

Очистка сточных вод с использованием матрично-изолированных нанокпозиционных флокулянтов-коагулянтов

П.Г. Кудрявцев, Н.П. Кудрявцев

Polymate Ltd – Israel Nanotechnology Research Center, Israel

Аннотация: Данная работа относится к технологии неорганических веществ. Она может быть использована при получении алюмокремниевых и железокремниевых флокулянтов-коагулянтов. С их помощью предложены методы обработки сточных вод промышленных предприятий, а также ливневых вод, содержащих нефтепродукты. В данной работе представлены конкретные примеры результаты исследований по очистке природных, производственных и нефтесодержащих сточных вод с использованием новых нанокпозиционных алюмокремниевых и железокремниевых флокулянтов-коагулянтов АКФК и ЖКФК, полученных по новой технологии. Авторами разработана и запатентована технология получения флокулянтов-коагулянтов данного типа в твердом виде. Для получения таких композиционных материалов использован метод матричной изоляции действующих активных компонентов. Дана оценка эффективности действия коагулянтов-флокулянтов АКФК и ЖКФК на модельных и реальных природных и промышленных сточных водах. Произведено сравнение новых композиционных материалов с широко применяемыми для этих целей известными аналогами, коагулянтами - сульфатом алюминия и железным купоросом. С их помощью испытаны методы обработки сточных вод промышленных предприятий, а также ливневых вод, содержащих нефтепродукты. Дана оценка эффективности действия коагулянтов-флокулянтов АКФК и ЖКФК на реальных промышленных сточных водах.

Ключевые слова: Композиционные флокулянты-коагулянты; реагентная очистка воды; матричная изоляция; сточные воды; АКФК; ЖКФК.

ВВЕДЕНИЕ

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 связи с этим, приоритетом является разработка и широкое использование замкнутых циклов водоснабжения в промышленности, а также опреснение и комплексная переработка природных и сточных вод. 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.

Сегодня нефть и нефтепродукты являются одним из основных видов загрязнения сточных вод. Источниками сточных вод, содержащих нефть и продукты ее переработки, являются нефтедобывающие компании, доставка нефтепродуктов, места их хранения, переработки и использования. Еще одним источником сточных вод, содержащих нефтепродукты, являются автомойки. Такие сточные воды являются одними из наиболее экологически опасных объектов, из-за содержащихся в них токсичных нефтепродуктов. ПДК нефтепродуктов для сброса в открытые водоемы составляет $0,05 \text{ мг/л}$, а на сооружениях биологической очистки их содержание колеблется, в зависимости от нагрузки, в пределах от 2 до 20 мг/л .

В различных промышленных технологических процессах требуется разделение жидкой и твердой фаз (сгущение, фильтрование, центрифугирование, флотация и др.). Как и в случае очистки воды от взвешенных веществ, так и в случае концентрирования и разделения фаз в суспензиях возникают большие затруднения, обусловленные малым размером частиц и высокой агрегативной и седиментационной устойчивостью образующихся дисперсных систем. Интенсификация этих процессов может быть достигнута за счет укрупнения частиц в агрегаты под действием специальных химических реагентов - коагулянтов и флокулянтов и особенно их смесей. Перспектива возрастающего потребления этих реагентов сохранится и на будущее благодаря простоте, универсальности и надежности данного метода.

Низкомолекулярные неорганические или органические электролиты, приводящие к агрегации частиц, называют коагуляторами. Частным случаем коагуляторов являются коагулянты — гидролизующиеся соли, например,

сульфаты и галогениды многозарядных катионов, (алюминия, железа, титана и других). К флокулянтам относятся неорганические или органические высокомолекулярные соединения, способствующие образованию агрегатов за счет объединения нескольких частиц через макромолекулы адсорбированного или химически связанного полимера [1].

В этой связи для очистки сточных вод от нефтепродуктов, находящихся в грубодисперсном и тонкодисперсном состоянии, как правило, применяют технологические схемы, которые включают не только механическую очистку, но и коагуляцию с применением коагулянтов. Коагулянты, в свою очередь, используются как отдельно, так и совместно с флокулянтами. Одним из способов повышения эффективности коагуляционной очистки нефтесодержащих сточных вод, особенно на действующих очистных сооружениях, является применение новых более эффективных реагентов и композиций на их основе.

Разработка и применение новых более эффективных коагулянтов и флокулянтов с целью ускорения разделения фаз дисперсных систем при минимальном расходе и стоимости реагентов является актуальной и важной проблемой.

Использование флокулянта-коагулянта для очистки промышленных и ливневых стоков на основе природного минерала - нефелина известно с 1960-х гг. В настоящий момент наблюдается повышенный интерес к этому флокулянту-коагулянту (только с 2000 г. получено около 10 патентов по применению флокулянта-коагулянта на основе нефелина).

Н.Е. Кручининой и В. Ким с соавторами разработан способ обработки нефелина серной кислотой [2], в результате чего образуется жидкий алюмокремниевый флокулянт-коагулянт (АКФК). Этот способ получения алюмосиликатного коагулянта, в котором алюмосиликатное сырье обрабатывают 6÷14 % серной кислотой и в полученный раствор вводят

стабилизирующую добавку в количестве $0,05 \div 1,0$ г/л, в качестве которой берут водорастворимые ПАВ, полифосфат натрия, или мочевины. Серную кислоту авторы рекомендуют брать с добавкой соляной кислоты при массовом соотношении (80:20) \div (99:1) соответственно, при их общей концентрации $6 \div 14$ масс. %. Недостатками данного способа является недостаточный срок хранения готового продукта, сложность процесса, использование стабилизирующих полимерных добавок и значительные энергозатраты.

К таким реагентам относятся смешанные коагулянты АКФК и ЖКФК, которые в отличие от сернокислых солей алюминия и железа содержат соединения кремния и проявляют свойства коагулянта и флокулянта [2-8].

