

2.2 Изучение эффективности активированных порошковых алюмо- и железосодержащих коагулянтов-флокулянтов марки АКФК для очистки природных вод и сточных вод

Abstract. Коагуляция - важный процесс очистки воды и промышленных сточных вод. Коагуляция - наиболее распространенный метод очистки природных и сточных вод от основной массы коллоидных, мелкодисперсных и частично растворенных загрязнений. Приведены характеристики разработанных авторами новых композиционных флокулянтов-коагулянтов АКФК и ЖКФК в сравнении с традиционными солями алюминия и железа. Проведено сравнение коагулирующей и флокулирующей способности АКФК и совместного применения сульфата алюминия и кремниевых солей. Оценена эффективность применения активированных коагулянтов АКФК и ЖКФК для очистки природных и сточных вод. Показано, что активированные в импульсном магнитном поле коагулянты АКФК и ЖКФК по сравнению с исходными продуктами обладают улучшенными коагулирующими свойствами и большей эффективностью при очистке природных и сточных вод от взвешенных веществ и нефтепродуктов.

Keywords: коагуляция; флокуляция; композиционные флокулянты-коагулянты; АКФК; ЖКФК; очистка воды, активация в импульсном магнитном поле.

Введение

Очистка природных вод, совершенствование существующих и разработка новых методов и технологий водоподготовки в условиях урбанизации имеют первостепенное значение. Одним из таких методов очистки воды, поступающей из открытых источников, является метод коагуляционной обработки воды. Коагуляция представляет собой процесс укрупнения дисперсных частиц за счет их взаимодействия и объединения в агрегаты. Во многих технологических процессах для ускорения процессов коагуляции используется дополнительный процесс флокуляции частиц, образованных коагулянтom. Флокуляция — это

процесс, в ходе которого мелкие частицы слипаются, образуя крупные хлопья. Наиболее распространенными в мире материалами для очистки производственных сточных вод являются минеральные коагулянты (солей алюминия и железа) и флокулянты. Основным назначением коагулянтов и флокулянтов является повышение эффективности очистки воды с использованием методов фильтрации, отстаивания или флотации. Очистка воды коагулянтами и флокулянтами применяется для удаления нефтепродуктов, солей тяжелых металлов, поверхностно-активных веществ, коллоидных и дисперсных загрязнений.

Одной из целей настоящей работы является понимание строения и характера взаимодействия компонентов в матрично-изолированный композиционных флокулянтах-коагулянтах типа АКФК. Предыдущие исследования позволили выдвинуть предположение о том, что данный продукт представляет собой алюминий-полимерный комплекс, по аналогии с материалами, описанными в работах [139,140].

Описанный в работах [139,140] новый неорганический полимерный коагулянт, поли-алюминий-силикат-хлорид (PASiC), был приготовлен двумя способами:

1. Гидроксированием смеси AlCl_3 и свежей поликремневой кислоты в отношениях $\text{Al/Si} \geq 5$;
2. Гидроксированный поли-алюминий-хлорид (РАС) в сочетании с поликремневой кислотой, выдержанный 2 h при соотношении $\text{Al/Si} \geq 5$.

Продукты PASiC имели следующие свойства: содержание Al_2O_3 $6,40 \div 7,30\%$, содержание SiO_2 $0,40 \div 0,82\%$, соотношение $\text{Al/Si} = 10 \div 20$, основность (молярное отношение OH/Al , обозначенное В) составляло $1,2 \div 2,0$. Коагуляционное поведение PASiC и РАС в условиях, типичных для коагуляции и флокуляции при очистке воды, было исследовано путем изучения скорости увеличения размера хлопьев, различных значений скорости потока, эффективности снижения мутности и влияния pH на эффективность удаления мутности, и стабильность PASiC. Результаты исследований характеристик

PASiC по сравнению с полиалюминий хлоридом (РАС) показали, что существуют некоторые взаимодействия между частицами гидроксида алюминия и поликремниевой кислотой. Особенно этот эффект наблюдается при низкой основности. По сравнению с РАС, PASiC позволяет повысить эффективность агрегирования и дать лучший коагулирующий эффект, но ослабить эффективность заряда в процессе коагуляции или стать нестабильным при хранении в течение более длительного времени, особенно при более высоком значении В и более низком содержании Al/Si. соотношение. Коагулирующий эффект PASiC тесно связан с процедурой приготовления. С увеличением В при таком же значении и уменьшении отношения Al/Si эффективность коагуляции PASiC увеличивается, и при том же значении В и соотношении Al/Si.

Эти взаимодействия могут играть роль в химической структуре, молекулярно-массовом распределении, электрокинетических характеристиках и коагулирующих свойствах PASiC. Комплексы, образующиеся при объединении различных заряженных частиц гидроксида алюминия и поликремниевой кислоты, имеют менее положительный заряд, но большую молекулярную массу, чем соответствующие продукты гидролиза алюминия при том же значении рН. В целом PASiC продемонстрировал высокий коагуляционный эффект, превосходящий РАС как в отношении мутности, так и в отношении удаления цвета.

Настоящая работа является продолжением серии наших статей, посвященных очистке сточных вод композиционными коагулянтами-флокулянтами. Нами была разработана технология и запущена в производство серия композиционных флокулянтов-коагулянтов в виде удобном для их хранения, транспортировки и использования на различных объектах очистки природных и сточных вод. В данной статье представлены результаты исследований по применению, активированных в импульсном магнитном поле и исходных коагулянтов АКФК и ЖКФК. В данной работе проведена оценка влияния магнитной обработки наших композиционных флокулянтов-коагулянтов. Обработку реагентов проводили в магнитных полях, которые

создаются с использованием электромагнитов, с напряженностью магнитного поля до 2000—3000 Э. Ранее была изучена эффективность коагулянтов АКФК и ЖКФК для очистки природных и производственных сточных вод в сравнении с широко применяемыми для этих целей коагулянтами - сульфатом алюминия и железным купоросом.

