

Утилізація відходів водопідготовки з одержанням кальцій нітрату

О. М. Корчуганова, І. Ю. Афоніна, П. В. Пригородов, В. І. Мохонько,
К. І. Канарова

Дослідження присвячено розробці технології утилізації вапняного шламу водопідготовки з одержанням кальцієвої селітри.

Встановлено, що відходи водопідготовки за хімічним складом відрізняються від природної сировини – вапняку, який традиційно використовують для одержання кальцій нітрату. Шлам, що утворюється на стадії вапнування води містить близько 70 % кальцій карбонату, досить велику кількість заліза, що потрапляє до осаду з розчинами коагулянтів, та органічні домішки. Органічні домішки надходять з річковою водою і осаджуються в результаті коагуляції.

Процес вилучення кальцію розчином кислоти – сталий. Результати добре відтворювались на двох видах відходів різних підприємств. Це пояснюється як високою швидкістю розчинення кальцій карбонату в нітратній кислоті, так і схожим хімічним складом відходів.

До розчину потрапляють не тільки сполуки кальцію але й заліза та органічна складова шламу вапнування. Для очищення розчину запропоновано схему процесу, до якої повинні входити стадії окиснення розчину та наступного осадження заліза.

Концентрація заліза в експериментальних розчинах складала до 6 г/л. За допомогою розрахунків рівноваги осад – розчин з'ясовано, що в області низьких концентрацій нітратної кислоти залізо буде випадати в розчин, а кальцій в ньому лишатися. Зменшення концентрації проводили додаванням чистого кальцій карбонату.

Проведено кінетичні дослідження процесу осадження заліза на модельних розчинах залізо (III) нітрату. Одержано кінетичне рівняння другого порядку. Розраховано енергію активації процесу, значення якої ~ 37 кДж/моль свідчить про перебіг процесу осадження в перехідній області. Залишок містить близько 40 % заліза і може застосовуватися для одержання коагулянтів.

Застосування запропонованого методу дозволить найбільш повно використовувати відходи водопідготовки

Ключові слова: водопідготовка, вапнування, шлам, кальцій нітрат, коагулянти, розчинення, нітратна кислота, очищення, осадження

1. Вступ

Найпоширеніше промислове використання води в якості теплоносія та холодоагенту, в теплообмінному обладнанні для одержання технологічної пари і в системах оборотного водопостачання, потребує низької лужності та жорсткості. Вимоги до вмісту солей жорсткості, особливо карбонатної (лужності) досить високі та обумовлені специфікою використання води [1].

Традиційним та найдешевшим зі способів зниження карбонатної жорсткості води вважається обробка її розчином кальцій гідроксиду $\text{Ca}(\text{OH})_2$, так зване вапнування. Вапнування з одночасною коагуляцією використовують також і для знешкодження рідких відходів водопідготовки [2]. В результаті процесу утворюється осад – шлам вапнування.

Традиційним обладнанням при використанні цього способу зниження лужності є освітлювачі і шламонакопичувачі, куди з нижньої частини освітлювачів скидають «шламову» воду. Проектний об'єм визначено з урахуванням 30-річного терміну експлуатації. На території міст Северодонецька та Лисичанська Луганської області (Україна) розміщені декілька великих промислових підприємств – потужних водоспоживачів, які обладнані дуже схожими схемами водопідготовки. Попри дуже схожі схеми, кожне з цих підприємств має свої проблеми, пов'язані з проектними рішеннями та особливостями роботи. Осади, розміщені в накопичувачах, утворювалися багато років, з самого початку функціонування підприємств, понад 30 років кожен. Отже обладнання відпрацювало проектний період. Враховуючи давність експлуатації та інженерного облаштування, слід зазначити, що фільтрація з цих споруд складає 10–25 % від надходження води. Надходження фільтрату у незахищені водоносні горизонти чинить небезпеку геологічному середовищу. Компоненти шламу вапнування здатні вилугувуватися в природне середовище завдяки підвищеному значенню рН в шламонакопичувачах і фільтраті з нього. Наявність подібних процесів підтверджено іншими дослідниками [3]. Про це також свідчать результати режимних спостережень за зміною якісного стану підземних вод в районі накопичувачів ПрАТ «Азот» (м. Северодонецьк, Луганська обл., Україна) [4]. Хімічний склад підземних вод характеризують такі властивості: сухий залишок 0,4–95,3 г/дм³, загальна твердість – 1,25–650,0 ммоль/дм³, вміст хлоридів – 60,0–46000 мг/дм³, сульфатів – 39–562 мг/дм³, нітратів – 0,002–213,0 мг/дм³. У порівнянні за межами дії накопичувачів вода має такий склад: сухий залишок – 0,872 г/дм³, твердість загальна 9,4 ммоль/дм³, вміст хлоридів – 126 мг/дм³, сульфатів – 228 мг/дм³, нітратів – 8,6–228 мг/дм³.

Наявність шламонакопичувачів створює певні загрози для геологічного середовища, пов'язані з фільтрацією вмісту накопичувачів в ґрунт та наступним надходженням його в ґрунтові води. Геологічні умови території розміщення накопичувачів перш за все визначаються її розташуванням в межах Північно-Донбаської тектонічної зони, яка розділяє Воронежський кристалічний масив та Донецьку складчасту споруду. Це обумовлює значну тріщинуватість порід верхньокрейдового комплексу загальною потужністю 450–600 м, який складений мергелями та крейдою з вмістом CaCO_3 до 97–99 % та перекритий з поверхні малопотужними піщано-глинистими кайнозойськими відкладами.

Така геологічна будова створила умови для проявів на території карстових процесів, які призвели до формування потужної обводненої тріщинуватої зони у верхній частині крейдо-мергельної товщі. Активне формування карстово-суфозійних ліюк в межах накопичувачів промислових відходів та промислових майданчиків підприємств свідчить про техногенну активізацію природно-історичного карсту. Активізація карстових процесів значною мірою пов'язана з

потраплянням фільтрату з високим значенням рН~10,5 із накопичувачів у крейдо-мергельний водоносний горизонт, який є головним джерелом водопостачання регіону. Висока лужність води в процесі вапнування підтримується задля забезпечення ефективності подальшої очистки води на іонообмінних фільтрах [1]. Змішування фільтрату з водами крейдо-мергельного горизонту призводить до погіршення їх якості та зростання агресивності по відношенню до порід, які їх вміщують.

У 2010 році Сєверодонецьке об'єднання «Азот» вимушено було оголосити тендер на переробку шламу. Отже, не тільки екологічні проблеми, але й певні технологічні труднощі вимагають дій з розв'язання проблем переробки відходів водопідготовки. Враховуючи той факт, що більшість крупних промислових підприємств хімічного комплексу України створювались в 60–70 роки минулого сторіччя, схожа ситуація може виникнути будь-де. Отже, розробка методів утилізації шламу водопідготовки є надзвичайно актуальною проблемою.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Запропоновані в літературі методи утилізації осадів можна розділити на декілька груп, в залежності від хімічного складу осадів та інших чинників, що проаналізовано нижче.