В некоторых работах отмечалось, что удаление кремнезема проводится во время процесса смягчения воды, при этом необходимо обеспечивать достаточную жесткость воды, особенно магниевую жесткость. С другой стороны, было проведено несколько исследований с использованием традиционных коагулянтов, таких как квасцы или хлорид железа, для очистки кремнийсодержащих сточных вод, например, целлюлозно-бумажного производства [12]. В этом случае коагуляция с квасцами оказалась более эффективной для удаления кремнезема, чем хлорид железа. Коагуляция и ультрафильтрация также успешно использовались для обработки солоноватой воды, чтобы избежать проблем с диоксидом кремния [13, 14]. Были также изучены квасцы, хлорид железа и алюминат натрия для улучшения скорости удаления диоксида кремния в процессе очистки солоноватой водой [15]. Полиалюминий хлориды эффективны при низких температурах в более широком диапазоне pH, они образуют компактные легко осаждаемые хлопья. При их использовании очень низка вероятность передозировки, и они менее чувствительны к разбросу свойств воды [17]. Поскольку хлориды могут вызвать проблемы с коррозией, иногда они

частично замещаются другими соединениями, такими как сульфаты или нитраты, обеспечивая новый ассортимент продуктов. Основными различиями между этими продуктами являются их основность, прочность и содержание в воде других ионов, таких как кремнезем, кальций или даже органические соединения [18-20]. Хотя механизм удаления кремнезема с использованием полиалюминиевых коагулянтов недостаточно изучен [17, 21], существует единое мнение в том, что они действуют по двум механизмам. Предложены следующие механизмы первичной коагуляции в подобных системах [16, 18]:

- 1) нейтрализация зарядов отрицательных частиц за счет адсорбции положительно заряженных растворенных ионов алюминия;
- 2) адсорбция частиц на поверхности осажденного $Al(OH)_3$.

Опираясь на эти представления нами была выдвинута идея создания композиционных флокулянтов-коагулянтов, содержащих несколько растворимых компонента, способных к образованию активных осадков. При этом эти компоненты выполняют различные функции. С одной стороны, это флокуляция - образование рыхлых хлопьевидных агрегатов (флокул) из мелких частиц дисперсной фазы, находящихся во взвешенном состоянии в жидкой или газовой среде. С другой стороны, это коагуляция - процесс слипания мелких частиц дисперсных систем в более крупные под влиянием сил сцепления с образованием коагуляционных структур.

Поэтому представляет практический интерес сравнение коагулирующих свойств данных смешанных коагулянтов и индивидуальных продуктов при очистке нефтесодержащих сточных вод разных видов, что и явилось целью настоящей работы.

Впервые алюмокремниевый флокулянт-коагулянт (АКФК) был создан в виде жидкого водного раствора с использованием метода сернокислотной обработки нефелина [2]. Недостатками данного продукта являются его

небольшой срок хранения (в течение нескольких суток раствор АКФК превращается в гель и теряет свойства флокулянта-коагулянта), сложность процесса изготовления, использование стабилизирующих полимерных добавок и значительные энергозатраты. Именно поэтому, а также в силу экономической нецелесообразности транспортировки раствора применение алюмокремниевого флокулянта-коагулянта должно было быть сосредоточено в местах его производства. Этот фактор сдерживал практическое использование АКФК в промышленной практике очистки сточных вод, поэтому актуальным является поиск новых реагентов подобного типа и условий их стабилизации.

1. Матрично-изолированные флокулянты-коагулянты

Алюмокремниевый флокулянт-коагулянт АКФК является одной из немногих бинарных композиций, в состав которой входят только неорганические компоненты: коагулянт – сульфат алюминия и анионный флокулянт – активная кремниевая кислота. Действие АКФК основано на том, что в результате взаимодействия первичных компонентов АКФК – коагулянта соединений алюминия и флокулянта активной кремниевой кислоты образуются комплексные соединения, обладающие более высокой флокулирующей способностью – цеолитоподобные наноразмерные структуры с развитой сорбционной поверхностью. Имеет место синергетический эффект - возрастание эффективности воздействия в результате интеграции отдельных процессов в единую систему. Механизм очистки воды реализуется за счет объемной сорбции загрязнителей на самоорганизующихся алюмокремниевых комплексах.

Сернокислотный раствор АКФК был описан как реагент для очистки воды [3]. К существенным недостаткам водных растворов АКФК относятся определенные трудности, возникающие при перевозке, и ограниченность

срока его использования (в течение нескольких суток раствор АКФК превращается в гель и теряет свойства флокулянта-коагулянта). Именно поэтому, а также в силу экономической нецелесообразности транспортировки раствора применение алюмокремниевого флокулянта-коагулянта сосредоточено в местах его производства. Этот фактор сдерживал практическое использование АКФК в промышленной практике очистки сточных вод. Поэтому актуальным является поиск новых реагентов подобного типа и условий их стабилизации.

Для сравнительной характеристики нами был получен жидкий алюмокремниевый флокулянт-коагулянт из нефелинового концентрата серноокислым разложением [2], именуемый далее АКФК-1, и новый алюмокремниевый флокулянт-коагулянт АКФК-2 - белое вещество в гранулах, выделенное в определенных технологических условиях из серноокислого раствора флокулянта-коагулянта АКФК-1.

Нашей задачей являлась разработка способа получения алюмокремниевого флокулянта-коагулянта - в виде кристаллического продукта, который обладает более высокой стабильностью, так срок хранения продукта должен быть не менее 6 месяцев. Он должен быть прост в изготовлении и экономичен при транспортировке, иметь более высокое содержание активной составляющей. Так содержание алюминия, в пересчете на оксид алюминия — $6.8 \div 7.9$ %, кремния, в пересчете на оксид кремния — $10.2 \div 12.0$ %. Должен быть эффективен и прост при использовании для очистки сточных вод.

Поставленная задача была решена с помощью в обработки алюмокремниевого (нефелинового) сырья серной кислотой, отделением жидкой фазы от твердой и обезвоживанием жидкой фазы [4]. Обработку сырья, проводили концентрированной серной кислотой при условиях, обеспечивающих получение концентрированного $20 \div 30$ % и более, водного

раствора флокулянта-коагулянта. Обезвоживание, полученного раствора, с получением сухого продукта, проводили при температуре ниже точки кипения воды, методом упариванием под вакуумом или высокоскоростным диспергированием в высокотемпературном потоке газа-теплоносителя. Полученный продукт сушат и отделяют от теплоносителя, также при температуре ниже точки кипения воды.

Авторами был разработан способ получения алюмокремниевого флокулянта-коагулянта в виде кристаллического продукта, который обладает более высокой стабильностью. Срок хранения продукта составляет более 6 месяцев. Кроме того, он эффективен и прост в использовании, прост в изготовлении и экономичен при транспортировке, имеет более высокое содержание активной составляющей: содержание алюминия в пересчете на оксид алюминия – $6,8 \div 12,7$ %, кремния в пересчете на оксид кремния – $10,2 \div 18,6$ % [4-7].

В основу идеи такого метода синтеза были заложены принципы, лежащие в основе известного метода матричной изоляции, получившей развитие в конце прошлого века. Метод матричной изоляции позволяет замораживать и изучать реакционноспособные частицы с коротким временем жизни в инертной твердой матрице. Как известно, межмолекулярное взаимодействие наиболее сильно проявляется в случае химически активных частиц, таких, как большинство атомов, свободных радикалов и молекул, которые являются мономерными только при высоких температурах, и их можно исследовать в газовой фазе лишь в низкой концентрации. Однако даже в таких экстремальных условиях некоторые частицы настолько реакционноспособны, что существуют в течение очень короткого времени после образования, поэтому изучение их молекулярных свойств весьма затруднено.

