

УДК 66.048.5.069.834

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2023.1/34>**Радовенчик Я.В.**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**Гордієнко К.Ю.**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**Крисенко Т.В.**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**Іваненко О.І.**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИДАЛЕННЯ СПОЛУК МАГНІЮ
З ВОДИ В ПРОЦЕСАХ ЇЇ ПОМ'ЯКШЕННЯ**

В роботі наведені результати дослідження ефективності відділення утвореної твердої фази від води в процесах її пом'якшення. Встановлено, що фосфат – аніони є досить ефективними в процесах видалення із водних розчинів іонів магнію. Однак, загальна ефективність процесу пом'якшення може бути забезпечена лише у випадку повного розділення твердої та рідкої фаз, яке може бути реалізовано шляхом відстоювання чи фільтрування. Для систем малої та середньої продуктивності більш прийнятним видається застосування фільтрування, яке не потребує високооб'ємного обладнання. Швидкість фільтрування суспензії частинок фосфату магнію в значній мірі залежить від умов і найкраще проходить в кислому чи лужному середовищі. Однак, корегування водневого показника не завжди зручне в умовах використання систем малої та середньої продуктивності, тому для підвищення швидкості фільтрування необхідно застосовувати додаткові реагенти у вигляді флокулянтів. Позитивний ефект забезпечують всі типи флокулянтів - неіоногенний флокулянт поліакриламід, флокулянт аніонного типу Magnofloc – 336 фірми Сіба, флокулянт катіонного типу Zetag – 7692 фірми Сіба. При застосуванні поліакриламідів позитивним є той факт, що основний об'єм рідкої фази відфільтровується в перші 15 – 20 хв., а при дозі флокулянта 50 мг/дм³ – навіть в перші 10 хв. При цьому об'єм рідкої фази складає приблизно 80 % від початкового об'єму суспензії. Решта 20 % рідкої фази залишається в осаді. Порівняння отриманих результатів з фільтруванням за тих же умов без флокулянта показує, що його додавання сприяє швидкому зневодненню суспензії, але суттєво збільшує вологість осаду. Меншою вологістю осаду відрізняється використання флокулянта аніонного типу Magnofloc – 336. При дозі 50 мг/дм³ 80 % загального об'єму суспензії відфільтровується за 5 хв, 96 % – за 60 хв. Однак, найкращі результати отримані при використанні флокулянту катіонного типу Zetag – 7692. Цей флокулянт дозволяє отримати 96 – 98 % фільтрату при тривалості фільтрування 10 – 15 хв. Особливо привабливою видається концентрація флокулянта в 30 мг/дм³, при якій процес фільтрування триває 15 хв. і в подальшому кількість фільтрату не збільшується. Збільшення дози флокулянта призводить до зниження швидкості фільтрування.

Ключові слова: пом'якшення води, магній, фосфати, флокулянт, іони жорсткості.

Постановка проблеми. Сучасне катастрофічне погіршення якості природних вод змушує обов'язково проводити їх очищення перед споживанням населенням чи використанням в промисловості. Досить часто в природних водах не відповідає вимогам чинних нормативних документів така характеристика води як жорсткість,

яка визначається вмістом сполук кальцію та магнію. Територія України характеризується збільшенням жорсткості води поверхневих водойм в напрямку з північного заходу на південний схід. Так, для вод Дніпра характерна жорсткість на рівні 4 – 5 мг-екв/дм³, а для річок Приазов'я цей показник зростає до 15 – 30 мг-екв/дм³ [1, с. 34].

Щодо жорсткості води більш об'ємних водойм, то можна зауважити, що якщо для вод Світового океану вона складає біля 130,5 мг-екв/дм³, то в Чорному та Каспійському морях знижується до 65,5 мг-екв/дм³ та 66,4 мг-екв/дм³ відповідно.