1) Рециклінг коагулянтів, які є необхідною складовою процесів водопідготовки та очищення стічних вод. Рециклінг зазвичай виконують кислим вилуговуванням сполук заліза або алюмінію та подальшим розділенням змішаного розчину. В роботі [5] пропонується виконувати розділення за допомогою іонообмінних смол, таким чином здійснюють очищення розчинів до кондиційного стану. Автори роботи [6] намагалися зменшити використання свіжих коагулянтів за рахунок додавання шламу в процес коагуляції. Дослідження [7] дуже схоже за напрямом використання шламу і направлено на з'ясування оптимальних параметрів низькотемпературної коагуляції джерельної води. Шлам вапнування складається з великої кількості карбонату кальцію, який після рециклінгу коагулянтів за будь-якою з запропонованих технологій все одно лишається в складі твердих відходів.

2) Використання осадів як сировини для будівельних матеріалів – цегли та цементу. Зазвичай шлам водопідготовки пропонується використовувати як додатковий компонент до інших видів сировини. В публікації [8] було досліджено можливість виготовлення низькопористої керамічної цегли з додаванням до глини шламу вапнування. Авторами роботи [9] пропонується додавати відходи водопідготовки до золи рисового лушпиння для одержання цегли. Схожу роботу [10] виконали вчені з метою одержання легкої цегли.

Велика кількість робіт [11–13] присвячена можливості використання шламів у виробництві цементу. Авторами роботи [11] пропонується замінювати частину цементу прожареним осадом, нажаль за результатами цих досліджень з'ясовано не досить гарні технологічні властивості відходу. В публікації [12] наведено результати експериментів з одержання еко-цементів з використанням відходів, в тому числі водопідготовки. Відходи було попередньо прожарено для випалу органічної складової. За результатами досліджень найкращу якість мав

цемент, виготовлений з добавкою вапняку. До випалу органічної складової вдалися автори роботи [13]. Відходи в цьому випадку використовували для часткової заміни сланцевої глини у виробництві цегли.

Використання відходів для виробництва будматеріалів лише на перший погляд є доцільним, оскільки потребує зміни технологічних параметрів існуючих виробництв. Заміна відходами первинної сировини проблематична та не дає очікуваного результату. Україна має в своєму розпорядженні надлишкові потужності з виробництва вапняку. Тому осади водопідготовки навряд чи будуть затребувані промисловістю будівельних матеріалів як вторинна сировина.

3) Використання осадів в природному середовищі для внесення в ґрунт з метою зниження кислотності [14], або в техногенному середовищі для покращання очистки стоків [15]. Використання шламу вапнування за цими напрямками буде мати обмежене використання і залежатиме від хімічного складу осадів.

Таким чином, кожен з методів утилізації шламу має окремі недоліки. У випадку використання шламу для будматеріалів це недостатньо гарні технологічні властивості та необхідність попередньої термообробки. У випадку рециклінгу коагулянтів – велика кількість залишків після вилучення сполук заліза та алюмінію. Для третьої групи методів – обмеженість використання, пов'язана з хімічними властивостями відходів та середовищем, в яке їх вносять.

В розвитку методів утилізації не останню роль відіграє той факт, що хімічний склад шламу водоочищення значною мірою відрізняється від хімічного складу традиційної для промисловості сировини: вапняку (CaCO_3 – 85–99 %; Fe_2O_3 – 0,1–1,55 %) та крейди (CaCO_3 – 83,6–99,3 %; Fe_2O_3 – 0,08–0,42 %) [16]. Особливою відмінністю є знижений вміст кальцій карбонату ~70 % і підвищений вміст заліза (до 7–8 %) у відходах водопідготовки.

Отже при використанні шламу вапнування в якості вихідної сировини хімічної промисловості може з'явиться проблема відокремлення заліза, якщо того вимагатимуть нормативні показники якості кінцевого продукту.

Найбільш доцільним методом утилізації шламу вапнування, можливо, повинно стати виробництво з нього мінеральних солей промислового призначення. Прикладом такого продукту може слугувати кальцій нітрат, сировиною для одержання якого є природний вапняк. Вимогами до якості добрива [17], вміст заліза в кальцій нітраті повинен бути не більш ніж 0,05 %.

Вище розглянуті методи утилізації відходів водопідготовки мають ряд недоліків. Рециклінг коагулянтів дозволяє утилізувати тільки незначну частину відходів, а кальцій карбонат, який складає більшу частину відходів лишається не використаним. У виробництві будівельних матеріалів відходи не здатні повністю замінювати традиційну сировину, тому що відрізняються від неї за хімічним складом. А безпосереднє використання в природному та техногенному середовищі має досить обмежене використання із-за високої лужності відходів. Отже, переробка кальцій карбонату, що є основною частиною відходів водопідготовки, в товарний продукт, який користується попитом на ринку, є актуальною. В зв'язку з тим, що відходи містять значну, в порівнянні з традиційною сировиною, кількість заліза, необхідне дослідження очищення розчину від заліза та залишків органічних речовин.

3. Мета та задачі дослідження

Метою роботи є розробка методу утилізації шламу водопідготовки з одержанням кальцій нітрату кондиційної якості.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

- розробити режим розчинення відходів, який запобігав би надлишковому газоутворенню та дозволив би одержати сталі результати;
- розробити спосіб очищення розчинів від сполук заліза;
- визначити механізм та кінетичні характеристики процесу осадження сполук заліза з розчинів.

4. Матеріали та методи досліджень

4.1. Розчинення відходів водопідготовки

Загальна схема водопідготовки підприємств хімічної та нафтохімічної промисловості досить схожа, і на стадії вапнування передбачає використання вапняного молока та коагулянтів – залізо та/або алюміній сульфатів, отже осаді окрім карбонату кальцію вміщують ще й продукти гідролізу цих солей.

Осади, які утворилися протягом всього часу експлуатації, складаються з продуктів пом'якшення води та продуктів коагуляції – CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, CaSO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ та органічних складових.

