

жающая среда. — М., 1978. — С. 36. 4. СНиП 02.04.03—85. — Канализация. Наружные сети и сооружения. — М., 1985. — С. 88. 5. Целикова Т.В., Зуева Л.И., Гузьева Н.Н. Влияние тяжелых металлов на дегидрогеназную активность ила // Водоотведение и оценка качества поверхностных вод. — Минск, 1983. — С. 106—112.

УДК 628.3

Ю.Ф. БУДЕКА, канд.техн.наук (БПИ),  
В.А. МОЙЧЕНКО (ЦНИИКИВР),  
Н.Ф. ШАЦКАЯ (БелКТ и ГХ)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ОБОРОТНОЙ ВОДЫ ТРАВИЛЬНЫХ ОТДЕЛЕНИЙ

Повторное использование промывных вод в оборотных системах ведет к образованию пересыщенных растворов сульфата кальция, из которых выпадает гипс. Последний образует прочные, трудноудаляемые отложения в коммуникациях, сооружениях и оборудовании. Как следствие, возникает необходимость в остановках оборотных систем, усложняется и удорожается эксплуатация.

Скорость роста гипсовых отложений зависит от концентрации ионов сульфатов в исходных стоках, числа циклов использования оборотной воды, режима и способа ее обработки и других факторов.

Применение продувки систем как способа предотвращения образования отложений требует повышенных сбросов оборотной воды (до 50 % от ее расхода), что по существу приводит к размыканию оборотных систем и к неоправданно высокому потреблению свежей воды.

В литературе практически отсутствуют сведения о влиянии технологических параметров, и в первую очередь концентраций серной кислоты и сульфата железа, pH и температуры, на стабильность оборотной воды отделений сернокислотного травления металлов. Эти сведения необходимы при разработке способов стабилизации оборотной воды травильных отделений.

Раствор сульфата кальция в оборотной воде представляет собой сложную тройную физико-химическую систему  $\text{CaO}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ , pH которой и растворимость  $\text{CaSO}_4$  зависят от соотношения содержания  $\text{CaO}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в растворе.

Использование оборотной воды для промывки изделий, протравленных в серной кислоте, может привести (непосредственно после нейтрализации таких промывных вод известковым молоком) к образованию пересыщенных растворов с содержанием сульфата кальция свыше 7 г/л [1]. Это связано с тем, что гипс, во-первых, склонен к образованию пересыщенных растворов [2]. Во-вторых, для некоторых модификаций сульфата кальция ( $\beta-\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ ) нормальная растворимость при комнатной температуре составляет также более 7 г/л [3].

На скорость роста и удаления кристаллов гипса, как и на любой процесс кристаллизации из пересыщенного раствора, оказывает влияние большое количество внутренних и внешних факторов, и в первую очередь те из них, кото-

рые ведут к ускоренному образованию зародышей, способствуют росту кристаллов, снижают предельную растворимость гипса и в то же время экономически целесообразны.

Имеющиеся данные по растворимости и кристаллизации гипса при различных температурах и pH [4—11] не раскрывают важной для практики характеристики — кинетики кристаллизации гипса, т.е. скорости снижения концентрации сульфата кальция в оборотной воде.

В настоящей работе изложены результаты экспериментального исследования стабильности оборотной воды по сульфату кальция в зависимости от содержания в ней серной кислоты, сульфата железа, а также pH и температуры.

По пути движения от станции нейтрализации до промывной ванны температура оборотной воды сильно изменяется (примерно от 8 до 50 °С непосредственно при введении протравленного изделия в ванну промывки). В этой связи представляет интерес оценка возможности выпадения гипса из подогретой оборотной воды при различном содержании  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{FeSO}_4$ .

Температурная зависимость растворимости модификаций сульфата кальция имеет сложный характер. Так, для собственно гипса растворимость увеличивается с ростом температуры до 30 °С, затем на кривой наблюдаются плоский максимум в области 30—44 °С и уменьшение растворимости при нагревании выше 44 °С [3]. С ростом температуры увеличивается растворимость гипса и в растворах, содержащих серную кислоту.