Метод матричной изоляции возник, как попытка преодолеть указанные выше трудности при исследовании реакционноспособных молекул. Он заключается в замораживании изучаемых молекул в жестком окружении (матрице) химически инертного вещества при низких температурах. Жесткость матрицы препятствует диффузии активных молекул, т.е. затрудняет их взаимодействие с другими подобными частицами. В свою очередь инертность матричного вещества необходима, для предотвращения взаимодействия активных частиц с матрицей [9]. Такая ситуация прослеживается и при получении алюмокремниевых флокулянтов-коагулянтов.

Использование подобных технологических приемов, позволило «заморозить» и изолировать в матрице твердой фазе компоненты флокулянта-коагулянта - кислые соли сульфата алюминия и активную кремниевую кислоту, находящуюся в нанодисперсном состоянии. Быстрый перевод активных компонентов в твердое состояние позволяет резко снизить скорости диффузионных процессов и, при этом, сохранить активность материала.

Полученный материал был назван АКФК-2. Он содержит: алюминия (в пересчете на оксид алюминия) не менее 11.1-12.7 масс. %; кремния (в пересчете на оксид кремния) не менее 16,3÷18,6 масс. %. При растворении в воде с образованием 1% раствора, его показатель рН был не более 3,5.

Проведены лабораторные испытания АКФК-1 и АКФК-2 по очистке воды на модельных образцах, а также на образцах сточных вод нефтеперерабатывающих производств. Для этого к образцам воды добавляли АКФК различной концентрации, барботировали воздухом пробы в течение определенного времени и контролировали показатели качества по типовым методикам.

Испытания проводили с добавлением АКФК-1 в виде раствора, а АКФК-2 - в виде раствора или в порошкообразном состоянии, что расширило его преимущества.

Для сравнения эффективности АКФК-1 и АКФК-2 проверяли их действие как флокулянтов-коагулянтов по следующим показателям: мутность, цветность, массовые концентрации железа (III), хрома (III), фосфат-ионов и концентрация нефтепродуктов в воде. Определение показателя мутности проводили фотометрически, путем сравнения проб исследуемой воды со стандартными суспензиями каолина. Результаты измерений представлены на рисунках 1 и 2.

Из рисунка видно, что оптимальная доза АКФК-1 для достижения мутности, равной $1,5 \text{ мг}/\text{дм}^3$, лежит в интервале $23 \div 30 \text{ мг } \text{Al}_2\text{O}_3/\text{л}$, а для АКФК-2 - $25 \div 35 \text{ мг } \text{Al}_2\text{O}_3/\text{л}$. Приведенные данные показывают, что применение АКФК-2 позволяет достичь такой же степени очистки, как при применении АКФК-1. Из экспериментальных данных по эффективности обесцвечивания воды определено, что при концентрации АКФК-1 и АКФК-2, равной $30 \div 40 \text{ мг } \text{Al}_2\text{O}_3/\text{л}$, цветность воды достигает ПДК.

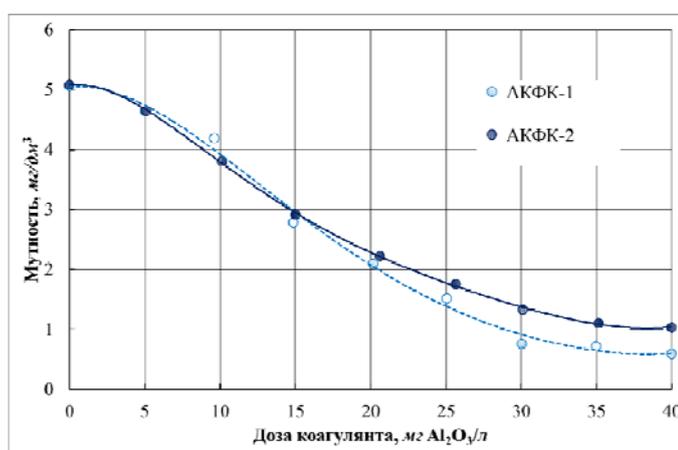


Рисунок 1. Зависимость мутности очищенной воды и дозы коагулянта.

Сравнение эффективности АКФК-1 и АКФК-2 по обезжелезиванию воды представлено на рисунке 2 (исходная концентрация железа (III) составляла 5,1 мг/л). Из табличных данных видно, что при степени очистки на 70-80% требуется меньшая доза АКФК-2, чем АКФК-1. Это подтверждает более эффективное использование АКФК-2 по сравнению с АКФК-1.

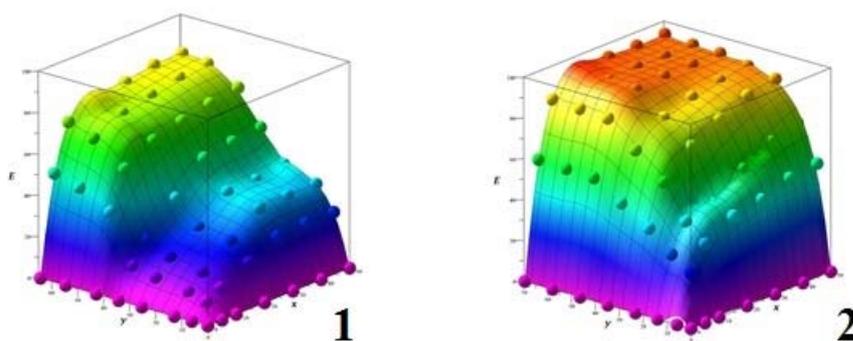


Рисунок 2. Степень экстракции железа ($E, \%$) в зависимости от дозы коагулянта и времени осаждения. Концентрация железа в растворе составляла 2 масс. %. x - время осаждения, мин; y - Доза коагулянта в пересчете на $Al_2O_3, \text{мг/л}$. 1 - АКФК-1; 2 - АКФК-2. Размеры экспериментальных точек соответствуют доверительным интервалам измеряемого параметра.

Положительная динамика в преимуществах АКФК-2 наблюдается и при очистке сточных вод от загрязнений нефтепродуктами, при этом АКФК-2 может быть использован, как в предварительно растворенном, так и в порошкообразном состоянии.

Таким образом, АКФК-2 полученный по новой технологии в виде порошка, обладает превосходством по ряду показателей перед жидким серноокислотным АКФК-1. Кроме того, хранение и транспортировка АКФК-2 проще и экономически выгоднее. Отсюда следует, что использование его в сфере водоочистки предпочтительнее.

