

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ ВОДЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ ИСТОЧНИКОВ УРАЛЬСКОГО РЕГИОНА ОТ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2012 г. А.В. Свиридов¹, А.А. Матвиенко¹, В.В. Свиридов¹,
А.Ф. Никифоров²

¹Уральский государственный лесотехнический университет, г. Екатеринбург

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина,
г. Екатеринбург

Ключевые слова: водоподготовка, коагуляция, реагенты, адсорбция, очистка питьевой воды.



А.В. Свиридов



А.А. Матвиенко



В.В. Свиридов



А.Ф. Никифоров

Изучены адсорбционные свойства высокодисперсного твердофазного реагента «Экозоль-401» в водных растворах, содержащих ионы железа, алюминия и марганца. Установлено влияние на процесс очистки воды содержания адсорбента, концентрации извлекаемых металлов, солевого фона, жесткости и щелочности, величины водородного показателя воды, а также количества модификатора, содержащегося в твердофазном реагенте. Показана высокая степень очистки воды от указанных ионов.

Современное состояние водных объектов, ресурсы которых используются для водоснабжения населения, таково, что существующие технологии водоподготовки не всегда могут обеспечить выполнение требований СанПиН 2.1.4.1074–01 по остаточному содержанию в питьевой

воде железа, марганца, алюминия, а также окисляемости, цветности, мутности. Поэтому в мировой практике постоянно производится поиск веществ и технологий, применение которых способствовало бы решению этой задачи.

В данной работе представлены результаты исследований адсорбционных характеристик высокодисперсного реагента «Экозоль-401», свойства которого позволяют использовать его для очистки воды от токсичных компонентов, ионов тяжелых и цветных металлов [1–2]. Адсорбент синтезирован на кафедре физической и органической химии Уральского государственного лесотехнического университета на основе природного монтмориллонита и представляет собой высокодисперсный твердофазный алюмосиликат, поверхность которого модифицирована гидрофильными веществами неорганической и органической природы. Для увеличения адсорбционной емкости по отношению к катионам металлов в ходе синтеза направленно регулировались электроповерхностные, реологические и гидрофильно-олеофильные свойства природных алюмосиликатов за счет варьирования природы и концентрации модификаторов. Алюмосиликатный адсорбент «Экозоль-401» имеет высокоразвитую удельную поверхность ($500\text{--}550\text{ м}^2/\text{г}$) с размером частиц от 10 до 25 нм. Он обладает большой адсорбционной емкостью по отношению к катионам металлов, органическим, металлоорганическим соединениям и радионуклидам. Удаление примесей из воды происходит за счет их поглощения высокоразвитой поверхностью частиц адсорбента и взаимной гетерокоагуляции с коллоидными примесями воды. Помимо концентрирования токсичных компонентов водной фазы адсорбент «Экозоль-401» интенсифицирует процессы гидролиза, коагуляции, хлопьеобразования и осаждения коллоидно-растворенных и растворимых примесей воды [3]. В сочетании с известными методами водоочистки применение данного адсорбента позволяет обеспечить высокий уровень очистки воды от широкого спектра примесей и увеличить эффективность технологий водоочистки.

Ниже приведены результаты исследований влияния на эффективность процесса водоподготовки содержания адсорбента в системе, начальной концентрации ионов металлов, солевого фона, жесткости и щелочности, а также величины водородного показателя воды.

В приготовленные модельные растворы вносились суспензия адсорбента, после чего осуществлялось перемешивание модельного раствора на лабораторном флокуляторе. После 30 секунд интенсивного перемешивания (градиент смешивания 300 с^{-1}) процесс переводили в режим хлопьеобразования (градиент смешивания 20 с^{-1}) на 10 минут. Затем после 15-минутного отстаивания модельные растворы центрифугировались для отделения остатков хлопьев (частота вращения центрифуги 8000 об/мин, время 5 мин).

Остаточное содержание Fe^{3+} в растворе определяли фотометрическим способом с сульфасалициловой кислотой [4].