Розчинні органічні сполуки, зазвичай присутні у воді, – це гумінові та фульвокислоти – суміш високомолекулярних сполук, які містять в своєму складі різні функціональні групи. Фульвокислоти є похідними гумінових кислот, розчинні в лугах та кислотах, вони світліші за забарвленням, ніж гумінові кислоти, краще розчинні в воді. Хімічний склад фульвокислот можна записати брутто-формулою $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_{12}\text{N}$. З іонами кальцію, барію та тривалентними катіонами в лужному середовищі ($\text{pH} > 10$) фульвокислоти осаджуються [19]. При взаємодії з окисниками, що здатні утворювати атомарний кисень (пероксид водню або озон), фульвокислоти в кислому середовищі окислюються до повного руйнування. Відходи водопідготовки містять хімічні речовини, які входять до складу таких природних мінералів, як вапняк, крейда, брусит, ангідрит, лімоніт, гіббсит тощо. Вказані мінерали використовують як сировину хімічної, металургійної, будівельної та інших галузей промисловості [20], але за вмістом компонентів відходи відрізняються від природних корисних копалин.

Для досліджень використовувався осаді декарбонізації води з цеху водопідготовки «Северодонецького об'єднання Азот» та ПАТ «ЛІНІК», усереднений хімічний склад яких наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Вміст основних компонентів відходів водопідготовки

«Северодонецьке об'єднання Азот»					
Компонент	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Fe(OH) ₃	Al(OH) ₃	SiO ₂
%, мас.	74,96	19,20	2,26	1,66	1,92
ПАТ «ЛІНІК»					
Компонент	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Fe(OH) ₃	Al(OH) ₃	SiO ₂
%, мас.	77,47	20,35	1,17	-	1,01

Для проведення експериментів з розчинення відходів використовували нітратну кислоту 30 % (мас.) концентрації, яку було приготовлено розведенням нітратної кислоти (виробництво «Северодонецьке об'єднання «Азот») дистильованою водою.

До початку розчинення відходи було висушено для видалення вологи. Далі вони вносились в колбу, яка містила 340 мл нітратної кислоти (стехіометрична кількість за реакцією (1)) порціями по 6 г. Розмір порції було визначено експериментально, щоб попередити надлишкове газоутворення, яке виникає через виділення карбон (IV) оксиду. Час витримки між внесеннями порцій складав 10 хвилин. Після внесення кожної порції відбиралися проби розчину, в яких визначався вміст кальцію та заліза.



Після закінчення внесення всього відходу розчин витримували 2 години за кімнатної температури для повнішого завершення процесу розчинення, потім нагрівали до 60–90 °С для видалення з розчину залишкового карбон (IV) оксиду. Після охолодження розчин відфільтровували та проводили хімічний аналіз на вміст кальцію та заліза. Вміст іонів Fe³⁺ в розчині визначалось комплексонометричним методом, що заснований на утворенні забарвленого комплексу з сульфосаліціловою кислотою. Вміст іонів Ca²⁺ визначали комплексонометричним методом в присутності індикатора Еріохром чорний Т.

Після хімічного аналізу проводили окиснення розчинів пероксидом водню 32 % концентрації протягом 60 хвилин, після окиснення розчин кип'ятили в продовж 15 хв. для розкладання залишкового пероксиду водню. Далі після охолодження до температури ~30 °С до розчину додавали розраховану за реакцією (1) кількість кальцій карбонату для усунення надлишкової кислоти та видалення сполук заліза. Остаточний склад розчину також аналізували на вміст кальцію та заліза.

4. 2. Дослідження кінетики осадження заліза з розчину

Оптимальним способом видалення заліза з кислого розчину кальцій нітрату представляється гідроліз його розчинної солі за рахунок підвищення його

pH. Підвищення pH здійснювали шляхом додавання кальцій карбонату. В цьому випадку видалення заліза в осад можна описати ймовірною реакцією (13). Реакція (13) здійснюється після закінчення розчинення відходів, яке описане реакціями (1)–(12), наведеними нижче.

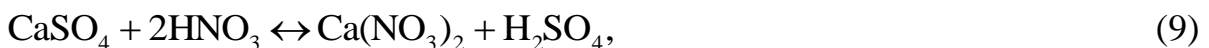
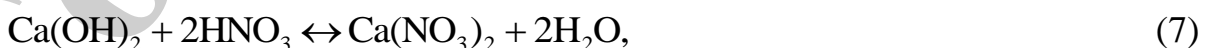
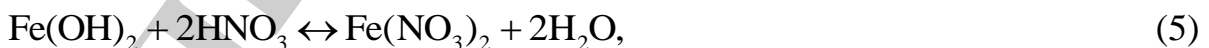
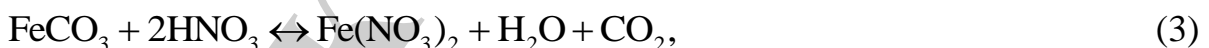
Було виконано експерименти з дослідження кінетики осадження заліза з розчину. Для вивчення кінетики процесу знезалізнення використовували розчин залізо (III) нітрату, який було приготовано з реактиву $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (хч) та кальцій карбонат (ч).

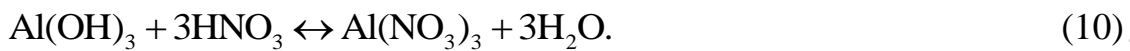
Кінетичні криві було одержано в ізотермічних умовах за температур 30, 40, 50 та 60 °C. В колбу, оздоблену мішалкою з електричним приводом, поміщувалося 150 мл розчину залізо (III) нітрату. Колба термостатувалась в водяному термостаті до досягнення температури 30, 40, 50 або 60 °C. Потім в розчин вносилося 2 г кальцій карбонату при ввімкнутому перемішуванні. Перемішування здійснювалося за допомогою мішалки зі швидкістю 300 об/хв. Проби розчину відбирались через однаковий проміжок часу (30 сек) і відокремлювались від осаду фільтрацією. Потім в них було визначено концентрацію заліза зазначеним вище методом.

5. Результати досліджень процесу одержання розчину кальцій нітрату

Нітратна кислота, яку було взято для експериментальних досліджень, дозволяє провести досить повне розділення осадів, які утворюються в ході промислової водопідготовки, з метою одержання кальцій нітрату та залишків, які можуть бути надалі перероблені, або використовуватися за існуючими технологіями [5]. Це легко продемонструвати, провівши розрахунки рівноваги системи осад-розчин [20].

Схема хімічних реакцій розчинення компонентів осаду нітратною кислотою:





Утворення кислих солей – гідрокарбонатів кальцію та заліза відбувається в умовах надлишку кислоти за реакціями (2) та (4). Для процесу коагуляції часто використовують залізо (II) сульфат, який осаджується у вигляді Fe(OH)_2 . В процесі зберігання шламу Fe(OH)_2 поступово окислюється до Fe(OH)_3 . Однак можливість неповного окиснення існує, тому слід врахувати рівновагу реакцій (5) та (6).