Как показали эксперименты, полученный таким образом материал может храниться длительное время. При гарантийном сроке хранения 0,5 года не наблюдается заметных изменений свойств материала. Для отдельных образцов наблюдалось сохранение до 90% активности в течение более 2 лет. Получаемый водный раствор АКФК в концентрации 0,1÷2,0% стабилен относительно длительное время. Для эффективной очистки воды требуется реагента в значительно меньших количествах. Важной особенностью является возможность использования порошкообразного АКФК при очистке воды от нефтепродуктов и соединений тяжелых металлов.

2. Развитие технологии получения матрично-изолированных флокулянтов-коагулянтов

Дальнейшее развитие работ по отработке промышленной технологии производства АКФК выявило ряд существенных недостатков данного способа. К этим недостаткам можно отнести сложность процесса получения алюмокремниевого флокулянта-коагулянта, его многостадийность, и в связи с этим значительные энергозатраты, а также необходимость использования дорогостоящего оборудования для быстрой сушки растворов. В связи с этим задачей дальнейшей разработки стало создание простого и быстрого способа получения алюмокремниевого флокулянта-коагулянта с заранее заданным соотношением содержания активных компонентов в пересчете на оксид алюминия и оксид кремния, а также в виде кристаллического порошка, обладающего постоянным составом и высокой стабильностью, простотой в использовании для водоочистки.

Поставленная задача получения флокулянта-коагулянта как композиционного реагента была решена путем твердофазного смешения исходных компонентов [6]. В качестве исходных компонентов использовали сульфат алюминия, сульфат натрия (безводный) и гидросульфат натрия, либо

сульфат алюминия и гидросульфат натрия, либо сульфат алюминия, сульфат натрия (безводный) и концентрированную серную кислоту (96%). Затем на 2-й стадии, к полученной сухой смеси, при перемешивании, добавляют тонкомолотый твердый силикат натрия (“Монасил” - жидкое стекло в сухом виде) с модулем $1,5 \div 3,0$, при следующем соотношении компонентов соответственно, для первого варианта, масс.ч.: 3,4 : 2,1 : 1,4 : 1, либо для второго варианта, масс.ч.: 3,4 : 1,4 : 1, либо для третьего варианта, масс.ч.: 3,4 : 2,9 : 0,6 : 1. При этом получают сухой порошок флокулянта-коагулянта с концентрацией действующих компонентов $57 \div 75\%$.

Технический результат от вышеперечисленной совокупности признаков достигается тем, что при использовании компонентов АКФК в различных соотношениях получается продукт с заранее заданными параметрами содержания активных компонентов в пересчете на оксид алюминия и оксид кремния, что позволяет получать флокулянт-коагулянт с наиболее эффективным составом для очистки вод с различными типами загрязнений. Положительный эффект достигается тем, что конечный продукт представляет собой кристаллическое вещество, характеризующееся высокой стабильностью (срок хранения продукта не менее 12 месяцев), простотой получения и экономичностью транспортировки. Кроме того, при получении продуктов из природного нефелинового сырья образуется достаточно большое количество твердых отходов, представляющих собой нерастворимую часть нефелинового концентрата. В связи с этим у технологии переработки нефелинового сырья существует проблема отмывки образующейся твердой фазы от технологических растворов и ее последующей утилизации.

Получаемому по предлагаемому способу продукту присвоено наименование АКФК-3. Эффективность АКФК-3 проверена на таких показателях, как цветность воды, содержание фосфат ионов, содержание

Cu(II) и др. Сравнение эффективности флокулянтов-коагулянтов АКФК-2 и АКФК-3 на сточной воде городских очистных сооружений по параметру "цветность" представлена на рисунке 3. Из представленных данных видно, что алюмокремниевый флокулянт-коагулянт АКФК-3, полученный по новому способу, по эффективности действия не уступает продукту АКФК-2, полученному из нефелинового сырья.

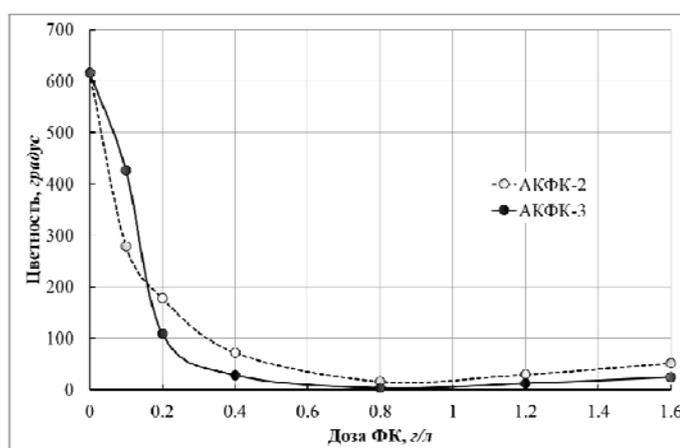
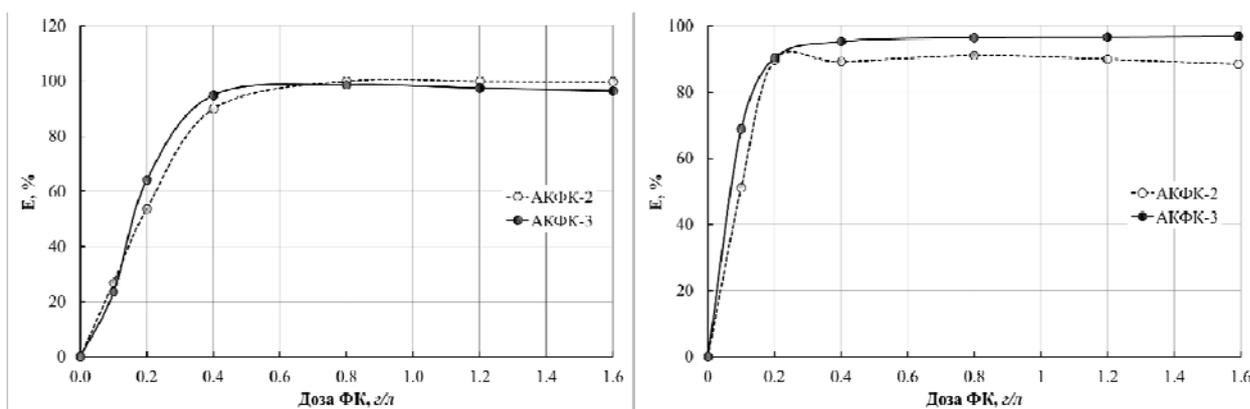


Рисунок 3. Представлена зависимость цветности очищаемой воды от дозы флокулянта-коагулянта (ФК).