Исследования по влиянию температуры на скорость и полноту осаждения сульфата кальция в оборотных водах проводились в лабораторных условиях на стоках, приготовленных разбавлением соответствующих травильных растворов. Промывные воды готовились с содержанием  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  соответственно: 1,0 и 1,0; 2,0 и 2,0; 3,0 и 3,0; 5,0 и 5,0; 5,0 и 3,0 г/л. Концентрация сульфата железа определялась методом перманганометрии серной кислоты — нейтрализацией [12]. Точность поддержания концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{FeSO}_4$  в промывных водах  $\pm 5\%$ .

Нейтрализация промывных вод проводилась известковым молоком (10 % по CaO) до pH 8,85—9,25 (pH измеряли на pH-метре 340). Сосуды с нейтрализованными водами помещались для отстаивания в термостатированную ванну при 10, 20, 30 и 50 °С. Концентрация сульфат-ионов, а также кальция определялась непосредственно после нейтрализации, а затем спустя 1, 2, 4, 6 ч. Концентрация сульфат-ионов устанавливалась весовым методом, кальция — трилонометрическим [12].

Результаты исследований кристаллизации сульфата кальция, полученного нейтрализацией воды, содержащей одновременно серную кислоту и сульфат железа, представлены на рис. 1. Ход процесса снижения концентрации сульфата кальция существенно различен для температур 10, 20 °С и 30, 50 °С. При температурах опытов 10 и 20 °С за первый час отстаивания, соответствующий периоду кристаллообразования (латентный период), происходит незначительное снижение содержания гипса в растворе. Причем этот период более ярко выражен для промывной воды, содержащей меньшее количество сульфат-ионов (кр. 2, рис. 1). С ростом температуры латентный период резко сокращается. При температурах 30 и 50 °С для вод, содержащих порядка

6000 мг/л  $\text{CaSO}_4$ , он практически отсутствует. Основная масса избыточного гипса (75 %) выпадает при 50 °С за 2–4 ч (см. рис. 1). После 4-часового отстаивания наблюдается замедление выпадения гипса – система стремится к равновесию.

В системах оборотного водоснабжения за один цикл промывная вода меняет значение pH от кислой до щелочной реакции. Присутствие кислот довольно значительно увеличивает растворимость гипса [3], что в случае серной кислоты объясняется способностью сульфата кальция легко образовывать растворимые в воде продукты присоединения, например  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$  [2].

Промывные нейтрализованные воды при использовании для промывки металла после травления вновь загрязняются  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{FeSO}_4$ . Травильные растворы в зависимости от степени выработки имеют различный состав. Следовательно, при внесении в промывную воду они оказывают различное влияние на кристаллизацию сульфата кальция.

Влияние добавки травильных растворов изучалось на промывных водах с концентрацией  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{FeSO}_4$  соответственно 2 и 2; 3 и 3; 4 и 4; 5 и 5; 3 и 2; 3 и 5 г/л, в которые после нейтрализации и осветления добавляли травильный раствор до концентраций  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{FeSO}_4$  соответственно 3 и 3; 3 и 0,3; 3 и 4,5 г/л.

Анализы с целью установления  $\text{CaSO}_4$  проводили по кальцию. Для контроля определяли концентрацию сульфат-ионов и кальция после 2-часового отстаивания перед декантацией. Затем, после добавки в воду травильного раствора, брали пробы на кальций сразу же и спустя 1, 2, 4, 24 ч. Подобные анализы осуществляли и в параллельных контрольных опытах без добавок травильного раствора.

За нулевой отсчет принимали данные анализа после 2-часового отстаивания (осветления).