Перебіг реакцій (7) та (8) описує розчинення надлишку вапняного розчину, який окрім Ca(OH)_2 містить ще Mg(OH)_2 і також входить до вапняного шламу. Вапняний розчин готують з гашеного вапна природного походження, що зазвичай містить домішки Mg(OH)_2 . Реакція (9) відбувається з компонентом розчину CaSO_4 , що утворюється внаслідок контакту коагулянту FeSO_4 або $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ з солями кальцію. Алюміній сульфат більш дорогий і ефективний коагулянт ніж залізо сульфат. Реакція (10) перебігає з осадом, який було одержано з використанням як коагулянту алюміній сульфату.

Розрахунки було проведено за значеннями розчинності та константами дисоціації продуктів, які утворюються в умовах низької концентрації кислоти, що виникає по мірі її витрати при кінці процесу розчинення.

Рівноважну концентрацію солі, що утворюється в результаті перебігу реакцій (1)–(10), було розраховано за рівнянням:

$$C = \sqrt{K_{SP}/\alpha}, \quad (11)$$

Враховуючи, що компонентами осаду є карбонати та гідроксиди металів, розрахунки проводять за значеннями констант дисоціації карбонатної кислоти ($K_1=4,5 \cdot 10^{-7}$; $K_2=4,8 \cdot 10^{-11}$) та води ($K_w=10^{-14}$) та значень розчинності гідроксидів та карбонатів металів, які є компонентами відходів.

$$\alpha = K_1 \cdot K_2 / \left([H^+]^2 + K_1 \cdot K_2 + K_1 [H^+] \right),$$

$$\alpha = K_a / \left(K_a + [H^+] \right). \quad (12)$$

Результати розрахунків та довідникові дані наведені в таблиці 3.

Зважаючи на те, що розчинення кальцій карбонату в технології кальцій нітрату проводять в нітратній кислоті 30 %-ї концентрації, розчинення сполук заліза можливе. По мірі перебігу реакцій розчинення карбонату кальцію, концентрація кислоти буде зменшуватися, що неодмінно призведе до гідролізу солей заліза. На цей факт вказує розрахована рівноважна концентрація.

Після проведення окиснення розчину пероксидом водню, залізо трансформується з Fe^{2+} у Fe^{3+} . Осадження заліза (III) гідроксиду кальцій карбонатом відбувається за реакцією:



pH початку осадження заліза (III) гідроксиду за довідковими даними складає 2–3 [20], а значить концентрація нітратної кислоти повинна знаходитись в межах 0,01–0,001 моль/л.

Відповідно до результатів розрахунків (табл. 2) ефективно розчинення кальцій карбонату в таких умовах, на відміну від сполук заліза, ще можливе.

Таблиця 2

Результати розрахунку розчинності компонентів відходів в нітратній кислоті низької концентрації

Реакція №	Компонент осаду	Добуток розчинності K_{SP} [21]	K_a , продукту реакції	$[H^+]$, моль/л	α	C , моль/л
1	CaCO_3	$3,8 \cdot 10^{-9}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	0,01	$2,16 \cdot 10^{-13}$	132,64
				0,001	$2,159 \cdot 10^{-11}$	13,27
				0,0001	$2,15 \cdot 10^{-9}$	1,33
				0,00001	$2,067 \cdot 10^{-7}$	0,14
2	CaCO_3	$3,8 \cdot 10^{-9}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	0,01	0,000045	0,0092
				0,001	0,00045	0,0029
				0,0001	0,0045	0,0009
				0,00001	0,045	0,0003
3	FeCO_3	$3,47 \cdot 10^{-11}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	0,01	$2,16 \cdot 10^{-13}$	12,67
				0,001	$2,159 \cdot 10^{-11}$	1,27
				0,0001	$2,15 \cdot 10^{-9}$	0,13
				0,00001	$2,067 \cdot 10^{-7}$	0,01
4	FeCO_3	$3,47 \cdot 10^{-11}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	0,01	$4,5 \cdot 10^{-5}$	0,0009
				0,001	$4,5 \cdot 10^{-4}$	0,0003
				0,0001	$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,00009
5	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$8 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^{-14}$	0,01	10^{-12}	0,03
				0,001	10^{-11}	0,009
				0,0001	10^{-10}	0,003
6	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$1 \cdot 10^{-17}$	$1 \cdot 10^{-14}$	0,01	10^{-12}	0,003
				0,001	10^{-11}	0,001
				0,0001	10^{-10}	0,0003
7	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-14}$	0,01	10^{-12}	2345*
				0,001	10^{-11}	741,5*
				0,0001	10^{-10}	234,5*
8	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$7,1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-14}$	0,01	10^{-12}	2,65

				0,001	10^{-11}	0,84
				0,0001	10^{-10}	0,26
9	CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,01	1,2	0,005
				0,001	12	0,0014
				0,0001	120	0,0005
10	Al(OH) ₃	$1 \cdot 10^{-32}$	$1 \cdot 10^{-14}$	0,01	10^{-12}	10^{-10}
				0,001	10^{-11}	10^{-10}
				0,0001	10^{-10}	10^{-11}

Примітка: * – розрахункові значення концентрації солей кальцію обмежені їх розчинністю в температурному інтервалі досліджень

Результати хімічних аналізів процесів розчинення відходів водопідготовки проілюстровані на рис. 1, 2.