Сумарний вміст іонів кальцію та магнію визначає загальну жорсткість. Іони магнію формують магнієву жорсткість, котра у водах поверхневих водойм сягає, зазвичай, 30 % загальної жорсткості. В окремих регіонах України (наприклад, Донбасу) магнієва жорсткість може збільшуватися до 60 %, а для вод Світового океану – майже до 83 %. Тому проблема зниження вмісту іонів магнію в природних водах сьогодні стає надзвичайно гострою та актуальною.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Чинними нормативними документами України показник загальної жорсткості води для споживання людиною обмежується рівнем в 7 мг-екв/дм³ [2, с. 13]. Разом з тим, показники фізіологічної повноцінності мінерального складу питної води визначені для мінімальної загальної жорсткості на рівні 1,5 мг-екв/дм³, а вміст іонів магнію рекомендовано в межах 10 – 50 мг/дм³. Окремі галузі промисловості більш вимогливі до хімічного складу води. Так, харчова промисловість споживає воду з жорсткістю на рівні 0,1 – 0,2 мг-екв/дм³, а енергетика - взагалі на рівні 0,03 – 0,05 мг-екв/дм³ [3, с. 186]. Тому більшість природних вод потребує пом'якшення – видалення надлишкової кількості сполук кальцію та магнію. Традиційною сьогодні вважається содово – вапняна (натрієва) технологія пом'якшення води. Згідно з цією технологією на першому етапі жорстка вода обробляється карбонатом натрію для зв'язування іонів кальцію, на другому - вапном чи гідроксидом натрію для осадження іонів магнію [4, с. 67]. Технологія потребує тривалого відстоювання та видалення твердої фази, коригування водневого показника від значень 10,0 – 11,0 до нейтрального. Незважаючи на складність, технологія не забезпечує достатню ефективність, оскільки навіть при температурі пом'якшеної води 35 – 40 °С залишкова її жорсткість складає 0,5 – 1,0 мг-екв/дм³. Незважаючи на приведені недоліки, ця технологія вважається базовою для промислового використання, оскільки не критична до концентрацій іонів кальцію та магнію і дозволяє споруджувати системи різної продуктивності.

Зважаючи на значні об'єми вод централізованого водопостачання (наприклад, в м. Києві до 1 млн. м³/добу), пом'якшувати таку кількість вод досить затратно. Тому останнім часом набувають

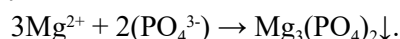
поширення системи пом'якшення води в офісах та приватних будинках і квартирах. Продуктивність таких систем порівняно невелика і базуються вони на використанні іонного обміну [5, с. 118]. В таких системах для регенерації катіоніту застосовують 6–8%-ий розчин хлориду натрію. Після використання його без будь-якої обробки скидають в каналізаційні системи. В результаті в гідросферу, крім іонів кальцію та магнію, надходить значно більша кількість хлориду натрію [6, с. 210]. Крім цього, 20 – 30 % обробленої установкою води витрачається на її обслуговування [7, с. 380]. Виходячи із тенденції погіршення якості природних вод, можна прогнозувати ріст кількості таких малопродуктивних систем і, відповідно, ріст їх негативного впливу на довкілля. Вже сьогодні гострота цієї проблеми досить висока і вона давно чекає свого вирішення.

Мета роботи. Проведені раніше дослідження [8, с. 88] показали, що ефективно видалення іонів магнію шляхом їх гідролізу потребує підтримання водневого показника на рівні 10,5, що пов'язано із значною витратою реагентів та не завжди прийнятно з технологічної точки зору. Тому нами було досліджено ефективність використання в якості реагенту для пом'якшення води в побутових та офісних системах фосфату натрію, котрий мало впливає на початкові характеристики води. Однак, значну проблему складає розділення рідкої та твердої фаз, що утворюються в результаті змішування реагентів. Дана робота присвячена вивченню ефективності видалення сполук магнію із пом'якшених вод з використанням різноманітних реагентів.