При исследовании влияния исходной концентрации Fe^{3+} на его адсорбционное извлечение при обработке модельных растворов реагентом «Экозоль-401» начальную концентрацию ионов металла варьировали в пределах 2–12 мг/л, а содержание адсорбента изменяли в пределах 10–50 мг/л. Водородный показатель во всех опытах был равен 5,0. Результаты проведенных исследований представлены на рис. 1. Полученные данные показывают, что независимо от исходной концентрации металла наиболее эффективная доза «Экозоль-401», соответствующая предельной адсорбции ионов Fe^{3+} , составляет 20 мг/л. Дальнейшее увеличение содержания сорбента в растворе не дает дополнительного снижения остаточной концентрации металла.

Увеличение водородного показателя с 5,0 до 7,0 приводило к резкому уменьшению остаточной концентрации Fe^{3+} при одной и той же дозе сорбента «Экозоль-401» (рис. 2). Исходная концентрация Fe^{3+} во всех опытах была равна 5,2 мг/л. Подобные зависимости получены и в экспериментах с ионами Fe^{2+} , но остаточные концентрации исследуемого катиона в растворе после процесса адсорбции в этом случае были несколько выше.

Исследование влияния солевого фона (введение в модельный раствор хлорида натрия) и жесткости (введения хлорида кальция) показало схожее

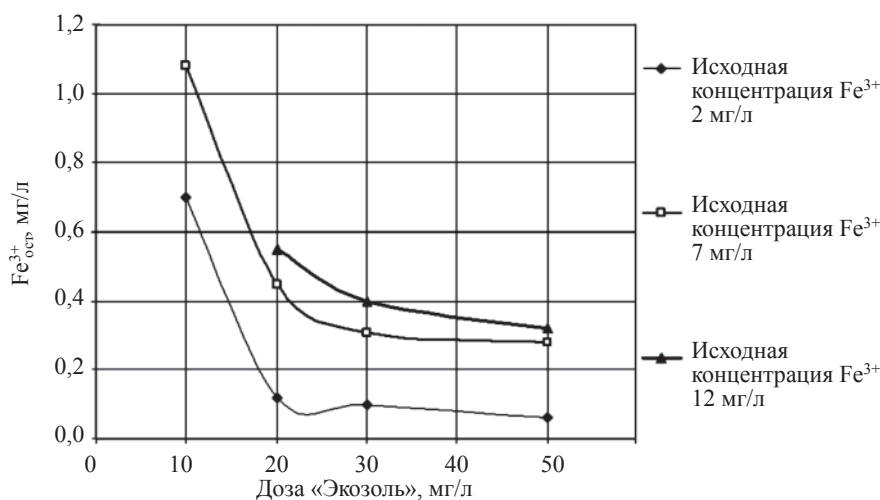


Рис. 1. Зависимость остаточной концентрации Fe^{3+} ($\text{Fe}^{3+}_{\text{ост}}$) от дозы реагента «Экозоль-401» при различном исходном содержании металла в растворе.

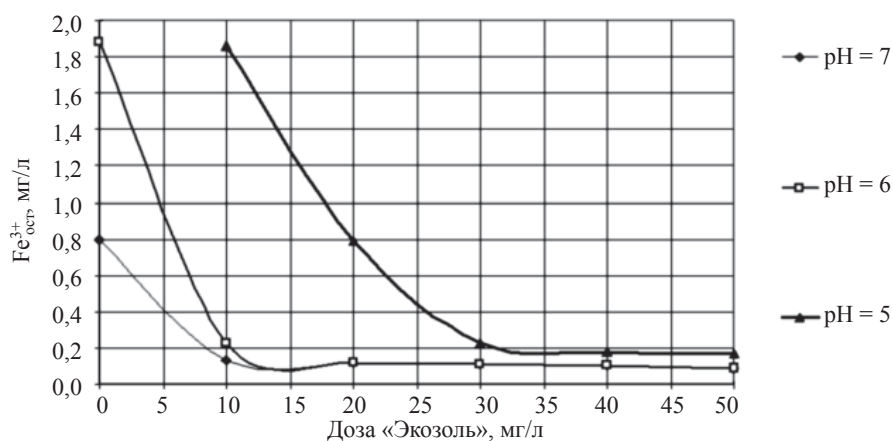


Рис. 2. Зависимость остаточной концентрации Fe^{3+} ($Fe^{3+}_{ост}$) от дозы реагента «Экозоль-401» при различных величинах pH водной фазы.