2.2.1 Обоснование выбранного направления исследований

Методы очистки воды с применением радиационных и других видов излучений используются как самостоятельно, так и для увеличения активности применяемых реагентов [135-137]. Например, при восстановлении хрома(VI) из водных растворов восстановительная способность серосодержащих восстановителей значительно повышается под действием электронного облучения [136]. Электроимпульсная обработка металлической загрузки применяется для ее активации в процессах удаления хрома и мышьяка из водных растворов [137]. Представляет интерес применение импульсного магнитного поля для активации композиционных коагулянтов АКФК и ЖКФК, что может повысить их коагулирующие и флокулирующие свойства, расширить ассортимент и области их применения.

В этой связи в данной работе были проведены исследования эффективности применения активированных и исходных, не активированных реагентов для очистки природных и производственных сточных вод.

Дополнительно для выявления влияния компонентного состава композиционных коагулянтов на эффективность очистки воды были проведены эксперименты по сравнению эффективности коагулянта АКФК и сульфата алюминия совместно с активной кремниевой кислотой и силикатом натрия.

2.2.2 Методики и объекты исследований

В работе были использованы известные стандартные методы исследований и анализа, которые изложены в предыдущих статьях [142].

2.2.2.1 Характеристика исследованных коагулянтов

Из реагентов применялись одни и те же образцы коагулянтов АКФК (ТУ 26351-00108-3578-61) и ЖКФК, до и после их активации в разных режимах.

В работе применялись также силикат натрия в виде 1,25% раствора по SiO_2 , с величиной $\text{pH}=10,56$ и активная кремниевая кислота (АКК) в виде 0,3 % раствора (по SiO_2). Активная кремниевая кислота (АКК) была получена путем добавления к 1,25% раствору (по SiO_2) силиката натрия разбавленной серной кислоты (1:2) до $\text{pH}=6,2$, после чего раствор разбавляли в 4 раза и использовали сразу после приготовления. Полученный разбавленный раствор АКК с концентрацией 0,3 % неустойчив при хранении и через сутки превращался в нерастворимый гель.

Характеристики испытанных коагулянтов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики исследованных реагентов

Коагулянт	Содержание основного вещества, по оксиду, %	Содержание кремния по оксиду, %	pH 1% раствора (по оксиду Al или Fe)	Оптическая плотность D540 1% отстоянного раствора
АКФК	6,0	6,5	1,53	0,06
АКФК активированный	6,0	6,5	1,52	0,045
ЖКФК	6,24	7,5		0,3
ЖКФК активированный	6,24	7,5		0,28

При приготовлении 1% растворов коагулянтов до и после активации, было установлено, что в воде активированные и исходные коагулянты растворяются неполностью. Нерастворимая часть быстро осаждается и растворы коагулянтов становятся прозрачным и при хранении по внешнему виду не изменяются.

Эффективность реагентов АКФК и ЖКФК до и после активации изучали при очистке природных и нефтесодержащих сточных вод с низкой мутностью, а также на модельной каолиновой суспензии.

2.2.3 Сравнение коагуляционно-флокуляционной способности АКФК и совместного применения сульфата алюминия и кремниевых солей

Несмотря на то, что в растворах АКФК и ЖКФК должна присутствовать активная кремниевая кислота и коагулянты должны обладать повышенной флокулирующей активностью, проведенные исследования показали, что АКФК и ЖКФК обладают высокой коагулирующей и низкой флокулирующей способностью. Сравнение коагулирующих и флокулирующих свойств АКФК и сульфата алюминия (СА) в сочетании с солями кремниевых кислот в мономерной и полимерной форме при последовательном и одновременном вводе и осветлении каолиновой суспензии, было проведено для выяснения причин низкой флокулирующей способности композиционных коагулянтов. Также эти исследования позволят оценить механизм взаимодействия алюминиевой и кремниевой компоненты композиционного флокулянта-коагулянта при его растворении в воде при использовании для обработки очищаемых вод. Результаты представлены на рисунках 1-3.

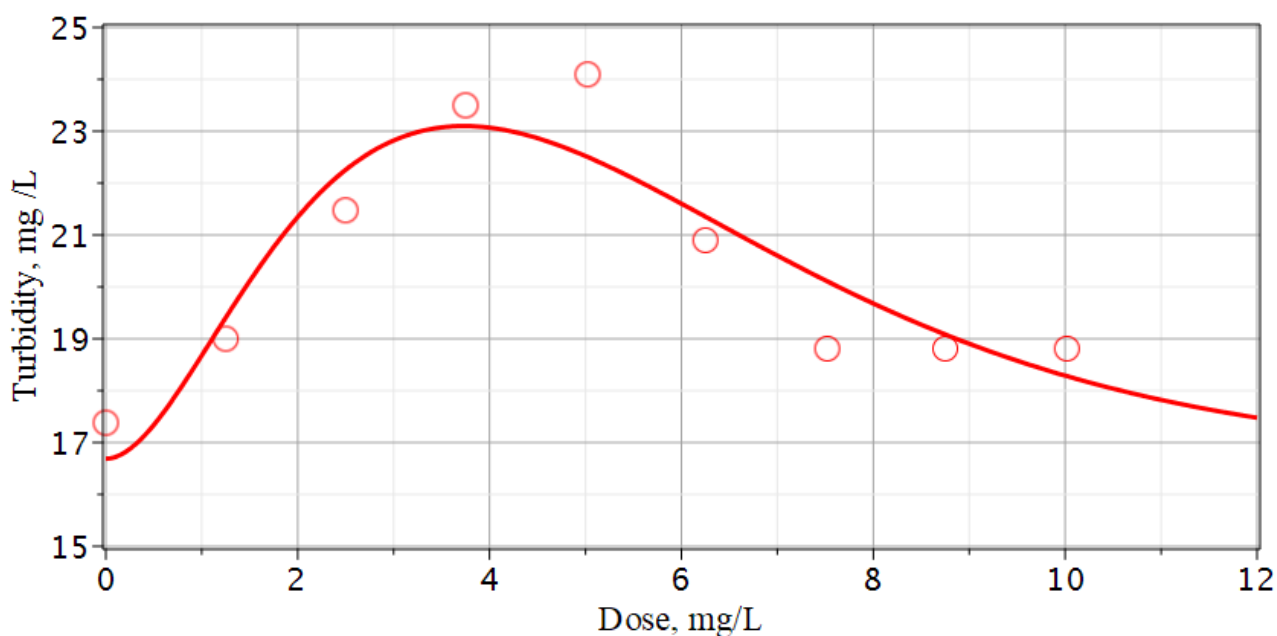


Рисунок 1. Зависимость мутности отстоянной каолиновой суспензии (5 мин) от дозы АКФК при совместном применении с СА (10 мг/л) и одновременном вводе