Опис методики досліджень. Методика роботи полягала в попередньому приготуванні модельних розчинів із вмістом іонів магнію на рівні 15 – 17 мг-екв/дм³ та обробці їх фосфатом натрію за різних умов або сумішшю фосфату натрію та флокулянта. В останньому випадку доза фосфату натрію залишалася постійною і відповідає стехіометрії, а доза флокулянта змінювалася в межах 0 – 50 мг/дм³. В якості допоміжних реагентів використовували поліакриламід (ПАА) – як неіоногенний флокулянт, Magnofloc – 336 фірми Ciba – як флокулянт аніонного типу з молекулярною масою до 20 млн. в.о., Zetag – 7692 фірми Ciba – як флокулянт катіонного типу з молекулярною масою до 20 млн. в.о. Оброблені такою сумішшю модельні розчини заливали в мірні циліндри та знімали криві відстоювання. Фільтрування досліджували на комплекті, що складався із мірного циліндра об'ємом 100 см³ та лійки відповідного розміру.

Для відділення твердої фази застосовували паперові фільтри «синя стрічка» діаметром 110 мм. В процесі фільтрування оброблені відповідним чином модельні розчини заливали в лійку з фільтрувальним папером та фіксували зміну об'єму фільтрату в часі, підтримуючи рівень суспензії в лійці на максимальному рівні.

Виклад основного матеріалу. Досить часто в науковій літературі для осадження іонів магнію пропонується застосовувати фосфати [6, с. 185]. При цьому вважається, що в обробленій воді проходять реакції, котрі в спрощеному вигляді можуть бути записані як:



В результаті реакції іони магнію зв'язуються в фосфат магнію і можуть бути видалені із обробленої води. В процесі приведеної реакції може утворюватися ряд проміжних сполук, які не враховані в приведеному рівнянні. Більш детально про такі сполуки можна довідатися, наприклад у [9, с. 64].

Загальна ефективність реагентних методів пом'якшення може бути забезпечена лише у випадку повного розділення твердої та рідкої фаз. Цього можливо досягти двома способами – фільтруванням та відстоюванням. Фільтрування – більш прийнятний спосіб для систем невеликої продуктивності – побутових, офісних і т.п., де не завжди можливо встановити ємкості значного об'єму. Відстоювання більш прийнятне для промислових продуктивних систем із відстійниками необхідного об'єму, але може також свідчити про ступінь сформованості частинок твердої фази.

На першому етапі були проведені дослідження щодо оцінки впливу різних факторів на швидкість фільтрування отриманої в результаті пом'якшення суспензії. Вони показали, що найкращі результати забезпечують співвідношення реагентів, близькі до стехіометричних, при яких формуються тверді частинки найбільш досконалої структури. Навіть в кислому середовищі вони фільтруються із швидкістю, близькою до швидкості фільтрування дистильованої води (рис. 1). Зміна співвідношення в будь який бік від стехіометрії погіршує умови фільтрування твердої фази, а збільшення співвідношення K до 2 майже в 2 рази збільшує термін фільтрування. Якщо зважити на жорсткі вимоги до вмісту у питних та стічних водах фосфатів, то очевидно, що перевагу необхідно надавати саме стехіометричним співвідношенням реагентів, коли фосфати найповніше зв'язуються в нерозчинні сполуки.

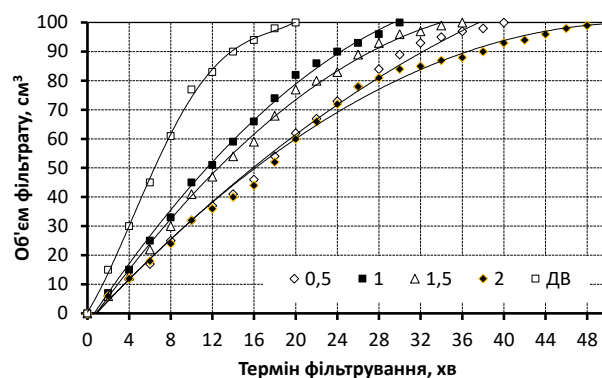


Рис. 1. Залежність швидкості фільтрування суспензії в часі при різних значеннях $K = [\text{PO}_4^{3-}, \text{мг-екв}]/[\text{Mg}^{2+}, \text{мг-екв}]$ при температурі розчину 21°C , початковій жорсткості $15,9 \text{ мг-екв/дм}$, $\text{pH } 3,16$ (ДВ – дистильована вода)

