

РОЗДІЛ IV

Екологічні аспекти хімії

УДК 628.543.31

М. А. Волкова – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, доцент кафедры аналитической химии Пермского государственного национального исследовательского университета;

А. Н. Недугов – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией химической технологии Естественно-научного института Пермского государственного национального исследовательского университета;

А. Ю. Лялина – химик-эксперт санитарно-гигиенической лаборатории Центра гигиены и эпидемиологии Пермского края

Модифицированный алюмокремниевый реагент для водоочистки

Работа выполнена на кафедре аналитической химии ПГНИУ и в лаборатории химической технологии Естественнонаучного института ПГНИУ

В статье освещаются вопросы водоочистки с использованием модифицированного алюмокремниевого флокулянта-коагулянта. Дана оценка эффективности действия АКФК по сравнению с известными аналогами.

Ключевые слова: коагулянт, флокулянт, водоочистка.

Волкова М. О., Недугов А. Н., Лялина А. Ю. Модифікований алюмокремнієвий реагент для водоочистки. У статті висвітлено питання водоочистки з використанням модифікованого алюмокремнієвого флокулянта-коагулянта. Оцінено ефективність дії АКФК порівняно з відомими аналогами.

Ключові слова: коагулянт, флокулянт, водоочистка.

Volkova M. A., Nedugov A. N., Lyalyva A. Yu. The Modified Aluminium-Silicate Reagent for Water Treatment. In this article the problems of water treatment are considered by using modified silicon-aluminum flocculant-coagulant (SAFC). The effective actions of SAFC are compared to known analogs.

Key words: flocculant, coagulant, water treatment.

Постановка научной проблемы и ее значение. В современном мире проблемы окружающей среды приобрели глобальный масштаб. К числу актуальных проблем современности относится качественное и количественное истощение водных ресурсов на Земле. Хозяйственно-бытовые или промышленные сточные воды, сбрасываемые в реки и водоемы, значительно ухудшают качество воды поверхностных источников. В результате повышения требований к снижению выбросов современные промышленные предприятия, а также другие объекты, занимающиеся проблемой очистки сточных вод, требуют новых более эффективных и дешевых реагентов, позволяющих решить поставленные задачи.

Большой практический интерес представляет применение реагентов нового поколения – алюмосиликатных флокулянтов-коагулянтов (ASFK), в которых используется как алюминиевая, так и силикатная составляющая сырья. Реагенты ASFK являются одной из немногих бинарных композиций, в состав которых входят только неорганические компоненты: коагулянт – сульфат алюминия и анионный флокулянт – активная кремниевая кислота. Перспективность ASFK, сравнительно с другими композитами, определяется его универсальностью и высокой эффективностью при решении

различных задач: осветление и очистка вод от взвешенных частиц, от растворимых и малорастворимых органических веществ, от ионов металлов и т. д. [1]. В настоящее время наблюдается повышенный интерес к подобным коагулянтам-флокулянтам, имеются патенты и научные статьи.

В работе Н. Е. Кручининой и др. [2] разработан способ обработки нефелина серной кислотой, в результате чего образуется жидкий алюмокремниевый флокулянт-коагулянт. Сернокислотный раствор алюмокремниевого флокулянта-коагулянта был описан [3] как реагент, обладающий хорошими очищающими свойствами в процессах водоочистки и водоподготовки. Однако к недостаткам водных растворов АКФК относятся определенные трудности, возникающие при перевозке, и ограниченность срока его использования (в течение нескольких суток раствор алюмокремниевого флокулянта-коагулянта превращается в гель и теряет свойства [3,4]). Поэтому актуальным является поиск новых реагентов подобного типа и условий их стабилизации, а также определение условий и эффективности их использования.

Цель работы – получить модифицированный алюмокремниевый флокулянт-коагулянт и изучить его очищающие свойства.