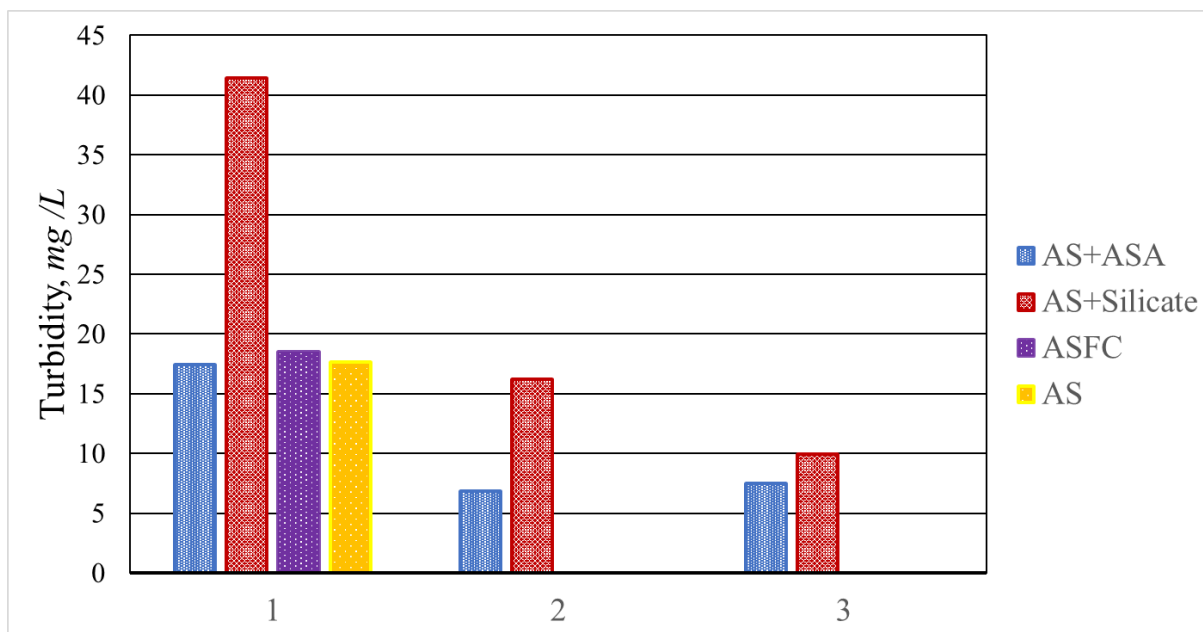


Рисунок 2. Зависимость мутности отстоянной каолиновой суспензии от вида реагентов: 1 - одновременный ввод (10+10 мг/л); 2 – последовательный ввод (10+10 мг/л); 3 - последовательный ввод (10+20 мг/л). AS – Сульфат алюминия. ASA – Активная кремниевая кислота. Silicate – Силикат натрия. ASFC – АКФК.

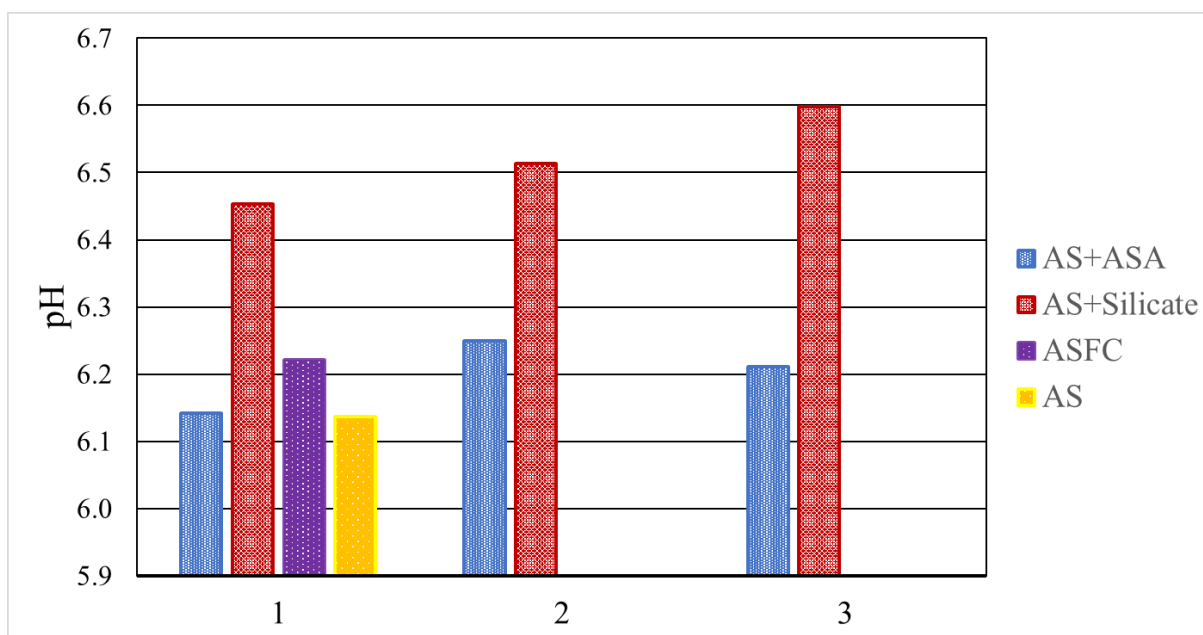


Рисунок 3. Зависимость pH отстоянной каолиновой суспензии от вида реагентов: 1- одновременный ввод (10+10 мг/л); 2-последовательный ввод (10+10 мг/л); 3- последовательный ввод (10+20 мг/л). ASA – Активная кремниевая кислота. Silicate – Силикат натрия. ASFC – АКФК.