В нейтральному середовищі, яке найбільш близьке до умов застосування технології пом'якшення, швидкість фільтрування для всіх значень коефіцієнта K суттєво знижується (рис. 2). Термін фільтрування 100 см^3 суспензії, отриманої після обробки модельного розчину реагентом, зростає в 2 – 3 рази. Очевидно, що в даному випадку для забезпечення достатньої ефективності процесу пом'якшення необхідні додаткові реагенти або більш сприятливі умови – підігрів води, дозування додаткової твердої фази і т.п. Правда, останні заходи значно ускладнюють технологію, що для систем малої та середньої продуктивності мало прийнятно.

Найкращі умови фільтрування забезпечуються в лужному середовищі (рис. 3). Криві інтенсивності фільтрування досить близькі до кривих фільтрування дистильованої води. Для $K=0,5$ близькість кривої фільтрування до кривої фільтрування дистильованої води пояснюється формуванням лише половини можливої твердої фази. Тому тверді частки менше перешкоджають проходженню рідкої фази через пори утвореного середовища. Не дуже значний вплив частинок утвореної твердої фази на швидкість фільтрування і при стехіометричному співвідношенні реагентів. Однак, при надлишку фосфатів при утворенні твердої фази ($K = 1,5 - 2,0$) формується аморфне желеподібне середовище, котре суттєво впливає на швидкість фільтрування, збільшуючи відповідний термін в кілька разів.

Причому, вологість утвореної твердої фази близька до 99 %. Цей факт ще раз свідчить на користь проведення реакції видалення іонів магнію при стехіометричному співвідношенні компонентів. В той же час, використання додаткових реагентів і в цих умовах може бути позитивним.

Використання в якості додаткового реагенту флокулянту ПАА в різних дозах показало, що інтенсивність фільтрування суспензії суттєво зростає навіть при незначних його дозах (рис. 4).

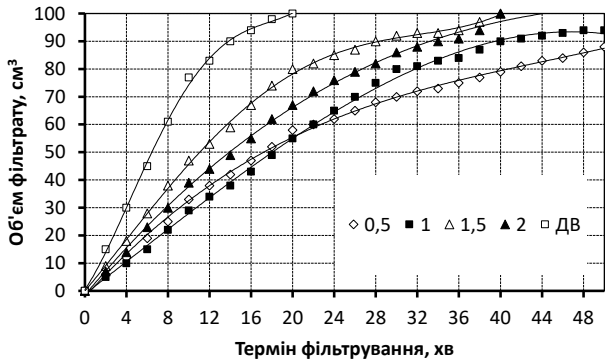


Рис. 2. Залежність швидкості фільтрування суспензії в часі при різних значеннях $K = [PO_4^{3-}, \text{мг-екв}]/[Mg^{2+}, \text{мг-екв}]$ при температурі розчину 21°C , початковій жорсткості $16,3 \text{ мг-екв/дм}$, рН $6,58$ (ДВ – дистильована вода)

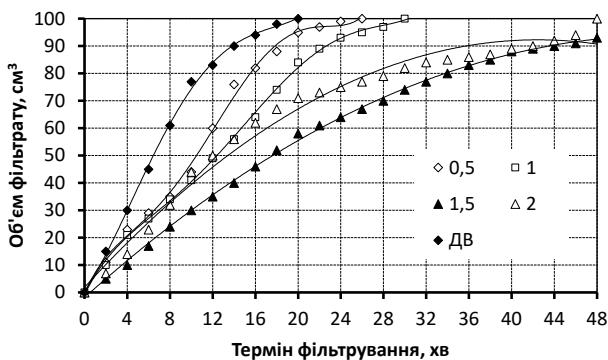


Рис. 3. Залежність швидкості фільтрування суспензії в часі при різних значеннях $K = [PO_4^{3-}, \text{мг-екв}]/[Mg^{2+}, \text{мг-екв}]$ при температурі розчину 21°C , початковій жорсткості $16,3 \text{ мг-екв/дм}$, рН $10,07$ (ДВ – дистильована вода)