Материалы и методы. Для сравнительной характеристики нами был получен жидкий алюмокремниевый флокулянт-коагулянт из нефелинового концентрата сернокислым разложением [2], именуемый далее ФК и новый алюмокремниевый флокулянт-коагулянт – АКФК – белое вещество в гранулах, выделенное в определенных технологических условиях из сернокислого раствора коагулянта-флокулянта ФК. Стандартными методами исследована эффективность коагулянтов, проведена сравнительная оценка очищающих свойств.

Изложение основного материала и обоснование полученных результатов. Нами разработан новый способ получения флокулянта-коагулянта из нефелина [5]. Обработку нефелинового концентрата ведут концентрированной серной кислотой при соотношении компонентов, обеспечивающих получение 20–30 %-го водного раствора флокулянта-коагулянта. Обезвоживание концентрированного водного раствора флокулянта-коагулянта до получения сухого продукта ведут упариванием под вакуумом при температуре ниже точки кипения воды. Алюмокремниевый флокулянт-коагулянт, выделенный по разработанной нами методике (далее АКФК), представляет собой белое вещество в гранулах, растворимое в воде, что позволяет применять его как в порошкообразном состоянии, так и в виде раствора с определенной концентрацией. Полученный АКФК содержит алюминия, в пересчете на оксид алюминия, не менее 5,6 – 6,0 % масс.

Для сравнения эффективности ФК и АКФК проверяли их действие как флокулянтов-коагулянтов по следующим показателям: мутность, цветность и массовые концентрации железа (III) в воде. Испытания проводили с добавлением ФК в виде раствора, а АКФК в виде раствора или в порошкообразном состоянии, что расширило преимущества его применения. К образцам воды добавляли ФК и АКФК различной концентрации, барботировали воздухом пробы в течение определенного времени и контролировали показатели качества по типовым методикам. Определение показателя мутности проводили фотометрически – путем сравнения исследуемых проб воды со стандартными суспензиями каолина. Результаты измерений представлены на рис. 1, из которого видно, что оптимальная доза ФК для достижения мутности, равной 1,5 мг/л, лежит в интервале от 25 до 30 мг Al_2O_3 /л, а для АКФК – от 28 до 35 мг Al_2O_3 /л.

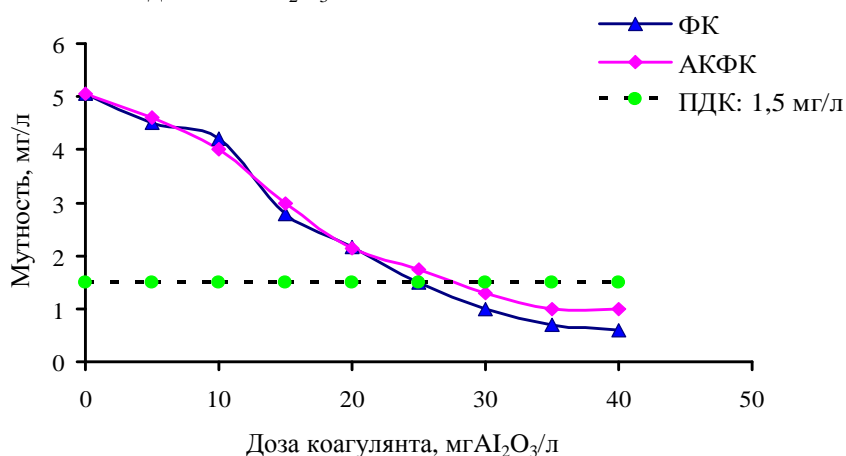


Рис. 1. Зависимость мутности очищаемой воды от дозы коагулянта

Приведенные данные показывают, что применение АКФК позволяет достичь такой же степени очистки, как при применении ФК. Из проведенных исследований по эффективности обесцвечивания и обезжелезивания воды определено, что при концентрациях ФК и АКФК, равных 30 – 40 мг Al_2O_3 /л, цветность воды достигает ПДК, а степень осаждения железа составляет 80 – 90 % при дозе АКФК, равной 35 – 45 мг Al_2O_3 /л, а ФК при такой же дозе очищает только на 50 – 70 %. Таким образом, полученный по новой технологии АКФК обладает высокой коагулирующей и флокулирующей активностью.

