефон: 245-97-87
Факс: 245-96-27

УТВЕРЖДАЮ:
Генеральный директор
ОАО «НИИ ВОДГЕО»

_____ А.Б. Щегляев
“___” _____ 2007 г.

ОТЧЕТ
О НАУЧНО – ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ
по теме: “Оценка эффективности применения природного гидроксида магния
«АкваМаг» (молотого брусита) в качестве реагента для удаления из воды различных
загрязняющих веществ»
(Хоздоговор № 011/16-06 от 20.12.2006 г.)

Зам. 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. _____ И.В. 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.

Оглавление

	Стр.
Введение.....	4
1. Анализ данных о свойствах и состоянии вопроса применения брусита в технологиях обработки воды.....	5
2. Методика проведения работы.....	14
3. Определение химического состава и физических свойств испытуемых фракций брусита.....	15
3.1. Определение химического состава фракций брусита.....	15
3.2. Определение растворимости брусита.....	17
3.3. Определение седиментационных свойств частиц брусита.....	23
3.4. Определение насыпной плотности, степени набухаемости и кинетики уплотнения фракций брусита	29
4. Определение некоторых химических свойств брусита.....	30
4.1. Определение активности брусита.....	30
4.2. Определение эффективности и расхода брусита при нейтрализации кислот.....	32
5. Определение эффективности использования брусита для удаления из воды ионов Тяжелых металлов.....	51
6. Заключение.....	63
7. Литература.....	66
8. Приложения.....	68

Введение

Производственные сточные воды многих отраслей промышленности, хозяйственно-бытовые сточные воды, а также дождевые и талые стоки с территорий современных городов и промышленных предприятий в своем составе содержат различные минеральные и органические соединения в растворенном, коллоидном, суспендированном или эмульгированном состоянии, в том числе: кислоты, основания, соли металлов и аммония, синтетические поверхностно активные вещества, нефтепродукты, фенолы, фториды, сульфиды и многие другие. В связи с отведением неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод в водные объекты и все более прогрессирующим антропогенным и техногенным их загрязнением многие из водоемов теряют самоочищающую способность, вода таких водных источников становится не пригодной для технического и питьевого водоснабжения и, в результате, возникает проблема глубокой очистки воды, используемой в системах промышленного и коммунального водоснабжения, от таких загрязняющих примесей в процессах водоподготовки.

Для предотвращения загрязнения водных объектов токсичными, биорезистентными веществами сточные воды перед отведением в водоемы или канализационные сети населенных пунктов должны подвергаться очистке на локальных очистных сооружениях.

Кроме того, в воде водных объектов, во многих случаях, присутствуют вещества природного происхождения, обуславливающие её цветность, окисляемость запахи и привкусы. Эти вещества также должны максимально удаляться из воды в процессах водоподготовки.

Для удаления из сточных вод кислот, солей тяжелых металлов, фторидов, фосфатов, СПАВ и некоторых других минеральных и органических веществ, а также в процессах подготовки воды для хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения, наиболее распространено применение реагентных технологий с использованием нейтрализующих веществ (щелочей), коагулянтов, сорбентов и т.д. С целью снижения стоимости очистки и в связи с дефицитом некоторых реагентов изыскиваются возможности использования различных промышленных отходов и природных материалов. При этом определение возможности и эффективности использования таких материалов требует проведения комплекса технологических испытаний.

В настоящее время в технологиях очистки сточных вод в качестве нейтрализующих реагентов, фильтрующих материалов, сорбентов получили применение такие природные материалы как известняк CaCO_3 , доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, магнезит $\text{Mg}(\text{CO}_3)$. бентонитовые глины, различные цеолиты, антрацит, туфы и др. Принципиально для очистки сточных и природных вод могут использоваться и другие природные материалы, например брусит – минерал класса гидроксидов - $\text{Mg}(\text{OH})_2$, большие запасы которого имеются в различных

регионах России. Обладая щелочными свойствами этот минерал, по-видимому, может использоваться для нейтрализации кислых сточных вод, для удаления ионов тяжелых металлов, образующих трудно растворимые гидроксиды и основные соли, а также в виде адсорбента для удаления из воды некоторых органических веществ. Однако возможности и эффективности применения этого минерала в технологии обработки воды до настоящего времени мало изучены.

Учитывая изложенное, ООО «Русское горно-химическое общество», имеющее крупнотоннажное производство молотого брусита «АкваМаг», обратилось в НИИ ВОДГЕО с просьбой о проведении работ по испытаниям возможности и эффективности использования этого природного материала в технологиях очистки воды от различных веществ, часто присутствующих в природных и сточных водах.

С целью технологического, технического и технико-экономического обоснования возможности использования молотого брусита в качестве альтернативного реагента для удаления различных химических веществ, часто присутствующих в природных и сточных водах, между ООО «Русское горно-химическое общество» и ФГУП «НИИ ВОДГЕО» был заключен договор № 011/16-06 от 20.06.2006 г. на проведение работ по испытаниям этого минерала.

В соответствии с техническим заданием на выполнение работы, программой и календарным планом, для достижения поставленной цели в настоящей работе, в рамках договора, решались следующие задачи:

1. Определение химических и физических свойств двух фракций молотого брусита (элементного состава, активности, растворимости, набухаемости, седиментационных свойств суспензий образцов)
2. Определение эффективности и расхода материала для нейтрализации водных растворов наиболее распространенных минеральных и органических кислот (серной, соляной, азотной, ортофосфорной, уксусной).
3. Определение эффективности и расхода реагента для удаления из водных растворов ионов тяжелых металлов (железа, меди, никеля, цинка). Результаты этих работ изложены в настоящем отчете.

1. Анализ данных о свойствах и состоянии применения брусита в технологиях обработки воды.

Брусит – природный материал, минерал класса гидроксидов, $Mg(OH)_2$. Содержит 69% MgO , 31% H_2O . Возможны примеси Fe^{2+} (ферробрусит), Mn^{2+} (манганобрусит). Структура слоистая. Встречается в виде сплошных листовых масс или тонковолокнистых агрегатов (немалит). Кристаллы таблитчатые, листовые; цвет белый, зеленоватый. Твердость 2,5, плотность 2400 кг/м^3 . Главные спутники – серпентин, магнезит, гидромагнезит, хлорит.

В СССР скопления брусита обнаружены в массивах серпентинитов и метаморфизованных доломитов Урала, Кавказа и Сибири. За рубежом наиболее известны месторождения в США, Канаде, Италии, Югославии. Является перспективным сырьем для получения магнезия и его соединений / 1 /.

Из литературных источников и опыта очистки сточных вод от различных загрязняющих примесей известно применение различных природных материалов для удаления из них некоторых загрязняющих веществ. Так например, для нейтрализации кислых сточных вод в ряде случаев рекомендуется использование природных материалов, взаимодействующих с кислотами: известняк CaCO_3 , доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, магнезит $\text{Mg}(\text{CO}_3)$, мрамор (отходы мраморной крошки). При этом указанные материалы используются в фильтрах-нейтрализаторах, загружаемых твердыми кусковыми материалами / 2, 3 /. Фильтры, в которых в качестве загрузки используется известняк, доломит или мраморная крошка, применяют главным образом для нейтрализации сточных вод, содержащих соляную, азотную кислоты, а также серную кислоту в малых концентрациях (≤ 5 г/л). При больших концентрациях серной кислоты сульфат кальция, образующийся при реакции нейтрализации в количестве, превышающем его растворимость (~ 2 г/л при температуре 20°C), выделяется на поверхности нейтрализующей загрузки, снижает эффективность процесса и приводит к увеличению потерь напора при фильтровании. Не рекомендуется использовать этот способ нейтрализации кислых сточных вод, содержащих в значительных концентрациях соли тяжелых металлов (железа, меди, цинка, никеля и др.) вследствие образования трудно растворимых их гидроксидов, также осаждающихся на поверхности гранул загрузки и снижающих эффективность нейтрализации. Начальная крупность гранул загрузочного материала рекомендуется в пределах 30 – 80 мм. В процессе работы фильтра крупность гранул загрузки уменьшается вследствие частичного растворения материала в фильтруемой воде. Указывается, что для нейтрализации серной кислоты может использоваться в качестве загрузки фильтров карбонат магнезия (магнезит), поскольку растворимость образующегося сульфата магнезия относительно высокая ($\sim 345 - 400$ г/л при температуре $20 - 30^\circ\text{C}$).

Для осуществления процесса нейтрализации кислых сточных вод с использованием кусковых природных материалов рекомендуются скорости фильтрования, в зависимости от исходного содержания кислот и высоты загрузки фильтров, принимать от 0,5 до 5 м/ч. при времени контакта сточных вод с загрузкой не менее 10 минут.

В состав сооружений с фильтрами-нейтрализаторами должны входить: усреднители сточных вод, установки для дробления и классификации загрузки, механизмы догрузки фильтров, насосные установки для промывки фильтров, отстойники для отделения взвешенных веществ из промывочных вод.

При применении для нейтрализации сточных вод мелкодисперсных, порошкообразных природных или других трудно растворимых в воде материалов, например известь (CaO) процесс осуществляется дозированием их в сухом виде или в виде 1 – 5 %-ных суспензий с последующим перемешиванием и отстаиванием для отделения образующихся взвесей. /2, 3/. Сухое дозирование реагентов (извести) для нейтрализации кислых сточных вод имеет ограниченное применение, так как при этом требуется увеличение дозы реагента на 30 – 50% по сравнению с теоретическим количеством по реакции, обусловленное затруднениями контактирования жидкой фазы с сухим веществом.

Из других природных материалов наиболее известно применение в технологиях очистки сточных вод бентонитовых глин и других алюмо-силикатных материалов /4 – 10/.

Эти материалы являются эффективными сорбентами-ионообменниками и могут с успехом применяться для извлечения из сточных вод различных видов красителей, поверхностно активных веществ (СПАВ) и других органических веществ. При их использовании в технологиях очистки воды они также преимущественно дозируются в обрабатываемую воду в виде 1 – 10%-ных суспензий.

С целью повышения эксплуатационных свойств и эффективности применения природные материалы подвергаются модификации и активации, а также гранулированию для возможности использования их в качестве фильтрующих сред. Так в Петербургском государственном университете, под руководством проф. Петрова Е. Г. на основе глинистых материалов разработан активированный алюмосиликатный адсорбент ГЛИНТ (ТУ 2163-001-15191069-2003), обладающий щелочными свойствами. Его крупнотоннажное производство налажено ЗАО «Квант-минерал».

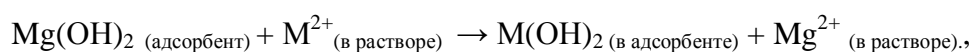
По информации разработчиков, адсорбент ГЛИНТ предназначен для очистки природных поверхностных и подземных вод от веществ, придающих воде цветность и мутность, от соединений железа, марганца, сероводорода и органических веществ, а также очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов при их суммарной концентрации до 200 мг/л, нефтепродуктов, фенолов, красителей и других веществ; выпускается двух видов – зернистый и порошкообразный.

Приводимые авторами результаты испытаний сорбента на сооружениях очистки сточных вод различных предприятий, показывают его высокую эффективность при извлечении ионов тяжелых металлов и других загрязняющих воду примесей. / 11,12,13/. При фильтровании сточных вод, содержащих от 2 до 40 мг/л ионов меди, 1 – 16 мг/л цинка, 0,5 – 1,5 мг/л никеля, концентрация их в фильтрате достигала значений от отсутствия до 0,1 мг/л.

Что касается брусита, то опыт применения его в технологиях обработки воды в настоящее время ограничен. Однако, в некоторых зарубежных источниках сообщается о возможности

и эффективности использования соединений магния, аналогичных бруситу, для извлечения из воды некоторых загрязняющих примесей. Так например, указывается /14/ на эффективность использования «гранулированного адсорбирующего вещества на основе магния» для выведения ионов различных металлов (меди, никеля и цинка при их исходных концентрациях менее 0,5 мг/л) из сточных вод процессов металлообработки. Указывается, что используемое «адсорбирующее вещество» - это новый адсорбент на основе магния, производимый компанией Martin Marietta Magnesia Specialties LLC, предназначенный для выведения тяжелых металлов из слабокислых или слабощелочных поверхностных сточных вод. Одновременно этот «адсорбент» нейтрализует кислые компоненты стоков.

В статье приводится механизм процесса и указывается, что «гранулированный продукт» действует по принципу ионного обмена, когда ион магния кристаллической решетки (Mg^{++}) обменивается с ионами металлов, присутствующими в воде (M^{+x}) по уравнению:



Эффективность процесса извлечения ионов тяжелых металлов на этом материале обусловлена более низкой растворимостью их гидроксидов по сравнению с растворимостью гидроксида магния.

В статье приводятся результаты полупромышленных испытаний (в фильтры загружалось по 300 фунтов (~ 136 кг) адсорбента при скорости фильтрования от 5 до 25 галлонов/минуту (18,9 – 95 л/минуту) и времени контакта сточной воды с адсорбентом от трех до шести минут) по извлечению ионов меди из сточных вод изготовления компонентов электроники, ионов цинка из сточных вод, а также ионов цинка, меди и никеля из сточных вод металлообработки. Показано, что обработка сточных вод на первой стадии мелкодисперсным материалом в контактных условиях с последующей флокуляцией и отделением образующегося осадка в тонкослойном отстойнике и дальнейшее фильтрование (на второй стадии) через гранулированный адсорбент позволяет извлекать ионы меди до остаточной концентрации менее 0,5 мг/л. Ионы цинка извлекались до уровня концентрации, значительно меньше 2 мг/л при времени контакта ~ 3 минуты. При фильтровании сточных вод от процесса металлообработки, содержащих ионы меди, цинка и никеля в концентрациях до 5 мг/л, через загрузку сорбента на основе магния, при времени контакта 5,2 минуты, достигалась остаточная концентрация их менее 0,98 мг/л, тогда как при нейтрализации сточных едким натром содержание этих металлов не достигалось менее 1 мг/л.

Не смотря на относительно низкий эффект, достигнутый в процессе испытаний, авторами делается вывод о том, что гранулированный адсорбент на основе магния эффективен для удаления многих катионов металлов. Отмечается, что лабораторные тестирования и мелкомасштабные промышленные испытания показали возможность достижения

остаточных концентраций ионов металлов «при правильном использовании этого продукта» на уровне 0,01 мг/л. Предполагается, что «правильно подобранные аппараты», обеспечивающие рекомендуемое время контактирования обрабатываемой воды с сорбентом 8 – 10 минут могут дать лучшие результаты.

В рекламных материалах /15/ дается сравнение физических и химических свойств гидроксида магния с широко используемыми в технологии очистки сточных вод гидроксидом натрия и известью. Указывается, что для нейтрализации одного и того же количества кислоты требуется меньшее количество гидроксида магния в сравнении с каустической содой на 37% и в сравнении с гашеной известью – на 27%. (теоретически по реакциям). К преимуществам применения $Mg(OH)_2$ по сравнению с каустической содой и известью, обычно применяющимися для нейтрализации кислых сточных вод, относят стабилизацию величины рН (не превышающую значения около 9,0) при передозировке реагента, в то время, как при использовании едкого натра и извести возможно достижение рН до значения > 14 и 12,5 соответственно.

Сообщается, что применение гидроксида магния для очистки сточных вод от гальванического производства металлообрабатывающего завода в Детройте (США), содержащих высокий уровень солей цинка, железа и хрома, с небольшим содержанием никеля, меди, свинца, марганца и кадмия, привело к повышению качества очищенной воды, повышению (в 10 раз) скорости осаждения образующихся трудно растворимых взвешенных частиц, уменьшению (на 60%) объема осадка и снижению на (10 – 20%) его влажности после обезвоживания на фильтр-прессах. Кроме того, подчеркиваются следующие преимущества гидроксида магния по отношению к едкому натру: абсолютная безопасность и нетоксичность по отношению к окружающей среде и воздействию на организм человека; отсутствие химических агрессивных и коррозионных свойств по отношению к оборудованию, простота в хранении и транспортировке, отсутствие специальных повышенных требований к упаковке; более высокий показатель щелочности на единицу массы и большая эффективность по сравнению с NaOH при нейтрализации кислых сред, исключение вероятности резких скачков рН при нейтрализации и др.

Эти же преимущества применения гидроксида магния подчеркиваются в статье авторов, посвященной проблеме кондиционирования сточных вод и активных илов в процессах биологической очистки на муниципальных канализационных предприятиях /16/.

Указывается, что большое влияние на седиментационные свойства активного ила в процессах его осаждения при отделении в отстойниках и обезвоживании осадка оказывает соотношение концентраций одновалентных (ионы натрия) и двухвалентных (ионы кальция и магния) катионов в обрабатываемых стоках. При оптимальном соотношении $[Na^+] : [Ca^{2+}]$

$+ [Mg^{2+}] \leq 1$ значительно улучшаются седиментационные свойства активного ила. При показателях, превышающих это значение (отношение ионов натрия к ионам кальция и магния 2 : 1) снижается количество образующегося осадка, а количество выносимых из отстойника частиц возрастает. В свою очередь к улучшению седиментационных свойств активного ила приводит оптимизация соотношения ионов кальция и магния, которое не должно превышать также значения $=1$. Отмечается, что особенно важное значение поддержания установленного баланса катионов и анионов имеет для процессов нитрификации, так как в этом процессе повышается кислотность среды за счет освобождения ионов водорода и снижается щелочность обрабатываемой воды, что приводит к замедлению процесса. Для поддержания оптимального соотношения катионов в сточных водах при их биологической очистке рекомендуется в аэротенки и реакторы стабилизации осадка активного ила вводить гидроксид магния (торговые названия FloMag H, MagneClear 58). Использование $Mg(OH)_2$ обеспечивает: питание микроорганизмов ионами магния, снижение потребности флокулянтов при обезвоживании активных илов, создание буферной среды с величиной рН, не превышающей 9,0, безопасность в использовании по сравнению с каустической содой и отсутствие необходимости соблюдения специальных мер по технике безопасности, отсутствие коррозии оборудования и др.

В институте горного дела СО РАН разработан способ очистки воды, защищенный патентом № 2108297 от 27.08.96 г. (опубликован 10.04.98 г.) /17/. В соответствии с описанием изобретение относится к области очистки воды для хозяйственно-питьевых целей, в частности очистки поверхностных и подземных вод от ионов металлов. Согласно предложенному способу очистку воды от ионов металлов осуществляют либо путем фильтрования воды через слой сорбента-брусита с крупностью зерен 0,6 – 1,5 мм со скоростью 2 – 3 м/ч, либо путем сорбции ионов металлов на брусите вводя сорбент-брусит в обрабатываемую воду с последующим отделением осадка. При этом предпочтительно использовать брусит крупностью 0,01 – 0,1 мм в количестве 2 – 3 кг на 1 м³ очищаемой воды. Указывается, что сорбент-брусит $Mg(OH)_2$ может быть использован для: очистки подземных питьевых вод от железа и марганца, извлечения ионов тяжелых металлов из природных и техногенных вод, в качестве фильтрующей загрузки в бытовых фильтрах.

Отмечается, что преимуществами применения брусита являются:

- высокая сорбционная емкость по отношению к ионам тяжелых металлов (900 – 1400 мг на 1 г. сорбента по меди), почти на порядок превышающая сорбционную емкость активных углей, цеолитов, сульфогля, катионита КУ-2;

- отсутствие вторичного загрязнения воды;

- возможность регенерации слабыми растворами кислот, при этом сорбционная способность после регенерации восстанавливается полностью;

- возможность использования как в статических, так и в динамических условиях;

- возможность увеличения сорбционных свойств минерала путем его модификации. Отмечается, что разработчиками проведен комплекс лабораторных исследований и опытно-промышленных испытаний по применению брусита в технологии очистки воды.

В результате проводимых в конце 90-х годов XX в. исследований авторами обнаружены аномально высокие сорбционные свойства у природного минерала класса гидроксидов – брусита по отношению к ионам тяжелых металлов /18/. Установлено, что его сорбционная емкость значительно превышает аналогичный показатель всех известных природных ионообменных материалов (цеолитов) и большинства синтетических.

В работах института горного дела СО РАН /19/ изучались процессы извлечения ионов различных металлов (меди, цинка, алюминия, никеля, кобальта, кадмия, марганца) бруситом из моно- и поликомпонентных растворов в статических и динамических условиях. При извлечении ионов металлов в статических условиях определенные объемы растворов их сернокислых солей (200 и 500 см³) с концентрациями ионов металлов от 5 до 100 мг/л перемешивались с навеской мелкодисперсного брусита (200 – 500 мг) с крупностью частиц 10 – 50 мкм на магнитной мешалке в течение 1 часа. Извлечение металлов в динамических условиях осуществлялось фильтрованием поликомпонентного раствора их сернокислых солей через слои (3 последовательно соединенных колонки высотой по 45 см) брусита с крупностью частиц 0,5 – 1 мм со скоростью 2,4 – 3,5 м/ч.

В результате проведенных исследований было установлено, что брусит проявляет высокие сорбционные свойства к ионам металлов как в статических, так и в динамических условиях. Однако, сорбционная способность брусита по отношению к ионам металлов неодинакова и увеличивается в ряду: $Mn < Ni < Co < Cd < Zn < Cu$. Наиболее эффективно из моно- и поликомпонентных растворов и в статических и в динамических условиях извлекаются ионы меди, наименее эффективно поглощаются ионы марганца. Механизм взаимодействия брусита с ионами металлов различен: ионы меди при поглощении участвуют в образовании новой кристаллической фазы, а ионы марганца выделяются из раствора в виде оксида – Mn_3O_4 .

Дальнейшими исследованиями авторов /20/ показано, что на сорбционную емкость брусита по ионам металлов и кинетику процесса оказывают влияние различные факторы: дисперсность материала, интенсивность перемешивания, минерализация обрабатываемых растворов, наличие и природа присутствующих анионов.

Установлено, что на сорбционную емкость брусита существенное влияние оказывают минерализация растворов и природа сорбируемого вещества (влияние аниона). Поглощение ионов меди значительно выше из слабоминерализованных растворов (в дистиллированной воде) и меньше при поглощении из минерализованных растворов (в водопроводной воде). Наибольшую сорбционную емкость по ионам меди брусит проявляет при извлечении их из сернокислых растворов, меньшую – из солянокислых и азотнокислых растворов. По отношению к ионам никеля проявляется обратная зависимость – сорбционная емкость брусита по этим ионам выше при извлечении из растворов его хлорида по сравнению с сульфатом.

Кинетика поглощения ионов металлов зависит от характера перемешивания и турбулизации среды. Равновесие поглощения их при механическом перемешивании достигается за 20 – 30 минут при изменении скорости вращения мешалки в пределах 1200 – 2500 об/мин., а под действием ультразвуковых колебаний скорость поглощения возрастает в 20 – 60 раз.