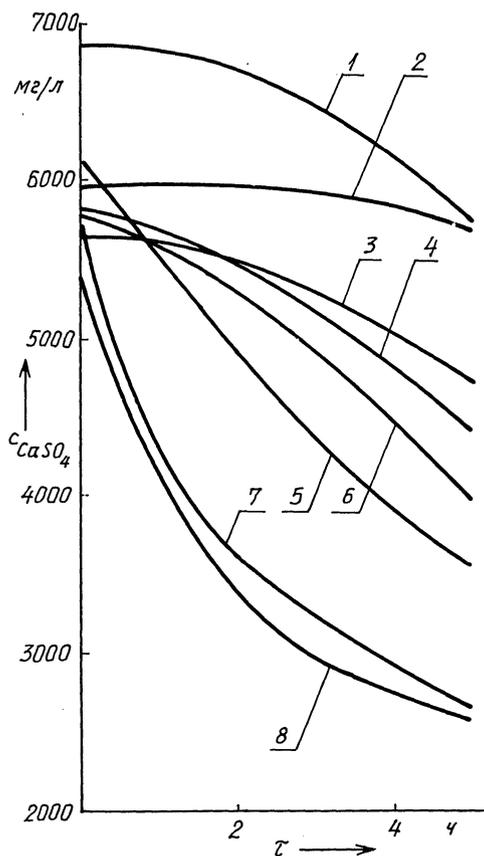


Рис. 1. Кристаллизация  $\text{CaSO}_4$  из нейтрализованной воды состава

$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} / c_{\text{FeSO}_4}$ , г/л:

3/5 – кр. 1, 4, 5, 8; 3/3 – кр. 2, 3, 6, 7.  
 1. Температура, °С: 10 – кр. 1, 2; 20 – кр. 3, 4; 30 – кр. 5, 6; 50 – кр. 7, 8

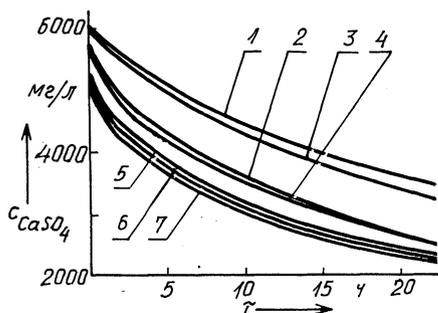


Рис. 2. Влияние добавки травильного раствора на кристаллизацию  $\text{CaSO}_4$  из нейтрализованной промывки воды. Состав воды до нейтрализации  $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} / c_{\text{FeSO}_4}$ , г/л:

3/3 — кр. 1–3; 5/5 — кр. 4–7. Состав воды в смеси с травильным раствором  $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} / c_{\text{FeSO}_4}$ , г/л: 3/3 — кр. 2, 6; 3/0,3 — кр. 3, 4; 3/4,5 — кр. 7. Кр. 1, 5 — вода без добавки травильного раствора

Полученные результаты подтвердили наличие неодинаковой скорости кристаллизации сульфата кальция при введении добавки травильных растворов в нейтрализованные промывные воды разного исходного состава. Это можно проследить по кинетическим кривым выделения гипса, изображенным на рис. 2.

Из сказанного следует, что на различных участках системы водооборота вследствие меняющегося значения pH среды степень пересыщенности раствора по сульфату кальция будет далеко не одинакова. Чтобы иметь представление о поведении гипса в воде по всему тракту движения, необходимо знать, насколько интенсивно изменяется стабильность воды при изменении pH.

Нами были проведены опыты по выявлению зависимости скорости и полноты кристаллизации гипса для различных значений pH среды. Методика проведения опытов оставалась прежней. Изменяли pH среды от 0 до 12 при температурах опытов 20, 50 и 70 °С. При нейтрализации промывных вод до pH 4, 5, 6 и 7 скорость выделения гипса сравнительно невелика — примерно 150 мг/ч в начальный период отстаивания (даже при исходной его концентрации около 7000 мг/л). В дальнейшем за 22 ч выпадает (в зависимости от pH раствора) 1000–1500 мг/л  $\text{CaSO}_4$ , не достигая при этом состояния равновесия (стабильности). Следовательно, подкисление раствора тормозит выпадение гипса.

Осаждение сульфата кальция в водах, нейтрализованных до pH 8, 9, 10, 11, 12, идет с большей скоростью. Однако остаточная концентрация через 2 ч отстаивания еще велика, осаждение идет и в последующем. Через 24 ч концентрация сульфата кальция находится в диапазоне 3500–2625 мг/л; равновесие наступает за пределами длительности проведенных исследований.