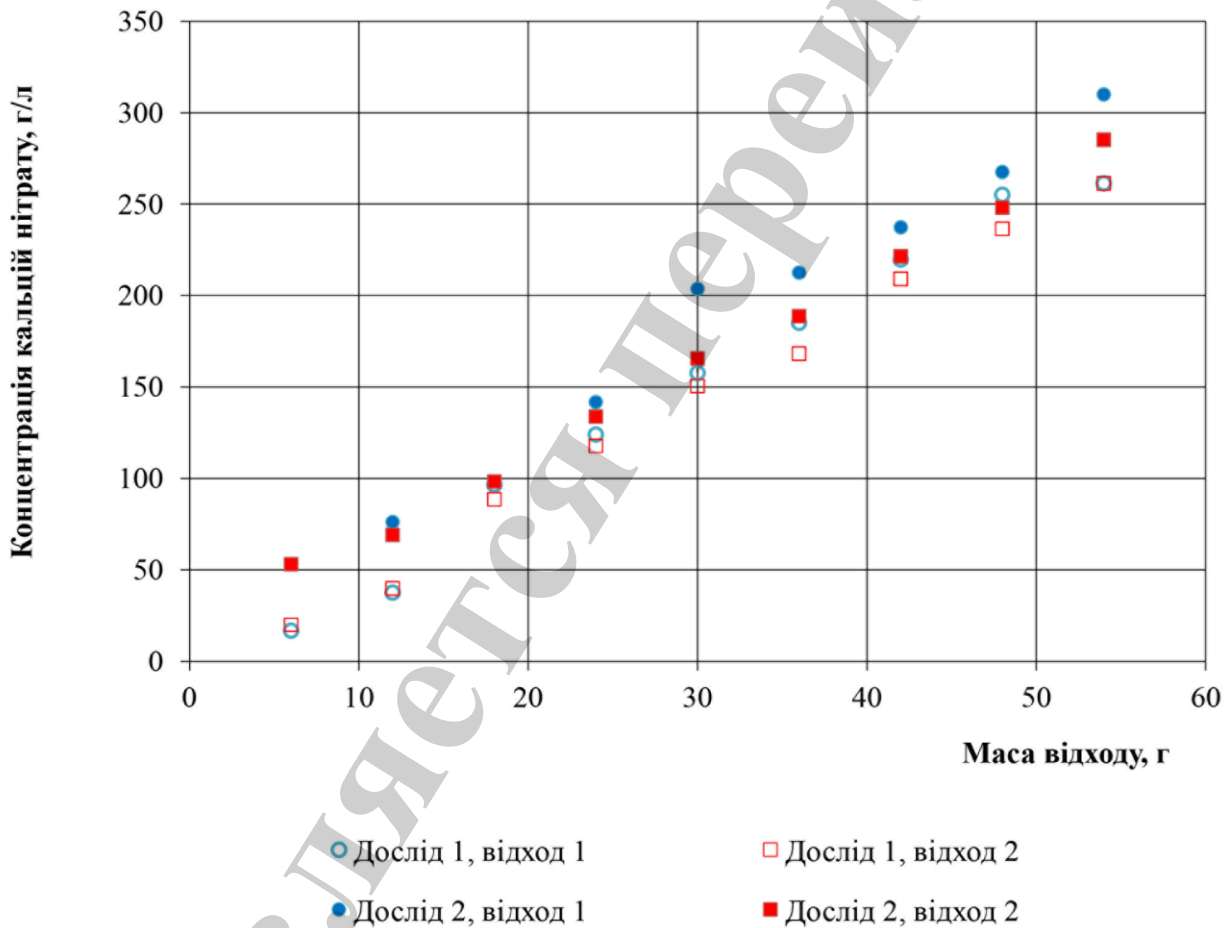


Рис. 1. Зростання концентрації кальцій нітрату в процесі розчинення відходів

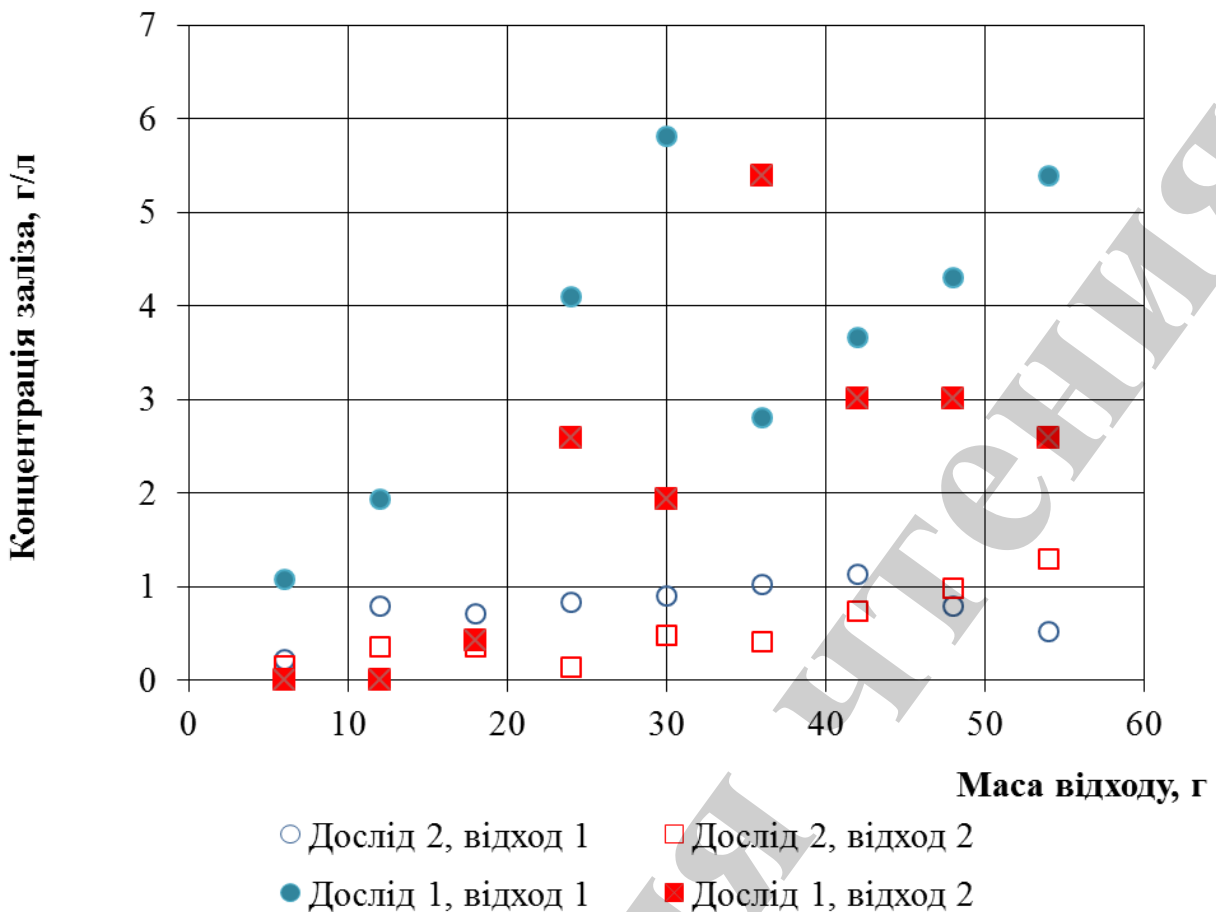


Рис. 2 Змінення концентрації заліза в розчині в процесі розчинення відходів

Концентрація кальцій нітрату в розчині безупинно збільшується практично з постійною швидкістю, карбонат кальцію розчиняється майже повністю (>97 %).

Концентрація заліза в розчині змінюється стохастично, це пов'язане з декількома причинами:

- швидкістю розчинення сполук заліза;
- з розміром частинок, що розчиняються.

Після фільтрування розчин має досить інтенсивне жовто-коричневе забарвлення, яке обумовлене присутністю солей заліза та розчинних фульвокислот. Розчин також містив залишкову кількість нітратної кислоти, концентрація якої складала 18–20 г/л. Після додавання 20 мл розчину пероксиду водню (концентрацією 32 % мас.), витримки протягом години, та наступного 15 хвилинного кип'ятіння розчини суттєво світлішали. Після охолодження розчину для видалення залишкової кислоти та осадження заліза додавали кальцій карбонат, кількість якого розраховували за значенням залишкової концентрації кислоти та за реакцією (13). Після фільтрації від осаду одержані розчини мали концентрацію, відображену в табл. 3.