Однако, ограниченность данных о результатах этих исследований и испытаний, в том числе о величине сорбционной емкости и конечных концентрациях извлекаемых металлов не позволяет, дать однозначную оценку об эффективности применения брусита в технологиях обработки природных и сточных вод.

«Экологической группой» Иркутского ГОО проведены испытания магнийсодержащего сорбента на основе бруситовой руды Аквамаг в процессе извлечения активного хлора из «очищенных сточных вод» /21/. В «Акте...» указывается, что в ходе испытаний установлена более высокая сорбционная способность этого сорбента по активному хлору (25 мг/г) по сравнению со «стандартным сорбентом ОДМ-2Ф (5 мг/г) и более высокие допустимые значения линейной скорости рабочей среды (3 и 1 м/ч соответственно).

Из материалов «Акта...» не ясно, однако, насколько актуальной является проблема дехлорирования «очищенных сточных вод» и какова прогнозная потребность в средствах для этих целей, каков механизм извлечения бруситом активного хлора, какие фракции брусита использовались в процессе испытаний. Обычно дехлорирование ограничено применяется для удаления активного хлора из биологически очищенных хозяйственно-бытовых сточных вод при их обеззараживании хлорированием, при непосредственном отведении их в водоемы. При больших расходах сточных вод для дехлорирования обычно применяются реагенты-восстановители, при количестве сточных вод до 1000 м³/сутки для этой цели используется метод фильтрования через активный уголь. Поэтому сравнение результатов испытаний брусита с сорбционной способностью сорбента ОДМ-2Ф (минеральный материал) представляется некорректным.

Кроме того, при использовании каких-либо материалов в качестве сорбентов необходимо иметь в виду возможность их регенерации или утилизации.

На основании краткого анализа ограниченных публикаций могут быть сделаны следующие выводы:

1) В технологии очистки природных и сточных вод, в ряде случаев, в качестве реагентов и сорбентов, используются различные природные минеральные материалы или материалы, получаемые на их основе: известняк, доломит, магнезит, бентонитовые глины и другие алюмосиликатные минералы.

2) Опыт применения в технологиях очистки природных и сточных вод природного минерала – брусита в России ограничивается лишь результатами лабораторных исследований по извлечению ионов различных металлов из искусственных растворов. Ограниченные публикации по использованию брусита указывают на возможность и целесообразность использования его в качестве нейтрализующего агента для нейтрализации слабокислых сточных вод и извлечения ионов тяжелых металлов из природных и техногенных сточных вод, в качестве агента, стабилизирующего величину рН обрабатываемых сред, а также в качестве реагента, повышающего седиментационные свойства взвешенных веществ, образующихся в процессах биохимической очистки сточных вод (активного ила)

3) Применение брусита в технологиях очистки воды возможно в контактных статических условиях при введении его в виде мелкодисперсного воздушно сухого реагента или в виде его водной суспензии в обрабатываемую воду с последующим отделением образующегося осадка, а также в динамических условиях при фильтровании воды через слой гранулированного материала, загружаемого в фильтры. Использование брусита в виде фильтрующего материала с технологической точки зрения более предпочтительно.

4) Для определения области применения, целесообразности и эффективности использования брусита в технологиях обработки воды требуется проведение комплекса дополнительных лабораторных исследований и полупромышленных испытаний по удалению из воды различных загрязняющих примесей и определению его физико-химических свойств

5) Исходя из анализа физико-химических свойств брусита, априори, в качестве объектов, подлежащих удалению из природных и сточных вод с помощью брусита, для испытаний могут быть приняты: минеральные и органические кислоты, ионы тяжелых металлов, фториды, фосфаты, а также некоторые органические вещества (вещества природного происхождения, придающие природным водам окраску, нефтепродукты, синтетические поверхностно активные вещества и др.).

2. Методика проведения работы.

Для проведения испытаний Заказчиком были представлены две фракции молотого брусита: первая фракция - с размером частиц от 0 до 45 мкм; вторая фракция - с размером частиц от 0 до 300 мкм.

В соответствии с программой и календарным планом работ по договору изучению подлежали некоторые физико-химические свойства обеих фракций брусита, определение эффективности и расхода его для нейтрализации кислот (соляной, серной, азотной, ортофосфорной, уксусной), а также эффективность извлечения некоторых ионов тяжелых металлов (железа, меди, цинка и никеля) при использовании брусита.

При изучении физико-химических свойств определялись: химический состав фракций брусита, его растворимость в воде, активность, седиментационные свойства.

Работа по испытаниям эффективности использования брусита проводилась в лабораторных условиях путем перемешивания искусственно приготовленных растворов удаляемых веществ с определенными их концентрациями – имитатов сточных или природных вод с дозируемым реагентом. При этом дозирование реагента осуществлялась в сухом виде и в видеготавливаемых водных суспензий.

Химический состав фракций брусита определялся обработкой его навески (1 г), после высушивания до постоянного веса при температуре 105⁰С, разбавленной (1 : 1) азотной кислотой при механическом перемешивании с последующим определением компонентов в растворе после отделения нерастворившейся части отстаиванием и фильтрованием. Полученные результаты пересчитывались на содержание в 1 г. исходной навески.

Растворимость материала определялась путем перемешивания различных количеств материала (брались навески брусита от 1г до 10 г) с определенным объемом (100 см³) дистиллированной воды при различных температурах (от 20 до 80⁰С). После перемешивания раствор отделялся от твердой фазы фильтрованием через бумажный фильтр и в нем определялось содержание ионов магния, перешедших в раствор. При этом определялась также величина рН раствора. Полученные значения пересчитывались затем на гидроксид магния – Mg(OH)₂

Активность брусита (по активному MgO) определялась по методике, аналогичной определению активного CaO в извести – титрованием точной навески материала (1г.), помещенной в 100 см³ дистиллированной воды 0,1 Н. раствором соляной кислоты по фенолфталеину (до исчезновения окраски) в присутствии глюкозы (сахара).

Седиментационные свойства частиц реагента, необходимые для выбора технологии осветления воды после обработки реагентами, определялись при снятии кинетики их осаждения при отстаивании их суспензий в цилиндрах при различных высотах слоя

жидкости. При этом в заданном столбе жидкости через определенные промежутки времени отбирались пробы суспензии и в них определялось содержание взвешенных веществ. По разности концентраций в исходной суспензии (C_0) и в отстоянной определенной время жидкости (C_t) определялся эффект осветления: $\mathcal{E} = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100$. По полученным данным определялась кинетика осаждения частиц брусита как функция $\mathcal{E} = f(t)$

Эффективность и расход брусита для нейтрализации кислот определялись путем введения различных его навесок в определенные объемы растворов кислот определенной концентрации до доведения величины рН их до значений, близких к нейтральному. При этом величина растворов контролировалась с помощью прибора – рН-метра «иономер универсальный ЭВ-74». Одновременно определялась концентрация ионов магния в растворе. Эффективность извлечения ионов тяжелых металлов определялась при введении в растворы их солей с определенной концентрацией различных навесок брусита. После перемешивания в течение заданного времени в осветленном растворе определялись остаточные концентрации соответствующих металлов. При этом одновременно проводился контроль величины рН. Эффективность удаления соответствующих ионов определялась по разности их концентраций до и после эксперимента при различных дозах реагента. По количеству удаленных ионов металлов определялась также сорбционная способность брусита по отношению к каждому металлу.

Определение концентраций удаляемых веществ выполнялось по стандартным методикам, изложенным в соответствующих руководствах по анализу природных и сточных вод.

Во всех экспериментах проводилось перемешивание введенных фракций брусита с растворами. Перемешивание осуществлялось встряхиванием колб с их содержимым на Шуттель-аппарате, а также с помощью механической мешалки с числом оборотов ~ 300 в минуту.

Ниже приводятся результаты выполненных экспериментов.

3. Определение химического состава и физических свойств фракций брусита

3.1. Определение химического состава фракций брусита.

В соответствии с протоколами испытаний химического состава образца кускового брусита, представленных Заказчиком, компонентами образца определены (в массовых долях): оксид кремния (1,55%), оксид кальция (3,44%), оксид магния (64%), железо общее (0,023%), оксид алюминия (0,1%), соединения мышьяка и фториды (0,01 – 0,002%). Потери при прокаливании составляют 31,4%. При этом в протоколе не указано содержание анионов.

Исходя из приведенной ориентировки представлялось необходимым выполнить испытание химического состава представленных образцов молотого брусита по основным компонентам.

Результаты этих испытаний представлены в таблицах 3.1, 3.2.

Таблица 3.1.

Результаты испытаний химического состава образца брусита фракции 0 – 45 мкм.
(навеска 1 г.)

Определяемые показатели образца	содержание компонентов					
	определено анализом		металлы в расчете на оксиды MeO ^{*)}		металлы в расчете на гидроксиды Me(OH) ₂ ^{**)}	
	мг/г	%	мг/г	%	мг/г	%
Магний Mg ²⁺	376,5	37,65	627,5	62,75	909,88	90,99
Кальций Ca ²⁺	15,01	1,5	21,01	2,1	27,77	4,63
Железо общ. Fe _{общ.}	0,89	0,09	1,27	0,13	1,7	0,17
Оксид кремния, SiO ₂	16,8	1,68	16,8	1,68	16,8	1,68
Влажность, H ₂ O	3,1	0,31	3,1	0,31	3,1	0,31
примеси, нераствори- мые в HNO ₃ (1:1)	28,9	2,89	28,9	2,89	28,9	2,89
ИТОГО	453,6	45,36	710,98	71,1	1000,55	100,06
Прокаленный остаток	711,6	71,16	711,6	71,16		
Потери при прокаливании	288,4	28,84	288,4	28,84		

Таблица 2.2

Результаты испытаний химического состава образца брусита фракции 0 – 300 мкм.
(навеска 1 г.)

Определяемые показатели образца	содержание компонентов					
	определено анализами		металлы в расчете на оксиды MeO ^{*)}		металлы в расчете на гидроксиды Me(OH) ₂ ^{**)}	
	мг/г	%	мг/г	%	мг/г	%
Магний Mg ²⁺	371,1	37,11	618,5	61,85	896,83	89,68
Кальций Ca ²⁺	14,3	1,43	20,02	2,0	26,46	2,65
Железо общ. Fe _{общ.}	0,97	0,1	1,39	0,14	1,85	0,19
Оксид кремния, SiO ₂	25,2	2,52	25,2	2,52	25,2	2,52
Влажность, H ₂ O	3,8	0,38	3,8	0,38	3,8	0,38
примеси, нераствори- мые в HNO ₃ (1:1)	20,55	2,06	20,55	2,06	20,55	2,06
ИТОГО	449,92	45,0	703,44	70,34	988,7	98,87
Прокаленный остаток	699,9	70,0	699,9	70,0		
Потери при прокаливании	300,1	30,0	300,1	30,0		

Примечания: *) пересчет металлов на оксиды производился: магния и кальция на MgO и CaO, железа – на Fe₂O₃;

**) пересчет на гидроксиды: магния и кальция по Mg(OH)₂ и Ca(OH)₂, железа по Fe(OH)₃

Анализ результатов, приведенных в этих таблицах подтверждает данные представленных протоколов. Обе представленные фракции содержат около 90% магния в виде его гидроксида (62,75 и 61,85% по MgO). В представленных образцах содержатся незначительные примеси кальция, и железа, которые присутствуют в виде оксидов или

гидроксидов, а также, по-видимому, в виде их силикатов и сульфатов. Суммарное количество определенных анализами компонентов с пересчетом ионов металлов на оксиды соответствует величине прокаленного остатка, а потери при прокаливании соответствуют количеству воды, связанной с этими металлами в гидроксиды, разлагающиеся при прокаливании: $\text{Me}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Me}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$.

Незначительные несовпадения в балансе содержания компонентов могут быть объяснены наличием в образцах брусита микроколичеств щелочных металлов (калия и натрия), алюминия и карбонатов, возможным присутствием некоторых металлов в виде оксидов (железо, кальций), в виде солей (сульфатов и силикатов) а также допустимыми погрешностями анализов.

Химический состав представленных фракций брусита соответствует сосаву руды второго и третьего сорта.

3.2. Определение растворимости образцов брусита.

Растворимость реагента, используемого в технологиях очистки воды, является одним из важных показателей его технологических свойств.

Гидроксид магния - $\text{Mg}(\text{OH})_2$, являющийся основным компонентом брусита, вещество чрезвычайно трудно растворимое. Произведение растворимости его после старения ($\text{Pr}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$) = $7,1 \times 10^{-12}$; Pr свежеосажденного гидроксида магния = $6,0 \times 10^{-10}$ /22/. Исходя из этих значений произведения растворимости, по активности ионов может быть рассчитана и растворимость соединений.

Произведение растворимости растворяющегося и распадающегося при растворении на ионы вещества по уравнению: $A_m B_n \leftrightarrow m A + n B$ (в нашем случае: $\text{Mg}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$) равно: $\text{Pr} = a_A^m \cdot a_B^n$, где a_A и a_B – активности катиона (Mg^{2+}) и аниона (OH^-), или: $\text{Pr} = [\text{A}]^m [\text{B}]^n \cdot f_A^m \cdot f_B^n$, где $[\text{A}]$ и $[\text{B}]$ – молярные концентрации катиона (Mg^{2+}) и аниона (OH^-), f_A и f_B коэффициенты их активности, $m = 1$, $n = 2$.

По справочным пособиям /22/ коэффициент активности ионов магния (f_A) при ионной силе раствора (μ) = 0,005 = 0,755, а гидроксид-иона (f_B) = 0,926.

Тогда растворимость вещества (концентрация вещества–гидроксида магния в растворе)

$$[\text{A}_m \text{B}_n] = \sqrt[3]{\text{Pr} / f_A \cdot f_B^2} = \sqrt[3]{7,1 \cdot 10^{-12} / (0,76 \cdot 0,93^2)} = 2,21 \cdot 10^{-4} \text{ г-моль/л.} = 2,21 \cdot 10^{-4} \cdot 58 = 128,2 \cdot 10^{-4} = 0,0128 \text{ г/л} = 12,8 \text{ мг/л} = 0,0013\%.$$

При этом содержание ионов магния в растворе будет: $2,21 \cdot 10^{-4} \cdot 24 = 0,0053 \text{ г/л} = 5,3 \text{ мг/л.}$; содержание гидроксид-ионов: $2,21 \cdot 10^{-4} = 0,00022 \text{ г-иона/л} = 75,2 \cdot 10^{-4} = 0,00752 \text{ г/л} = 7,52 \text{ мг/л}$, что соответствует величине рН насыщенного раствора $\text{Mg}(\text{OH})_2 = 10,3$.

Реальная растворимость вещества зависит от многих факторов: температуры раствора, наличия и содержания других катионов и анионов и т.д. и может значительно отличаться от рассчитанной теоретически. Поэтому, для практического применения реагента требуется экспериментальная проверка этого показателя.

Экспериментальное определение растворимости фракций брусита осуществлялось путем перемешивания различных их навесок от 1 до 10 г в 100 см³ дистиллированной воды. При этом изучалась зависимость скорости растворения (времени установления равновесия) от способа перемешивания (перемешивание производилось взбалтыванием навески материала, помещенного в определенный объем воды на Шуттель-аппарате, а также с помощью механической мешалки с числом оборотов ~ 300 в минуту) и температуры. Растворимость брусита определялась также в зависимости от его количества, введенного в пробу. Контроль степени растворимости проводился по концентрации ионов магния, величине рН раствора и его щелочности. Усредненные результаты экспериментов по определению зависимости растворимости фракций брусита от этих факторов представлены в таблицах: 3.3, 3.4, 3.5., а также на рисунках 3.1, 3.2, 3.3.

Анализ этих данных показывает, что обе фракции брусита имеют весьма ограниченную растворимость, хотя и превышающую примерно на один порядок расчетную. Растворимость испытуемого материала незначительно зависит от количества его, вводимого в пробу. Увеличение количества брусита фракции 0 – 45 мкм от 1 до 10 г/100 см³ дистиллированной воды (в 10 раз) повышает содержание ионов магния в растворе примерно в 2 раза. Еще менее зависит от введенного в пробу количества растворимость брусита фракции 0 – 300 мкм. Увеличение количества этой фракции в пробе в 10 раз (от 1 до 10 г/100 см³) повышает содержание магния в растворе всего в 1,1–1,4 раза в зависимости от способа перемешивания. Последний фактор оказывает несколько большее (хотя также незначительное) влияние на растворимость фракции брусита 0 – 300 мкм. Механическое интенсивное перемешивание увеличивает содержание в растворе ионов магния в 1,3 – 1,6 раза, в то время, как растворимость фракции 0 – 45 мкм повышается при этом лишь в 1,2 – 1,3 раза по сравнению с перемешиванием взбалтыванием на аппарате.

Изучение влияния времени перемешивания на растворимость брусита (табл. 3.2) не дало однозначной зависимости. При мало интенсивном перемешивании (взбалтыванием на аппарате) 5 г. и 10 г. фракции 0 – 45 мкм наблюдается незначительное увеличение в растворе ионов магния в первые 15 – 30 минут и последующее снижение (опыты 1 и 3) с увеличением времени перемешивания, что объясняется, по-видимому взаимодействием ионов магния с диоксидом углерода из воздуха и образованием трудно растворимого его карбоната,

выделяющегося в осадок. При интенсивном (механической мешалкой) перемешивании (опыт 2) наблюдается постоянное увеличение растворимости материала с увеличением времени.

При перемешивании образцов брусита с фракцией 0 - 300 мкм в первый период (15 – 30 минут) также наблюдается незначительное увеличение его растворимости, а дальнейшее увеличение времени не оказывает заметного влияния на изменение концентрации ионов магния в растворе.

Изменение температуры среды (табл. 3.3) оказывает большее влияние на растворимость брусита фракции 0 – 45 мкм. Повышение температуры с 20 до 80⁰С увеличивает концентрацию ионов магния на 38 – 40%, в то время, как такое же повышение температуры при растворении фракции 0 - 300 мкм увеличивает растворимость лишь на 14 – 18%.

Результаты проведенных экспериментов позволяют констатировать, что:

- 1) на растворимость брусита в воде оказывают незначительное влияние дисперсность его частиц (фракционный состав), концентрация его суспензии, интенсивность перемешивания, повышение температуры.

Таблица 3.3.

Результаты экспериментов по определению зависимости растворимости брусита в воде от его дисперсности и концентрации в суспензии.

№ опыта	условия проведения опыта			определено в растворе			расчетная растворимость брусита по Mg(OH) ₂		
	фракция брусита, мкм	навеска брусита, г/100 дм ³	способ перемешивания	pH	конц-я магния, мг/л	щелочность, мг-э/л	г/л	г-моль/л	% %
1	0 - 45	1,0	встряхивание на аппарате 1 ч.	10,3	36,5	2,22	0,0876	1,5*10 ⁻³	0,0088
		2,0		10,4	44,5	2,66	0,1068	1,83*10 ⁻³	0,0107
		5,0		10,3	53,1	4,44	0,1274	2,18*10 ⁻³	0,0127
		10,0		10,3	75,5	6,66	0,1812	3,11*10 ⁻³	0,0181
2	0 - 45	1,0	механическое, интенсивное, 1 ч.	10,2	43,5	3,2	0,1044	1,79*10 ⁻³	0,0104
		2,0		10,4	51,1	4,0	0,1226	2,1*10 ⁻³	0,0123
		5,0		10,3	70,5	5,2	0,1691	2,9*10 ⁻³	0,0169
		10,0		10,4	92,4	7,9	0,2218	3,8*10 ⁻³	0,0222
3	0 - 300	1,0	встряхивание на аппарате 1 ч.	10,2	34,3	2,3	0,0823	1,41*10 ⁻³	0,0082
		2,0		10,4	36,5	2,6	0,0876	1,5*10 ⁻³	0,0088
		5,0		10,3	42,6	3,8	0,1023	1,75*10 ⁻³	0,0102
		10,0		10,4	48,6	6,4	0,1166	2,0*10 ⁻³	0,0117
4	0 - 300	1,0	механическое, интенсивное, 1 ч.	10,2	54,7	3,3	0,1313	2,25*10 ⁻³	0,0131
		2,0		10,1	55,9	3,8	0,1342	2,28*10 ⁻³	0,0134
		5,0		10,35	58,4	4,4	0,1402	2,4*10 ⁻³	0,014
		10,0		10,35	62,8	4,5	0,1459	2,5*10 ⁻³	0,0146

Время контактирования брусита с водой оказывает влияние на его растворимость в первые 15 – 30 минут, после чего устанавливается равновесие и дальнейшее повышение времени

перемешивания практически не увеличивает растворимость этого реагента. На это указывает и быстрое достижение максимальных значений и стабилизация величины рН;

2) растворимость брусита остается чрезвычайно низкой и при всех условиях содержание ионов магния, переходящих в раствор, а также содержание гидроксид-ионов в растворе, его щелочность не превышают значений 2 – 3 м-моля/л.

Таблица 3.4

Результаты экспериментов по определению зависимости растворимости брусита от его дисперсности и времени перемешивания.