Было проведено сравнение эффективности коагулянтов АКФК-2 и АКФК-3 на сточной воде городских очистных сооружений по очистке от фосфат-ионов и ионов меди(II). Полученные данные представлены на рисунке 4.



А

Б

Рисунок 4. Зависимость степени извлечения фосфат-ионов (А) и ионов меди(II) от дозы флокулянта-коагулянта.

Из всех представленных выше данных видно, что АКФК-3, по эффективности действия не уступает продукту, полученному из природного нефелинового сырья.

3. Сравнение свойств разработанных флокулянтов-коагулянтов с существующими аналогами

Объектами исследования являлись следующие продукты, выпускавшиеся промышленно:

АКФК – алюмокремниевый флокулянт-коагулянт, производимый промышленно, в соответствии с технической документацией, разработанной авторами.

ГХА – гидроксохлорид алюминия $Al(OH)_{(3-m)}Cl_m$, $m \approx 0.8$, содержание основного вещества – 95%;

СА – сульфат алюминия, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, содержание основного вещества – 96%.

На примере речной воды в период паводка, проведено сравнение эффективности действия флокулянтов-коагулянтов. На рисунках 5 и 6 приведены показатели воды после реагентной обработки. Пересчет доз коагулянтов по сумме активных оксидов в расчете на товарные продукты осуществлялся следующим образом: Необходимая доза флокулянта-коагулянта, необходимая для осуществления эффективной очистки воды составляла 15 мг $(Al_2O_3 + SiO_2)/л$ очищаемой воды. При этом соответствующие дозы сравниваемых флокулянтов-коагулянтов составляли: АКФК - 130 г/м³ воды; ГХА - 32 г/м³ воды; СА - 100 г/м³ воды.

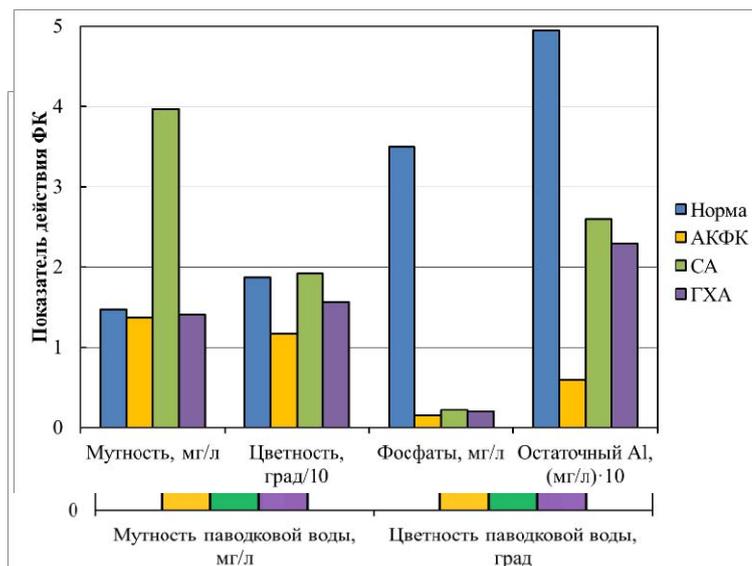


Рисунок 5. Сравнение эффективности действия флокулянтов-коагулянтов на примере паводковой речной воды. Результаты приведены для содержания реагента в количестве 15 мг Al_2O_3 на 1 л очищаемой воды.

Рисунок 6. Сравнение эффективность коагулирующего действия АКФК, сульфата алюминия (СА) и гидроксохлорида алюминия (ГХА). Испытания проводились на сточной воде, отобранной на городских очистных сооружениях. Результаты приведены для содержания реагента в количестве 15 мг Al_2O_3 на 1 л очищаемой воды.

4. Синтез и свойства железосодержащих флокулянтов-коагулянтов

Среди известных реагентов для водоподготовки существует отдельный класс железосодержащих коагулянтов. Из солей железа наиболее употребительны сульфаты железа (II) и хлорид железа (III). Соли железа обладают лучшими коагулирующими свойствами в интервале рН 3,5÷6,5 и 8÷11. Обесцвечивание воды лучше протекает при рН 3,5÷5,0. Соли железа предпочтительно применять при очистке мутных жестких вод с высоким значением рН, а также при очистке стоков [1].

Они позволяют устранять запахи и привкусы, обусловленные присутствием сероводорода, удалять соединения мышьяка, марганца, меди, а также способствуют окислению органических соединений. По сравнению с солями алюминия, соли железа могут применяться при очистке вод с более разнообразным солевым составом и различными значениями рН, они оказывают лучшее действие при низких температурах, характеризуются большой прочностью и гидродинамическими размерами хлопьев. Применение методов синтеза, использованных для получения алюмокремниевых флокулянтов-коагулянтов, в частности, использование подходов матричной изоляции активных компонентов, позволило создать аналогичные продукты на основе соединений железа [7].

В качестве недостатков солей железа(III), как коагулянтов, следует отметить повышенное корродирующее действие на технологическое оборудование. При взаимодействии ионов железа с некоторыми органическими соединениями образуются растворимые, сильно окрашенные комплексы. При использовании в качестве коагулянта индивидуальных солей железа(II) необходимо применять известь и хлор для окисления железа до трехвалентного состояния. В противном случае мы наблюдаем сильное замедление хлопьеобразования. Однако если объединить коагулирующее действие солей железа с флокулирующим действием кремнекислоты, по

аналогии с композиционными флокулянтами-коагулянтами типа АКФК, может возникнуть синергетический эффект. Таким образом, можно усилить достоинства коагулянтов на основе солей железа и уменьшить их недостатки.

Задачей настоящей работы явилась разработка способа получения железокремниевого флокулянта-коагулянта (далее ЖКФК) с заранее заданным соотношением содержания активных компонентов в пересчете на оксид железа (II) и оксид кремния. Продукт должен иметь вид кристаллического порошка, обладать постоянным составом и высокой стабильностью. Срок его хранения должен быть не менее одного года. Получаемый продукт должен быть экономичен при транспортировке и применении для более простой и эффективной очистки воды от загрязнений.