Таблиця 3

Хімічний склад розчинів кальцій нітрату після очищення від заліза

Компонент	Концентрація, г/л			
	Розчини, одержані з відходів «Северодонецьке об'єднання Азот» (відход 1)		Розчини, одержані з відходів «ЛИНІК» (відход 2)	
	дослід 1	дослід 2	дослід 1	дослід 2
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	336	353	434	455
Fe_2O_3	0,1	0,3	0,1	0,3
pH	3,8	2,6	3,5	2,9

Результати кінетичних досліджень осадження заліза з розчину проілюстровано кінетичними кривими на рис. 3.

Для визначення кінетичних характеристик досліджуваного процесу, проводили обробку експериментальних даних за кінетичними рівняннями 1-го та 2-го порядку.

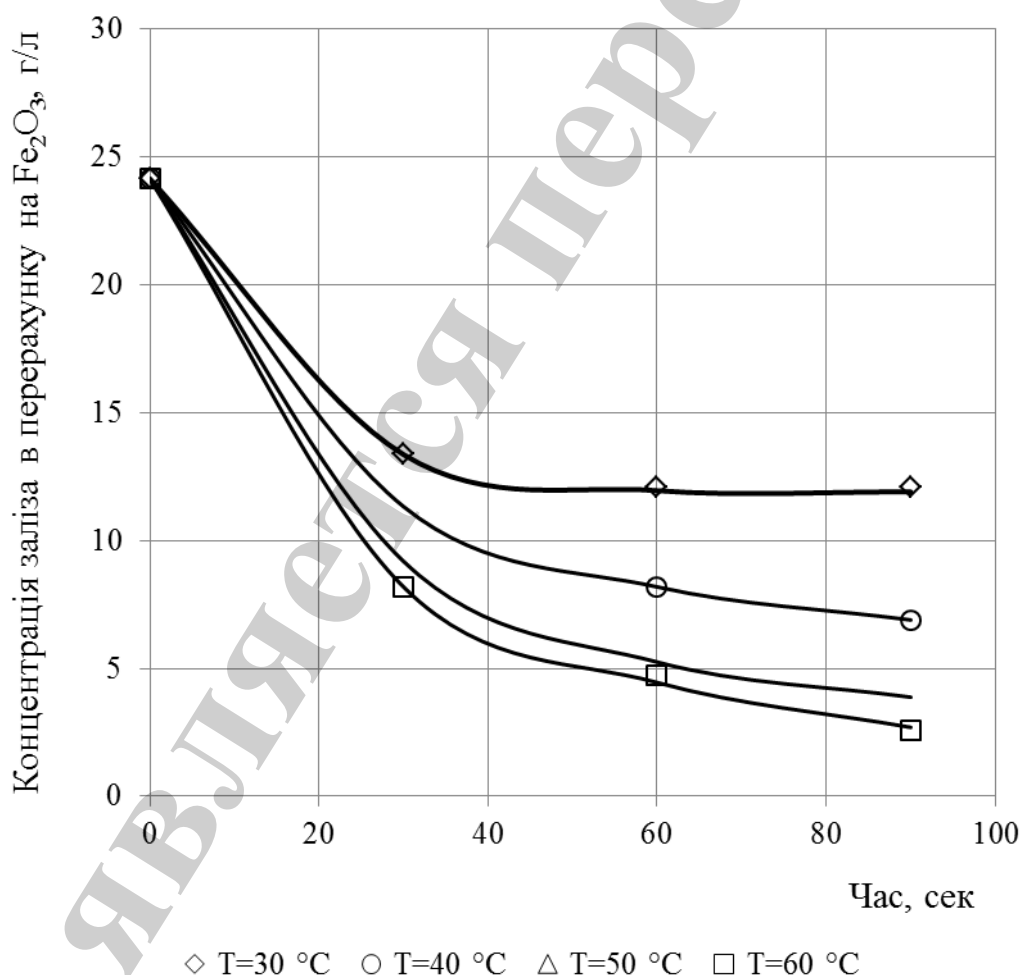


Рис. 3. Змінення концентрації заліза в часі при різних температурах

Для визначення спостережуваного порядку реакції та константи швидкості реакції отримані дані були оброблені в координатах залежностей $\ln C - \tau$, $1/C - \tau$, де C – концентрація заліза нітрату, моль/л; τ – час від початку реакції, сек. Вибір кінетичного рівняння було зроблено на основі порівняння коефіцієнтів достовірності апроксимації R^2 . Результати обробки кривих та визначені константи швидкості для різних концентрацій наведені у табл. 4.

Таблиця 4

Значення констант швидкості й достовірності апроксимації для різних температур

Температура, °C	1-й порядок		2-й порядок	
	k_1	R^2	k_2	R^2
30	0,007	0,715	0,055	0,889
40	0,011	0,735	0,093	0,821
50	0,014	0,799	0,153	0,953
60	0,017	0,964	0,207	0,859

За значеннями констант швидкостей реакції 2-го порядку було обчислено енергію активації процесу, яка склала ~ 37 кДж/моль, що вказує на перебіг процесу в перехідній області, де швидкості хімічної реакції та дифузії мають порівнянні значення. Розрахунок було проведено в логарифмічних координатах рівняння Ареніуса (14):

$$\ln K = \ln K_0 - E_a / RT. \quad (14)$$

Результати розрахунку відображено на рис. 4.

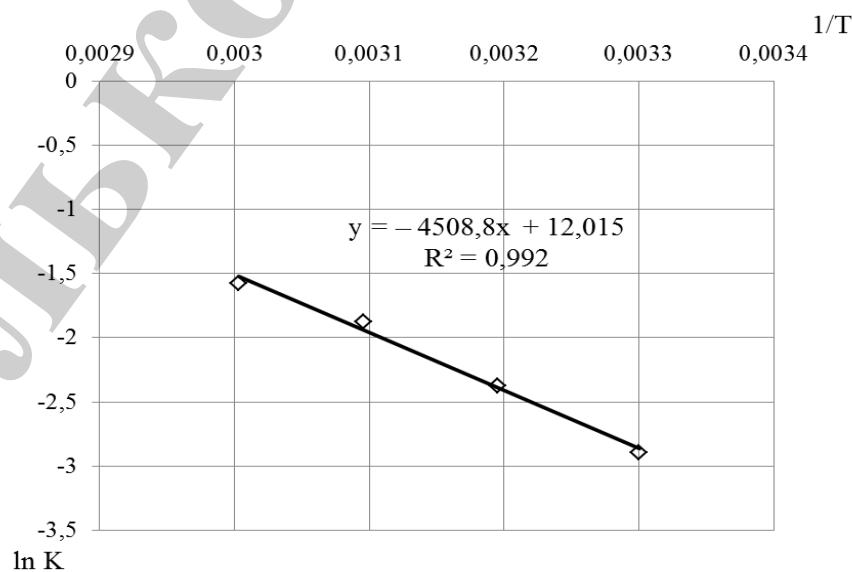


Рис. 4. Розрахунок за рівнянням Ареніуса

Отже, швидкість процесу можна описати рівнянням (15):

$$-dC/d\tau = 165215 \cdot e^{-4508,8/T} \cdot C^2, \quad (15)$$

де $165215 = e^{12,015}$ – значення передекспоненційного множника, розрахованого з рівняння Ареніуса; $4508,8 = Ea/R$, де Ea – значення енергії активації (Дж/моль), R – універсальна газова константа.