№ опыта	условия проведения опыта			определено в растворе			расчетная растворимость брусита по $Mg(OH)_2$		
	навеска брусита г/100см ³	способ перемешивания	Время перемешивания, мин.	рН	конц-я магния, мг/л	щелочность, мг-э/л	г/л	г-моль/л	%%
фракция брусита 0 – 45 мкм									
1.	5	встряхивание на аппарате	15	10,0	70,3	4,4	0,169	$2,89 \cdot 10^{-3}$	0,017
			30	10,05	72,9	6,25	0,175	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,018
			60	10,3	64,5	5,4	0,155	$2,65 \cdot 10^{-3}$	0,016
			120	10,1	64,0	5,5	0,154	$2,63 \cdot 10^{-3}$	0,015
			6 ч	10,1	54,7	5,0	0,131	$2,25 \cdot 10^{-3}$	0,013
			20 ч	10,1	58,3	5,0	0,14	$2,34 \cdot 10^{-3}$	0,014
2	5	механическое, интенсивное	5	10,15	58,36	не опр.	0,14	$2,4 \cdot 10^{-3}$	0,014
			15	10,25	60,8	опр.	0,146	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,015
			30	10,4	64,72	-!-	0,155	$2,66 \cdot 10^{-3}$	0,016
			120	10,3	70,52	-!-	0,169	$2,9 \cdot 10^{-3}$	0,017
			6 ч	10,3	85,12	-!-	0,204	$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,02
3.	10	встряхивание на аппарате	15	10,15	84,2	8,0	0,202	$3,46 \cdot 10^{-3}$	0,02
			30	10,25	87,5	7,0	0,21	$3,6 \cdot 10^{-3}$	0,021
			60	10,3	82,1	6,7	0,197	$3,38 \cdot 10^{-3}$	0,02
			120	10,25	80,2	7,5	0,192	$3,3 \cdot 10^{-3}$	0,019
			6 ч	10,3	77,8	7,5	0,187	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,019
			20 ч	10,3	77,8	7,0	0,187	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,019
фракция брусита 0 – 300 мкм.									
4	5	встряхивание на аппарате	15	10,0	35,2	2,75	0,085	$1,45 \cdot 10^{-3}$	0,008
			30	10,05	34,0	2,5	0,082	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,008
			60	10,15	40,1	3,0	0,096	$1,65 \cdot 10^{-3}$	0,01
			120	9,95	44,6	3,5	0,107	$1,84 \cdot 10^{-3}$	0,011
			6 ч	9,95	42,4	3,6	0,102	$1,74 \cdot 10^{-3}$	0,01
			20 ч	9,95	45,5	3,6	0,109	$1,87 \cdot 10^{-3}$	0,011
5.	5	механическое, интенсивное	5	9,95	68,09	не опр	0,163	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0,016
			15	10,1	70,52	-!-	0,169	$2,9 \cdot 10^{-3}$	0,017
			30	10,2	66,88	-!-	0,161	$2,75 \cdot 10^{-3}$	0,016
			60	10,1	68,48	-!-	0,164	$2,82 \cdot 10^{-3}$	0,016
			120	10,2	68,36	-!-	0,164	$2,81 \cdot 10^{-3}$	0,016
			6 ч	10,2	66,88	-!-	0,161	$2,75 \cdot 10^{-3}$	0,016
6	10	встряхивание на аппарате	15	10,05	51,0	4,0	0,122	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,012
			30	10,0	54,7	5,0	0,131	$2,25 \cdot 10^{-3}$	0,013
			60	10,3	50,4	4,3	0,121	$1,07 \cdot 10^{-3}$	0,012
			120	10,0	52,9	4,0	0,127	$2,18 \cdot 10^{-3}$	0,013
			6,0	9,5	54,7	4,4	0,131	$2,24 \cdot 10^{-3}$	0,013
			20,0	9,9	54,7	4,5	0,131	$2,24 \cdot 10^{-3}$	0,013

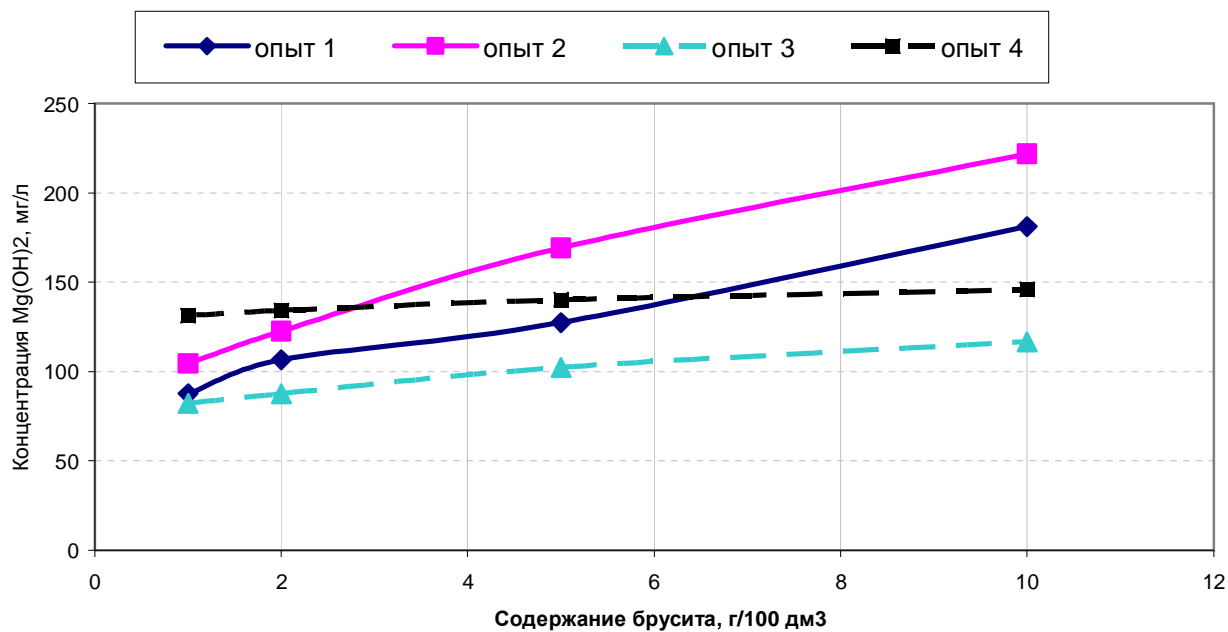


Рис. 3.1. Зависимость растворимости фракций брусита от его дисперсности, концентрации в суспензии и способа перемешивания (время перемешивания 1 час)
 Опыт 1 - фракция 0 - 45, встряхивание; Опыт 2 - фракция 0-45, мех. перемешивание; Опыт 3 - фракция 0-300

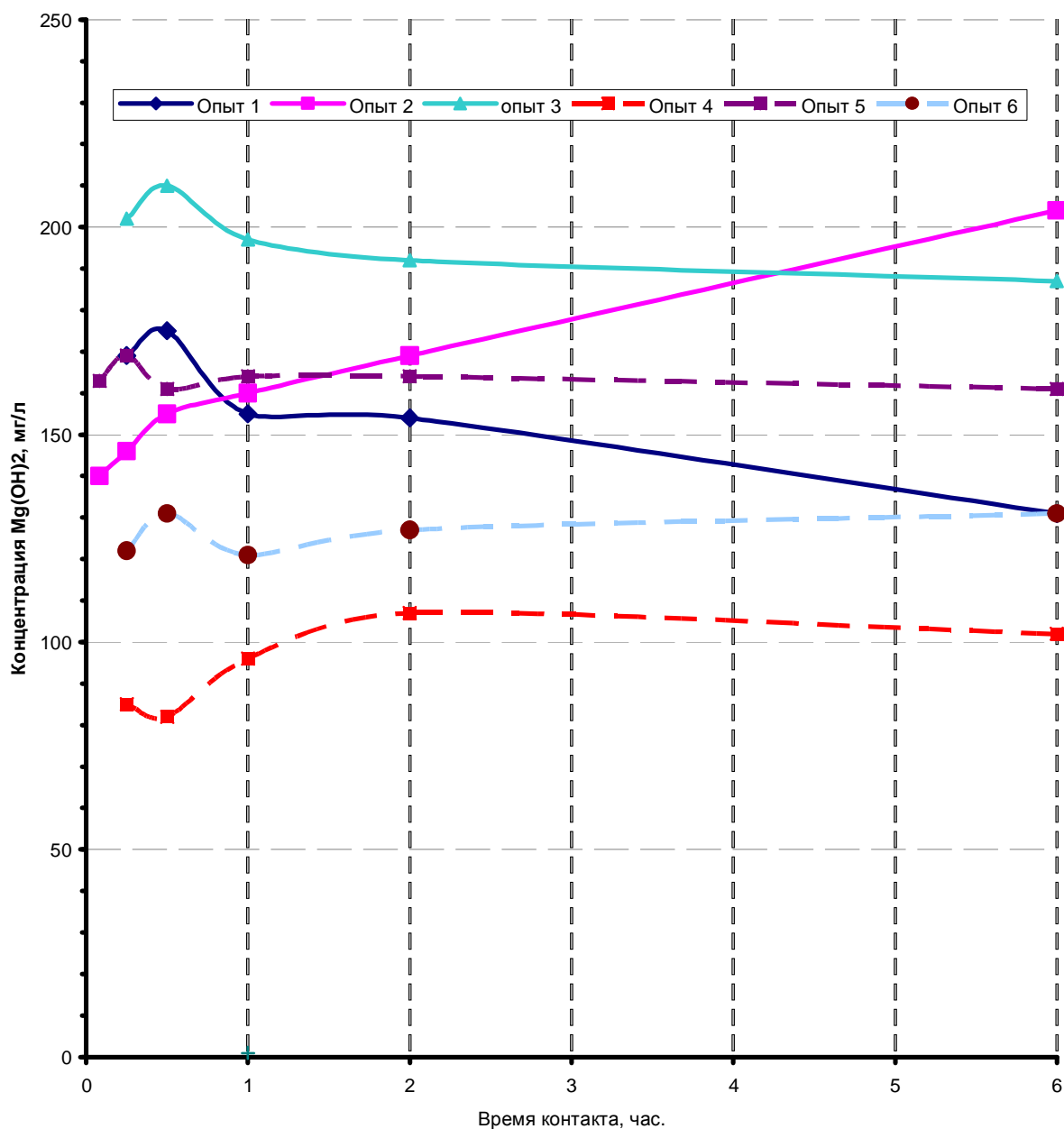


Рис. 3.2. Зависимость растворимости фракций брусита от способа и времени перемешивания при разных концентрациях и дозах брусита 5 и 10 г на 100 см³.

Опыты: 1 - фракция 0 - 45, 5 г/100см³, встряхивание; 2- фракция 0-45, 5г/100см³, мех. перемешивание; 3 - фракция 0-45, 10 г/100см³, встряхивание; 4- фракция 0-300, 5 г/100 см³, встряхивание; 5- фракция 0-300, 5 г/100 см³, мех перемешивание; 6- фракция 0 - 300, 10 г/100 см³, встряхивание.

Результаты экспериментов по определению влияния температуры на растворимость фракций брусита

Количество брусита в пробе 10 г/100 см³, способ перемешивания – магнитной мешалкой.

№№ опы-тов	условия проведения опыта			определено в растворе	расчетная растворимость брусита по Mg(OH) ₂		
	фракция мкм	время перемешивания минут	температура, °С		концен-я магния, мг/л	г/л	г-моль/л
1	0-45	15	20	50,2	0,121	$2,07 \cdot 10^{-3}$	0,0121
			40	51,82	0,124	$2,13 \cdot 10^{-3}$	0,0124
			60	60,8	0,146	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,0146
			80	70,52	0,169	$2,9 \cdot 10^{-3}$	0,0169
2	0-45	30	20	51,07	0,123	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,0123
			40	57,1	0,137	$2,35 \cdot 10^{-3}$	0,0137
			60	60,8	0,146	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,0146
			80	70,52	0,169	$2,9 \cdot 10^{-3}$	0,0169
3	0-300	15	20	51,4	0,124	$2,13 \cdot 10^{-3}$	0,0124
			40	54,72	0,131	$2,25 \cdot 10^{-3}$	0,0131
			60	57,7	0,138	$2,37 \cdot 10^{-3}$	0,0138
			80	60,8	0,146	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,0146
4	0-300	30	20	54,72	0,131	$2,25 \cdot 10^{-3}$	0,0131
			40	55,93	0,134	$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,0134
			60	58,93	0,141	$2,42 \cdot 10^{-3}$	0,0141
			80	62,12	0,149	$2,56 \cdot 10^{-3}$	0,0149

3) при использовании молотого брусита в технологиях обработки воды он не может применяться в виде осветленного раствора из-за низкого содержания в растворе ионов магния и гидроксид-ионов. Использование молотого брусита целесообразно только при введении его в обрабатываемую воду в сухом виде или в виде водных суспензий.

3.3. Определение седиментационных свойств частиц молотого брусита.

Определение седиментационных свойств мелкодисперсных частиц порошкообразных материалов используемых в технологиях обработки воды имеет важное значение для определения пригодности и эффективности их применения, так как эти свойства обуславливают выбор способа осветления обработанной воды.

Седиментационные свойства дисперсных частиц характеризуются их гидравлической крупностью (скоростью осаждения или всплытия, U_0 мм/секунду).

Гидравлическая крупность частиц определяется по кривым кинетики отстаивания: $\Delta = f(t)$, полученным экспериментально отстаиванием воды, содержащей дисперсные частицы, в статических условиях, в слое «h», как правило, отличном от действительной высоты отстаивания в выбранном типе промышленного отстойника. Δ – эффект осветления принимается исходя из условий сброса сточных вод или допустимого содержания взвешенных частиц в воде, подвергаемой дальнейшей очистке (например фильтрованием на

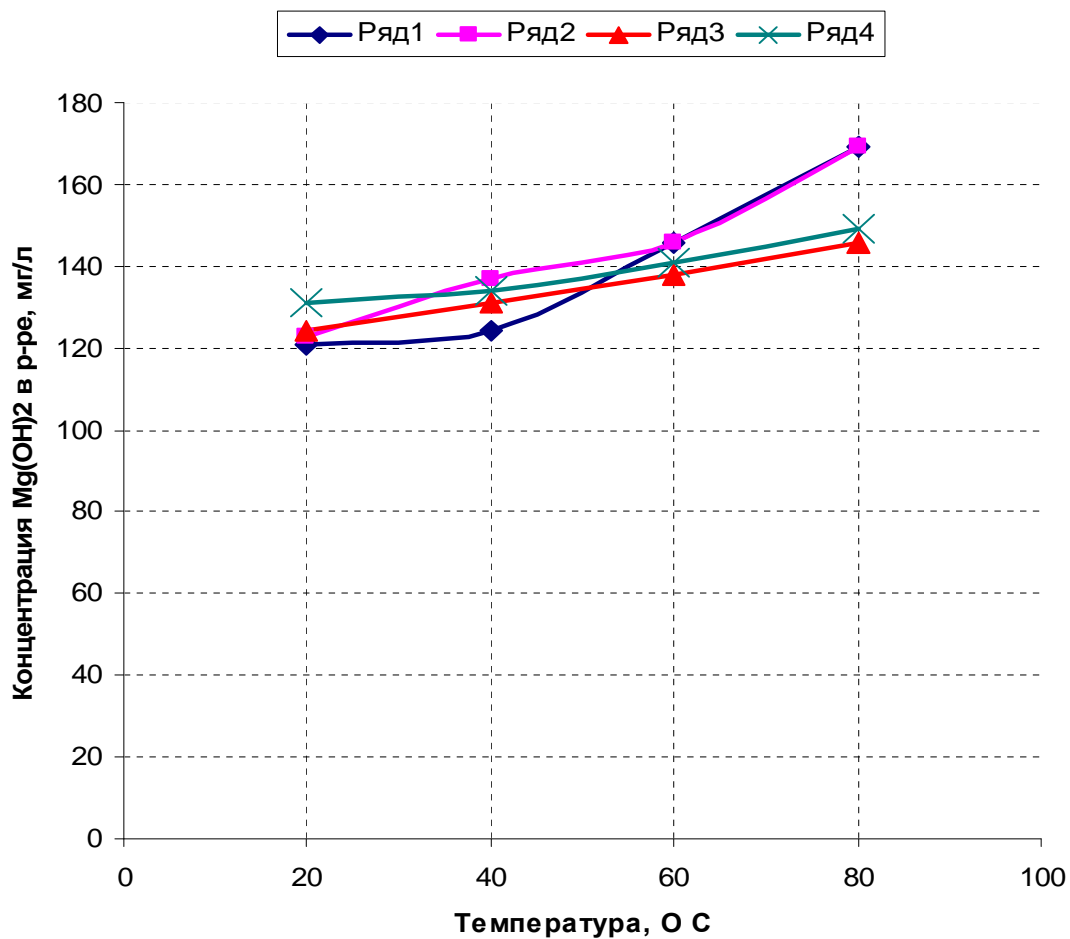


Рис. 3.3 Зависимость растворимости брусита от температуры

Ряд1 – фракция 0-45, время 15 мину; Ряд2 – фракция 0-45, время 30 минут,
 Ряд3 – фракция 0-300, время 15 минут; Ряд4 – фракция 0-300, время 30 минут.

фильтрах с зернистой загрузкой – содержание взвешенных частиц должно быть $\leq 50 - 60$ мг/л), а также с учетом эффективности работы отстойников: $\mathcal{E} = (C_0 - C_t) * 100 / C_0$.

где: C_0 – исходная концентрация дисперсных частиц (мг/л);

C_t – концентрация взвешенных частиц за время отстаивания «t».

По кривым кинетики и заданному эффекту осветления определяется требуемое время отстаивания «Т» для достижения заданного эффекта осветления в слое «h», а далее определяется (ориентировочно) гидравлическая крупность частиц : $U_0 = h/T$, мм/сек.

Для определения кинетики осаждения фракций брусита были приготовлены суспензии их образцов с концентрацией 2000 мг/л. Приготовленные суспензии помещались в цилиндры объемом 500 см³ (по 6 цилиндров в каждом эксперименте). Через заданные промежутки времени (5; 10; 20; 30; 60 минут) из каждого цилиндра, с заданной высоты слоя (100 и 200 мм) отбирались пробы жидкости, в которых определялось содержание взвешенных веществ. По результатам определения, по приведенной выше формуле определялся эффект осветления для каждого времени отстаивания и строились графики кинетики осветления суспензий брусита. При принятом эффекте осветления в промышленных отстойниках 80% определялось время, необходимое для достижения этого эффекта при различных слоях жидкости и гидравлическая крупность частиц, выделяемых в этих слоях.

Результаты экспериментов приведены в таблице 3.6 и на рисунках 3.4 и 3.5

Таблица 3.6.

Результаты определения кинетики осаждения дисперсных частиц фракций брусита в их суспензиях.

Фракция брусита 0 – 45 мкм				фракция брусита 0 – 300 мкм			
Высота слоя отстаивания, h, мм.	Время отстаивания, t, мин.	Концентрация взвешенных частиц, мг/л	Эффект осветления, %	Высота слоя отстаивания, h, мм	Время отстаивания, t, мин.	Концентрация взвешенных частиц, мг/л	Эффект осветления, %
100	0 (исх)	2000	-	100	0 (исх)	2000	-
-!!-	5	1070	46,5	-!!-	5	520	74
-!!-	10	684	65,8	-!!-	10	406,5	79,7
-!!-	20	455	77,3	-!!-	20	282	85,9
-!!-	30	352	82,4	-!!-	30	252	87,4
-!!-	45	270	86,5	-!!-	45	224	88,8
-!!-	60	230	88,5	-!!-	60	181,5	90,9
200	0 (исх)	2000	-	200	0 (исх)	-	-
-!!-	5	1212	39,4	-!!-	5	654	67,3
-!!-	10	768	61,5	-!!-	10	470	76,5
-!!-	20	512	74,4	-!!-	20	345	82,7
-!!-	30	414	79,3	-!!-	30	306	84,7
-!!-	45	342	82,9	-!!-	45	248	87,6
-!!-	60	289	85,6	-!!-	60	206	89,7

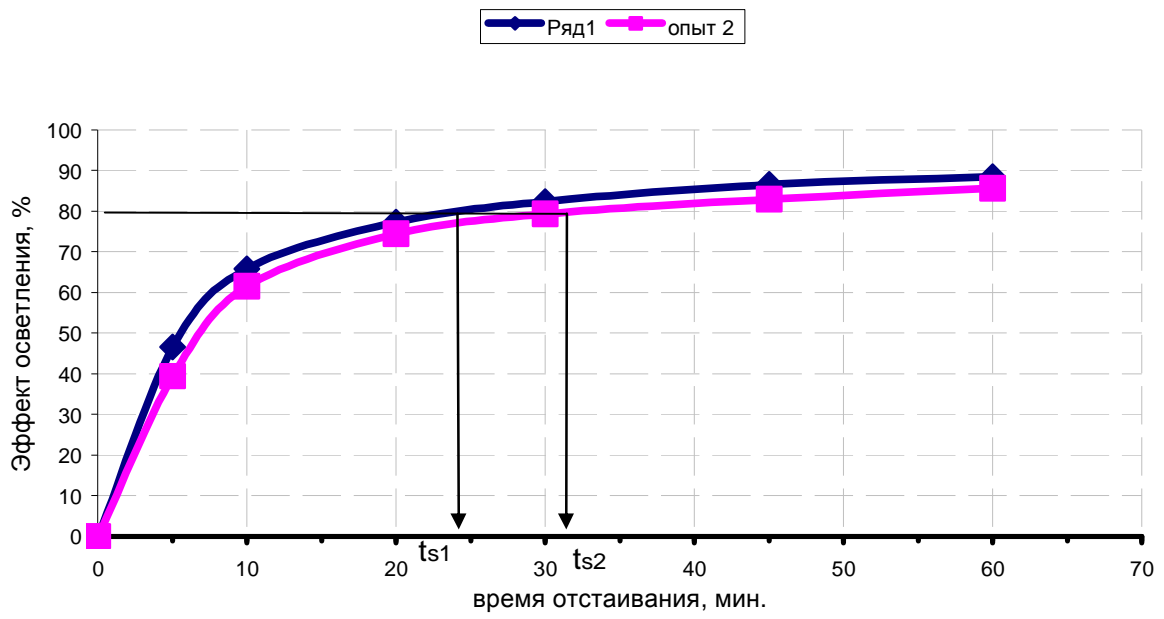


Рис.3.4. Кинетика отстаивания суспензии фракции брусита 0 - 45 мкм. Ряд 1 - $h = 100$ мм, ряд 2 - $h = 200$ мм

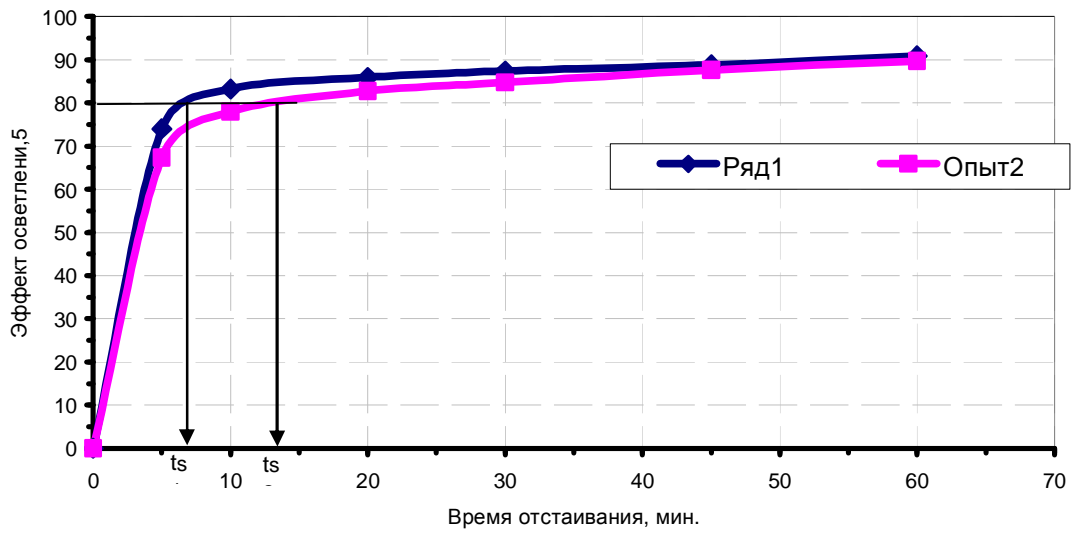


Рис. 3.5. Кинетика отстаивания суспензии фракции брусита 0 - 300 мкм. Ряд 1 - $h = 100$ мм, ряд 2 - $h = 200$ мм.