действие двух электролитов на удаление железа из модельных растворов: при увеличении содержания электролита растет эффективность извлечения катионов железа адсорбентом «Экозоль-401». Результаты исследований приведены на рис. 3.

При удалении из модельных растворов алюминия основной задачей было изучение влияния количества модификатора, содержащегося в адсорбенте, на его адсорбционную емкость.

Полученные результаты (рис. 4) свидетельствуют о том, что адсорбционные характеристики твердофазного реагента улучшаются с увеличением процентного содержания модификатора. Это можно объяснить, исходя из свойств поверхности коллоидного твердофазного сорбента и форм нахождения металлов в растворе. Так, при изменении значения pH от 5,0 до 7,0 происходит увеличение количества основных форм металлов $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ и $Al(OH)^{2+}$, что, в свою очередь, приводит к их более прочному закреплению на отрицательно заряженных участках поверхности коллоидного монтмориллонита по сравнению с простыми гидратированными катионами. Учитывая, что поверхность алюмосиликата активирована карбоксильными и эфирными группами, можно предполагать, что наряду с обычной физической адсорбцией имеет место хемосорбция основных соединений железа и алюминия с образованием на поверхности частиц реагента малорастворимых соединений. Параллельно возможно протекание процессов гетерокоагуляции коллоидов гидроксида железа и алюминия, образующихся в этой области значений pH, с отрицательно заряженными частицами реагента.

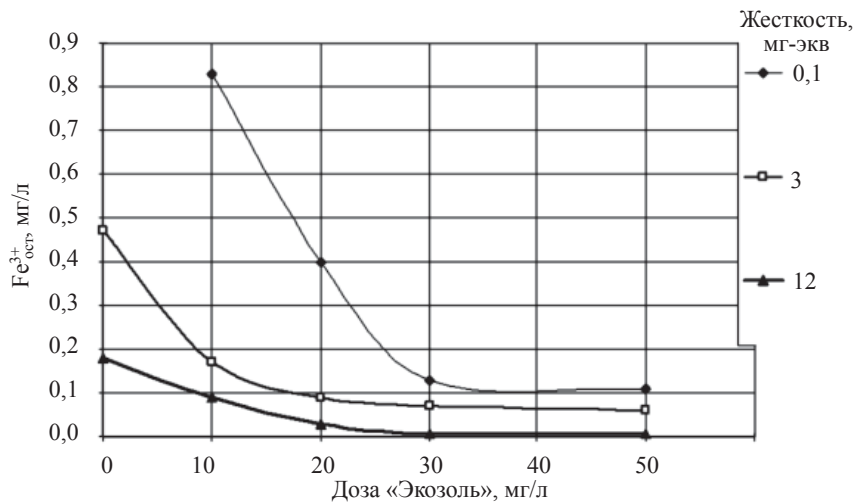


Рис. 3. Изменение остаточной концентрации Fe^{3+} ($Fe^{3+}_{ост}$) в зависимости от дозы «Экозоль-401» при различной жесткости исследуемых растворов.