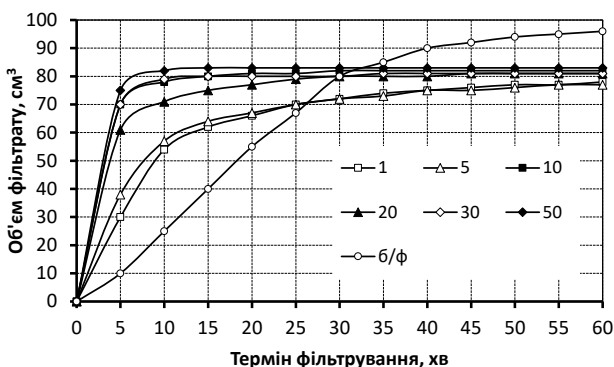


Рис. 4. Залежність швидкості фільтрування суспензії в часі при $K = [PO_4^{3-}, \text{мг-екв}]/[Mg^{2+}, \text{мг-екв}] = 1$, різних концентраціях ПАА (мг/дм^3), температурі розчину 21°C , початковій жорсткості $17,0 \text{ мг-екв/дм}$, рН $6,71$ (б/ф – без флокулянта)

Позитивним є той факт, що основний об'єм рідкої фази відфільтровується в перші 15 – 20 хв., а при дозі ПАА 50 мг/дм^3 – навіть в перші 10 хв. При цьому об'єм рідкої фази складає приблизно 80 % від початкового об'єму суспензії. Решта 20 % рідкої фази залишається в осаді. Якщо порівнювати отримані результати з фільтруванням за тих же умов суспензії без флокулянта, то можна відмітити, що його додавання сприяє швидкому зневодненню суспензії, але суттєво збільшує вологість осаду. В цілому можна вважати отримані результати досить перспективними.

Меншою вологістю осаду відрізняється використання флокулянта аніонного типу Magnofloc – 336 (рис. 5). При дозі 50 мг/дм^3 80 % загального об'єму суспензії відфільтровується за 5 хв, 96 % – за 60 хв. При дозі в 1 мг/дм^3 аналогічні показники складають 40 та 88 % відповідно. На відміну від ПАА, Magnofloc – 336 дозволяє отримати осади меншої вологості та дещо більшу швидкість їх зневоднення.

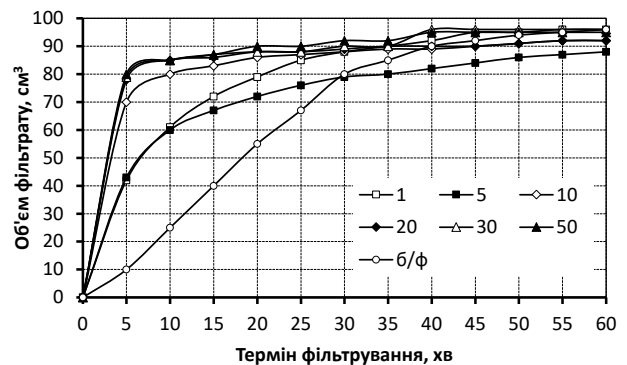


Рис. 5. Залежність швидкості фільтрування суспензії в часі при $K = [PO_4^{3-}, \text{мг-екв}]/[Mg^{2+}, \text{мг-екв}] = 1$, різних концентраціях Magnofloc (мг/дм^3), температурі розчину 21°C , початковій жорсткості $17,0 \text{ мг-екв/дм}$, рН $6,71$ (б/ф – без флокулянта)

Однак, найкращі результати, на нашу думку, отримані при використанні флокулянту катіонного типу Zetag – 7692 (рис. 6). Цей флокулянт дозволяє отримати 96 – 98 % фільтрату при тривалості фільтрування 10 – 15 хв. Особливо привабливою видається концентрація флокулянта в 30 мг/дм^3 , при якій процес фільтрування триває 15 хв і в подальшому кількість фільтрату не збільшується. При подальшому збільшенні дози флокулянта швидкість фільтрування знижується.