Результаты проведенных экспериментов показывают, что представленные фракции брусита содержат большое количество частиц, обладающих чрезвычайно малой гидравлической крупностью. При 10- и 30-минутном отстаивании суспензии фракции 0 – 45 мкм в слое 100 мм осаждаются соответственно ~ 66 и 82% взвешенных частиц, а в слое 200 мм – соответственно ~ 61 и 79%. Даже при времени отстаивания 1 час эффект осветления суспензии в слое 100 мм и 200 мм составляют 88 и 86%, а в жидкой фазе остается соответственно 230 и 280 мг/л дисперсных частиц.

Осветление суспензии фракции 0 – 300 мкм проходит с несколько большей скоростью. При тех же условиях отстаивания 10 и 30 минут в слое 100 мм извлекается ~ 80 и 88% дисперсных частиц, а в слое 200 мм соответственно 76 и 85% взвеси. Отстаивание суспензии этой фракции в течение часа позволяет выделить в слое 100 и 200 мм около 90% дисперсных частиц при их остаточном содержании в жидкой фазе 180 и 205 мг/л.

При принятом эффекте осветления ~ 80% для достижения такого эффекта суспензии фракции 0 – 45 мкм в слое 100 мм требуется время отстаивания (t_s) 23 минуты, а в слое 200 мм – 32 минуты. При этом гидравлическая крупность частиц (U_0), которые могут быть выделены для достижения заданного эффекта за это время в слое 100 мм и 200 мм составляет 0,072 и 0,104 мм/сек.

Для достижения эффекта осветления 80% суспензии фракции 0 – 300 мкм требуется время отстаивания в слое 100 мм – 6 минут, а в слое 200 мм – 12,3 минуты. При этом гидравлическая крупность частиц (U_0), которые могут быть выделены за указанное время в слоях 100 и 200 мм составит соответственно 0,278 и 0,271 мм/сек.

Для достижения принятого эффекта осветления суспензий испытываемых фракций брусита 80% (хотя такой эффект недостаточен для эффективной доочистки, например фильтрованием через зернистые загрузки) в промышленных отстойниках, при их средней глубине ~ $H=2$ м, требуемое время отстаивания может быть определено по формуле:

$$T = n \cdot t_s \cdot H / h = H/U_0$$

Для фракции 0 – 45 мкм оно составит 5 – 7 часов, а для фракции 0 – 300 мкм – 2 – 2,5 часа, что неприемлемо для промышленных условий в связи с требующимися большими объемами отстойных сооружений, обуславливающих чрезвычайно большие капитальные затраты.

Следовательно, для промышленного использования молотого брусита в технологиях обработки воды необходимо изыскание методов интенсификации процессов осветления, подбор соответствующих коагулянтов и флокулянтов.

3.4. Определение насыпной плотности, степени набухаемости и кинетики уплотнения фракций брусита.

Насыпная масса и степень набухаемости и кинетика уплотнения в водной среде порошкообразных реагентов, используемых в процессах обработки воды также имеют важное значение, так как эти факторы оказывает влияние на выбор дозирующих устройств реагентов, объемы реагентного хозяйства, объемы и влажность образующихся осадков, выбор методов и технологий их обезвоживания.

Для определения насыпной плотности и степени набухаемости и кинетики уплотнения точные навески фракций воздушно сухого брусита ($P = 25$ г) помещались в мерные цилиндры на 100 и 50 см³. После уплотнения отмечался объем (W) навески и определялась насыпная масса ($d = P/W$). Далее проводилось наблюдение за изменением объема набухшего материала (W_t). По отношению объема набухшего брусита к первоначальному определялся коэффициент набухания. ($K = W_t/W$). Усредненные результаты этих опытов представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7.

Усредненные результаты опытов по определению кинетики уплотнения и степени набухаемости фракций брусита.

фракция брусита мкм	воздушно сухой брусит		объем образца брусита в воде (см ³) при времени уплотнения:						насыпная масса d г/см ³	коэффициент набухаемости K
	масса навески, г	объем образца, см ³	0,5 ч	1 ч	2 ч	4 ч	24 ч	72 ч.		
0 - 45	25	33,5	42	40	39	37,9	36,75	36,75	0,746	1,097
0 - 300	25	20,5	29	28	27,5	26,5	26	26	1,219	1,268

Приведенные в таблице данные указывают, что насыпная масса фракции брусита 0 - 45 мкм значительно меньше насыпной массы фракции 0 – 300 мкм. Причем, у первой фракции она меньше единицы, а у второй - больше. Но, несмотря на то, что у фракции 0 - 45 мкм насыпная масса меньше единицы, она в воде не всплывает, так как быстро поглощает воду и плотность её частиц становится близкой к плотности воды.

Обе фракции брусита обладают относительно небольшой набухаемостью. При полном уплотнении в воде и установлении равновесия (24 ч) объем фракции 0 - 45 мкм увеличивается на 9,7% ($K = 1,97$), а фракции 0 – 300 мкм – на 26,8% ($K = 1,268$).

Следовательно испытываемые фракции брусита обладают незначительной влагоемкостью и избыточное их дозирование при обработке воды не будет оказывать влияния на объемы осадков и их влагоотдачу.

Вместе с тем, способность фракций молотого брусита к набуханию, а также высокая дисперсность материала не позволяет использовать их в качестве фильтрующего материала для загрузки фильтров. К фильтрующим материалам предъявляются определенные требования, в том числе: такие материалы должны обладать механической прочностью на истирание, химической стойкостью, однородным составом, отсутствием свойств набухать. Для загрузки фильтров различных типов, в том числе напорных, используются фильтрующие материалы (кварцевый песок, дробленый антрацит и др.) с минимальным размером зерен не менее 0,3 мм и максимальным - 2 мм.

Испытуемые фракции брусита не обладают такими свойствами. Применяемые в технологиях обработки воды фильтры оборудованы дренажными устройствами, неспособными задерживать частицы менее 0,3 мм. Кроме того использование мелкодисперсных материалов для загрузки фильтров обуславливает большие потери напора и невозможность поддерживать постоянные скорости фильтрования.

4. Определение некоторых химических свойств брусита.

4.1. Определение активности брусита.

Для определения расхода товарных реагентов при обработке воды необходимо определять содержание в них активного вещества, т.е. активность реагента по веществу, вступающему в реакции с различными веществами, удаляемыми из воды. Так например, активность извести и суспензий извести определяется по содержанию в них «активного оксида кальция» - CaO, способного вступать в химические реакции с кислотами.

Исходя из химического состава брусита его активность должна определяться содержанием гидроксида или оксида магния.

Определение активности испытуемых фракций брусита проводилось по методике определения активности извести (по содержанию активного CaO), которая заключается в следующем:

В коническую колбу объемом 250 мл заливается 50 мл дистиллированной воды и подвергается кипячению в течение 3 – 5 минут для удаления CO₂. Затем колба закрывается пробкой с трубкой, заполненной натронной известью, и охлаждается до комнатной температуры. После охлаждения в колбу вносится точная навеска (0,1 – 0,2 г) воздушно сухой извести, интенсивно перемешивается в течение 3 – 5 минут. Затем в колбу вносится 3 – 4 г глюкозы (сахара) и содержимое колбы титруется по фенолфталеину 0,1 н. раствором соляной кислоты. По количеству пошедшего на титрование раствора кислоты рассчитывается содержание активного оксида кальция – CaO в товарной извести или активного оксида магния – MgO или гидроксида магния – Mg(OH)₂ в брусите (в процентах) :

$$\text{CaO (MgO)} = (a * Э * 0,1 * 100) / (P * 1000) = (a * Э) / 10 P,$$

где: a – количество мл 0,1 н. раствора соляной кислоты, пошедшее на титрование (мл);
 \mathcal{E} – эквивалентная масса CaO ($\mathcal{E}_{\text{CaO}} = 28,04$) или MgO ($\mathcal{E}_{\text{MgO}} = 20,16$) или $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($\mathcal{E}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 29,17$); 0,1 – нормальность кислоты, используемой для титрования;
 P – навеска извести или брусита (0,1 – 0,2 г).

Попытки определения активности брусита (по содержанию активного MgO) по приведенной методике не дали положительных результатов. Это обусловлено низкой его растворимостью и, по-видимому, низкой скоростью взаимодействия гидроксида магния в твердой фазе с слабыми растворами соляной кислоты. При титровании навески брусита (0,09 г), помещенной в прокипяченную дистиллированную воду, 0,1 н. раствором соляной кислоты первоначально возникающая окраска фенолфталеина исчезала при введении незначительного количества кислоты, а затем снова возникала при стоянии пробы и снова исчезала при введении нескольких капель раствора кислоты. Этот эффект проявлялся в течение нескольких суток при периодическом добавлении раствора кислоты, но окончательного исчезновения окраски фенолфталеина добиться не удавалось. Содержание активного MgO в брусите, рассчитанное по суммарному количеству раствора кислоты, пошедшей на титрование, составило всего 19%.

Попытки интенсифицировать процесс титрования интенсивным механическим перемешиванием также не привели к положительным результатам. Содержание определяемого при этом оксида магния оставалось значительно ниже его содержания, определенного при изучении химического состава фракций брусита (см. табл. 2.1, 2.2).

Определение активности приготовленной 5%-ной суспензии брусита сопровождалось таким же эффектом. При периодическом титровании взятого объема (2 см³) раствором соляной кислоты в течение 3-х суток было определено также заниженное содержание активного MgO (всего 1,2% вместо ~ 3,1% его содержания в этой 5%-ной суспензии, определяемого по химическому составу брусита).

На основании проведенных экспериментов по определению активности брусита по методике, аналогичной методике определения активного CaO в извести можно констатировать, что эта методика не может быть использована для определения активного MgO в брусите.

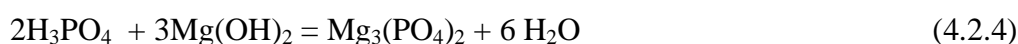
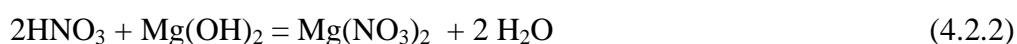
Поэтому, в дальнейших экспериментах по определению эффективности и расхода фракций брусита для нейтрализации кислот, определение его доз осуществлялось по содержанию $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$, определенному химическим анализом образцов брусита. (для фракции 0 – 45 мкм – 95,6%, для фракции 0 – 300 мкм – 92,3%). При этом фракции брусита дозировались в обрабатываемые пробы в сухом виде. С незначительной в

погрешностью при дозировании принималось, что содержание гидроксида магния и гидроксида кальция в образцах составляет 100% от вводимой дозы.

4.2. Определение эффективности и расхода брусита при нейтрализации кислот.

В соответствии с программой и календарным планом в работе проводились эксперименты по использованию брусита для нейтрализации соляной, серной, азотной, серной, ортофосфорной и уксусной кислот.

Принципиально взаимодействие кислот с гидроксидами или оксидами проходит в эквивалентных количествах (на 1 эквивалент кислоты должен теоретически расходоваться 1 эквивалент гидроксида магния). Расход брусита на нейтрализацию этих кислот теоретически может быть определен исходя из уравнений реакций:



Стехиометрически по уравнениям (4.2.1) – (4.2.5) на 1 г- эквивалент кислоты требуется 1 г-эквивалент гидроксида магния, а на одну массовую часть кислоты (на 1 г) требуются количества (г/г) гидроксида магния – $\text{Mg}(\text{OH})_2$ или оксида магния – MgO , приведенные в таблице 4.1.

Для определения эффективности и истинного расхода брусита при нейтрализации некоторых кислот проведена серия экспериментов, в которых в заданные объемы растворов соляной, азотной, серной, ортофосфорной и уксусной кислот (200 – 400 см³) вносились расчетные навески фракций брусита. При этом растворы кислот приготавливались из их фиксаналов с стандартными титрами, содержащих 0,1 г-эквивалента соответствующей кислоты. Растворением этих фиксаналов в 1 л дистиллированной воды получались 0,1 н. растворы с строго фиксированной концентрацией кислот (0,1 г-экв/л.).

Фракции брусита вводились в обрабатываемые растворы в дозах, равных 100 (теоретическое количество), 110, 120, 150, 200 и 300% по отношению к теоретическому количеству, (т.е. 1,1-кратное, 1,2-кратное, 1,5-кратное, 2-х-кратное и 3-х-кратное количество по отношению к теоретическому). Поскольку обработке подвергались одинаковые объемы растворов кислот с одинаковой их молярной (0,1 нормальной) концентрацией, то дозы брусита, в зависимости от кратности по отношению к теоретическому количеству, вносились одинаковые (г/л): при однократном количестве (теоретическая доза, 0,1 г-экв/л) – 2,9; при 1,1-кратном – 3,19; при 1,2-кратном – 3,48; при 1,5-кратном – 4,35, при 2-кратном – 5,8; при

2,5 –кратном – 7,25 и при 3-кратном- 8,7. После внесения расчетных доз брусита испытуемые пробы подвергались перемешиванию в течение 15 – 30 минут на Шуттель-аппарате или механической мешалкой. Контроль за эффективностью реакции нейтрализации проводился по изменению величины рН и содержанию ионов магния, перешедших в раствор. При обработке раствора ортофосфорной кислоты периодически в растворах определялось содержание фосфат-ионов.

Кроме определения доз брусита, обеспечивающих нейтрализацию кислот (достижение величины $pH \geq 6,5$) в экспериментах также определялось влияние времени контакта и способа перемешивания на эффективность нейтрализации.

Результаты экспериментов по нейтрализации кислот фракциями брусита приведены в таблицах: 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 и на рисунках: 4.1 – 4.10

Таблица 4.1

Теоретический расход гидроксида магния, оксида магния и фракций брусита на нейтрализацию 1 массовой части (1 г) кислот

№№ п/п	Нейтрализуемая кислота	Химическая формула	теоретический расход г на 1 г кислоты			
			гидроксида магния Mg(OH)	Оксида магния MgO	брусита ^{*)} фракция 0 – 45 мкм	брусита ^{*)} фракция 0 – 300 мкм
1	соляная	HCl	0,8	0,552	0,837	0,866
2	азотная	HNO ₃	0,463	0,32	0,484	0,501
3	серная	H ₂ SO ₄	0,595	0,411	0,622	0,664
4	ортофосфорная	H ₃ PO ₄	0,892	0,617	0,933	0,966
5	уксусная	CH ₃ COOH	0,486	0,336	0,508	0,526

Примечание: ^{*)} теоретический расход фракций брусита рассчитывался исходя из суммарного содержания гидроксидов магния и кальция по результатам определения их химического состава (табл. 2.1; 2.2)

Таблица 4.2

Результаты экспериментов по определению эффективности и расхода фракций брусита для нейтрализации соляной кислоты.

(исходная концентрация кислоты – 0,1 г-экв/л, 3,65 г/л)

№№ п/п	Доза брусита		Время перемешивания, минут	Результаты обработки при использовании фракции			
	г/л	% от теорети- ческого		фракция: 0 – 45 мкм		фракция: 0 – 300 мкм	
				величина рН	конц-я ионов магния, мг/л	величина рН	конц-я ионов магния, мг/л
1	2	3	4	5	6	7	8
Способ перемешивания – встряхивание на шуттель-аппарате							
1	0	0	0	1,3	0	1,3	0
2	2,9	100	15	1,5	-	1,4	720
3	3,19	110	-!!-	1,65	930	1,6	752
4	3,48	120	-!!-	1,85	963	1,7	963
5	4,35	150	-!!-	2,3	985	1,8	1050
6	5,8	200	-!!-	4,8	1094	2,1	1050
7	7,25	250	-!!	8,6	1094	4,8	1057
8	8,7	300	-!!-	9,0	1204	6,6	1057
9	7,25	250	5	8,7	1094	2,9	1094
10	-!!-	-!!-..	15	8,85	1182	4,1	1040
11	-!!-	-!!-	30	9,05	1138	5,2	1094
12	-!!-	-!!-	60	9,0	1181	5,8	1116
Способ перемешивания – интенсивный, механической мешалкой							
1	3,19	110	15	1,7	941	1,8	908
	3,19	110	30	1,9	974	2,05	1018
2	3,48	120	15	2,35	1007	2,6	1094
	3,48	120	30	3,8	1094	5,25	1049
3	4,35	150	15	2,75	1094	5,35	1094
	4,35	150	30	4,5	1094	6,65	1094
4	5,8	200	15	6,45	1094	6,15	1094
	5,8	200	30	6,8	1094	6,7	1116
5	7,25	250	5	7,25	1226	5,8	1123
	-!!-	-!!-	15	7,8	1182	7,0	1157
	-!!-	-!!-	30	8,05	1182	7,8	1157
	-!!-	-!!-	60	8,25	1226	8,25	1160

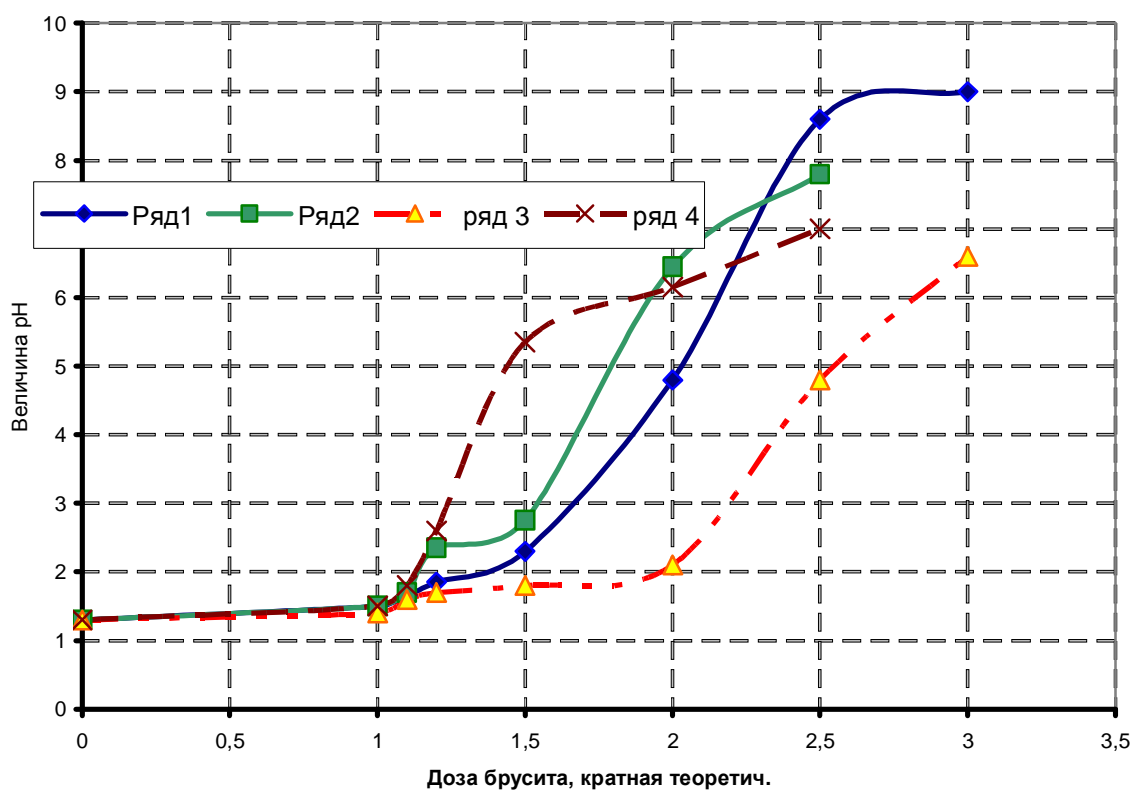


Рис. 4.1. Зависимость изменения pH раствора HCl от дозы фракций брусита и способа перемешивания: Ряд 1 - фракция 0-45, встряхивание; ряд 2 - фракция 0-45, мех. перемешивание; ряд 3 - фракция 0-300, встряхивание; ряд 4 - фракция 0 -300, мех. перемешивание

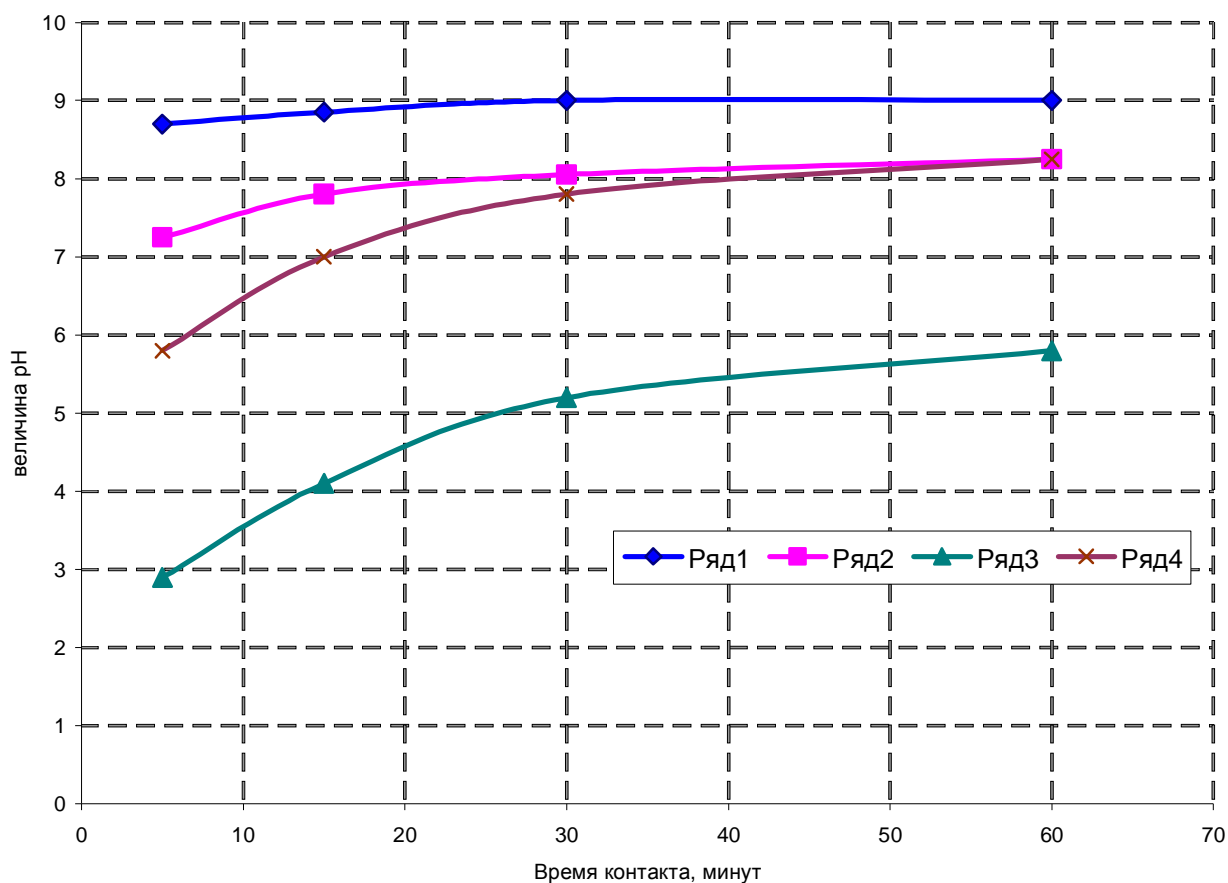


Рис. 4.2 Зависимость изменения pH раствора HCl при нейтрализации бруситом от времени и способа перемешивания. ряд1 - фракция 0-45, встряхивание; ряд 2- фракция 0-45, мех. перемешивание; ряд 3 - фракция 0-300, встряхивание; ряд 4 - фракция 0-300, м

Таблица 4.3

Результаты экспериментов по определению эффективности и расхода фракций брусита для нейтрализации азотной кислоты.