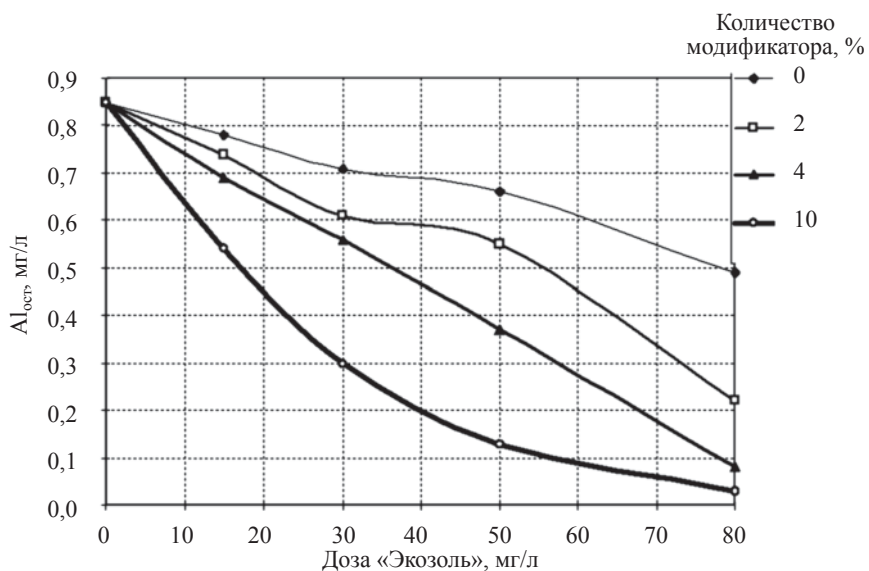


Рис. 4. Изменение остаточной концентрации алюминия ($Al_{ост}$) в растворе в зависимости от дозы «Экозоль-401» при различном содержании модификатора в адсорбенте.

Введение электролитов уменьшает заряд мицелл золь гидроксидов железа и алюминия, что приводит к предварительной коагуляции золь. При этом происходит снижение дозы «Экозоль-401». Аналогичный эффект получен и при увеличении содержания солей жесткости в растворе.

На примере извлечения из раствора гидроксоформ алюминия доказана возможность варьирования адсорбционной емкостью сорбента «Экозоль-401» за счет изменения хемосорбционных свойств. Увеличение количества модификатора от 0 до 10 % позволило (при дозе «Экозоль-401» 80 мг/л) увеличить степень извлечения алюминия с 44 до 92 %.

Результаты проведенных исследований показали, что высокодисперсные модифицированные алюмосиликатные адсорбенты способны устранять указанные выше недостатки существующих технологий водоподготовки.

Апробацию технологий с использованием адсорбента «Экозоль-401» производили на ряде систем водоподготовки питьевой воды. Так, по базовой технологии коагуляционная очистка воды на фильтровальной станции «Маяк» (г. Полевской, Свердловская обл.) осуществлялась с помощью сульфата алюминия и полиакриламида. По предлагаемой технологии обработка воды производилась с помощью сульфата алюминия и реагента «Экозоль-401». Как видно из приведенных в табл. 1 результатов, базовый вариант технологии значительно уступает технологии, включающей применение адсорбента. При очистке воды по новому технологическому варианту круглогодично выполняются все указанные требования санитарных норм и правил. Обращает на себя внимание резкое снижение мутности и остаточного содержания железа и алюминия в воде, обработанной коагулянтном совместно с реагентом «Экозоль-401», по сравнению с базовым вариантом.

Снижение остаточного содержания растворимых форм железа, алюминия и их соединений с органической составляющей природной воды обусловлено в основном адсорбцией положительно заряженных соединений на поверхности частиц коллоидного твердофазного реагента.

Одним из поверхностных источников питьевого водоснабжения г. Екатеринбурга является Верх-Исетское водохранилище. Многолетние исследования состава воды водохранилища показывают значительные колебания компонентного состава примесей в течение года. На протяжении многих лет в водохранилище наблюдается тенденция увеличения концентрации ионов марганца, железа, взвешенных веществ, органических соединений, мутности, фитопланктона (табл. 2). В последние годы в Верх-Исетском водохранилище отмечается сезонное повышение содержания марганца. Значительные его количества появляются периодически в зимний и предпаводковый периоды. Удаление соединений

Таблица 1. Результаты обработки воды по базовой и новой технологиям очистки на фильтровальной станции «Маяк» (г. Полевской, Свердловская обл.)

Вариант технологии	Доза реагентов, мг/л		Параметры кондиционирования				Примечания
	Коагулянт	Флокулянт	Цветность, град.	Мутность, мг/л	Fe _{общ} , мг/л	Al _{ост} , мг/л	
Необработанная вода	–	–	90	7,2–9,4	1,85	–	Летний период, высокая цветность
Базовый	28,0	0,2	25	1,3–2,4	0,28	0,72	
Новый	28,0	9,5	10	<0,5	0,15	0,20	
Необработанная вода	–	–	50	2,6–2,9	0,90	–	Зимний период, низкая температура воды
Базовый	17,3	0,1	10	0,5–1,2	0,13	0,29	
Новый	17,3	9,3	10	<0,5	0,11	0,09	
Необработанная вода	–	–	80	19,5–24,0	3,50	–	Паводок, высокие значения цветности и мутности, низкая щелочность
Базовый	17,4	0,2	20	0,7–1,5	0,25	0,91	
Новый	17,4	3,7	15	0,7–1,1	0,24	0,30	