Поставленная задача была решена с помощью методов, указанных в разделе 2, в частности с использованием подходов матричной изоляции активных компонентов. Так получение железокремниевого флокулянта-коагулянта осуществляли путем смешения исходных компонентов. На 1-й стадии, в качестве исходных компонентов использовали сульфат железа (II) ($FeSO_4 \cdot 4H_2O$), безводный сульфат натрия (Na_2SO_4) и концентрированную серную кислоту (96%), либо сульфат железа (II) и гидросульфат натрия ($NaHSO_4 \cdot H_2O$). Затем, на 2-й стадии, к полученной сухой смеси при непрерывном перемешивании добавляют безводный силикат натрия, с модулем $1,5 \div 3,0$. При этом соотношение компонентов поддерживают на уровне, соответственно: $1,5:2,1:0,6:1$ (масс.ч.), либо: $1,5:1,4:1$ (масс.ч.). В результате получают сухой порошок флокулянта-коагулянта с концентрацией действующих компонентов $45 \div 48\%$ [7]. Получение железокремниевого флокулянта-коагулянта ведут смешением исходных компонентов в виде сухих порошков с получением различных соотношений

действующих компонентов FeO/SiO_2 в зависимости от предполагаемых объектов использования.

Использование полученного флокулянта коагулянта ЖКФК, как и описанные выше способы обработки воды, включают введение железокремниевого флокулянта-коагулянта, барботирование или механическое перемешивание с последующим отделением образующегося осадка. Достижимый при этом положительный эффект заключается в том, что получаемый продукт представляет собой кристаллическое вещество, обладающее высокой стабильностью (срок хранения продукта не менее 12 месяцев), простотой и экономичностью транспортировки. При этом внесение продукта в очищаемую воду осуществляется в виде порошка или 0,1÷1,0% водного раствора для создания концентрации 0,09÷0,8 г флокулянта-коагулянта на 1 л очищаемой воды.

Преимущество данного способа получения материала заключается в том, что при использовании компонентов ЖКФК в различных соотношениях, получается продукт с заранее заданным содержанием оксида железа (II) и оксида кремния. Это позволяет получать композиционный флокулянт-коагулянт с наиболее эффективным составом, предназначенным для очистки вод с различными типами загрязнений. Результаты испытаний иллюстрируется примерами проведенных на модельных и реальных загрязненных водах, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Результаты испытаний флокулянта-коагулянта ЖКФК на модельных и реальных загрязненных водах

Удаляемая примесь	трация примеси	Содержание ЖКФК	Время барботажа	отстаивания,	Очистки	НОГО	ВОДНО
-------------------	----------------	-----------------	-----------------	--------------	---------	------	-------

		г/л	мг FeO/л	воздухом, минут			
Cu ²⁺	5,0	0,1÷0,2	6,3÷12,5	15	20-30	88÷98	1
Cu ²⁺	1,43	0,2÷0,4		15	30	84÷88	2
V(V)	1,93	0,1-0,2	6,3÷12,5	15		80÷90	2
Cr ³⁺	1,2		4,4÷5,5	15	40	95-99	1
Cr(VI)	0,4		0,07÷0,09	15	30	90÷99	2
Мутность	14,3	10	20	15	30	90	2
Нефтепродукты	50,5	1		5	5	90÷98	3

1 - Искусственный образец

2 - Сточная вода промышленного предприятия

3 - Ливневый сток нефтебазы

5. Эффективность применения композиционных коагулянтов АКФК и ЖКФК для очистки нефтесодержащих сточных вод

Эксперименты проводили на реальной нефтесодержащей сточной воде, характеристики которой представлены в таблице 2.

Сточная вода нефтеперерабатывающего завода (Ярославль) представляла собой мутную желтовато-зеленоватую жидкость с запахом нефтепродуктов. Ливневой сток нефтебазы представлял собой светло-серую жидкость, а сточная вода с автомойки имела темно-серый цвет. Оба этих стока не осветлялись при длительном отстаивании и имели сильный запах нефтепродуктов.

Проведены исследования свойств флокулянтов-коагулянтов АКФК и ЖКФК. Для сравнения были взяты стандартные продукты - сульфат

алюминия (СА) и сульфат железа (II) (СЖ, железный купорос). Характеристики исследованных коагулянтов представлены в работе [8].

Таблица 2.

Характеристики нефтесодержащих сточных вод, использованных в качестве экспериментальных объектов

Показатель	Общий сток нефтеперерабатывающего завода (НПЗ)	Сточная вода автомойки	Ливневой сток нефтебазы
рН	7,48	6,92÷7,1	7,48÷7,6
Нефтепродукты	5,5	50,5÷139,54	46,7÷83,0
Мутность, мг/л	47	74,8÷106,9	84,0÷154,0
Цветность, град.*	301	83	47

* цветность измерялась в градусах хром-кобальтовой шкалы.

Результаты экспериментов по определению эффективности снижения мутности, цветности и содержания нефтепродуктов в сточной воде НПЗ алюминий содержащими коагулянтами в зависимости от их дозы представлены на рис. 7-А. Как следует из полученных данных АКФК и СА обладают близкой коагулирующей активностью и обеспечивают практически равное снижение мутности и содержания нефтепродуктов при самостоятельном применении, при дозах 10-20 мг/л (по оксиду алюминия). Однако АКФК обеспечивает большее снижение цветности, чем СА во всем интервале испытанных доз реагентов от 5 до 46 мг/л (рис. 7).

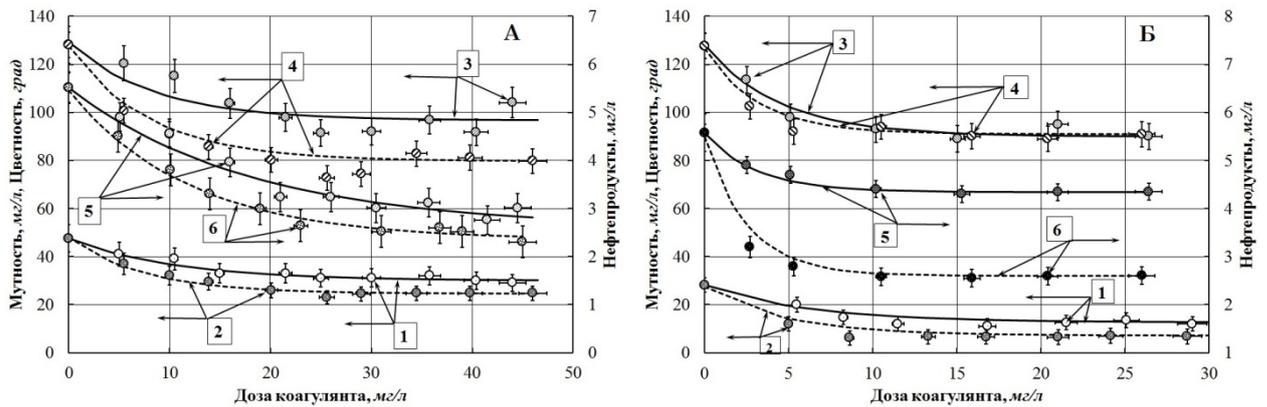


Рисунок 7. Зависимость мутности (1, 2), цветности (3, 4) и содержания нефтепродуктов (6, б) отстаивной сточной воды НПЗ от дозы реагентов: сульфат алюминия (А) или сульфата железа (II) (Б) (1, 3, 5) и флокулянта-коагулянта (2, 4, 6). А – АКФК; Б – ЖКФК.