(исходная концентрация кислоты – 0,1 г/экв/л, 6,3 г/л)

№№ п/п	Доза брусита		Время перемешивания, минут	Результаты обработки при использовании фракции			
	г/л	% от теорети- ческого		фракция 0 – 45 мкм		фракция 0 – 300 мкм	
				величина рН	конц-я ионов магния, мг/л	величина рН	конц-я ионов магния, мг/л
1	2	3	4	5	6	7	8
Способ перемешивания – встряхивание на шуттель-аппарате							
1	0	0	0	1,5	0	1,5	0
2	2,9	100	15	-	-	1,8	941
3	3,19	110	-!!-	2,5	1094	1,85	941
4	3,48	120	-!!-	2,7	1094	1,95	941
5	4,35	150	-!!-	2,8	1116	2,55	1094
6	5,8	200	-!!-	5,8	1116	3,1	1094
7	7,25	250	-!!	8,9	1160	6,3	1162
8	8,7	300	-!!-	9,0	1160	6,4	1162
9	7,25	250	5	8,0	1094	6,6	1094
10	-!!-	-!!-..	15	8,65	1127	7,2	1127
11	-!!-	-!!-	30	8,8	1194	7,5	1094
12	-!!-	-!!-	60	8,9	1171	7,9	1171
Способ перемешивания – интенсивный, механической мешалкой							
1	3,19	110	15	2,3	1018	1,8	942.2
	3,19	110	30	2,5	1083	2,1	985
2	3,48	120	15	5,5	1094	2,05	1040
	3,48	120	30	6,55	1138	2,2	1094
3	4,35	150	15	7,4	1094	3,25	1138
	4,35	150	30	7,5	1094	6,2	1149
4	5,8	200	15	8,65	1094	3,55	1138
	5,8	200	30	8,75	1094	6,9	1203
5	7,25	250	5	8,2	1105	8,0	1094
	-!!-	-!!-	15	8,7	1138	8,65	1094
	-!!-	-!!-	30	8,75	1149	8,8	1258
	-!!-	-!!-	60	8,85	1248	8,9	1258

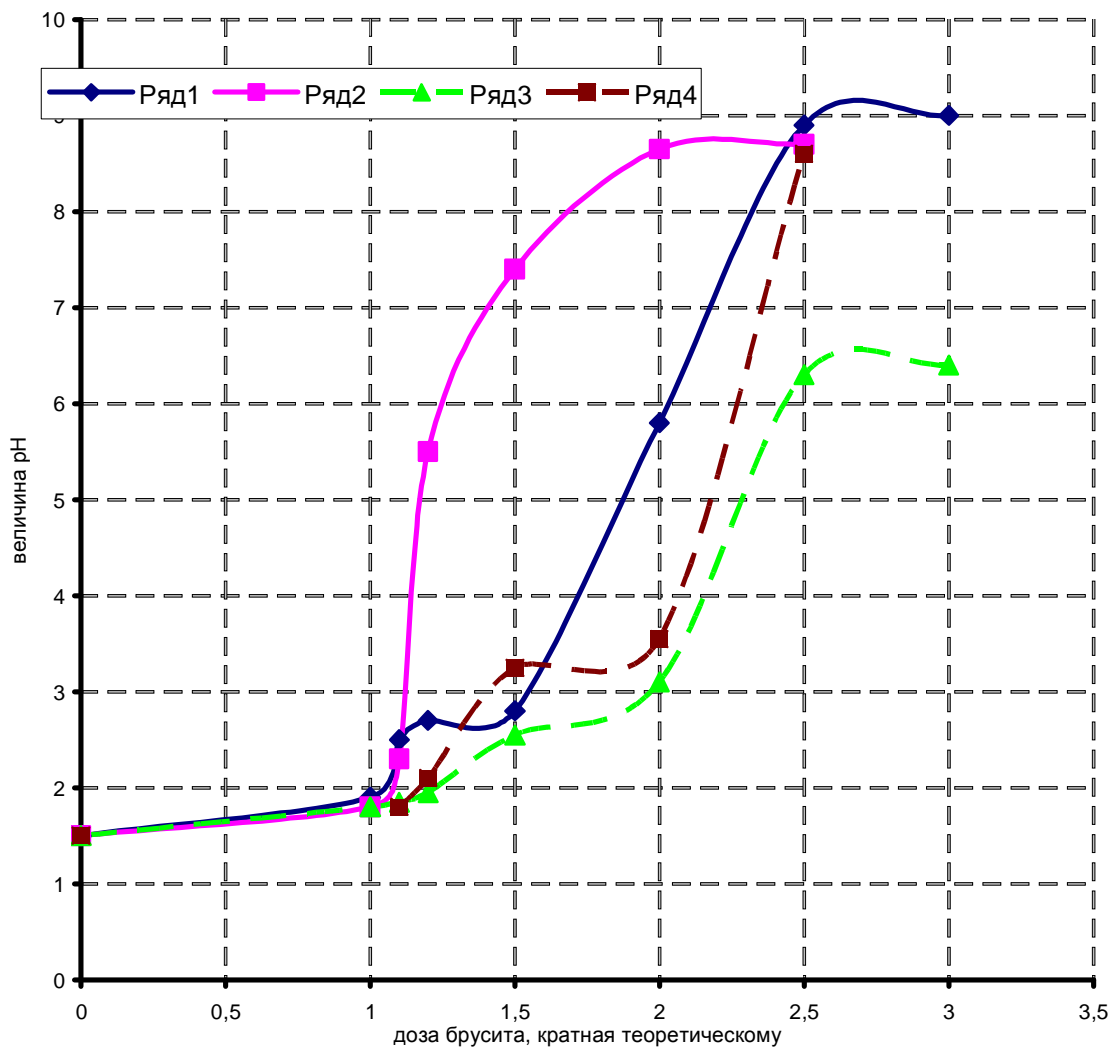


Рис. 4.3. Зависимость изменения pH раствора HNO_3 от дозы брусита и способа перемешивания.
 Ряд 1 - фракция 0-45, встряхивание; ряд 2 - фракция 0-45, мех. перемешивание; ряд 3 - фракция 0-300, встряхивание;
 ряд 4 - фракция 0-300, мех. перемешивание.

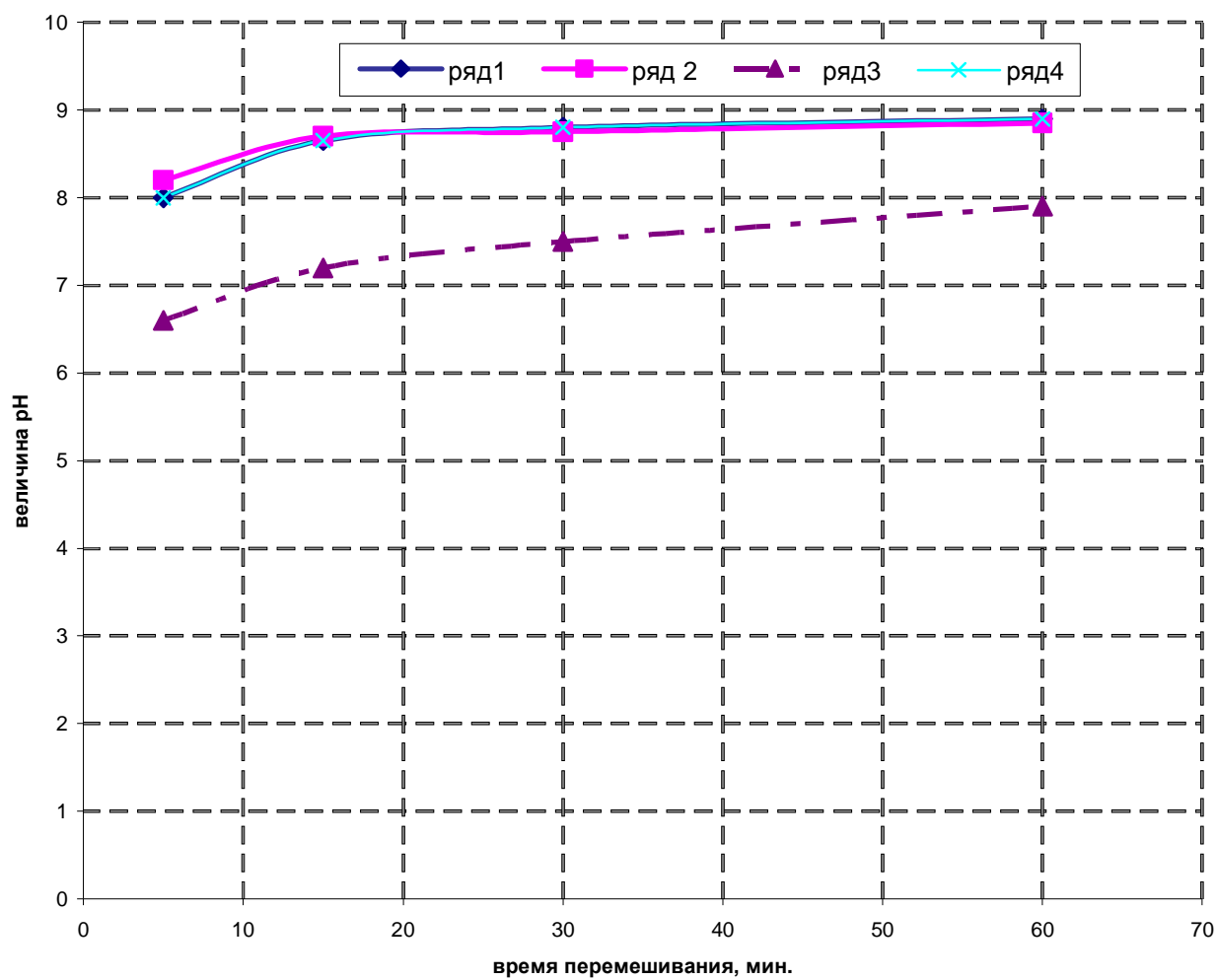


Рис. 4.4. Зависимость изменения pH раствора азотной кислоты при нейтрализации бруситом (доза 2,5 от времени и способа перемешивания. Ряд1 - фракция 0-45, встряхивание; ряд 2 - фракция 0-45, мех. перемешивание; ряд3 - фракция 0-300, встряхивание; ряд 4- фра

Таблица 4.4

Результаты экспериментов по определению эффективности и расхода фракций брусита для нейтрализации серной кислоты.

(исходная концентрация кислоты – 0,1 г-экв/л, 4,9 г/л)

№№ п/п	Доза брусита		Время перемешивания, минут	Результаты обработки при использовании фракции			
	г/л	% от теоретического		фракция 0 – 45 мкм		фракция 0 – 300 мкм	
				величина рН	конц-я ионов магния, мг/л	величина рН	конц-я ионов магния, мг/л
1	2	3	4	5	6	7	8
Способ перемешивания – встряхивание на шуттель-аппарате							
1	0	0	0	1,5	0	1,5	0
2	2,9	100	15	2,0	1045	1,8	845
3	3,19	110	-!!-	2,35	1142	1,85	899
4	3,48	120	-!!-	2,6	1191	1,9	1057
5	4,35	150	-!!-	6,3	1239	2,0	1094
6	5,8	200	-!!-	8,5	1251	2,4	1166
7	7,25	250	-!!	-	-	6,3	-
8	8,7	300	-!!-	-	-	7,4	-
9	4,35	150	5	4,25	1057	1,9	924
10	-!!-	-!!-..	15	6,5	1216	1,9	900
11	-!!-	-!!-	30	7,2	1216	1,95	912
12	-!!-	-!!-	60	8,1	1191	1,95	924
Способ перемешивания – интенсивный, механической мешалкой							
1	2,9	100	15	2,3	1046	2,25	-
	2,9	100	30	2,3	1082	2,35	-
2	3,19	110	15	2,5	1046	2,45	-
	3,19	110	30	2,55	1082	2,9	-
3	3,48	120	15	6,0	1046	3,25	-
	3,48	120	30	6,4	1140	4,2	-
4	4,35	150	15	7,4	1192	6,45	-
	4,35	150	30	7,55	1192	6,65	-
5	5,8	200	15	8,6	1167	6,7	-
	5,8	200	30	8,6	1180	7,2	-
	4,35	150	5	7,35	997	3,3	1167
	-!!-	-!!-	15	7,6	1192	6,25	-
	-!!-	-!!-	30	7,7	1192	6,3	1046
	-!!-	-!!-	60	7,9	1167	6,45	1046

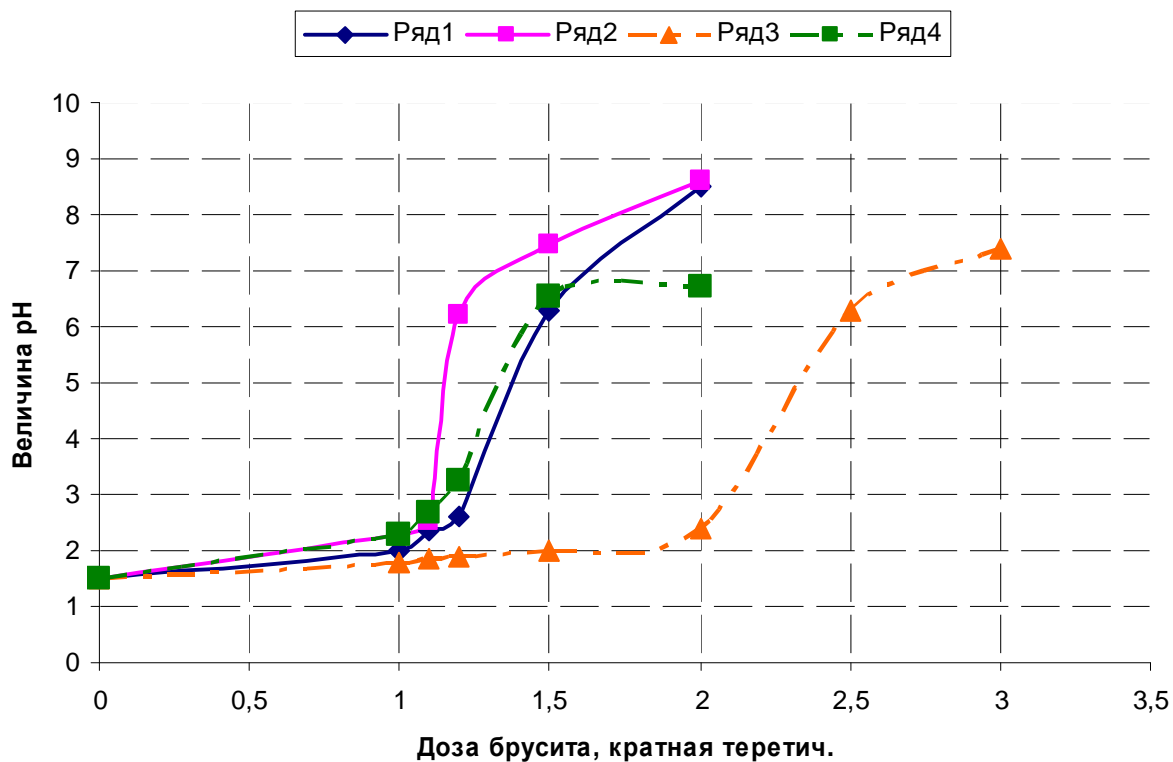


Рис.4.5 Зависимость изменения рН раствора H_2SO_4 от дозы брусита и способа перемешивания

Ряд1 – фракция 0-45, встряхивание; Ряд2 – 0-45, мех.перемешивание; Ряд3 – фракция 0-300, встряхивание; Ряд4 – фракция 0-300, мех.перемешивание.

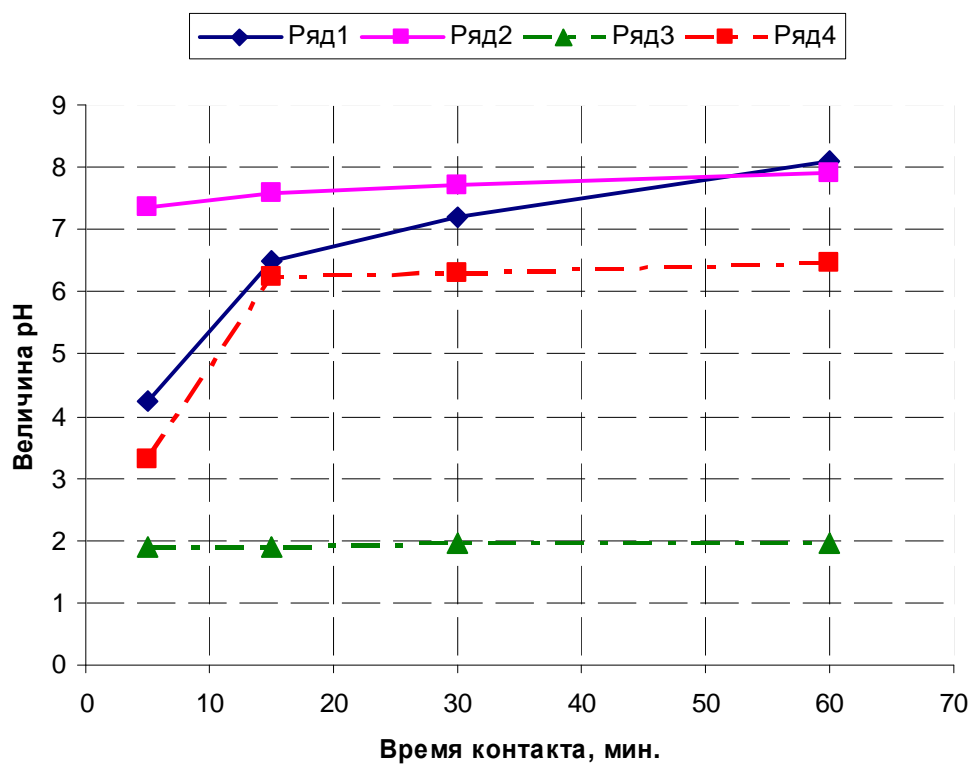


Рис.4.6 Зависимость изменения pH раствора H₂SO₄ при нейтрализации бруситом от времени и способа перемешивания.
 Ряд1 – фракция 0-45, встряхивание; Ряд2 – 0-45, мех.перемешивание; Ряд3 – фракция 0-300, встряхивание; Ряд4 – фракция 0-300, мех.перемешивание.