Как следует из рис. 1, увеличение количества АКФК при одновременном вводе с СА соответствует увеличению содержания кремниевых солей в

коагулянте. Такое изменение состава коагулирующей смеси приводит сначала к увеличению мутности каолиновой суспензии, а затем - к ее уменьшению. При соотношении СА:АКФК=1:1, остаточная мутность становится минимальной и равной мутности каолиновой суспензии при применении только СА. Имеющийся максимум на кривой является следствием увеличения в воде содержания продуктов гидролиза коагулянта в виде мелких, плохо оседающих и поэтому не удаляемых отстаиванием хлопьев. Для получения очищенной воды с минимальной мутностью (17-18 мг/л) суммарная доза СА и АКФК составляет 20 мг/л по оксиду алюминия, что в 2 раза выше, чем дозы реагентов при их самостоятельном применении. Полученные данные показывают, что АКФК проявляет свойства, аналогичные свойствам органических низкомолекулярных коагулянтов, которые обладают высокой коагулирующей и низкой флокулирующей способностью и эффективны при дозах, близких к дозам неорганических коагулянтов [138].

Сравнение эффективности разных способов ввода СА совместно с АКК или силикатом натрия и применения тех же доз СА (10 мг/л) и АКФК (10 мг/л) самостоятельно (рис. 2 и 3) позволяет сделать следующие выводы.

1. При применении СА совместно с силикатом натрия и одновременном их вводе наблюдается увеличение рН и мутности каолиновой суспензии по сравнению с самостоятельным использованием СА и АКФК. Этот факт является косвенным доказательством отсутствия в АКФК силиката натрия в свободном виде.
2. Эффективность применения АКК при одновременном вводе с СА, сопоставимая с эффективностью АКФК, объясняет низкие флокулирующие свойства АКФК, если в ее составе содержится активная кремниевая кислота, и свидетельствует о влиянии порядка ввода коагулянта и флокулянта на флокулирующий эффект смеси. Как следует из рисунка 2, максимальное снижение мутности наблюдается только при последовательном введении сначала коагулянта-сульфата алюминия, и через одну мин – флокулянта - активной кремниевой кислоты, которая

проявляет более высокий флокулирующий эффект, чем при одновременном вводе.

3. Применение АКФК или СА совместно с АК при их последовательном вводе в меньшей степени, чем СА, снижают рН очищаемой воды (рисунок 3), что имеет значение при необходимости корректировки рН очищаемой воды.

Все полученные данные в совокупности позволяют предположить, что АКФК представляет собой алюминий-полимерный комплекс, по аналогии с материалами, описанными в работах [139-140].

Продукт взаимодействия активной кремневой кислоты и сульфата алюминия, обладает более высокой коагулирующей способностью по сравнению с индивидуальным сульфатом алюминия, но меньшей флокулирующей способностью, по сравнению с активной кремниевой кислотой. Аналогичные полимерные комплексы на основе фосфатных солей алюминия были получены в работе [141], в которой была показана их высокая коагулирующая способность.

2.2.4 Эффективность применения активированных коагулянтов АКФК и ЖКФК для очистки природных вод

Как было показано ранее [142] для очистки природных вод более эффективно применение коагулянта АКФК. Коагулянт ЖКФК увеличивает цветность очищаемой воды вследствие образования растворимых железогуматных комплексов. Представляет интерес сравнение эффективности данных коагулянтов для очистки тех же природных вод до и после их активации в импульсном магнитном поле. Одновременно были проведены эксперименты по влиянию активации на эффективность осветления каолиновой суспензии с применением данных коагулянтов. Результаты представлены на рисунок 4.

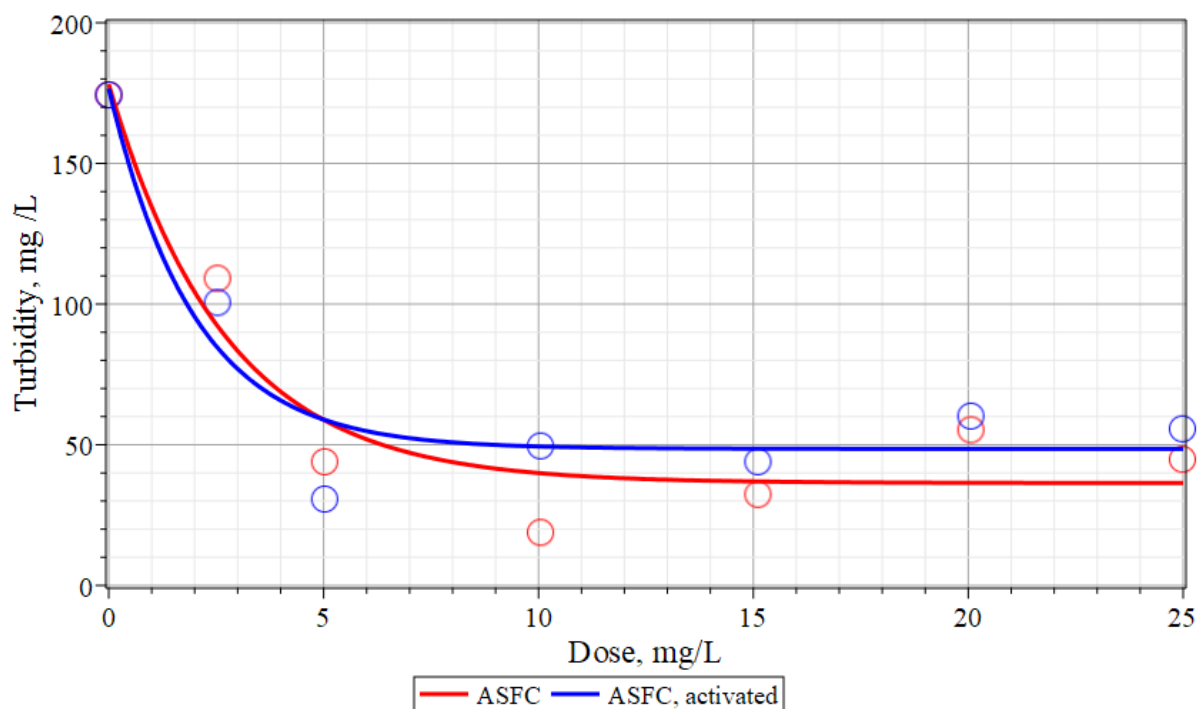


Рисунок 4. Зависимость мутности отстоянной каолиновой суспензии от дозы коагулянтов АКФК