Влияние pH среды на скорость и полноту удаления сульфата кальция из растворов различной степени пересыщения четко прослеживается и при повышенных температурах. На рис. 3 представлены результаты влияния pH среды на кинетику кристаллизации сульфата кальция при его исходной концентрации 5300 и 6500 мг/л. Точность приготовления растворов  $\pm 150$  мг/л, поддержания температуры —  $\pm 0,2$  °С.

Так как в литературе имеются сведения о плохой воспроизводимости результатов при pH = 0, проводилось 4–8 параллельных опытов. Расхождение в данных оказалось не более 5 %, причем наблюдаемые эффекты получались всегда одного знака. Для остальных режимов повторность составила 2–4 (расхождение между параллельными определениями 2–3 %).

В водах, нейтрализованных до pH 4 и 6, при 50 °С концентрация сульфата кальция через 6 ч оказывается на 750 мг ниже, чем при 20 °С. Следовательно, равновесная концентрация сульфата кальция при 50 °С достигается гораздо быстрее.

Увеличение скорости кристаллизации растворов с повышением температуры возможно за счет увеличения скорости образования зародышей, достигающих размеров, при которых они начинают играть роль центров кристаллизации. Предполагаются возможности уменьшения гидратации ионов, в результате чего возрастает степень ассоциации частиц. С ростом температуры уменьшается поверхностное натяжение между раствором и образующимся зародышем. Это также увеличивает скорость кристаллизации.

Своеобразно поведение системы при pH = 0. В области умеренных температур наблюдается интенсивная кристаллизация, и тем большая, чем ниже температура (кр. 13, рис. 3). С ростом температуры (50 °С и выше – кр. 2) выпадение в осадок гипса резко замедляется, что связано с увеличением его растворимости при повышенных температурах.

Для значений pH от 2 до 12 кривые кристаллизации имеют S-образный вид с четко выраженным латентным периодом до температур 50 °С включительно (кр. 4, 6).

С повышением температуры до 60–70 °С (кр. 12–18) латентный период практически исчезает; основная масса избыточного гипса (70–80 %) выделяется в течение первых 2 ч. Из рассматриваемых данных следует, что при  $T = 20\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$  условия для удаления гипса из раствора неблагоприятны почти

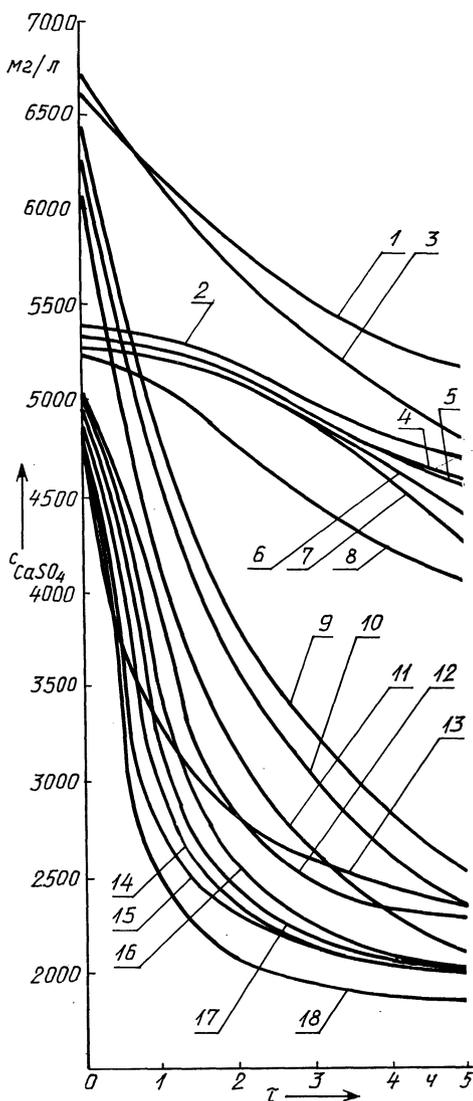


Рис. 3. Кинетика кристаллизации  $\text{CaSO}_4$  из промывной воды при различных pH и температурах. Температура, °С: 20 – кр. 4–7, 13, 19; 50 – кр. 1, 3, 9–11; 70 – кр. 2, 8, 12, 14–17. Значения pH: 0 – кр. 2, 13; 1 – кр. 8; 2 – кр. 4, 12; 4 – кр. 1, 16, 19; 6 – кр. 3, 5, 14; 9 – кр. 6, 9, 17; 11 – кр. 10, 15; 12 – кр. 7, 11, 18.