При использовании железосодержащих коагулянтов, мутность и цветность сточной воды, нефтеперерабатывающего завода снижается в равной степени, как флокулянт-коагулянт ЖКФК, так и железным купоросом. Содержание нефтепродуктов в очищенной воде значительно ниже при применении ЖКФК, чем железного купороса (рис. 7 Б). При дозе коагулянтов 5 мг/л остаточное содержание, нефтепродуктов в очищенной воде также ниже при коагуляции ЖКФК, чем при коагуляции железным купоросом. Оптимальная величина рН при применении ЖКФК составляет $8,3 \div 8,7$, как показано на рис. 8.

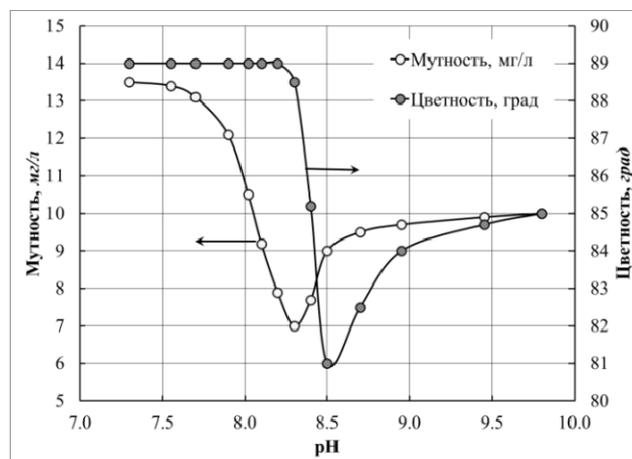


Рисунок 8. Зависимость мутности и цветности сточной воды НПЗ от рН при дозе ЖКФК 30 мг/л, при продолжительности отстаивания в течение 10 мин.

Сравнение коагулирующей способности алюмо- и железосодержащих коагулянтов показало, что для обеспечения одинакового эффекта очистки сточных вод НПЗ, железосодержащие коагулянты требуются в дозах в 2 раза меньших (5 мг/л), чем дозы алюмосодержащих коагулянтов (10 мг/л). Экспериментальные результаты, полученные при оценке эффективности применения композиционных флокулянтов-коагулянтов АКФК, ЖКФК и базовых коагулянтов - сульфатов алюминия и железа(II) для очистки сточной воды автомойки, представлены на рис. 9-А. Как следует из рис. 9 флокулянт-коагулянт АКФК в большей степени снижает мутность сточной воды, чем СА, при одинаковом остаточном содержании нефтепродуктов. При этом коагулянт ЖКФК в большей степени, чем СЖ (рис. 9-Б), снижает мутность и содержание нефтепродуктов.

Эксперименты по очистке ливневых сточных вод нефтебазы, также, как и при очистке сточных вод НПЗ и автомойки, показали высокую эффективность применения флокулянтов-коагулянтов. При этом удается обеспечить максимальное снижение содержания нефтепродуктов и взвешенных веществ при дозах коагулянта 5÷10 мг/л (рис. 10-А). По эффективности коагулянт АКФК несколько лучше, чем СА (рис. 10-А). В то же время коагулянт ЖКФК в дозе 5 мг/л обеспечивает значительное меньшее содержание нефтепродуктов в очищенной воде, чем СЖ при одновременном снижении мутности очищенной воды (рис. 10-Б).

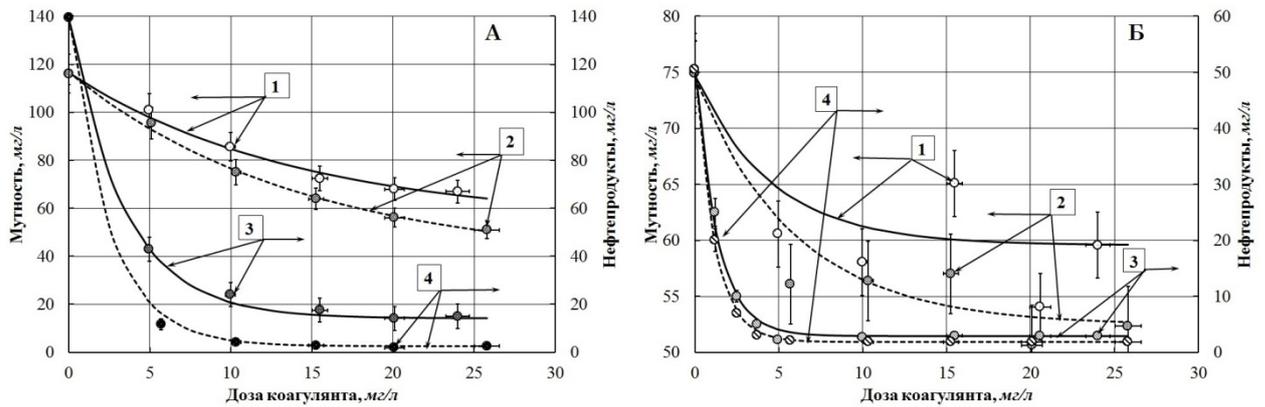


Рисунок 9. Зависимость мутности (1, 2) и содержания нефтепродуктов (3, 4) отстаиванной сточной воды автомойки от дозы реагентов: сульфат алюминия (А) или сульфата железа (II) (Б) (1, 3) и флокулянт-коагулянта (2, 4). А – АКФК (при pH 6,4÷7,0); Б – ЖКФК (pH 9,8÷10,4).