Таблица 2. Состав примесей воды Верх-Исетского водохранилища (среднегодовые значения)

Показатели	Годы									
	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Цветность, град. цветности	38,7	32,2	30,2	39,6	39,6	39,8	31,5	26,2	25,3	25,5
Мутность, мг/л	2,96	2,15	3,85	3,64	2,85	3,10	2,94	3,38	3,59	4,48
ХПК, мг/л	27,8	28,4	26,0	27,7	29,4	28,5	33,7	28,8	27,8	26,8
Fe _{общ} , мг/л	0,45	0,43	0,37	0,62	0,50	0,33	0,35	0,26	0,33	0,43
Mn, мг/л	0,36	0,28	0,37	0,36	0,35	0,19	0,33	0,17	0,27	0,63
pH	7,35	7,41	7,44	7,22	7,24	7,34	7,43	7,48	7,49	7,34

марганца из воды до существующих нормативов по традиционным технологиям представляют значительную сложность.

В существующих технологиях для удаления марганца в качестве реагентов рекомендуются такие сильные окислители, как озон, перманганат калия [5] и диоксид хлора [6]. Однако данные способы подготовки питьевой воды не всегда применимы. Опыт использования озонирования показывает, что повышение дозы озона с целью более глубокого извлечения марганца может привести к обратному эффекту – остаточное содержание марганца в

очищенной воде начинает возрастать и вода приобретает устойчивый красноватый оттенок [7]. Это объясняется трансформацией соединений марганца из нерастворимой формы в растворимую, которая не задерживается при фильтровании.

Применение перманганата калия ограничивается его высокой стоимостью и дефицитностью. При обработке воды диоксидом хлора образуются побочные продукты окисления – хлориты и хлораты.

Проведенные исследования показывают, что для деманганации воды возможно и целесообразно применение доступных и сравнительно недорогих природных алюмосиликатных адсорбентов. Извлечение марганца из воды Верх-Исетского водохранилища при помощи адсорбента «Экозоль-401» проводилось в предпаводковый период (апрель, 2011 г.) при максимальных концентрациях марганца в водохранилище (от 0,68 до 1,1 мг/л). В лабораторных условиях был смоделирован технологический процесс двухступенчатой схемы очистки воды (отстаивание – фильтрование) и проведен ряд экспериментов по пробной коагуляции воды. Дозирование адсорбента «Экозоль-401» в очищаемую воду производилось перед вводом коагулянта (основной хлорид алюминия «БОПАК-Е», доза по Al_2O_3 16 мг/л) и флокулянта (Праестол 650 TR, доза 0,35 мг/л). Дозы адсорбента «Экозоль-401» в экспериментах варьировались от 10 до 40 мг/л. После интенсивного перемешивания и отстаивания проб воды проводили фильтрование через кварцевый песок (фракция 0,8–2,0 мм). Определение содержания ионов марганца в воде проводили атомно-абсорбционным методом. Результаты лабораторных исследований приведены в табл. 3. Анализ результатов проведенных исследований по обработке воды Верх-Исетского водохранилища адсорбентом «Экозоль-401» позволяет сделать вывод, что достигнут хороший эффект очистки. Концентрация ионов марганца была снижена на 80–85 % по отношению к его исходному содержанию (0,85 мг/л). Приведенный для

Таблица 3. Результаты лабораторных исследований по извлечению марганца адсорбентом «Экозоль-401»

Показатель	Исходная вода	Вода после очистки			Нормы СанПиН 2.1.4.1074-01
		Без сорбента	Доза «Экозоль-401», мг/л		
			30	35	
Цветность, град. цветности	53,2	6,5	8,6	7,6	20
Мутность, мг/л	3,25	<0,58	<0,58	<0,58	1,5
pH	7,10	7,25	8,61	8,44	6–9
Mn, мг/л	0,85	0,78	0,13	0,15	0,1

сравнения результат обработки воды при помощи коагулянта и флокулянта показывает, что в этом случае содержание марганца в очищенной воде остается практически без изменения 0,78 мг/л.