Таблица 4.5

Результаты экспериментов по определению эффективности и расхода фракций брусита для нейтрализации ортофосфорной кислоты.
(исходная концентрация кислоты – 0,1 г-экв/л, 3,27 г/л)

№№ п/п	Доза брусита		Время перемешивания минут	Результаты обработки при использовании фракции					
	г/л	% от теорети- ческого		фракция 0 – 45 мкм			фракция 0 – 300 мкм		
				рН	концентрация ионов, мг/л		рН	концентрация ионов, мг/л	
					магния	фосфатов		магния	фосфатов
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Способ перемешивания – встряхивание на шуттель-аппарате									
1	0	0	0	1,8	0	3170	1,8	0	3170
2	2,9	100	15	4,6	559	-	3,1	482,3	-
3	3,19	110	-!!-	5,3	547	-	-	-	-
4	3,48	120	-!!-	5,4	510	-	4,7	418,7	-
5	4,35	150	-!!-	5,75	474	1876	5,0	449,6	2948
6	5,8	200	-!!-	5,95	352	1638	5,35	315,9	-
7	7,25	250	-!!	-	-	-	-	-	-
8	8,7	300	-!!-	7,1	-	1474	5,85	243	2680
9	4,35/7,35	150/200	5	5,5/5,8	607/571*	/1876*	/5,3*	/778*	/2816*
10	-!!-	-!!-..	15	6,0/6,0	474/352*	1726/-*	/5,3*	-	-
11	-!!-	-!!-	30	6,2/6,2	292/234*	/1206*	/5,4*	/778*	/2680*
12	-!!-	-!!-	60	6,3/-	282/-*	-	/5,8*	/778*	-
Способ перемешивания – интенсивный, механической мешалкой									
1	2,9	100	15	5,8	-	-	5,15	-	-
	2,9	100	30	6,0	778	-	5,4	778	-
2	3,19	110	15	-	-	-	-	-	3082
	3,19	110	30	-	814	3150	-	-	-
3	3,48	120	15	6,05	-	-	5,45	-	-
	3,48	120	30	6,05	-	-	5,45	766	-
4	4,35	150	15	6,1	-	-	6,0	-	2948
	4,35	150	30	6,25	456	1758	6,05	597	-
5	5,8	200	15	6,7	-	-	6,15	-	-
	5,8	200	30	7,25	389	-	6,15	647	-
6	8,7	300	15	7,45	-	-	6,85	-	-
	8,7	300	30	7,45	340	737	7,25	480	938
	7,25	200	5	6,55	486	2144	5,8	667	2680
	-!!-	-!!-	15	6,9	352	-	6,1	635	-
	-!!-	-!!-	30	7,55	340	1072	6,15	503	1206
	-!!-	-!!-	60	7,5	340	-	6,9	482	-

Примечание: * При определении кинетики процесса нейтрализации ортофосфорной кислоты, при перемешивании встряхиванием на шуттель-аппарате (опыты 9, 10, 11, 12) в числителе данные при дозе брусита 150%, в знаменателе – при дозе 200%

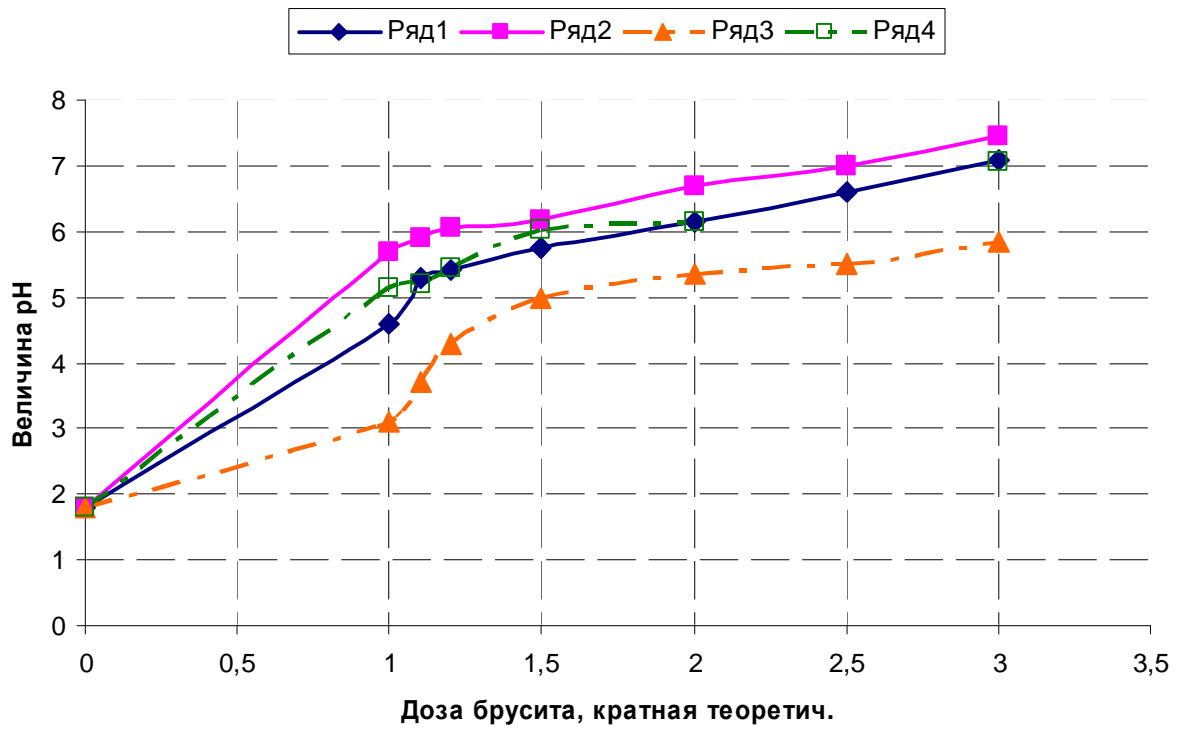


Рис.4.7 Зависимость изменения рН раствора H_3PO_4 от дозы брусита и способа перемешивания

Ряд1 – фракция 0-45, встряхивание; Ряд2 – 0-45, мех.перемешивание; Ряд3 – фракция 0-300, встряхивание; Ряд4 – фракция 0-300, мех.перемешивание.

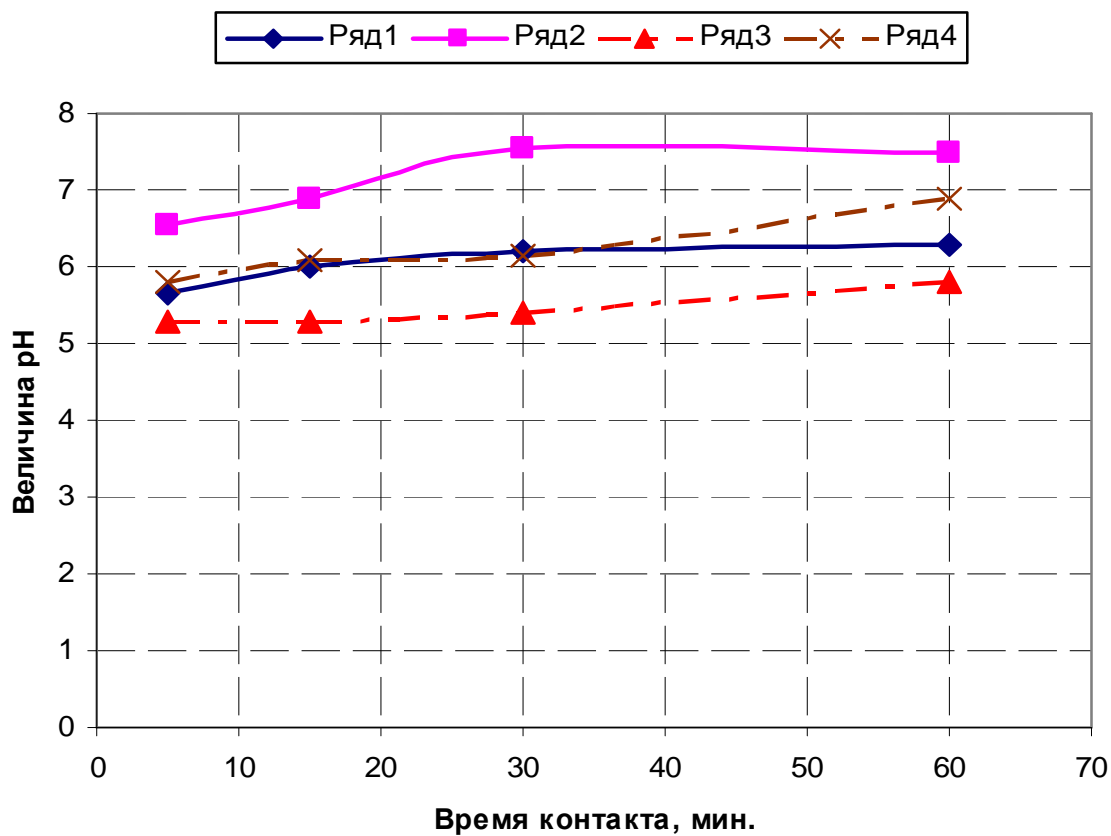


Рис. 4.8. Зависимость изменения рН раствора H_3PO_4 от времени и способа перемешивания.
 Ряд1 – фракция 0-45, встряхивание; Ряд2 – 0-45, мех.перемешивание; Ряд3 – фракция 0-300, встряхивание; Ряд4 – фракция 0-300, мех.перемешивание.

Таблица 4.6

Результаты экспериментов по определению эффективности и расхода фракций брусита для нейтрализации уксусной кислоты.

(исходная концентрация кислоты – 0,1 г-экв/л, 3,27 г/л)

№№ п/п	Доза брусита		Время перемешивания, минут	Результаты обработки при использовании фракции			
	г/л	% от теорети- ческого		фракция: 0 – 45 мкм		фракция: 0 – 300 мкм	
				величина рН	конц-я ионов магния, мг/л	величина рН	конц-я ионов магния, мг/л
1	2	3	4	5	6	7	8
Способ перемешивания – встряхивание на шуттель-аппарате							
1	0	0	0	3,6	0	3,6	0
2	2,9	100	15	4,7	788	4,3	448
3	3,19	110	-!!-	4,8	744	4,35	481
4	3,48	120	-!!-	5,0	744	4,35	514
5	4,35	150	-!!-	5,1	864	4,5	580
6	5,8	200	-!!-	5,5	1006	4,8	722
7	7,25	250	-!!	7,15	1094	5,1	886
8	8,7	300	-!!-	-	-	6,7	-
9	7,25	250	5	5,0	810	4,75	744
10	-!!-	-!!-..	15	6,3	963	5,0	777
11	-!!-	-!!-	30	6,8	1007	5,1	799
12	-!!-	-!!-	60	7,1	1039	5,4	930
Способ перемешивания – интенсивный, механической мешалкой							
1	3,48	120	15	4,8	821	4,6	638
	3,48	120	30	5,1	853	4,8	843
2	4,35	150	15	5,0	852	4,7	678
	4,35	150	30	5,4	1018	5,4	853
3	5,8	200	15	5,9	934,4	4,9	865
	5,8	200	30	6,3	1094	5,5	963
4	7,25	250	15	6,7	1072,4	5,2	941
	7,25	250	30	8,45	1094,4	5,7	963
5	7,25	250	5	5,65	963	4,8	722
	-!!-	-!!-	15	7,1	1094	5,65	952
	-!!-	-!!-	30	8,1	1094	6,5	1094
	-!!-	-!!-	60	8,8	1094	6,55	1170

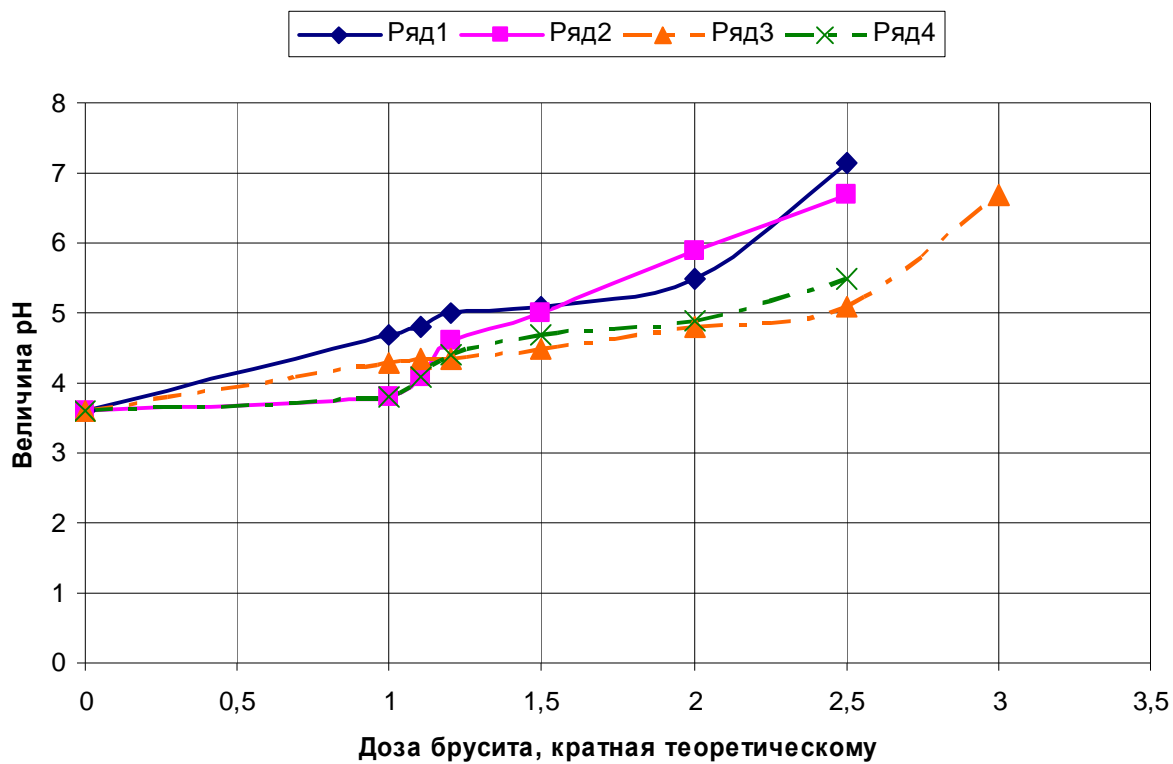


Рис.4.9 Зависимость изменения pH раствора CH_3COOH от дозы брусита и способа перемешивания

Ряд1 – фракция 0-45, встряхивание; Ряд2 – 0-45, мех.перемешивание; Ряд3 – фракция 0-300, встряхивание; Ряд4 – фракция 0-300, мех.перемешивание.

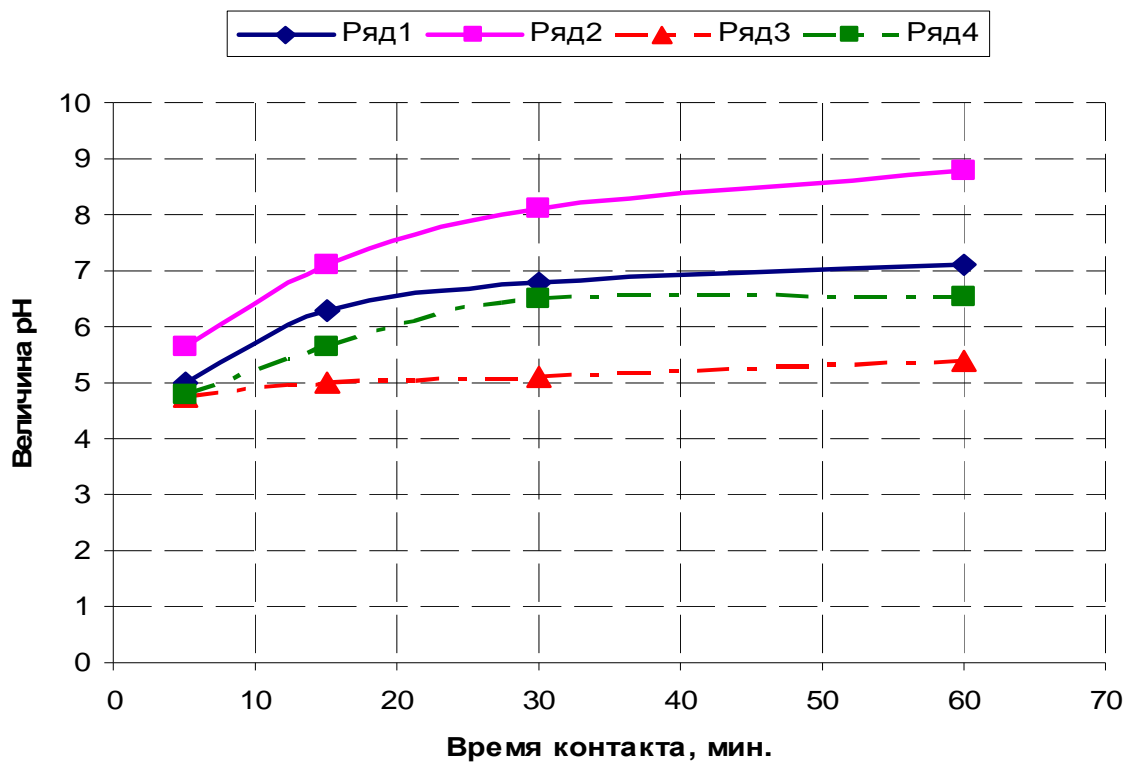


Рис. 4.10. Зависимость изменения pH раствора CH_3COOH при нейтрализации бруситом от времени и способа перемешивания.
 Ряд1 – фракция 0-45, встряхивание; Ряд2 – 0-45, мех.перемешивание; Ряд3 – фракция 0-300, встряхивание; Ряд4 – фракция 0-300, мех.перемешивание.

Анализ полученных данных указывает на то, что испытуемые фракции брусита проявляют различную активность по отношению к различным кислотам. Кроме того, на расход брусита нейтрализация до достижения величины рН, близкой к нейтральной, т. е. до величины $\geq 6,5$) оказывает влияние способ и интенсивность перемешивания. При интенсивном перемешивании механической мешалкой расход фракции брусита 0 – 45 мкм снижается на 10 – 20% по сравнению с перемешиванием взбалтыванием на шуттель-аппарате, а фракции 0 – 300 мкм – на 20 – 40%. При одинаковых условиях, всех случаях, расход фракции 0 – 300 мкм оказывается на 25 – 57% большим по сравнению с расходом фракции 0 – 45 мкм. При этом наибольшая разница в расходе фракций брусита наблюдается при нейтрализации раствора растворов азотной и серной кислот, наименьшая – при нейтрализации ортофосфорной кислоты. Наибольший избыток обеих фракций брусита (2,5 – 3-х-кратный расход по отношению к теоретическому количеству) требуется для нейтрализации фосфорной и уксусной кислот. Это объясняется тремя факторами: 1) в связи с малой растворимостью образующегося при взаимодействии с фосфорной кислотой фосфата магния, блокирующего доступ раствора кислоты к зерну брусита; 2) относительной слабостью ортофосфорной и уксусной кислот (их константы диссоциации составляют соответственно: $5,0 \cdot 10^{-13}$ и $1,74 \cdot 10^{-5}$; для сравнения $K_{\text{дис.}}$ серной кислоты – $1,15 \cdot 10^{-2}$, а соляная и азотная кислоты вообще нацело диссоциированы в разбавленных растворах); 3) в связи с буферными свойствами фосфорнокислых и уксуснокислых солей.

Время, необходимое для установления равновесия при нейтрализации бруситом в сильной степени зависит от вида кислоты в растворе, используемой для нейтрализации фракции брусита, а также от способа перемешивания, за исключением нейтрализации раствора азотной кислоты, когда достижение равновесия и нейтральной реакции практически не зависит от способа перемешивания и используемой фракции. Во всех случаях для полной реакции этой кислоты с бруситом время контакта составляет 15 – 20 минут. Такое же время требуется для нейтрализации раствора соляной кислоты фракцией 0 – 45 мкм при любом способе перемешивания, а также растворов серной и ортофосфорной кислот при использовании фракций и 0 – 45 мкм и 0 – 300 мкм при механическом перемешивании. В то же время при нейтрализации соляной кислоты с использованием фракции 0 – 300 мкм требуется времени перемешивания, независимо от способа, до 30 минут. Такое же время необходимо при нейтрализации серной, фосфорной и уксусной кислот при использовании фракции 0 – 45 мкм и малоинтенсивном перемешивании (взбалтыванием). Причем, такое время требуется и при механическом (интенсивном) перемешивании раствора уксусной кислоты с обеими фракциями. В последнем случае, а также при нейтрализации фосфорной кислоты с использованием фракции 0 – 300 мкм и малоинтенсивном перемешивании реакция нейтрализации длится до 60 минут.

Таким образом, наиболее интенсивно, с наименьшим избытком реагента достигается нейтрализация соляной, азотной и серной кислот при использовании мелкодисперсного брусита (фракция 0 – 45 мкм) при интенсивном механическом перемешивании. Время контакта при этом должно составлять не менее 15 минут. Нейтрализация фосфорной и уксусной кислот, а также использование брусита более крупных фракций для нейтрализации других кислот требует большего избытка реагента (до 2,5 – 3-кратного количества по отношению к теоретическому) и большего времени контакта (до 30 минут).

В таблице 4.7. приведен теоретический и реальный средний удельный (в граммах на 1 г. кислоты) расход фракций брусита для нейтрализации кислот. Пользуясь данными этой таблицы и зная содержание кислот в воде, подлежащей нейтрализации или величину рН можно всегда определить количество брусита, требуемого для обработки заданного количества сточных вод, а также требуемое количество реагента в единицу времени (в час, сутки, год и т. д.).

В связи с тем, что при нейтрализации кислот образуются хорошо растворимые их магниевые соли (за исключением фосфата магния) при выполнении испытаний, кроме контроля по изменению величины рН проводилось определение ионов магния, переходящих

в раствор, а также содержание фосфат-ионов при нейтрализации бруситом растворов ортофосфорной кислоты.

Результаты этих определений, приведенные в таблицах 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, показывают, что содержание ионов магния в растворе с увеличением дозы вводимого брусита возрастает непропорционально количеству их, вводимому с бруситом. Количество ионов Mg^{2+} , вводимое в обрабатываемые растворы при изменении дозы реагента от теоретического до трехкратного составляет, в зависимости от используемой фракции, от 1076 – 1092 мг/л до 3230 – 3275 мг/л. Однако, при обработке растворов соляной, азотной, серной и уксусной кислот различными дозами брусита содержание ионов магния достигала, в основном, максимальных значений 1080 – 1100 мг/л, что соответствует их концентрации в соли, образующейся при полной нейтрализации соответствующей кислоты. Незначительные отклонения полученных значений в сторону уменьшения обусловливается неполным взаимодействием кислот и вводимого брусита, а в сторону увеличения – за счет растворимости самого брусита. При обработке бруситом фосфорной кислоты наблюдается снижение концентрации с увеличением его дозы. Это объясняется тем, что взаимодействие этой кислоты с гидроксидом магния протекает в три стадии: на первой и второй стадиях образуются одно- и двух- замещенные фосфаты магния, имеющие большую растворимость, а на третьей стадии образуется труднорастворимый трехзамещенный фосфат магния, имеющий весьма низкую растворимость ($IP_{Mg_3(OH)_2} = 1 \cdot 10^{-13}$). Это подтверждается результатами определения концентрации фосфат-ионов в растворе при обработке бруситом растворов фосфорной кислоты (см. табл. 4.6). Результаты этих определений показывают, что при теоретической дозе брусита содержание фосфатов относительно высокое, а с увеличением дозы реагента оно снижается.

Это обстоятельство позволяет предполагать, что брусит потенциально может быть эффективным средством для глубокой очистки сточных вод от фосфатов. Детальные испытания этого процесса программой работ не предусматривались и в рамках настоящего договора не проводились.

Таблица 4.7.
Теоретический и фактический средний удельный расход фракций брусита по экспериментальным данным

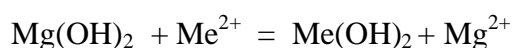
№ п/п	Нейтрализуемая кислота	теоретический расход $Mg(OH)_2$ г/г	средний расход фракций брусита			
			кратный теоретическому		г. на 1 г. кислоты	
			фракция 0 – 45мкм	фракция 0–300 мкм	фракция 0 – 45 мкм	фракция 0-300 мкм
1	Соляная HCl	0,8	2,1	2,7	1,72	2,16
2	Азотная HNO ₃	0,463	1,75	2,6	0,815	1,22
3	Серная H ₂ SO ₄	0,595	1,42	2,22	0,845	1,32
4	Фосфорная H ₃ PO ₄	0,892	2,5	2,7	2,22	2,46
5	Уксусная CH ₃ COOH	0,486	2,4	3,0	1,17	1,46
	Среднее для смеси:	0,647	2,03	2,64	1,355	1,725

5. Определение эффективности использования брусита для удаления из воды ионов тяжелых металлов

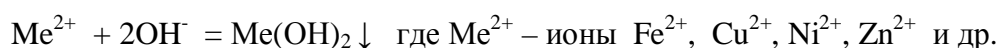
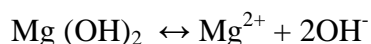
В большинстве из ограниченных опубликованных источников, посвященных вопросу применения брусита в технологиях очистки воды рассматриваются процессы извлечения из воды ионов тяжелых металлов. Объясняется это большой актуальностью этой проблемы и идентичностью свойств брусита с некоторыми минеральными материалами, используемыми в практике для этой цели (известь, известняк, магнезит, бентониты и другие алюмосиликатные сорбенты).