На эффективность очистки сточных вод с применением коагулянтов и флокулянтов оказывает влияние не только вид реагента, но и его доза, условия подачи, гидродинамические условия формирования образующихся хлопьев, метод осветления сточной воды. Однако доза реагента является одним из приоритетных параметров, от которого зависит эффективность его применения.

На модельных растворах, содержащих железо (III), нами была изучена степень осаждения (извлечения) $E, \%$ ионов Fe^{3+} в зависимости от дозы АКФК и времени отстаивания образующихся хлопьев.

Методика выполнения эксперимента: осаждение железа проводили в мерных цилиндрах объемом 500 мл, которые заполняли исследуемым раствором, при перемешивании вносили различные количества АКФК и дополнительно вводили газообразную активирующую добавку, затем фиксировали степень осаждения железа во времени. Определение проводили фотометрически с сульфосалициловой кислотой. Концентрация Fe^{3+} в исходной пробе воды составляла 4,6 мг/л. Содержание железа в осажденной форме вычисляли по разнице до очистки воды и после ее отстаивания. Измерения проводили с интервалом 10 минут. Водный слой не фильтровали. Результаты представлены в табл. 1. Степень очистки воды увеличивается с ростом дозы реагента сначала быстро, а потом медленно и, начиная с некоторой величины, эффект очистки не меняется. Оптимальной дозой считается доза, при которой достигается максимально возможный эффект очистки воды по данному показателю. Как видно из результатов табл. 1, для очистки воды от ионов железа (III) на 70–90 % достаточно 0,4–0,8 г/л АКФК, время отстаивания с увеличением концентрации реагента сокращается до 20 мин.

Таблиця 1

Степень осаждения железа ($E, \%$) в зависимости от дозы АКФК и времени отстаивания проб воды ($C_{исх} Fe - 4,6$ мг/л)

Доза АКФК в пересчете на мг Al_2O_3 /л	Концентрация АКФК, г/л	t, мин	D	Содержание железа в воде, мг/л	E, %
1	2	3	4	5	6
5,6	0,1	10	0,081	3,03	34,17
		20	0,071	2,65	42,29
		30	0,071	2,65	44,73
		40	0,062	2,32	49,61
		50	0,060	2,24	51,24
11,2	0,2	10	0,071	2,65	42,29
		20	0,067	2,5	45,55
		30	0,053	1,98	56,92
		40	0,043	1,6	65,05
		50	0,039	1,45	68,30
22,4	0,4	10	0,051	1,9	58,55
		20	0,036	1,34	70,74
		30	0,026	0,97	78,87
		40	0,019	0,71	84,55
		50	0,016	0,59	86,99
44,8	0,8	10	0,022	0,82	82,12
		20	0,011	0,41	90,89
		30	0,010	0,37	91,87
		40	0,011	0,41	91,06
		50	0,007	0,26	91,87

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6
67,2	1,2	10	0,020	0,74	83,74
		20	0,010	0,37	91,87
		30	0,008	0,29	93,49
		40	0,008	0,29	93,49
		50	0,009	0,33	92,68

Одним из основных нормируемых показателей качества очищаемой воды является цветность. Цветность воды обычно обусловлена присутствием окрашенных органических веществ (главным образом гуминовых кислот, связанных с гумусом почвы). На цветность воды сильно влияет присутствие железа и других металлов в виде естественных примесей или в качестве продуктов коррозии [6]. Сточные воды некоторых предприятий также могут придавать довольно интенсивную окраску воде. Различают «истинный цвет», обусловленный только растворенными веществами, и «кажущийся» цвет, вызванный присутствием в воде коллоидных и взвешенных частиц, соотношения между которыми в значительной мере определяются величиной рН. Высокая цветность воды ухудшает ее органолептические свойства и оказывает отрицательное влияние на развитие водных растений и животных организмов в результате резкого снижения концентрации растворенного кислорода в воде, который расходуется на окисление соединений железа и гумусовых веществ [7].