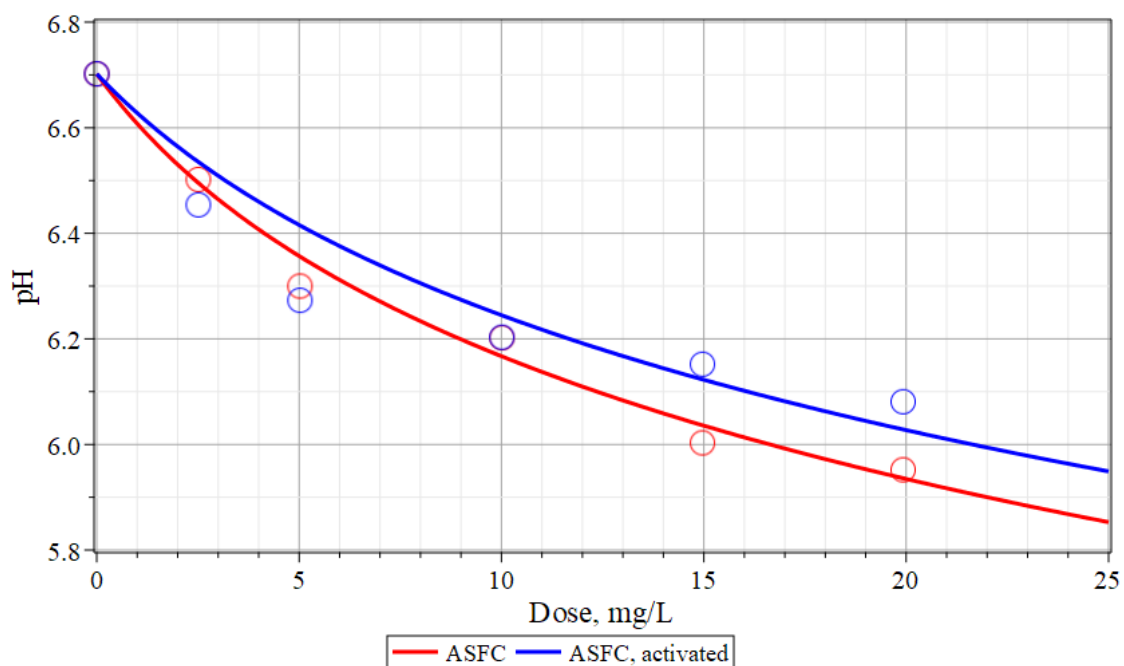


Рисунок 5. Зависимость pH каолиновой суспензии от дозы АКАФК.

Как следует из данных рисунка 4 активированный АКФК обеспечивает снижение мутности каолиновой суспензии соизмеримое в пределах погрешности, действием исходного материала. Положительный эффект

активации наблюдается при дозе до 2,5 мг/л, которая в 4 раза меньше дозы исходного коагулянта (10 мг/л). При этом величина pH очищаемой воды снижается в меньшей степени при использовании АКФК после активации, чем исходный материал, особенно в области внесения высоких доз реагента (рисунок 5).

Анализ представленных зависимостей показывает, что изменение pH при добавлении флокулянта коагулянта носит характер зависимости, представленной уравнением:

$$pH = pH_0 - \log\left(\frac{B}{C - B}\right) \quad (1)$$

Где pH_0 – pH исходной очищаемой воды; C – доза флокулянта-коагулянта; B – фактор кислотной инертности флокулянта-коагулянта, который характеризует способность флокулянта-коагулянта изменять pH обрабатываемой воды. С точки зрения симметрии эта зависимость, строго говоря, должна быть симметрична относительно кислотных и основных свойств используемого флокулянта-коагулянта. Поэтому эту зависимость можно развить как на кислотные, так и на основные свойства. Отсюда она примет вид:

$$pH = \begin{cases} pH_0 - \log\left(\left|\frac{B}{C - B}\right|\right), & B \leq 0 \\ pH_0 + \log\left(\left|\frac{B}{C + B}\right|\right), & B \geq 0 \end{cases} \quad (2)$$

В уравнении (2) фактор инертности коагулянта-флокулянта становится симметричен относительно кислотно-основных свойств коагулянта-флокулянта. При $B \geq 0$ этот фактор описывает кислотные свойства реагента, а при $B \leq 0$ он описывает основные свойства реагента. Поведение зависимости (2) хорошо видно на рисунках 6 и 7.

Из уравнения (2) и рисунков 6 и 7 видно, что с ростом величины фактора кислотно-основной инертности флокулянта-коагулянта уменьшается его

влияние на изменение pH обрабатываемой воды. Исходя из уравнения (1) были получены значения фактор кислотно-основной инертности для активированного и исходного флокулянта-коагулянта. Для исходного АКФК фактор кислотно-основной инертности $B=4.12$, а для активированного АКФК он равен $B=5.36$. Исходя из этих данных можно заключить, что активация АКФК способствует снижению кислотной активности продукта. У данного явления может быть несколько причин, например изменение координации ионов Al^{3+} в кислотном сульфате алюминия или усиление взаимодействия кремниевой и алюминиевой составляющих в алюминий кремниевых полимерных комплексах.

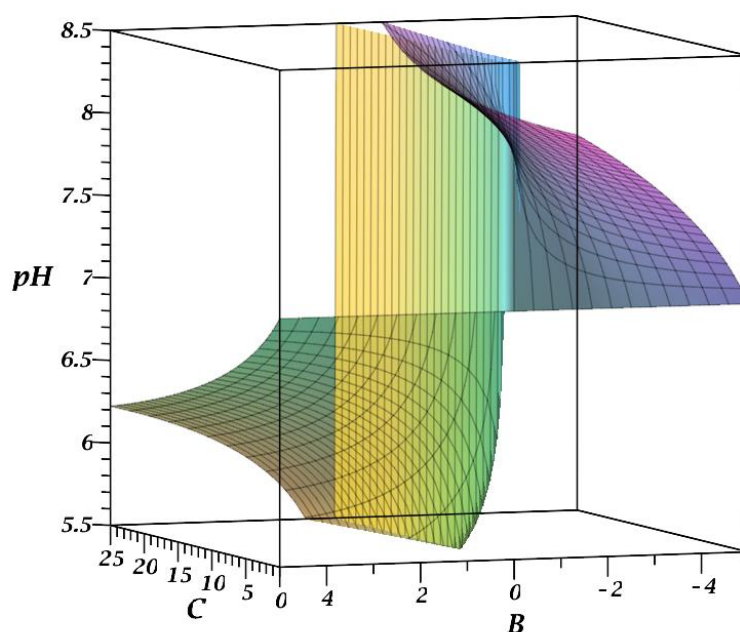


Рисунок 6. Поведение уравнения (2) в зависимости от дозы (C) флокулянта-коагулянта и величины фактор кислотно-основной инертности (B) флокулянта-коагулянта.