Поэтому программой работ по договору было предусмотрено проведение испытаний эффективности извлечения ионов тяжелых металлов (меди, цинка, железа и никеля) из водных растворов при использовании мелкодисперсных фракций брусита.

В процессах испытаний по извлечению металлов, судя по опубликованным материалам, извлечение ионов металлов проводилось фильтрованием водных растворов их солей через загрузки крупнозернистых фракций брусита. Механизм извлечения ионов металлов большинство авторов представляет как ионообменное поглощение с заменой ионов магния в кристаллической решетке брусита на ионы извлекаемых металлов:



Однако, при использовании мелкодисперсных фракций материала механизм удаления ионов тяжелых металлов, априори, может быть и иным, подобным удалению их с помощью щелочных реагентов: едкого натра или известкового молока, за счет связывания ионов металлов в трудно растворимые гидроксиды за счет избытка OH^- - групп, переходящих в раствор при диссоциации гидроксида магния и выделения их в осадок:



Эксперименты по определению эффективности удаления ионов тяжелых металлов проводились в статических условиях, контактированием растворов солей металлов с определенной, заданной концентрацией ионов металлов (~ 10 мг/л) с различными количествами брусита. При этом, для удобства введения определенных доз брусита, были приготовлены суспензии фракций с содержанием реагента 5% (50 мг/мл). После введения расчетной количества суспензии брусита в объем раствора соли металлов содержимое подвергалось перемешиванию взбалтыванием на шуттель-аппарате в течение 15 минут. После контактирования раствор отделялся от твердой фазы фильтрованием через бумажный фильтр и в фильтрате определялось остаточное содержание ионов металлов.

Результаты экспериментов по определению эффективности удаления ионов тяжелых металлов из индивидуальных растворов их солей приведены в таблицах: 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 и на рисунках: 5.1, 5.2

В таблице 5.5 и на рисунках 5.3, 5.4 приведены результаты испытаний эффективности удаления ионов тяжелых металлов из растворов смеси их солей (меди, цинка, никеля и железа) при их суммарной исходной концентрации ~ 10 мг/л.

По результатам экспериментов извлечения ионов тяжелых металлов из индивидуальных растворов их солей определена кинетика поглощения ионов тяжелых металлов (меди, цинка и никеля) бруситом и величина кажущейся «адсорбции» («сорбционной емкости») брусита по этим ионам. Эта величина адсорбции «А» в мг ионов металлов на 1 г. брусита рассчитывалась по уравнению кинетики:

$$A = [(C_{И} - C_{Р}) \times Q] / m, \text{ где:}$$

$C_{И}$ – исходная концентрация иона металла в растворе, мг/л;

$C_{Р}$ – равновесная концентрация иона металла после контактирования с бруситом, мг/л;

Q – объем пробы раствора, л.;

m – навеска (доза брусита, введенная в пробу), г.

Результаты определения приведены в таблице 5.6 и на рисунках 5.5, 5.6.

Результаты этого определения показывают возможность достижения максимальной адсорбции ионов: по меди - ~ 25 мг/г; по цинку – 22 – 23 мг/г, по ионам никеля - ~ 17 мг/г.

Полученные данные по определению «сорбционной» емкости брусита по катионам меди, цинка и никеля принципиально подтверждают литературные данные относительно активности этих ионов по отношению к бруситу. По этому показателю ионы металлов могут быть расположены в ряд: $Ni < Zn < Cu$.

Кинетику поглощения ионов железа (II) описать уравнениями адсорбции не представляется возможным, так как уже при незначительных дозах брусита происходит их окисление до железа (III) и образование его гидроксида.

Таблица 5.1

Средние результаты экспериментов по определению эффективности извлечения бруситом ионов меди из индивидуальных растворов.

№№ опыта	Доза брусита		результаты обработки, фракция 0 -45 мкм			результаты обработки, фракция 0 – 300 мкм		
	г/л	мг на 1 мг меди	рН	конц-я меди, мг/л	конц-я магния, мг/л	рН	конц-я меди, мг/л	конц-я магния, мг/л
Исходн	0	0	5,7	10,92	0	5,7	10,92	0
1	0,25	22,9	6,2	4,57	не опр.	6,15	4,64	39,7
2	0,5	45,8	6,45	2,24	-!!-	6,25	2,66	-
3	1,0	91,6	7,7	0,6	48,2	6,55	1,56	32,8
4	2,0	183,1	9,2	0,52	47,2	7,2	0,76	32,8
5	5,0	457,9	10,1	0,3	40,6	9,05	0,63	43,8
6	10,0	915,7	10,5	0,29	48,2	9,75	0,52	43,8
7	15,0	1374	10,6	0,28	48,4	-	-	-

Таблица 5.2

Средние результаты экспериментов по определению эффективности извлечения бруситом ионов цинка из индивидуальных растворов

№№ опыта	Доза брусита		результаты обработки, фракция 0 -45 мкм			результаты обработки, фракция 0 – 300 мкм		
	г/л	мг на 1 мг цинка	рН	конц-я цинка, мг/л	окнц-я магния, мг/л	рН	конц-я цинка, мг/л	конц-я магния, мг/л
Исходн	0	0	3,55	11,2	0	3,55	11,2	0
1	0,25	22,3	6,95	5,86	17,0	6,55	7,87	11,8
2	0,5	44,6	7,1	4,08	18,1	6,9	5,69	13,1
3	1,0	89,3	7,35	2,03	21,9	7,15	2,68	15,9
4	2,0	178,6	8,8	0,165	24,7	7,75	0,66	18,9
5	5,0	445,5	9,7	0,15	36,1	9,0	0,28	22,6
6	10,0	893	9,95	0,08	36,4	9,8	0,15	31,1

Таблица 5.3

Средние результаты экспериментов по определению эффективности извлечения бруситом ионов никеля из индивидуальных растворов

№№ опыта	Доза брусита		результаты обработки, фракция 0 -45 мкм			результаты обработки, фракция 0 – 300 мкм		
	г/л	мг на 1 мг никеля	рН	конц-я никеля, мг/л	окнц-я магния, мг/л	рН	конц-я никеля, мг/л	конц-я магния, мг/л
Исходн	0	0	6,05	9,5	0	6,05	9,5	0
1	0,25	26,3	7,2	5,15	54,7	7,2	5,6	не опр.
2	0,5	52,6	7,75	3,12	56,9	7,5	3,87	-!!
3	1,0	105,3	8,7	2,18	65,6	8,75	2,2	-!!-
4	2,0	210,5	9,8	1,12	68,2	9,15	0,82	-!!-
5	5,0	526,3	9,95	0,41	91,4	9,65	0,34	-!!-
6	10,0	1052,6	10,0	0,34	115,5	9,9	0,33	-!!

Таблица 5.4

Средние результаты экспериментов по определению эффективности извлечения бруситом ионов железа (II) из индивидуальных растворов

№№ опыта	Доза брусита		результаты обработки, фракция 0 -45 мкм			результаты обработки, фракция 0 – 300 мкм		
	г/л	мг на 1 мг железа	рН	конц-я железа, мг/л	окнц-я магния, мг/л	рН	конц-я железа, мг/л	конц-я магния, мг/л
Исходн	0	0	4,15	11,3	0	4,15	11,3	0
1	0,025	2,2	5,95	4,05	3,65	5,85	4,73	3,65
2	0,06	5,3	6,2	1,83	6,08	6,1	4,53	4,86
3	0,125	11,1	6,75	0,449	8,51	6,5	0,7	7,29
4	0,25	22,1	8,55	0,385	10,94	7,55	0,4	8,51
5	0,5	44,2	9,25	0,135	14,71	8,8	0,22	10,94
6	1,0	88,5	9,75	0,135	16,17	9,35	0,19	12,4
7	2,0	177,0	-	-	-	9,65	0,11	15,2

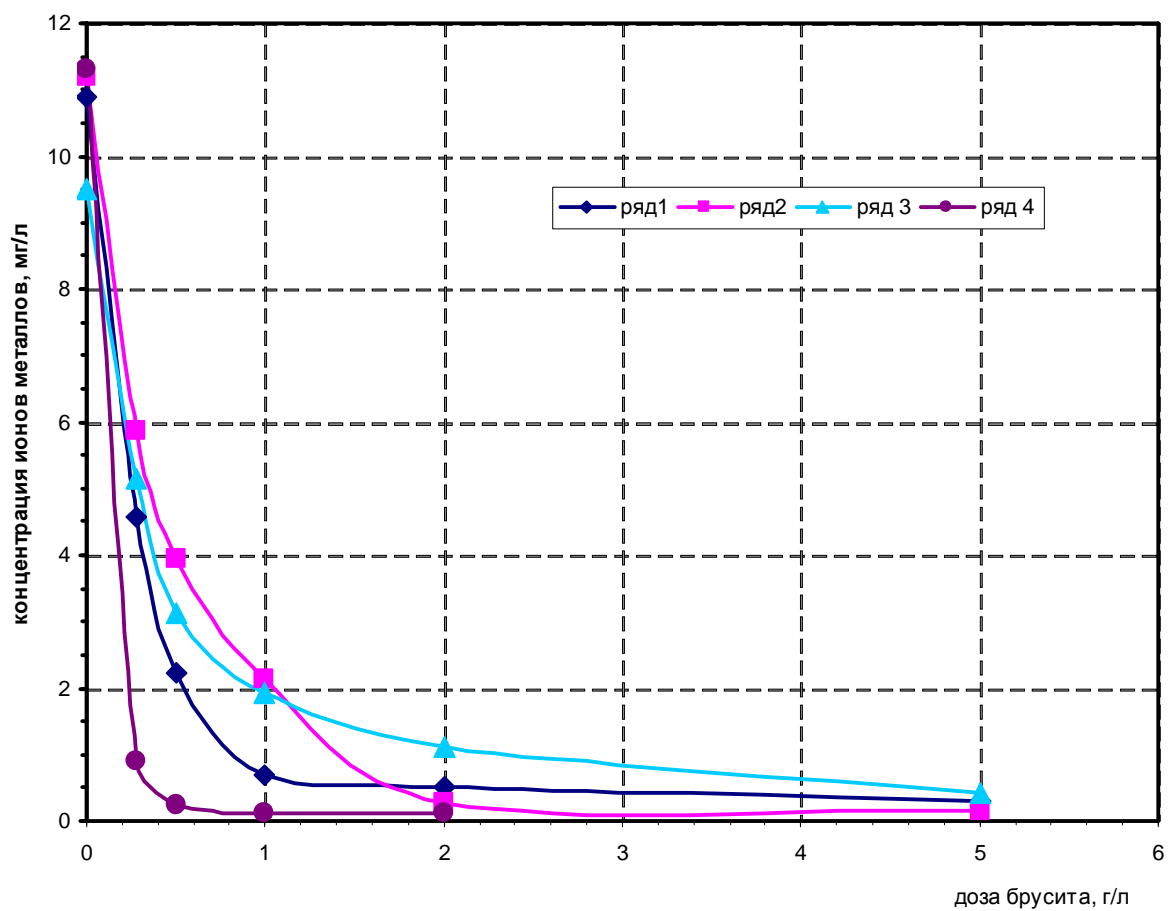


Рис. 5.1. Зависимости изменения концентрации ионов металлов от дозы брусита при удалении их из индивидуальных растворов, фракция 0 - 45 мкм
 Ряды: 1 - медь, 2 - цинк, 3 - никель, 4 - железо.

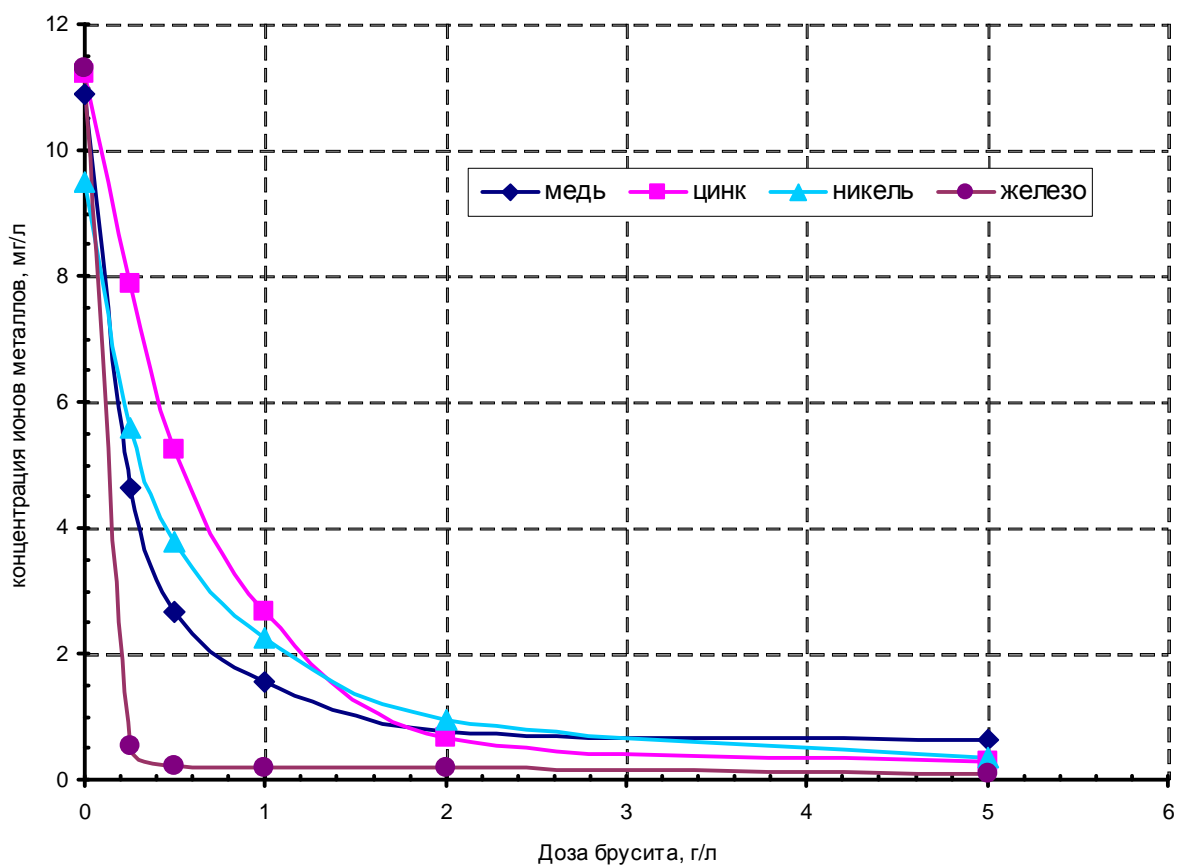


Рис. 5.2. Зависимость изменения концентраций ионов металлов от дозы брусита при удалении их из индивидуальных растворов, фракция 0-300 мкм

Таблица 5.5

Средние результаты экспериментов по определению эффективности извлечения бруситом ионов тяжелых металлов из водных растворов смесей их солей
Суммарная исходная концентрация ионов металлов 9,04 мг/л

№№ опытов	Доза брусита		рН	концентрация ионов металлов, мг/л			
	г/л	мг на 1 мг инталлов		меди Cu ²⁺	цинка, Zn ²⁺	никеля Ni ²⁺	железа (общ) Fe _{общ}
1	2	3	4	5	6	7	8
фракция брусита 0 – 45 мкм							
исходн.	0	0	4,1	2,0	2,5	2,0	2,54
1	0,05	5,24	6,45	0,4	0,91	1,53	0,11
2	0,1	10,48	6,65	0,33	0,79	1,5	0,1
3	0,25	26,2	6,85	0,3	0,58	1,41	0,097
4	0,5	52,4	7,2	0,23	0,26	0,93	0,08
5	1,0	104,8	9,1	0,19	0,09	0,62	0,05
6	2,0	209,6	9,65	0,07	0,07	0,6	0,03
7	5,0	524	9,85	отс.	0,06	0,57	0,008
8	10,0	1048	9,95	отс.	0,009	0,48	0,008
фракция брусита 0 – 300 мкм							
исходн.	0	0	4,1	2,0	2,5	2,0	2,54
1	0,05	5,24	5,8	0,53	1,09	1,77	0,73
2	0,1	10,48	6,25	0,25	0,95	1,75	0,23
3	0,25	26,2	6,65	0,16	0,78	1,72	0,14
4	0,5	52,4	6,85	0,12	0,54	1,46	0,12
5	1,0	104,8	7,25	0,1	0,35	1,0	0,106
6	2,0	209,6	8,8	0,08	0,08	0,68	0,09
7	5,0	524	9,4	0,006	0,07	0,5	0,02
8	10,0	1048	-	-	-	-	-

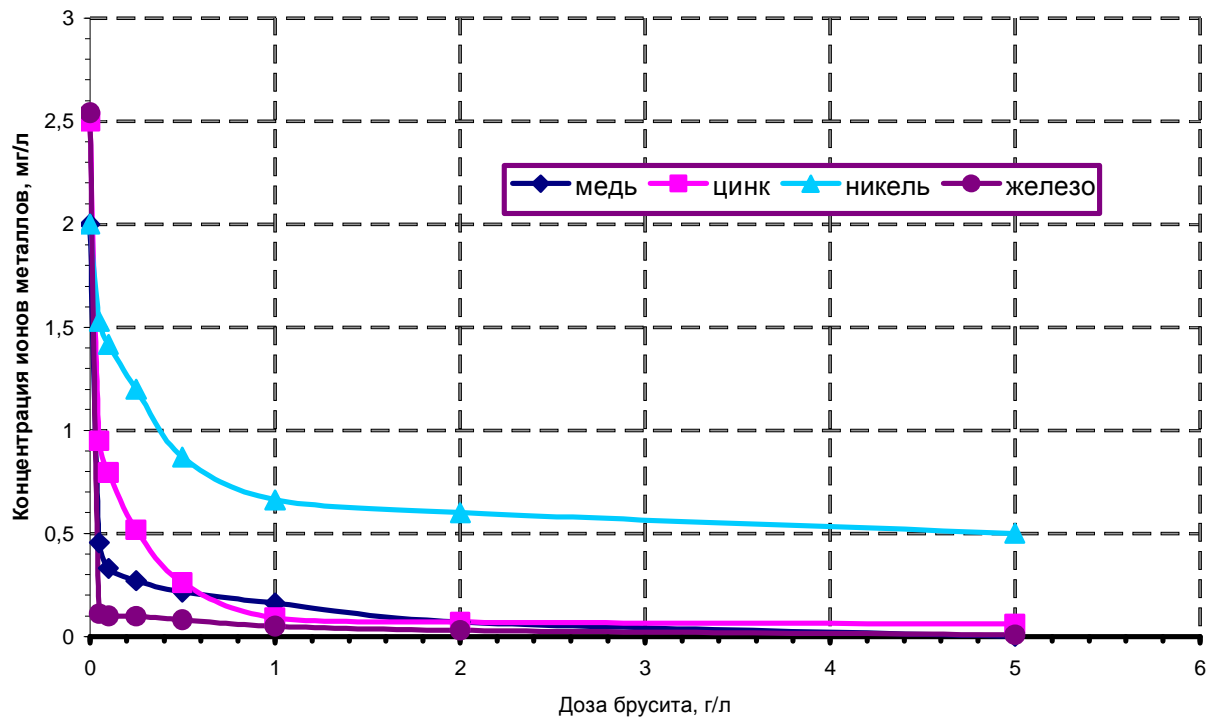


Рис. 5.3 зависимость изменения концентрации ионов металлов от дозы брусит при удалении их из смесей их солей, фракция 0 - 45 мкм

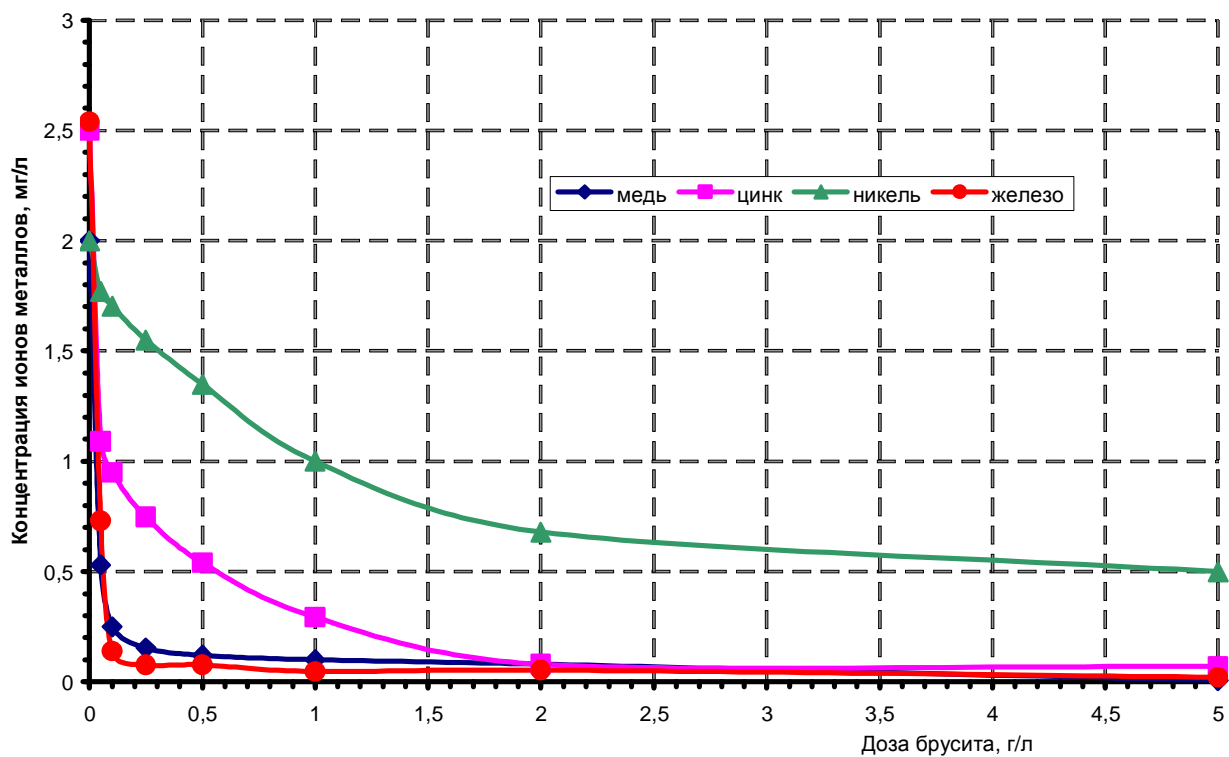


Рис. 5.4. Зависимость изменения концентрации ионов металлов от дозы брусита при удалении их из раствора смесей солей, фракция 0 - 300 мкм.