Нами проверена эффективность действия модифицированного АКФК при очистке сточных вод целлюлозно-бумажного комбината (ЦБК) по различным показателям: цветность, мутность, фосфат-ионы и др.

Цветность воды определяли фотометрически путем сравнения проб испытуемой жидкости с растворами, имитирующими цвет природной воды по хромово-кобальтовой шкале (рис. 2). Исходное значение цветности пробы воды составляло 195,3°.

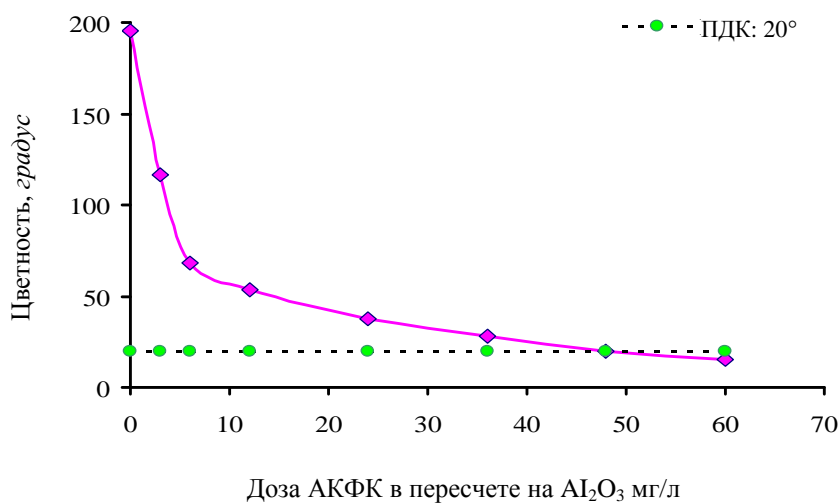


Рис. 2. Зависимость цветности очищаемой воды от дозы флокулянта-коагулянта

По данной зависимости видно, что нормативное значение цветности (20°) достигается при дозе АКФК в пересчете на Al_2O_3 45-60 мг/л.

Таблица 2

Эффективность очистки (Е, %) сточной воды ЦБК от фосфат-ионов

Концентрация АКФК, г/л	D_{690}	C , мг/л	Е, %
0 (исходная проба)	0,580	77,00	0,00
0,1	0,400	54,00	29,87
0,2	0,383	51,00	33,77
0,3	0,260	35,00	54,55
0,5	0,147	20,00	74,03
0,8	0,013	2,00	97,40

Фосфат-ионы в водных растворах определяли фотометрически.

Принцип метода: фотометрический метод определения массовой концентрации фосфат-ионов основан на их взаимодействии в кислой среде с молибдатом аммония и образованием фосфорно-молибденовой гетерополиокислоты, которая восстанавливается аскорбиновой кислотой в присутствии сурьяно-виннокислого калия до фосфорно-молибденового комплекса голубого цвета. Максимум светопоглощения соответствует длине волны $\lambda = 690$ нм. Определяют фосфат-ионы при массовой концентрации от 0,05 до 1 мг/л. Если массовая концентрация фосфат-ионов в анализируемой пробе превышает верхнюю границу, то допускается разбавление пробы до регламентируемого диапазона. Эффективность АКФК по очистке от фосфат-ионов проверена на сточной воде ЦБК (табл. 2, рис. 3) Концентрацию фосфат-ионов (мг/л) после очистки рассчитывают по формуле $C=(X*50)/V$, где X – концентрация фосфат-ионов, найденная по градуировочному графику, мг/л; 50 – объём, до которого была разбавлена проба, мл; V – объём воды после коагуляции, взятый для анализа, мл.