во всем диапазоне рН. И только при рН около нуля кристаллизация идет достаточно интенсивно (кр. 13).

Для температур 60–70 °С картина резко меняется. В кислой и слабокислой среде (до рН < 4) остаточное содержание гипса в воде велико (достигает 5000 мг/л). При подщелачивании воды (рН > 4) остаточная концентрация CaSO<sub>4</sub> в некоторой зоне (см. рис. 3) практически нечувствительна к величине рН (значение рН 4,5–10), причем эта зона шире для более высокой температуры.

Рассмотренные результаты позволяют сделать вывод о существовании зоны нечувствительности остаточной концентрации гипса в воде к величине рН, причем образование этой зоны начинается при температуре около 50 °С со значительным расширением при ее росте. Это обстоятельство важно учитывать при разработке методов освобождения оборотной воды от гипса и при анализе работы системы оборотного водоснабжения в целом.

Таким образом, нами установлено, что стабильность оборотной воды в значительной степени зависит от ее температуры, рН и состава. Самое высокое образование гипсовых отложений следует ожидать на участках системы с наиболее резкими колебаниями температуры воды, особенно выше 40 °С.

На основании проведенных исследований можно рекомендовать следующее. На участках системы водоснабжения, где необходимо предотвратить образование гипса, следует поддерживать рН 2 и температуру не выше 20 °С, а на участках (сооружениях), где стремятся выделить гипс, — рН > 10,5 и температуру воды выше 40 °С. В этих случаях солевой состав практически не влияет на скорость и полноту удаления гипса из воды.

## Л и т е р а т у р а

1. Соловьев Ф.С. Образование гипсовых отложений в оборотных системах водоснабжения травильных производств // Изв. вузов. Сер. Строительство и архитектура, 1966. — № 5. — С. 119–123.
2. Ремин Г. Курс неорганической химии. — М., 1968. — Т. 1. — С. 604.
3. Справочник химика. — М.; Л., 1965. — Т. 3. — 918 с.
4. Корольков В.И., Тягунова З.А. Нейтрализация гидролизатов с направленной кристаллизацией гипса // Гидролизная и лесотехническая промышленность СССР. — 1956. — № 5. — С. 28–31.
5. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. — М., 1968. — С. 287.
6. Товбин М.В., Краснова С.К. Стабильность пересыщенных растворов солей // ЖФХ. — Т. 25, вып. 2. — С. 171–174.
7. Чернявская В.А., Будека Ю.Ф. Влияние подогрева и добавки пропилового спирта на кристаллизацию сульфата кальция из медьсодержащих сточных вод // Проблемы водоотведения и очистки сточных вод. — Минск, 1980. — С. 103–110.
8. Будека Ю.Ф., Мойченко В.А. Удаление сульфата кальция из оборотной воды при обработке ее ультразвуком // Использование и охрана водных ресурсов. — Минск, 1976. — С. 182–188.
9. Будека Ю.Ф., Красуцкая В.И. Исследование кристаллизации сульфата кальция методом активного эксперимента // Использование и охрана водных ресурсов. — Минск, 1976. — С. 188–192.
10. Муравьев В.Р. Кристаллизация гипса из пересыщенных растворов при внесении затравок // Химия и технология воды. — 1979. — Т. 1, № 1. — С. 63–66.
11. Будека Ю.Ф., Шацкая Н.Ф. Растворимость сульфата кальция в воде при различных значениях рН и температуры // Водоотведение и оценка качества поверхностных вод. — Минск, 1983. — С. 127–133.
12. Анализ минерального сырья. — М., 1965. — С. 769.