Висока ефективність флокулянта Zetag підтверджується і процесами відстоювання (рис. 7). Причому, для суспензії, обробленої цим флокулянтом, характерний визначений період формування структури твердої фази, після якого спо-

стерігається стрімке осідання твердих частинок. Варто звернути увагу на досить високу початкову жорсткість води – 33 мг-екв/дм³. При цьому уявний об'єм твердої фази склав після годинного відстоювання біля 23 % від початкового об'єму суспензії. І це при тому, що без флокулянта аналогічний показник склав біля 96 %, а з використанням ПАА та флокулянту Magnofloc – 78 % та 51 % відповідно.

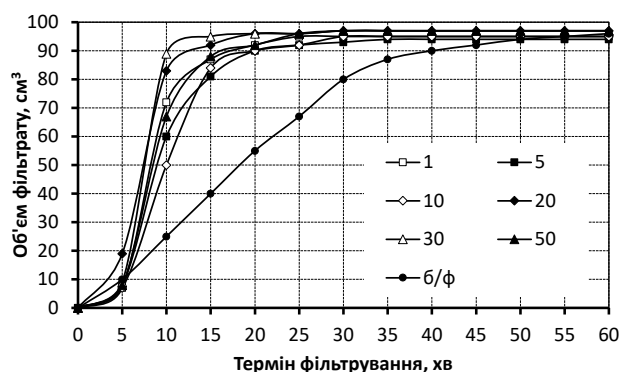


Рис. 6. Залежність швидкості фільтрування суспензії в часі при $K = [\text{PO}_4^3, \text{мг-екв}]/[\text{Mg}^{2+}, \text{мг-екв}] = 1$, різних концентраціях Zetag (мг/дм³), температурі розчину 21°С, початковій жорсткості 17,0 мг-екв/дм, рН 6,71 (б/ф – без флокулянта)

Тому очевидно, що в процесах видалення із рідкої фази твердих часток фосфату магнію можливо рекомендувати використання флокулянту катіонного типу з молекулярною масою до 20 млн. в.о. Zetag – 7692 фірми Сіба.

Висновки. Проведеними дослідженнями встановлено, що для ефективного відділення утвореного при пом'якшенні води осаду фосфату магнію варто дотримуватися стехіометричного співвідно-

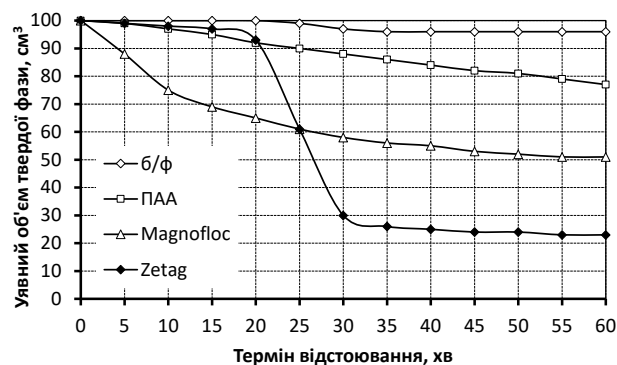


Рис. 7. Залежність швидкості відстоювання суспензії в часі при $K = [\text{PO}_4^3, \text{мг-екв}]/[\text{Mg}^{2+}, \text{мг-екв}] = 1$, концентрації флокулянтів 20 мг/дм³, температурі розчину 21°С, початковій жорсткості 33,0 мг-екв/дм, рН 6,82 (б/ф – без флокулянта)

шення між компонентами, оскільки саме за такої умови забезпечується максимальна швидкість фільтрування. Разом з тим встановлено, що гірше всього відбувається відділення твердої фази в нейтральному середовищі і пришвидшується в кислому та лужному. Оскільки корегування водневого показника в офісних та побутових умовах недоцільно, досліджено можливість інтенсифікації процесу розділення фаз з використанням додаткових реагентів – флокулянтів. Із досліджених трьох типів флокулянтів перевага надана флокулянту катіонного типу з молекулярною масою до 20 млн. в.о. Zetag – 7692 фірми Сіба. Використання цього флокулянту забезпечує отримання 96 – 98 % фільтрату при тривалості фільтрування 10 – 15 хв. Найбільш ефективною можна вважати концентрацію флокулянту в 30 мг/дм³, при якій процес фільтрування триває 15 хв і в подальшому кількість фільтрату не збільшується.