Осад одержаний з відходу мав жовто-коричневий колір та желеподібну структуру, досить погано фільтрувався. Вміст ферум (III) гідроксиду у цих осадах дорівнює 40–42,5 %.

6. Обговорення результатів дослідження процесу одержання розчину кальцій нітрату

Зростання концентрації кальцій нітрату в процесі розчинення двох досліджуваних відходів відбувається майже ідентично, що зумовлено дуже швидким розчиненням кальцій карбонату в нітратній кислоті і свідчить на користь сталості процесу. Оскільки вміст кальцій карбонату у відходах майже однаковий 74,96 та 77,47 % мас. було одержано дуже схожі результати.

Концентрація заліза в розчині спочатку зростає, а потім, по мірі витрачання нітратної кислоти знижується, що пояснюється частковим гідролізом солей заліза. Значення концентрації заліза в розчині по закінченні розчинення коливається від 0,5 до 5 г/л. Різниця в швидкості накопичення заліза в розчині може бути зумовлена різницею кристалічної структури відходів та деякою різницею їх хімічного складу.

Темно-коричневий колір розчинів відходів пов'язаний з наявністю в ньому не тільки солей заліза а й фульвокислот, здатних утворювати зі сполуками заліза забарвлені комплекси. Перекис водню в кислому середовищі руйнує фульвокислоти, що і спостерігається як утворення більш світлого кольору розчину.

Для розрахунків промислового обладнання необхідно знання про кінетику процесу. Було одержане кінетичне рівняння 2-го порядку, що досить точно (достовірність апроксимації $R^2=0,821-0,953$) описує процес осадження заліза з нітратного розчину за допомогою кальцій карбонату.

З метою апробації рівняння (15), з відходів водоочищення Сєверодонецького «Азоту» було одержано розчин кальцій нітрату. Концентрація залізо (III) нітрату в ньому складала 14 г/л. Після додавання розрахованої кількості кальцій карбонату та витримки протягом 2 хв було визначено концентрацію розчину, яка склала 0,6 г/л залізо (III) нітрату. Це добре корелює з одержаним розрахунком за рівнянням (15) значенням $C=0,5$ г/л.

Пропонується процес переробки шламу вапнування здійснювати за наступною схемою, зображеною на рис. 5.

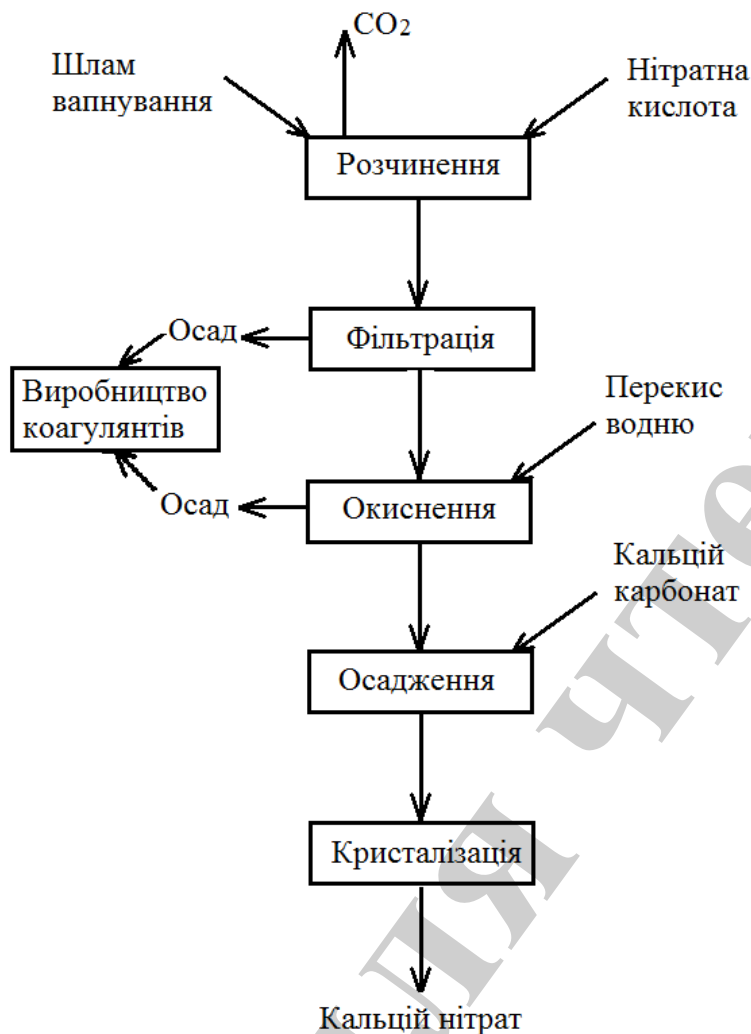


Рис. 5. Схема переробки шламу вапнування

Технологічна схема повинна вміщувати наступні технологічні стадії:

- розчинення відходів в нітратній кислоті;
 - фільтрації нерозчиненого осаду, що вміщує нерозчинну органіку, сілікати та гідроксид алюмінію;
 - далі розчин поступає на окиснення розчинних фульвокислот та сполук заліза;
 - після окиснення передбачено кип'ятіння розчину для руйнування залишку перекису водню;
 - з окисненого розчину вилучають залізо осадженням кальцій карбонатом за рахунок зниження кислотності розчину та гідролізу солей заліза.
- Одержаний в результаті кристалізації кальцій нітрат може бути використано в якості мінерального добрива або хімічного реагенту для одержання інших солей кальцію. Окрім кальцій нітрату можна одержати хімічно осаджений кальцій карбонат – наповнювач для полімерів, який також затребуваний на ринку. Залишок після розчинення відходів та очищення розчину вміщує близько 40 % мас. заліза і може бути використаний для рециклінгу коагулянтів за методом, запропонованим в [5].

Обмеженням дослідження є недостатня інформація про органічну складову вапняного шламу. Шлам накопичувався багато років, отже концентрація та якісний склад цієї складової можливо змінювався.