Таблица 5.6

Результаты определения величины адсорбции фракций брусита по ионам меди, цинка, никеля и железа при удалении их из индивидуальных растворов

Условия определения: объем пробы – 0,1 л, перемешивание- взбалтыванием на шуттель-аппарате, время перемешивания – 15 минут.

Удаляемый металл и его исходная концентрация $C_{и}$, мг/л	Доза брусита, г на 100 см ³	фракция брусита 0 – 45 мкм		фракция брусита 0 – 300 мкм	
		равновесная концентрация после контактирования, $C_{к}$ мг/л	Величина «адсорбции» А, мг/г	равновесная концентрация после контактирования, $C_{к}$, мг/л	Величина «адсорбции» А, мг/г
1	2	3	4	5	6
Ионы меди, Cu^{2+} , 10,92 мг/л	0	10,92	0	10,92	0
	0,025	4,57	25,4	4,64	25,12
	0,05	2,24	17,36	2,66	16,52
	0,1	0,6	10,32	1,56	9,36
	0,2	0,52	5,2	0,76	5,08
	0,5	0,3	2,12	0,63	2,05
	1,0	0,29	1,06	0,52	1,04
	1,5	0,28	0,71	-	-
Ионы цинка, Zn^{2+} 11,2 мг/л	0	11,2	0	11,2	0
	0,025	5,66	22,16	7,87	13,32
	0,05	4,8	12,8	5,09	12,22
	0,1	2,93	8,27	4,18	7,02
	0,2	0,165	5,51	0,66	5,27
	0,5	0,15	2,21	0,28	2,18
	1,0	0,008	1,12	0,15	1,05
	Ионы никеля, Ni^{2+} 9,5 мг/л	0	9,5	0	9,5
0,025		5,15	17,4	5,2	17,2
0,05		3,12	12,76	4,07	10,86
0,1		2,48	7,02	2,7	6,8
0,25		1,12	3,35	0,82	3,47
0,5		0,41	1,82	0,34	1,83
1,0		0,34	0,92	0,33	0,91
Ионы железа (II), Fe^{2+} , 11,3 мг/л		0	11,3	0	11,3
	0,0025	4,05	290	4,73	262,8
	0,006	1,83	157,8	4,53	112,8
	0,0125	0,149	89,2	0,7	84,8
	0,025	0,135	44,67	0,3	44,0
	0,05	0,135	22,33	0,22	22,16
	0,1	0,135	11,16	0,19	11,19
	0,2	0,135	5,58	0,11	5,6

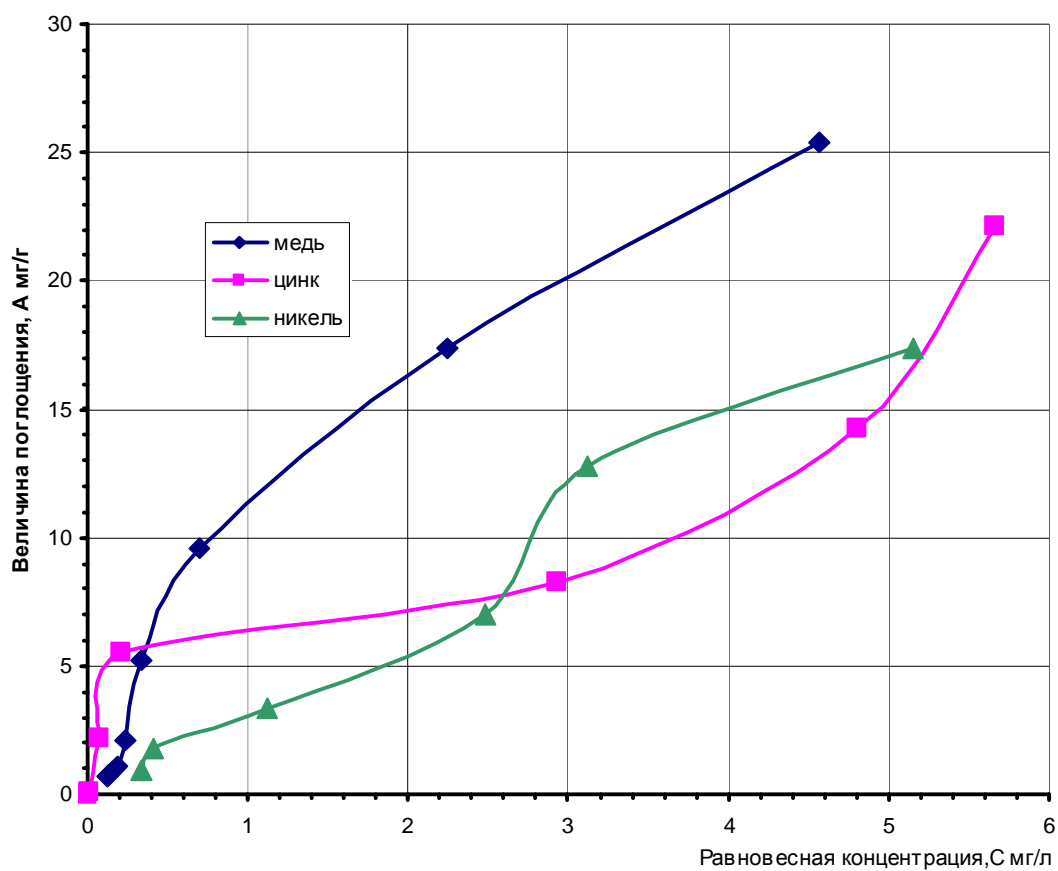


Рис. 5.5. Изотермы удаления ионов меди, цинка и никеля бруситом из индивидуальных растворов их солей

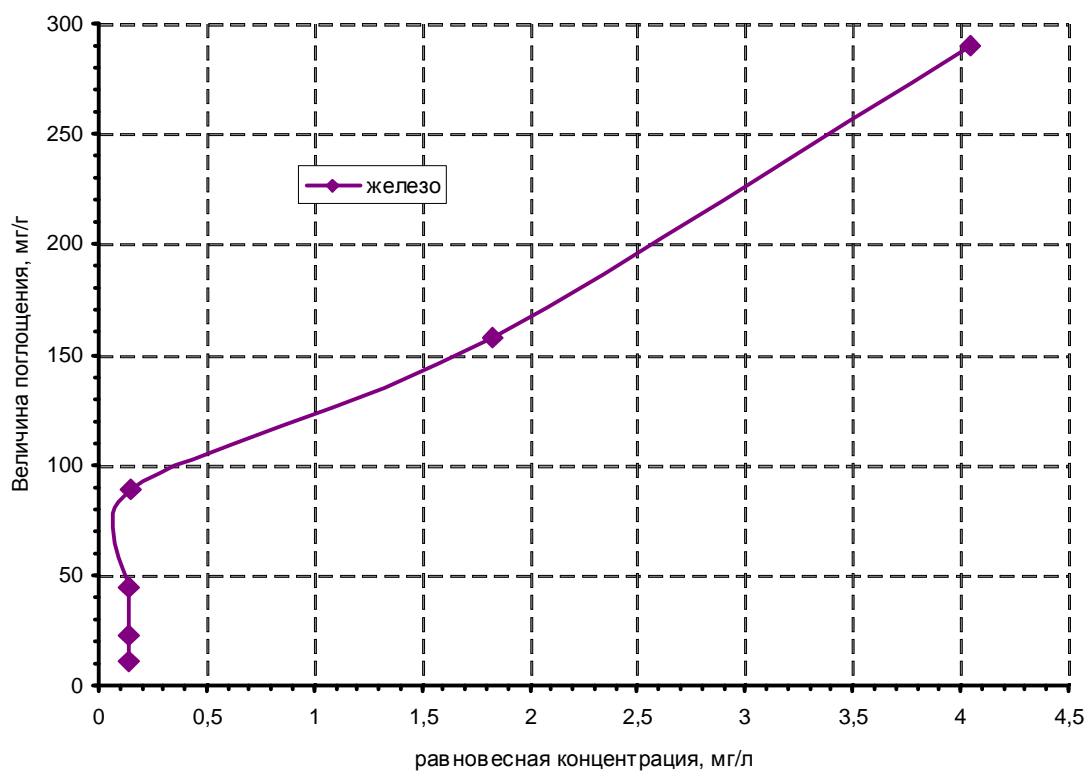


Рис. 5.6. Изотерма поглощения ионов железа (II) из индивидуального раствора ее соли.

Приведенные данные испытаний показали:

1. При обработке индивидуальных растворов солей металлов с концентрациями ионов ~ 10 мг/л, имитирующих некоторые виды сточных вод, суспензиями брусита достигается удаление этих ионов на 95 – 99% при остаточных концентрациях 0,1 – 0,5 мг/л, что соответствует растворимости их гидроксидов и результатам осаждения ионов тяжелых металлов из сточных вод при обработке их щелочными реагентами (гидроксидом натрия или известковым молоком).

2. Наиболее эффективно, до остаточных концентраций 0,08 – 0,15 мг/л удаляются из индивидуальных растворов ионы цинка и железа (на 98 – 99%). Менее эффективно извлекаются в этих условиях ионы меди (на 95 – 97% при остаточных концентрациях 0,3 – 0,5 мг/л) и никеля (на 96,4% при остаточных концентрациях 0,33 – 0,35 мг/л)

3. Основное количество меди, и цинка до остаточных концентраций 0,5 – 0,6 мг/л удаляется при достижении величины $pH > 8$; железа при $pH > 6,5$; никеля при $pH > 9,5$. Следует отметить, что при обработке растворов, содержащих ионы 2-х-валентного железа, происходит их эффективное окисление на брусите до трехвалентного, выделяющегося в осадок при более низких значениях pH . За счет этого процесса достигается больший эффект удаления ионов железа.

4. Более эффективно ионы меди, с меньшими расходами реагента, удаляются из индивидуальных растворов ионы тяжелых металлов при использовании мелкодисперсных фракций брусита (0 – 45 мкм).

5. При обработке бруситом смесей солей тяжелых металлов достигается больший эффект удаления каждого из присутствующих ионов металлов. При использовании фракции брусита 0 – 45 мкм достигается практически полное извлечение ионов меди, цинка и железа (до остаточных концентраций отсутствие – 0,01 мг/л).. Более эффективное удаление этих металлов из смесей по сравнению с индивидуальными растворами достигается, по-видимому, за счет взаимного соосаждения их гидроксидов. Ионы никеля из смесей солей тяжелых металлов так же как и из индивидуальных растворов удаляются менее эффективно

6. Максимальная «кажущаяся сорбционная способность» тонкодисперсных фракций брусита составляет: по меди – 25 мг/г, по цинку – 22 – 23 мг/г, по никелю – 17 мг/г.

7. Достижимый эффект удаления ионов тяжелых металлов при извлечении их из индивидуальных растворов при обработке мелкодисперсными фракциями брусита в контактных условиях идентичен эффекту их удаления при обработке щелочными реагентами – растворами едкого натра и известковым молоком.

8. Практический интерес для использования брусита в технологиях очистки сточных и природных вод от ионов тяжелых металлов представляет процесс извлечения их в

динамических условиях фильтрованием водных сред через слои крупнодисперсного (гранулированного) материала. Для определения эффективности этого процесса целесообразно проведение соответствующих испытаний с использованием фракций брусита 0,5 – 2 мм.

6. Заключение.

В настоящей работе проведено обобщение литературных данных и опыта использования различных природных материалов, в том числе магнийсодержащей руды – брусита в технологиях очистки природных и сточных вод от различных загрязняющих примесей.

В соответствии с программой и календарным планом договора выполнен комплекс экспериментальных испытаний некоторых физических и химических свойств двух образцов молотого брусита, подготовленных и представленных Заказчиком. При этом проведены испытания фракций молотого брусита 0 – 45 и 0 – 300 мкм.

При проведении испытаний определены:

- химический состав фракций брусита;
- растворимости фракций брусита в зависимости от способа, времени, температуры и концентрации материала в суспензии;
- седиментационные свойства частиц фракций брусита;
- насыпной плотности, степени набухаемости и кинетики уплотнения фракций брусита;
- эффективности и расхода брусита при нейтрализации кислот: соляной, азотной, серной, ортофосфорной, уксусной;
- эффективности использования брусита для удаления из водных сред ионов тяжелых металлов: меди, цинка, никеля, железа (II).

В результате проведенного комплекса испытаний установлено:

1. Химический состав представленных фракций 0 – 45 мкм и 0 – 300 мкм брусита характеризуется содержанием ионов магния в количестве 37,65 и 37,11%, или в пересчете на гидроксид магния соответственно 91 и 89,68% соответственно. Химический состав брусита соответствует формуле $Mg(OH)_2$, а также составу руды второго и третьего сорта.

2. Фракции брусита обладают чрезвычайно низкой растворимостью, соответствующей произведению растворимости гидроксида магния. Растворимость фракций брусита незначительно зависит от способа перемешивания, времени контактирования с водой и температуры в пределах 20 – 80⁰С и составляет 0,01 – 0,02% или $1,5 – 3,8 \cdot 10^{-3}$ г-моля/дм³.

Низкая растворимость брусита в воде обуславливает возможность применения его при сухом дозировании или в виде 1 – 10-ти- процентных водных суспензий контактированием их с обрабатываемыми средами в статических условиях.

3. Частицы испытуемых фракций брусита обладают относительно малой гидравлической крупностью. При эффекте осветления 0,2%-ных суспензий ~ 80% гидравлическая крупность частиц, которые могут быть выделены в слое 100 и 200 мм составляет 0,07 и 0,1 мм/сек. и 0,28 и 0,27 мм/сек. в зависимости от фракции брусита. При этом в осветленной суспензии после 1-часового отстаивания содержится до 200 – 300 мг/л не оседающих частиц.

Низкая гидравлическая крупность и высокая дисперсность фракций молотого брусита обуславливают необходимость изыскания эффективных коагулянтов и флокулянтов для интенсификации процессов осветления обрабатываемых сред.

4. Фракции молотого брусита имеют насыпную массу 0,75 и 1,22 г/см³; обладают незначительной набухаемостью в воде (коэффициент набухаемости 1,1 – 1,3 в зависимости от дисперсности фракций) и влагоемкостью. Избыточное их дозирование в обрабатываемые среду не будет оказывать существенного влияния на объемы и влагоотдающие свойства осадков, образующихся при обработке природных и сточных вод.

5. Фракции молотого брусита являются эффективными реагентами для нейтрализации растворов кислот и кислых сточных вод. Расход товарных фракций брусита на нейтрализацию составляет от 1,4 до 3-х-кратного по отношению к теоретическому количеству в зависимости от вида кислот, дисперсности материала и интенсивности перемешивания. Удельный расход на массовую единицу кислоты (г/г , кг/кг, т/т) при этом составляет от 0,8 до 2, 46. Наименьший избыток брусита (1,4 – 1,75 к теоретическому количеству) требуется при нейтрализации растворов азотной и серной кислот с использованием фракции 0 – 45 мкм, наибольший (2,7 – 3-х-кратный к теоретическому) – при нейтрализации соляной, ортофосфорной и уксусной кислот с использованием фракции 0 – 300 мкм.

Во всех случаях для нейтрализации кислот расход фракции 0 – 300 мкм на 25 – 57% больше расхода фракции 0 – 45 мкм.

Время, необходимое для завершения реакции нейтрализации кислот, зависит от способа перемешивания, используемой фракции и вида нейтрализуемой кислоты и составляет от 5 до 30 минут. Наименьшее время (5 – 10 минут) требуется при интенсивном (механическом) перемешивании с использованием для нейтрализации соляной, азотной и серной кислоты фракции 0-45 мкм, наибольшее время (до 30 минут) требуется при нейтрализации уксусной кислоты с использованием фракции 0 – 300 мкм и перемешивании взбалтыванием.

При нейтрализации кислот, за исключением ортофосфорной, с увеличением дозы брусита в растворе возрастает концентрация ионов магния. При нейтрализации ортофосфорной кислоты с увеличением дозы брусита наблюдается уменьшение

концентрации ионов магния в растворе, что дает альтернативу использования брусита в процессах глубокого удаления из сточных вод фосфатов.

6. Фракции молотого могут быть эффективным реагентом для удаления из воды ионов тяжелых металлов, в том числе меди, цинка, железа. При обработке бруситом водных растворов смесей солей тяжелых металлов может достигаться снижение концентрации их ионов до значений на уровне их ПДК в воде рыбохозяйственных водоемов. Более эффективно, с меньшими расходами реагента удаляются ионы тяжелых металлов при использовании мелкодисперсных фракций (0 – 45 мкм). Менее эффективно, при остаточных концентрациях ~ 0,5 мг/л удаляются бруситом и из индивидуальных растворов и из смесей ионы никеля. Эффект удаления ионов никеля аналогичен эффективности удаления их при использовании традиционных щелочных реагентов – извести или едкого натра.

7. Практическую целесообразность для использования брусита в технологиях очистки сточных и природных вод от ионов тяжелых металлов представляет процесс их извлечения в динамических условиях фильтрованием водных сред через слои крупнодисперсного (гранулированного) материала. Для определения эффективности этого процесса целесообразно проведение соответствующих испытаний с использованием фракций брусита 0,5 – 2 мм.

8. Априори, брусит может быть использован при удалении из природных и сточных вод других минеральных и органических веществ, в том числе: фосфатов, фторидов, фенолов, веществ природного происхождения, придающих воде цветность и запахи.

Для подтверждения этого предположения требуется проведение дополнительного комплекса испытаний, в том числе на натуральных образцах природных и сточных вод.

Литература:

1. Горная энциклопедия. М., изд-во «Советская энциклопедия» 1986 г., т. 1.
2. Канализация населенных мест и промышленных предприятий. Справочник проектировщика., М. Стройиздат, 1981 г. с.154-155.
3. Справочное пособие к СНиП: Проектирование сооружений для очистки сточных вод. М. Стройиздат, 1990 г., с. 96.
4. Белевцев А.Н., Кандзас П.Ф., Затуловская Т.Н., Овчинникова И.В., Удаление катионных красителей из промышленных сточных вод. Труды института ВОДГЕО вып. 59, М., 1976 г.
5. Белевцев А. Н., Овчинникова И.В., Субботин В. А., Затуловская Т.Н Очистка сточных вод от катионных красителей с применением природных ионообменников. Труды института ВОДГЕО, вып. 65, М.. 1977 г.
6. Белевцев А.Н., Овчинникова И.В. Затуловская Т.Н Субботин В.А. Лукина В.М, и др. Способ очистки сточных вод от красителей Авторское свидетельство на изобретение №827412, 1981, опубл. 7.05..81, бюл. № 17
7. А.Н. Белевцев, Н.Г.Кутаева, Г.А. Кучеренко. Сорбция арилметановых красителей бентонитовыми глинами Труды института ВОДГЕО «физико-химическая очистка промышленных сточных вод и их анализ», М.1986
8. Белевцев А. Н., Кутаева Н.Г., Кучеренко Г.А. Очистка природными сорбентами сточных вод производства индикаторов и красителей, используемых в микробиологии. Труды института ВОДГЕО «Физико-химические методы в технологии очистки промышленных сточных вод», М. 1987
9. Белевцев А. Н. Немцев В. А., Кутаева Н.Г. Очистка сточных вод производства кислотно-основных индикаторов минеральными сорбентами Труды института ВОДГЕО «Физико-химическая очистка и методы анализа промышленных сточных вод». М. 1988 г.
10. Белевцев А.Н. Кутаева Н. Г Очистка сточных вод производства красителей в комплексной схеме обработки стоков завода химических реактивов. Материалы семинара : «Интенсификация действующих сооружений, систем отведения, очистки сточных вод и переработки осадков» Московский дом научно-технической пропаганды им Ф.Э. Дзержинского, М.1986.
11. М.Г. Новиков, Д.С. Киричевский. Повышение эффективности работы водоочистных станций. Ж. «Вода и экология: проблемы и решения», № 4, 2005 г.

12. О.А. Большаков, Д.С. Киричевский. Опыт применения сорбционной технологии для очистки промстоков на ЗАО «Завод электротехнического оборудования» г. Великие Луки. Ж. «Вода и экология», №4 2005 г.
13. Петров Е.Г., Заикин А.Е. Глубокая очистка хромсодержащего стока алюмосиликатным адсорбентом. Ж. «Водоснабжение и санитарная техника» № 10, 2006 г.
14. by Matthew D. Walter, Joseph T. Witkowski, and Aileen Reyes. Выведение металлов из сточных вод, образующихся в процессе металлообработки, с использованием гранулированного адсорбирующего вещества на основе магния. (компания Marietta Magnesia Specialties LLC, 195 Chesapeake Park Plaza, Suite 200, Baltimore, MD 21200, (800) 648-7400).
15. Марк Стэнд. Гидроокись магния – безвредная альтернатива каустической соде (NaOH). Premier Chemicals 495 Emma Street Bettsville, OH 44815 (419-986-5126)
16. Matthev J. Higgins, John T. Novak. Стабилизация и обезвоживание активных стоков (илов): использование катионного анализа. Журнал: Water Environment Research № 69, 2, с. 225, март-апрель 1997.
17. Бочкарев Г.Р., Кареев В.В., Пушкарева Г.И., Белобородов А.В., Кондратьев С.А. Институт горного дела СО РАН, «Способ очистки воды», патент № 210897 от 27.08.96, БС 02 F 1/28, В 01, 1 20/04, опубл. 10.04.98,
18. Бочкарев Г.Р., Пушкарева Г.И. О новом природном сорбенте для извлечения металлов из водных сред. Труды СО РАН «Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых» № 4, 1998.
19. Г.И. Пушкарева. Сорбционное извлечение металлов из моно- и поликомпонентных растворов с использованием брусита. Труды СО РАН «Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых» № 6, ноябрь-декабрь 1999 г.
20. Г.Р. Бочкарев, Г.И. Пушкарева, С.А. Бобылева. Влияние некоторых физико-химических и технологических факторов на сорбционную емкость брусита. Известия вузов №Строительство», № 9, 2003, с. 113-116.
21. Акт испытаний магнийсодержащего сорбента на основе бруситовой руды Аквамаг, утвержденный Президентом ИГОО «Экологическая группа» от 29.03.2007 г.
22. Ю. Ю. Лурье. Справочник по аналитической химии. М., «Химия», 1979, с. 104.