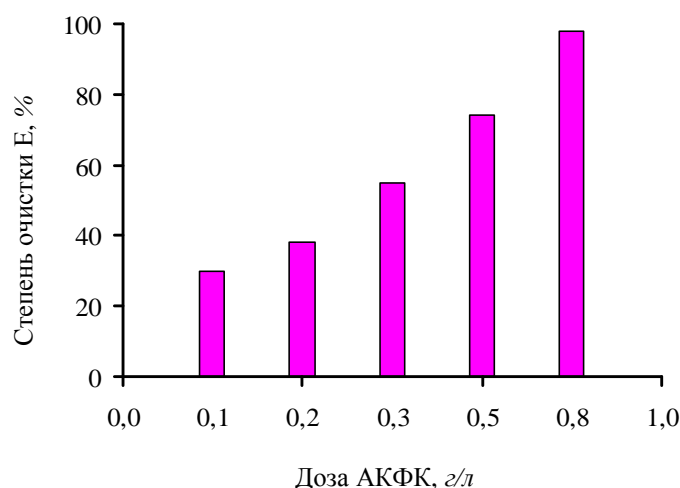


Рис. 3. Влияние концентрации АКФК на извлечение (E %) фосфат-ионов из сточной воды

Наиболее эффективная очистка алюмокремниевым флокулянт-коагулянт достигается в интервале концентраций 0,3 – 0,8 г/л и составляет 55 – 98 %.

Эффективность модифицированного флокулянта-коагулянта исследована при очистке производственных сточных вод, содержащих ионы металлов, например меди, железа и др. (проанализированы пробы сточной воды промышленных предприятий г. Перми).

Определение ионов меди (II) основано на их взаимодействии с диэтилдитиокарбаматом натрия в слабо-аммиачном растворе с образованием диэтилдитиокарбамата меди желто-коричневого цвета. Для устранения мешающего влияния железа и жесткости воды добавляют раствор тартрата калия-натрия (сегнетова соль). При цветности воды более 20° пробу обесцвечивают персульфатом аммония. Эксперименты проводили в цилиндрах: к 200 мл пробы воды добавляли различные концентрации АКФК или вводили 2%-й раствор АКФК, перемешивали, барботировали воздухом, после отстаивания аликвоту фотометрировали при $\lambda 430$ нм (табл. 3).

Как видно из результатов исследования (табл. 3), эффективность АКФК достаточно высока и достигает 80–90 %.

Таблица 3

Эффективности очистки (E, %) промышленной сточной воды от ионов меди (II)

Количество АКФК, г/л	Доза АКФК в пересчете на мг Al_2O_3 /л	D_{430}	Содержание меди (II), мг/л	E, %
Исходная конц. Cu (II)		0,644	1,43	0
0,1	6,0	0,198	0,44	40,68
0,2	12,0	0,072	0,16	78,26
0,4	24,0	0,041	0,09	86,80
0,8	48,0	0,032	0,07	88,51
1,6	96,0	0,032	0,07	87,42

Эффективность очистки сточных вод от ионов железа (III) проводили по методу, описанному выше (с. 5). Результаты представлены на рис. 4.