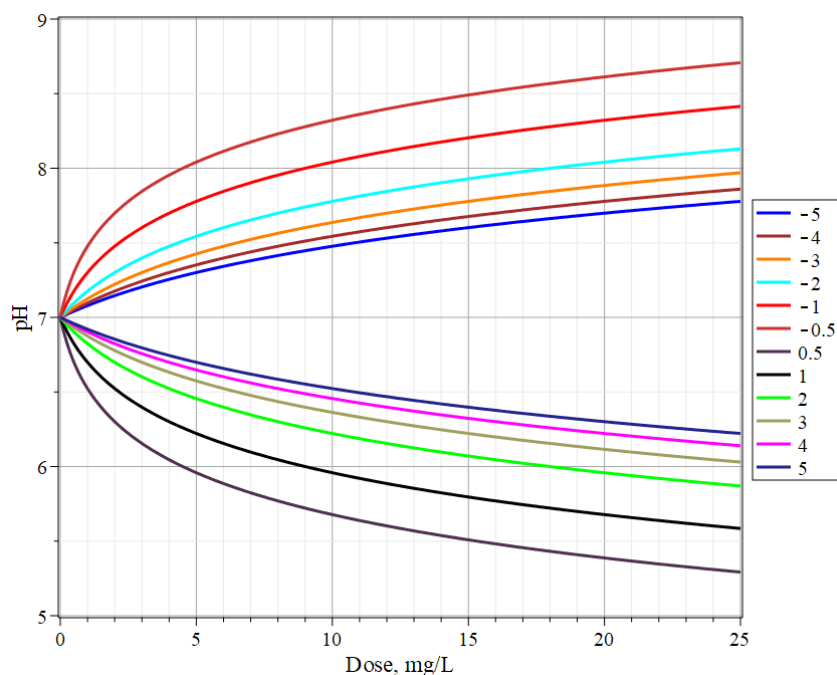


Рисунок 7. Изменение pH обрабатываемой воды в зависимости от дозы (C) флокулянта-коагулянта и величины фактор кислотно-основной инертности (B) флокулянта-коагулянта. Цифры у кривых указывают на величину B .

Активированный коагулянт АКФК также эффективнее, чем исходный коагулянт, снижают мутность и цветность натуральной природной воды при дозах, меньше оптимальных (рисунки 8 и 9). Однако доза коагулянта снижается в меньшей степени при очистке воды с малой мутностью и высокой цветностью, чем высокомутой каолиновой суспензии: с 30 до 20 мг/л (рисунок 8).

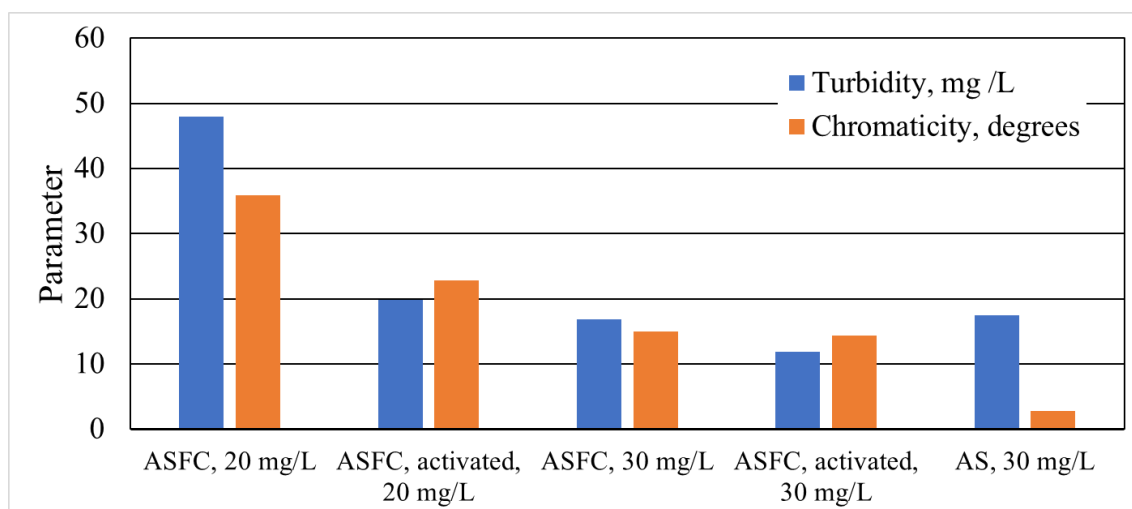


Рисунок 8. Коагуляция воды р. Орша при температуре 10 °C (исходная мутность 25 мг/л, исходная цветность 260 град, доза 20-30 мг/л, активация)

Активированный ЖКФК еще больше увеличивает цветность исходной воды по сравнению с исходным коагулянтom ЖКФК (рисунки 9 и 10), что может использоваться для выделения из воды растворенных загрязнений, если они образуют нерастворимые комплексы с коагулянтom. При использовании активированного АКФК для очистки той же воды обеспечивается более низкая мутность и цветность очищенной воды, по сравнению с исходным коагулянтom (рисунок 11).