Помимо улучшения степени очистки воды от ионов металлов, коллоидных и растворимых примесей применение адсорбента «Экозоль-401» позволяет интенсифицировать процессы гидролиза коагулянтов, хлопьеобразования и отстаивания в двухступенчатых схемах очистки воды (отстаивание – фильтрование). В частности, было установлено, что при совместном применении адсорбента с коагулянтами введение твердофазного высокодисперсного реагента «Экозоль-401» на стадии образования фазы гидроксида металла растет степень агрегации частиц и ускоряется процесс хлопьеобразования.

Играющие роль поверхности, инициирующей гидролиз, высокодисперсные частицы модифицированного монтмориллонита (алюмосиликатной основы сорбента «Экозоль-401») резко снижают потенциальный барьер энергии образования новой фазы. Особенно важен этот эффект при совместном использовании сорбента «Экозоль-401» со средними солями алюминия и железа, для которых стадия зародышеобразования является лимитирующей в процессе хлопьеобразования. Было выяснено, что в случае использования реагента «Экозоль-401» совместно с сульфатом алюминия значительно интенсифицируется процесс образования первичных частиц гидроксида алюминия (в т. ч. и при низких температурах) за счет адсорбции ионов алюминия на поверхности дисперсной фазы реагента. Адсорбент, представляющий собой высокодисперсный твердофазный алюмосиликат, при попадании в воду образует множество затравочных центров, инициируя процессы гидролиза и образования первичных частиц.

Результаты исследования влияния дозы реагента «Экозоль-401» на размер частиц, образующихся в процессе хлопьеобразования, приведены на рис. 5. Эксперимент был проведен при температуре водной фазы, равной 4 °С. Время перемешивания системы, содержащей твердую и жидкую фазы, составляло 3 мин. Установлено, что наиболее сильно эффект увеличения размеров частиц проявляется при низких дозах коагулянта и низких температурах, когда гидролиз сульфата алюминия подавлен.

Интенсификация процесса хлопьеобразования позволяет также снизить необходимое время смешивания коагулянтов с обрабатываемой водой, что как следствие приводит к увеличению производительности сооружений очистки воды, либо уменьшению габаритов смесителей. Наряду с ускорением хлопьеобразования также интенсифицируется и процесс отстаивания хлопьев.