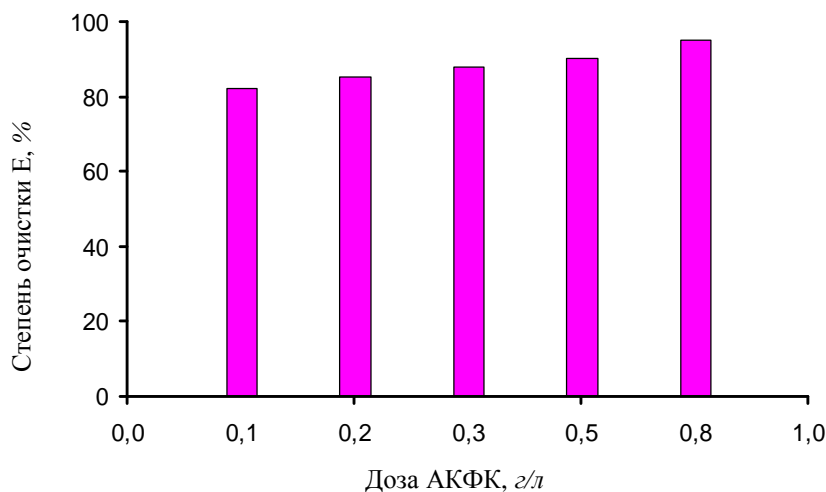


Рис. 4. Степень очистки (E, %) промышленной сточной воды в зависимости от концентрации АКФК (Исх. конц. железа (III) 0,8 мг/л)

Как видно из диаграммы, достаточно 0,1–0,5 г/л АКФК для эффективной очистки сточной воды от ионов железа (III) причем ПДК (0,3 мг/л) достигается уже при концентрации АКФК 0,1 г/л.

Вывод. Алюмокремниевый флокулянт-коагулянт, полученный на основе природного сырья нефелина, по своим свойствам не уступает известным жидким алюмокремниевым флокулянтам-коагулянтам. Модифицированный АКФК имеет ряд преимуществ (одно из которых – использование его как в виде раствора, так и в виде порошка), а также он обладает эффективными очищающими свойствами в отношении различных типов загрязняющих веществ.

Список использованной литературы

1. Лагунцов Н. И. Нанотехнологии в процессах очистки воды / Н. И. Лагунцов, Ю. П. Нешименко, Д. Ю. Феклистов // Сб. тез. докл. науч.-техн. секций Междунар. форума по нанотехнологиям «Rusnanotech 08». – Пермь : [б. и.]. – 2008. С. 609–611.
2. Способ получения алюмосиликатного коагулянта : пат. 225838 Российская Федерация, МПК⁷ С 01F/56 / Кручинина Н. Е., Турниер В. Н., Лисюк Б. С., Ким В. ; заявл. 26.11.02 ; опубл.2 0.03.04 ; бюл. № 8.
3. Кручинина Н. Е. Очистка сточных вод алюмокремниевым флокулянт-коагулянт / Н. Е. Кручинина, А. Е. Бакланов, А. Е. Кулик, Н. А. Тимашева, В. А. Колесников, П. С. Капустянский // Экология и промышленность России. – 2001. – № 3. – С. 19–22.
4. Кручинина Н. Е. АКФК как альтернатива традиционным коагулянтам в процессах водоочистки и водоподготовки / Н. Е. Кручинина // Экология производства. – 2006. – № 2. С. 46–50.
5. Способ получения алюмокремниевый флокулянт-коагулянт и способ очистки с его помощью воды : пат. 2388693 Российская Федерация, МПК С01В 33/26, С01F 7/74, С02F 1/52. / Кудрявцев П. Г., Недугов А. Н., Рябов В. А., Волкова М. А., Кайсин А. В., Коротаев И. М., Коркин А. М. ; заявл. 28.07.08, опубл.10.05.10 ; бюл. № 13.
6. ГОСТ Р 52769 – 2007. Вода. Методы определения цветности. Введ. 2007-10-26. – М. : Стандартинформ, 2007.
7. Гусева Т. В. Как организовать общественный мониторинг / Т. В. Гусева, Т. В. Гусева, М. В. Хотулева, В. Н. Винниченко: руководство для общественных организаций ; под ред. М. В. Хотулевой. – 2-е изд., испр. – М. : Социал.-экол. союз, 1998. – 256 с.

Статья поступила в редколлегию
04.04.2012 р.