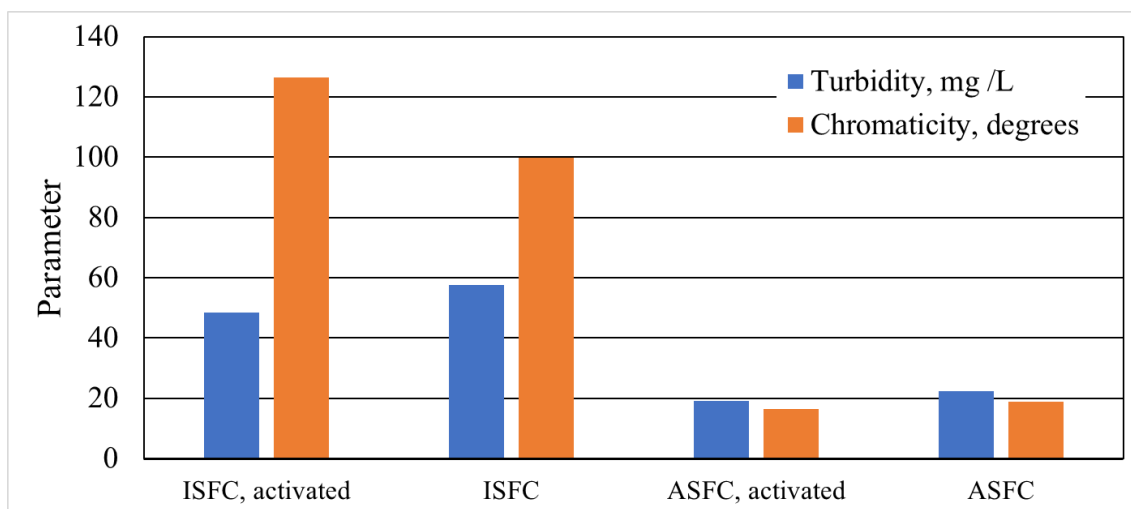


Рисунок 9. Коагуляция Волжской воды при температуре 10 °C
Исходная мутность 10 мг/л, исходная цветность 85 град, доза 15 мг/л

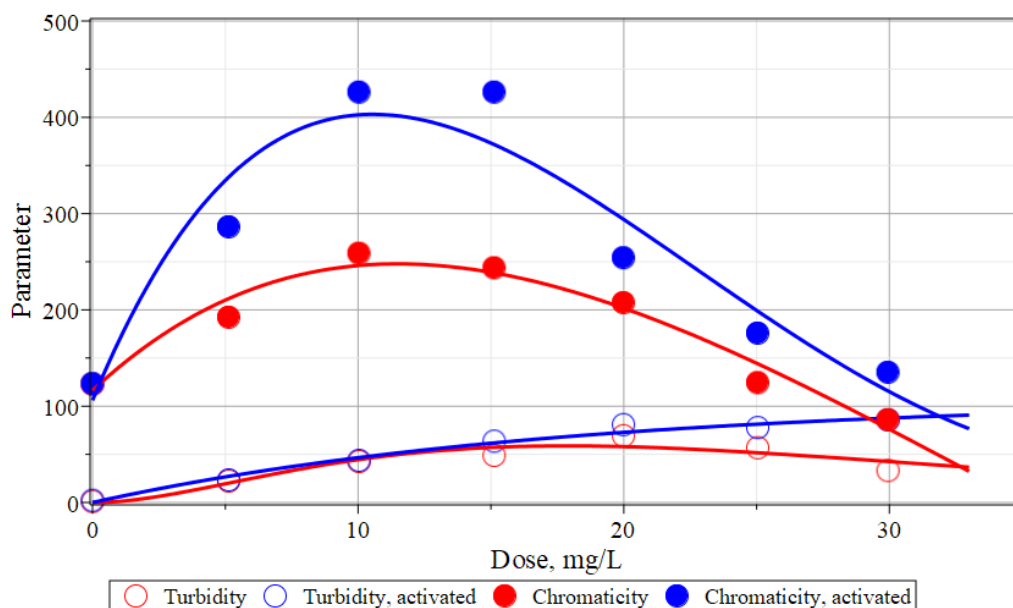


Рисунок 10. Зависимость мутности и цветности подземной воды от дозы ЖКФК активированного и исходного

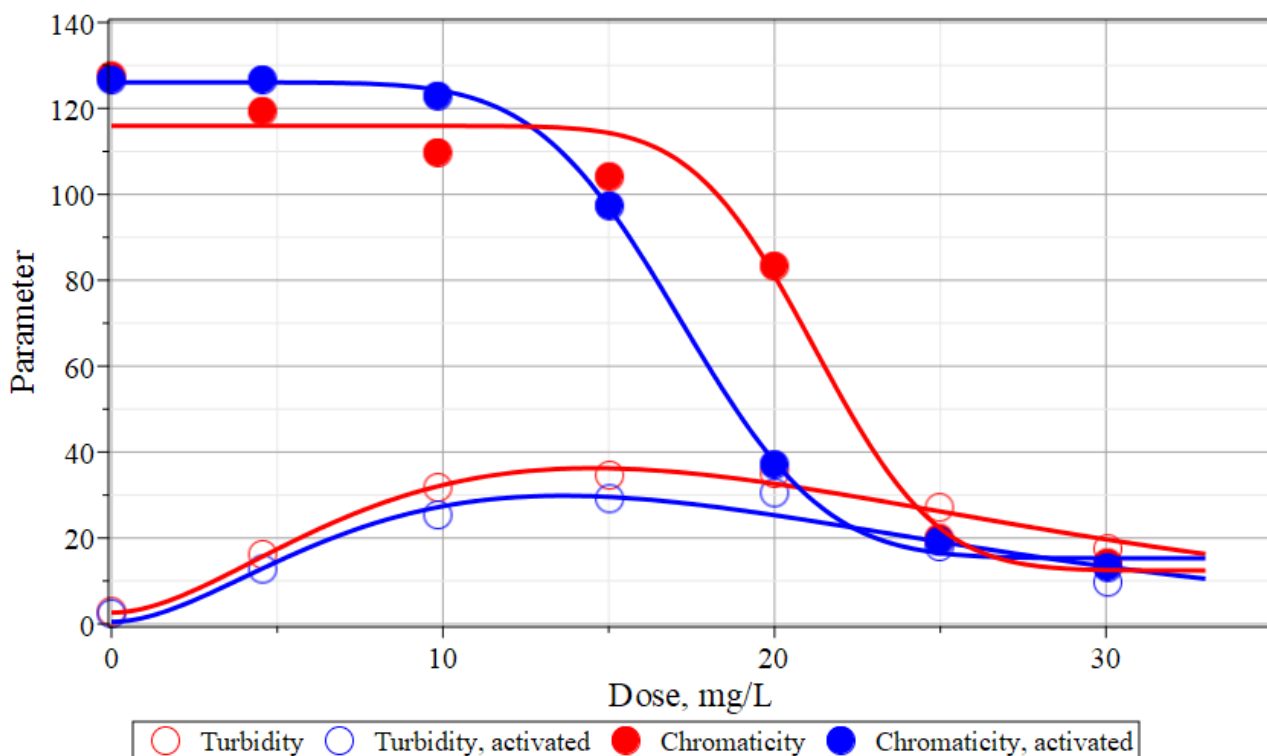


Рисунок 11. Зависимость мутности отстоянной и цветности фильтрованной воды от дозы АКФК до и после активации