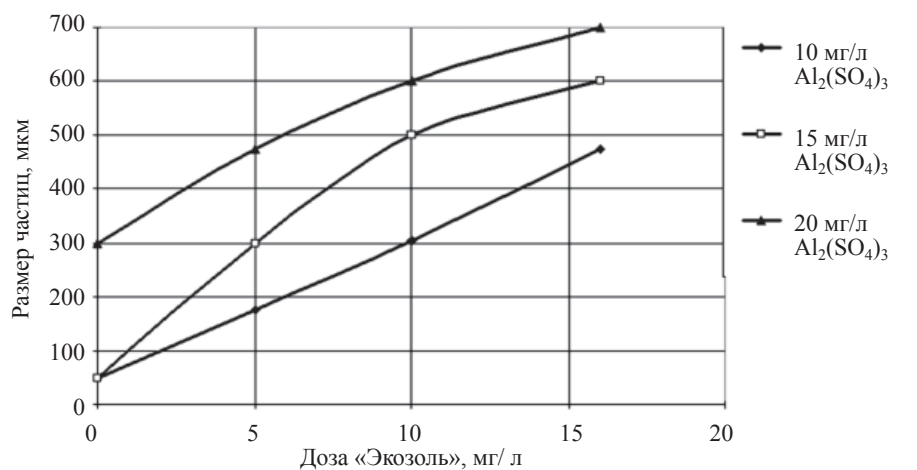
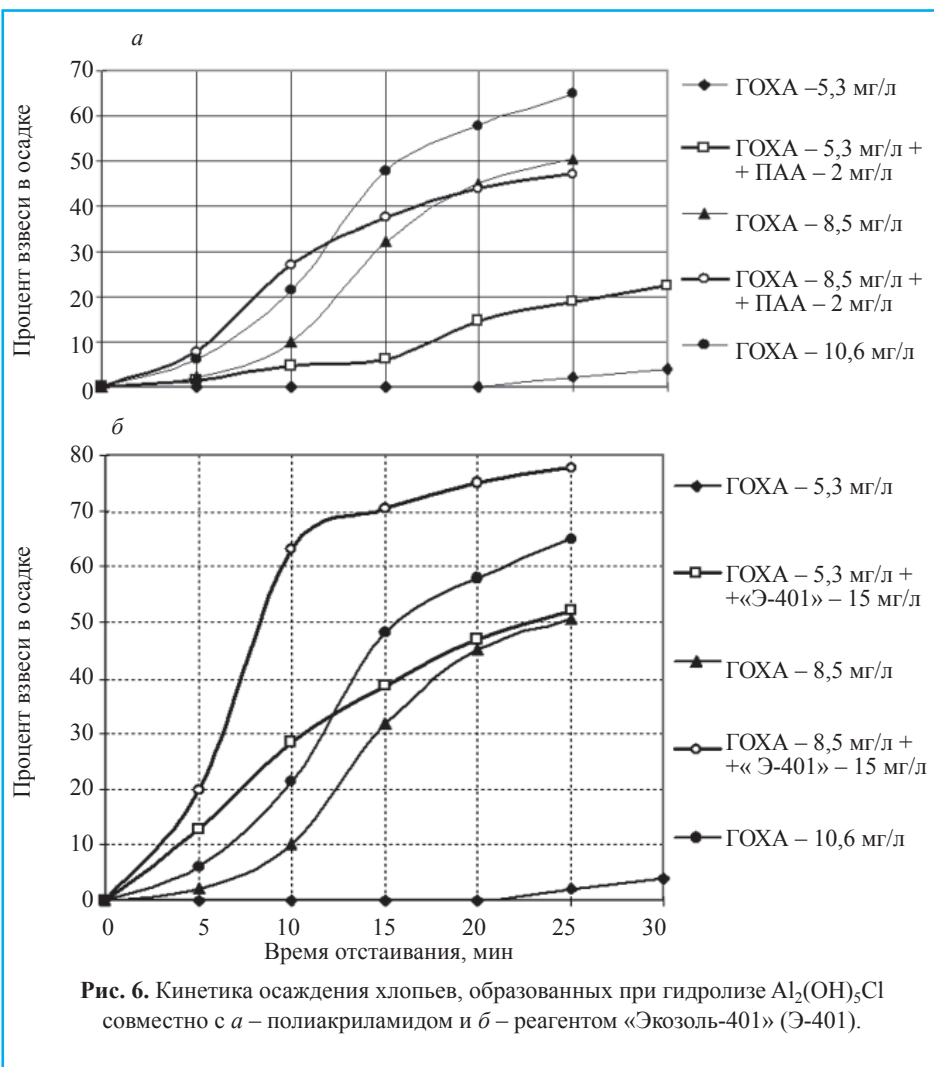


Рис. 5. Влияние дозы реагента «Экозоль-401» на средний размер частиц, образующихся в процессе гидролиза сульфата алюминия.

Адсорбент «Экозоль-401» модифицирован соединениями, способствующими укрупнению образовавшихся первичных частиц. В случае совместного использования сульфата алюминия и данного адсорбента его эффективность можно приравнять к эффективности полиакриламида (ПАА), в то время как в паре с высокоосновным коагулянтом – гидроксихлоридом алюминия (ГОХА) сорбент «Экозоль-401» проявляет флокулирующие свойства намного более полно, чем органический флокулянт (рис. 6), что приводит к более интенсивному и полному отстаиванию.

Анализ полученных данных указывает на то, что если в процессе водоподготовки при удовлетворительном качестве очистки лимитирующей стадией является отстаивание хлопьев с определенной заданной скоростью, то использование в качестве флокулянта сорбента «Экозоль-401» дает возможность снизить дозу высокоосновного коагулянта с 8 до 5 мг/л по Al_2O_3 .

При исследовании процесса контактного осветления на фильтровальной станции «Маяк» было установлено, что применение адсорбента «Экозоль-401» позволяет улучшить качество очистки воды и технологические параметры процесса водоподготовки. Например, в зимнее время при температуре воды 2–4 °С применение «Экозоль-401» в комбинации с базовым коагулянтом обеспечивает надежную работу сооружений и позволяет увеличить продолжительность фильтроцикла до 24 часов при стабильно высоком качестве очистки воды. В паводковый период существует возможность в течение 12 часов устранить «проскок» ионов алюминия до уровня нормати-



вов санитарных норм и правил. В осенне-летний период по предлагаемому варианту технологии надежные результаты кондиционирования воды могут быть получены при более низких, по сравнению с базовой технологией, дозах коагулянта на 15–30 %. При этом продолжительность фильтроцикла увеличивается на 10–20 %.