Для вдосконалення технології утилізації потрібно дослідження процесу окиснення розчину відходів, та залежність ефективності процесу від окремих факторів. Для розробки технологічного обладнання необхідно також дослідження фільтраційних властивостей осадів та залежності властивостей від умов одержання осадів.

7. Висновки

1. Розчинення відходів в нітратній кислоті відбувається з постійною швидкістю, майже однаковою для двох використаних видів відходів. Ступінь розчинення кальцій карбонату складав більше 97 %. Концентрація кальцій нітрату в розчинах складала 350–450 г/л. Додавання відходів до кислоти порціями, що не перевищують 10 % від загальної кількості дозволяє уникнути надлишкового газоутворення.

2. Осадження залізу з розчину відходів було здійснено за рахунок підвищення рН розчину до значень 2,6–3,8, що викликає гідроліз солей заліза. Підвищення рН здійснювали за рахунок нейтралізації надлишку кислоти карбонатом кальцію. Остаточна концентрація заліза в розчині не перевищувала 0,3 г/л.

3. З'ясовано, що процес осадження заліза досить точно описується кінетичним рівнянням другого порядку. Визначено енергію активації процесу. Значення якої близько 37 кДж/моль вказує на перебіг процесу в перехідній області, де швидкості хімічної реакції та дифузії мають порівняні значення.

В цілому метод переробки відходів може бути здійснено за запропонованою принциповою технологічною схемою. Метод дозволяє одержати кальцій нітрат – мінеральне добриво, на яке є ринковий попит.

Література

1. MWH's Water Treatment: Principles and Design / Crittenden J. C., Trussell R. R., Hand D. W., Howe K. J., Tchobanoglous G. John Wiley & Sons, Inc., 2012. doi: <https://doi.org/10.1002/9781118131473>

2. Combining coagulation, softening and flocculation to dispose reverse osmosis retentates / Ordóñez R., Moral A., Hermosilla D., Blanco Á. // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2012. Vol. 18, Issue 3. P. 926–933. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.08.004>

3. Evaluation of the impact of lime softening waste disposal in natural environments / Blaisi N. I., Roessler J., Cheng W., Townsend T., Al-Abed S. R. // Waste Management. 2015. Vol. 43. P. 524–532. doi: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.06.015>

4. Waste disposal sites. Department of Ecology and Natural Resources of Luhansk Oblast State Administration. URL: <http://www.eco-lugansk.gov.ua/2013-12-12-00-50-06-3/2013-12-12-00-50-06-3/mvv>

5. Petruzzelli D. Coagulants removal and recovery from water clarifier sludge // *Water Research*. 2000. Vol. 34, Issue 7. P. 2177–2182. doi: [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(99\)00357-7](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(99)00357-7)
6. Evaluation of reusing alum sludge for the coagulation of industrial wastewater containing mixed anionic surfactants / Jangkorn S., Kuhakaew S., Theantanoo S., Klinla-or H., Sriwiriyarat T. // *Journal of Environmental Sciences*. 2011. Vol. 23, Issue 4. P. 587–594. doi: [https://doi.org/10.1016/s1001-0742\(10\)60451-2](https://doi.org/10.1016/s1001-0742(10)60451-2)
7. Coagulation efficiency and flocs characteristics of recycling sludge during treatment of low temperature and micro-polluted water / Zhou Z., Yang Y., Li X., Gao W., Liang H., Li G. // *Journal of Environmental Sciences*. 2012. Vol. 24, Issue 6. P. 1014–1020. doi: [https://doi.org/10.1016/s1001-0742\(11\)60866-8](https://doi.org/10.1016/s1001-0742(11)60866-8)
8. Zhang L. Production of bricks from waste materials – A review // *Construction and Building Materials*. 2013. Vol. 47. P. 643–655. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.043>
9. Utilization of water treatment plant sludge in structural ceramics bricks / Benlalla A., Elmoussaouiti M., Dahhou M., Assafi M. // *Applied Clay Science*. 2015. Vol. 118. P. 171–177. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.09.012>
10. Lightweight bricks manufactured from water treatment sludge and rice husks / Chiang K.-Y., Chou P.-H., Hua C.-R., Chien K.-L., Cheeseman C. // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 171, Issue 1-3. P. 76–82. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.144>
11. Energy-efficient thermal treatment of sewage sludge for its application in blended cements / Pavlík Z., Fořt J., Záleská M., Pavlíková M., Trník A., Medved I. et. al. // *Journal of Cleaner Production*. 2016. Vol. 112. P. 409–419. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.09.072>
12. Lin K. L., Chiang K. Y., Lin C. Y. Hydration characteristics of waste sludge ash that is reused in eco-cement clinkers // *Cement and Concrete Research*. 2005. Vol. 35, Issue 6. P. 1074–1081. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.11.014>
13. Mageed A. A., Rizk S. A., Abu-Ali M. H. Utilization of water treatment plants sludge ash in brick making // *Journal of Engineering Sciences Assiut University*. 2011. Vol. 39, Issue 1. P. 195–206.
14. Effect of water treatment additives on lime softening residual trace chemical composition – Implications for disposal and reuse / Cheng W., Roessler J., Blaisi N. I., Townsend T. G. // *Journal of Environmental Management*. 2014. Vol. 145. P. 240–248. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.07.004>
15. Co-treatment of reject water from sludge dewatering and supernatant from sludge lime stabilization process for nutrient removal: A cost-effective approach / Hu D., Zhou Z., Niu T., Wei H., Dou W., Jiang L.-M., Lv Y. // *Separation and Purification Technology*. 2017. Vol. 172. P. 357–365. doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.032>
16. *Industrial Minerals and Their Uses: A Handbook & Formulary* / A. Peter (Ed.). William Andrew Inc., 1996. 647 p.

17. Calcium nitrate. It's properties, production and application in agriculture / Beglov B., Namazov S., Dodahodzaev A., Yuldashev S., Ibragimov G. MeKchnat, Tashkent, 2001.

18. Calcium Nitrate Market by Application (Wastewater Treatment Chemicals, Fertilizers, Concrete Manufacturing, Explosives and Others) – Global Industry Perspective, Comprehensive Analysis, Size, Share, Growth, Segment, Trends and Forecast, 2015–2021. URL: <https://www.zionmarketresearch.com/report/calcium-nitrate-market>

19. Rodríguez F. J., Núñez L. A. Characterization of aquatic humic substances // Water and Environment Journal. 2011. Vol. 25, Issue 2. P. 163–170. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1747-6593.2009.00205.x>

20. Handbook of Green Analytical Chemistry / M. de la Guardia, S. Garrigues (Eds.). Wiley, 2012. 566 p. doi: <https://doi.org/10.1002/9781119940722>

21. Harvey D. Modern Analytical Chemistry. 1st ed. McGraw-Hill Companies, Boston, 2000. 816 p.

Не является переводом