Таким образом, для очистки минеральных суспензий и цветных вод с низкой мутностью может использоваться коагулянт АКФК до и после его активации в магнитном поле. Активированные образцы коагулянта АКФК лучше снижают мутность и требуются в меньших дозах, чем исходные продукты. При очистке минеральных суспензий расход активированного коагулянта уменьшается в 4 раза, при очистке цветных вод с низкой мутностью дозы уменьшаются на 20-30 % по сравнению с исходными продуктами.

2.2.5 Эффективность применения активированных коагулянтов АКФК и ЖКФК для очистки сточных вод

Как было показано в работе [142] коагулянт ЖКФК при очистке воды отстаиванием является более эффективным коагулянтом для снижения содержания взвешенных веществ (мутности) и извлечения нефтепродуктов из сточных вод, чем АКФК.

На рисунок 9 приведены результаты опытов по применению активированных образцов АКФК и ЖКФК (акт.№2) для очистки нефтесодержащей воды, содержащей 94 мг/л нефтепродуктов, имеющей $pH=7,44$ и мутность 80 мг/л. Представленные результаты, показывают, что активированные образцы АКФК и ЖКФК лучше снижают мутность, чем исходные. При этом оптимальная доза коагулянта не меняется. Коагулянт ЖКФК требуется в меньших дозах, чем АКФК. Так для снижения мутности со 180 до 40 мг/л требуется 5 мг/л коагулянта ЖКФК и 15 мг/л активированного АКФК. Нефтепродукты при этом уменьшаются с 89 мг/л до 5- 6,5 мг/л.

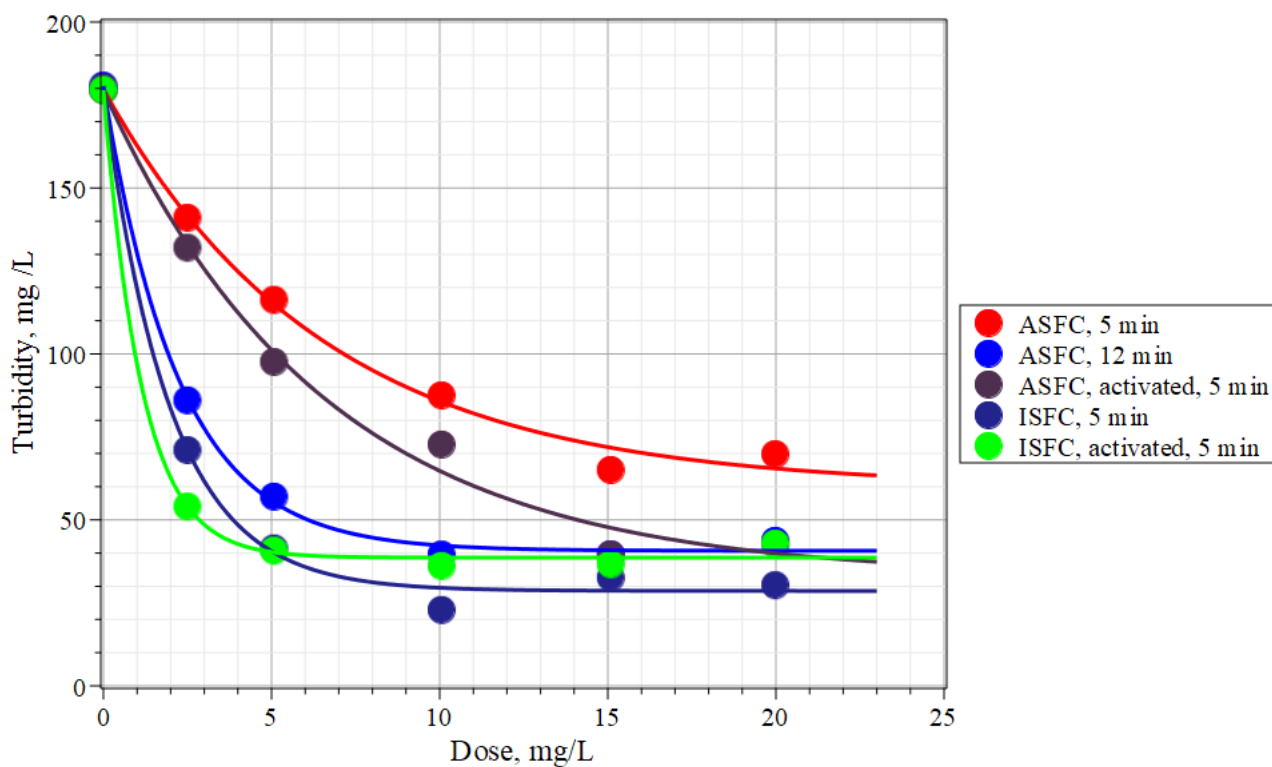


Рисунок 10. Зависимость мутности отстоянной (5-12 мин) нефтесодержащей сточной воды от дозы и вида реагента. ASFC – АКФК; ISFC – ЖКФК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнение коагулирующих свойств АКФК и совместного применения сульфата алюминия с активной кремниевой кислотой и силикатом натрия.

Сделано предположение, что повышенная коагулирующая способность и низкая флокулирующая способность коагулянта АКФК определяется химическим составом коагулянта, представляющего собой алюминий-полимерный комплекс.

Экспериментально показано, что активированные в импульсном магнитном поле коагулянты АКФК и ЖКФК по сравнению с исходными продуктами обладают улучшенными коагулирующими свойствами и большей эффективностью при очистке природных и сточных вод от взвешенных веществ и нефтепродуктов.