Выводы

Результаты исследований показали, что высокодисперсный модифицированный алюмосиликатный адсорбент «Экозоль-401», поверхность которого

модифицирована гидрофильными веществами, устраняет ряд недостатков существующих технологий водоподготовки, улучшая качество кондиционирования воды в те периоды года, когда действующая технология не позволяет выполнить требования принятых стандартов качества по содержанию соединений ряда металлов. Помимо улучшения степени очистки воды от ионов железа, алюминия, марганца, применение адсорбента «Экозоль-401» позволяет интенсифицировать процессы гидролиза коагулянтов, хлопьеобразования и отстаивания в двухступенчатых технологиях очистки воды.

При совместном применении высокодисперсного адсорбента реагента «Экозоль-401» с коагулянтами растет степень агрегации частиц и ускоряется процесс хлопьеобразования. Интенсификация процессов хлопьеобразования позволяет снизить необходимое время смешения коагулянтов с обрабатываемой водой, что как следствие приводит к увеличению производительности сооружений очистки воды, снижению дозы коагулянта и дает возможность вести процесс очистки при низких температурах.

В ходе проведенной работы было выяснено, что сорбент «Экозоль-401» позволяет круглогодично обеспечивать качество питьевой воды по содержанию соединений ряда металлов согласно нормативным требованиям, увеличить продолжительность фильтроциклов и грязеемкость фильтрующих загрузок, сократить водопотребление промышленных очистных сооружений. Такие результаты обеспечиваются за счет высокой адсорбционной емкости нанодисперсных сорбентов по отношению к большинству токсичных примесей воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свиридов А.В., Никифоров А.Ф., Елизаров В.А., Воронина О.С. Оценка эффективности коагулянтов и флокулянтов при осветлении поверхностных вод // Водное хозяйство России. 2010. № 3. С. 85–97.
2. Свиридов А.В., Никифоров А.Ф., Ганебных Е.В., Елизаров В.А. Очистка сточных вод от меди природным и модифицированным монтмориллонитом // Водное хозяйство России. 2011. № 1. С. 58–65.
3. Свиридов А.В., Ганебных Е.В., Елизаров В.А. Алумосиликатные сорбенты в технологиях очистки воды // Экология и промышленность России. 2009. № 3. С. 28–30.
4. Государственный контроль качества воды. 2-е издание. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003. 776 с.
5. Горонковский И.Т., Шабловская Г.К., Забарило А.Б., Самченко З.А., Демченко В.Я. Формы марганца в поверхностных водах и методы их удаления // Химия и технология воды. 1988. Т. 10. № 4. С. 262–269.
6. Прокопов В.А., Толстопятова Г.В., Мактаз Э.Д. Гигиенические аспекты применения диоксида хлора в питьевом водоснабжении // Химия и технология воды. 1997. Т. 19. № 3. С. 106–111.
7. Драгинский В.Л., Алексеева Л.П., Самойлович В.Г. Озонирование в процессах очистки воды / под общ. ред. В.Л. Драгинского. М.: ДеЛи принт, 2007. 400 с.

Сведения об авторах:

Свиридов Алексей Владиславович, к. т. н., доцент, кафедра физической, органической химии и нанодispersных технологий, Уральский государственный лесотехнический университет (УГЛТУ), 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, д. 37; e-mail: asv1972@mail.ru

Матвиенко Александра Александровна, аспирант кафедры физической, органической химии и нанодispersных технологий, Уральский государственный лесотехнический университет (УГЛТУ), 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, д. 37; e-mail: matvi-aleksandra@yandex.ru

Свиридов Владислав Владимирович, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой физической, органической химии и нанодispersных технологий, Уральский государственный лесотехнический университет (УГЛТУ), 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, д. 37; e-mail: asv1972@mail.ru

Никифоров Александр Федорович, д. х. н., профессор кафедры водного хозяйства и технологии воды, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ), 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 17; e-mail: vupper@rambler.ru