Список літератури:

1. Горєв Л. М., Пелешенко В. І., Хільчевський В. К. Гідрохімія України. К.: Вища школа, 1995. 307 с.
2. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною. ДСанПіН 2.2.4 – 171 – 10.
3. Рябчиков Б. Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. М.: ДеЛи принт, 2004. 301 с.
4. Карелин В. А. Водоподготовка. Физико-химические основы процессов обработки воды: учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. 97 с.
5. Лифшиц О. В. Справочник по водоподготовке котельных установок. Москва: Энергия, 1980. 288 с.
6. Шаблій Т. О., Радовенчик В. М., Гомеля М. Д. Застосування нових реагентів і технологій в промисловому водоспоживанні. К.: Інфодрук, 2014. 302 с.
7. Дикаревский В. С., Караваев И. И. Обработка воды для теплоэнергетических установок ж/д транспорта. Москва: Транспорт, 1986. 460 с.
8. Радовенчик Я. В., Гордієнко К. Ю., Крисенко Т. В., Радовенчик В. М. Ефективність видалення іонів магнію з води в процесах її пом'якшення. Вісник НТУУ "КПІ імені Ігоря Сікорського". Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2022. № 4. С. 88 – 94. <https://doi.org/10.20535/2617-9741.4.2022.269815>.
9. Василенко К. В. Одержання високочистих орто- і пірофосфатів натрію, калію, амонію та кальцію для використання в якості харчових добавок: дис. на здобуття наук. ступеня доктора філософії. Дніпро. 2021. 199 с.

Radovenchyk I.V., Gordienko K.Yu., Krysenko T.V., Ivanenko O.I. INCREASING THE EFFICIENCY OF REMOVAL OF MAGNESIUM COMPOUNDS FROM WATER IN ITS SOFTENING PROCESSES

The paper presents the results of the study of the effectiveness of the separation of the formed solid phase from water in the processes of its softening. It was established that phosphate ions are quite effective in the processes of removing magnesium ions from aqueous solutions. However, the overall efficiency of the softening process can be ensured only in the case of complete separation of solid and liquid phases, which can be realized by settling or filtering. For low- and medium-capacity systems, the use of filtration, which does not require high-volume units, seems to be more appropriate. The rate of filtration of a suspension of magnesium phosphate particles is largely dependent on the conditions and is best performed in an acidic or alkaline environment. However, the correction of the hydrogen indicator is not always convenient in the conditions of using systems of low and medium productivity, therefore, to increase the filtration speed, it is necessary to use additional reagents in the form of flocculants. A positive effect is provided by all types of flocculants - nonionic flocculant polyacrylamide, anionic flocculant Magnofloc - 336 from Ciba, cationic flocculant Zetag - 7692 from Ciba. When using polyacrylamide, it is positive that the main volume of the liquid phase is filtered in the first 15-20 minutes, and with a flocculant dose of 50 mg/dm³ - even in the first 10 minutes. At the same time, the volume of the liquid phase is approximately 80% of the initial volume of the suspension. The remaining 20% of the liquid phase remains in the sediment. A comparison of the obtained results with filtration under the same conditions without a flocculant shows that its addition contributes to the rapid dehydration of the suspension, but significantly increases the humidity of the sediment. The use of Magnofloc - 336 anionic flocculant is characterized by lower sediment moisture. At a dose of 50 mg/dm³, 80% of the total suspension volume is filtered in 5 minutes, 96% - in 60 minutes. However, the best results are obtained when using Zetag - 7692 cationic flocculant. This flocculant allows you to obtain 96 - 98% of the filtrate with a filtration time of 10 - 15 minutes. The flocculant concentration of 30 mg/dm³ seems particularly attractive, at which the filtration process lasts 15 minutes and the amount of filtrate does not increase thereafter. An increase in the flocculant dose leads to a decrease in the filtration rate.

Key words: water softening, magnesium, phosphates, flocculant, hardness ions.