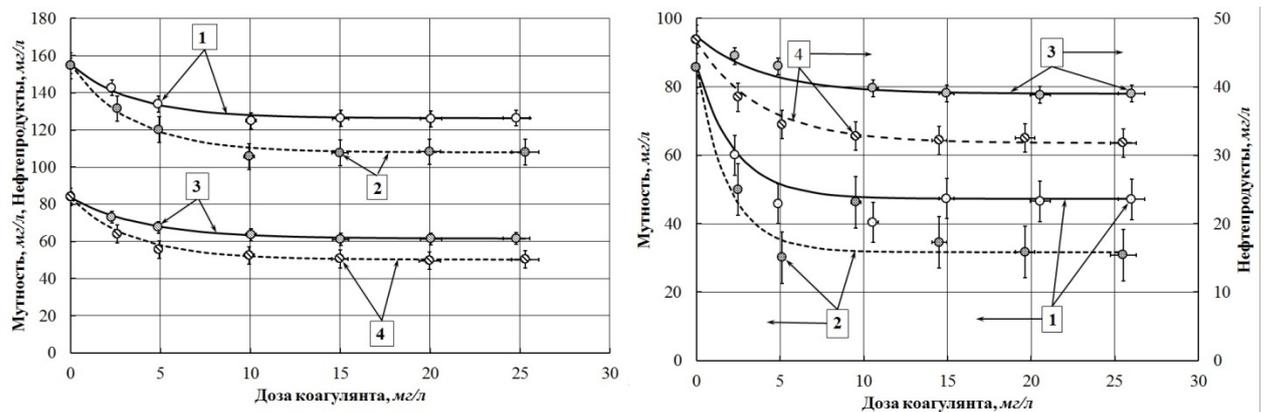


Рисунок 10. Зависимость качества отстаиванной: мутности (1, 2) и содержания нефтепродуктов (3, 4) после коагуляции сточной воды нефтебазы от дозы алюмосодержащих коагулянтов: сульфат алюминия (А) или сульфата железа (II) (Б) (1, 3) и флокулянт-коагулянта (2, 4).

А – АКФК (при pH 6,4÷7,0); Б – ЖКФК (pH 9,8÷10,4).

Результаты, представленные на рисунках 7-10, хорошо описываются экспоненциальной зависимостью:

$$P = P_0 - A + A \cdot e^{-\frac{C \ln 2}{C_{0,5}}}$$

где: P – измеряемый параметр для сточной воды (мутность, содержание нефтепродуктов, цветность); P_0 – начальное значение измеряемого параметра; A – максимальная величина снижения измеряемого параметра под действием

флокулянта-коагулянта; c – доза флокулянта-коагулянта в сточной воде ($мг/л$); $C_{0,5}$ – доза флокулянта-коагулянта в сточной воде, при которой достигается снижение величины измеряемого параметра до 50 % от общей величины снижения измеряемого параметра. Исходя из этого можно оценить величину параметра A :

$$A = 2 \cdot (P_0 - P(C_{0,5}))$$

где $P(C_{0,5})$ – величина измеряемого параметра при дозе флокулянта-коагулянта в сточной воде равной $C_{0,5}$.

Результаты обработки экспериментальных данных с использованием указанного выше уравнения представлены в таблице 3. Из этих данных можно видеть объективную характеристику оценки воздействия каждого из использованных реагентов. Также можно заключить, что различное действие реагентов на различные сточные воды, по-видимому, связано с различиями в химическом составе примесей нефтепродуктов имеющих в различной сточной воде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлены следующие факты. Флокулянт-коагулянты АКФК и ЖКФК представляют собой порошкообразные композиционные реагенты белого или серого цвета, хорошо растворимые в воде с образованием устойчивых при хранении 0.1÷5% водных растворов с кислой реакцией среды.

Таблица 3.

Параметры воздействия стандартных коагулянтов и разработанных композиционных флокулянтов-коагулянтов на сточные воды различных предприятий, содержащие нефтепродукты.

	Тип коагулянта	Мутность	Нефтепродукты	Цветность
--	----------------	----------	---------------	-----------



		$C_{0,5}$	$A, \%$	$C_{0,5}$	$A, \%$	$C_{0,5}$	$A, \%$
Сточная вода НПЗ	СА	7,37	37,0	12,40	48,6	5,84	24,5
	АКФК	5,22	48,3	8,26	58,3	5,56	37,8
Сточная вода автомойки	СА	9,76	53,4	2,36	89,9		
	АКФК	9,79	67,5	1,72	98,2		
Сточная вода нефтебазы	СА	2,41	18,2	2,79	26,6		
	АКФК	2,36	30,2	2,38	40,1		
Сточная вода НПЗ	СЖ	4,29	54,9	2,13	22,1	3,09	29,5
	ЖКФК	3,32	74,4	1,75	53,4	2,23	28,7
Сточная вода автомойки	СЖ	3,17	20,5	0,93	94,3		
	ЖКФК	4,11	30,0	0,81	96,3		
Сточная вода нефтебазы	СЖ	1,58	44,8	2,74	16,8		
	ЖКФК	1,30	63,0	2,68	32,2		

АКФК, по сравнению с сульфатом алюминия, имеет следующие преимущества:

- при очистке природных вод повышается эффективность очистки по мутности, цветности, перманганатной окисляемости при низких температурах, сокращаются дозы АКФК, по сравнению с сульфатом алюминия, на 20÷25%, уменьшается содержание остаточного алюминия в очищенной воде;

- при очистке сточных вод снижается доза АКФК на 25÷30%, повышается эффективность очистки от нефтепродуктов, растворенных органических веществ (по показателю ХПК), ионов тяжелых металлов.

АКФК рекомендуется использовать вместо сульфата алюминия на существующих и вновь проектируемых очистных сооружениях.

АКФК без внесения дополнительных флокулянтов может применяться в схемах с отделением продуктов коагуляции загрязнений в природных и сточных водах методами фильтрации и напорной флотацией.

ЖКФК, по сравнению с солями железа, имеет следующие преимущества:

ЖКФК обеспечивает получение железокремниевого флокулянта-коагулянта с заранее заданным соотношением содержания оксида железа (II) и оксида кремния в виде кристаллического порошка, обладающего постоянным составом и высокой стабильностью - не менее одного года, экономичностью при транспортировке, и эффективностью при применении - эффективная очистка воды от загрязнений.

Экспериментально показано, что композиционные флокулянты-коагулянты АКФК и ЖКФК, является самым эффективными реагентами для очистки нефтесодержащих сточных вод, из тех реагентов, которые прошли испытания - СА, СЖ, АКФК, ЖКФК. Композиционный флокулянт-коагулянт АКФК является более эффективным для снижения цветности сточных вод, по сравнению с ЖКФК, что обусловлено отсутствием окраски соединений алюминия, по сравнению с соединениями железа. Композиционный флокулянт-коагулянт ЖКФК является наиболее эффективным для снижения содержания нефтепродуктов в сточных водах.

Литература

1. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение. – Л.: Химия, 1987. 287 с.

2. Кручинина Н.Е., Турниер В.Н., Лисюк Б.С., Ким В. Способ получения алюмосиликатного коагулянта // Патент РФ № 2225838 МПК 7, C01F7/56, C01F7/74, C02F1/52.
 3. Кручинина Н.Е. АКФК как альтернатива традиционным коагулянтам в процессах водоочистки и водоподготовки // Экология производства. – 2006. – № 2. – С. 46–50.
 4. Кудрявцев П.Г., Недугов А.Н. и др. Способ получения алюмокремниевое флокулянта-коагулянта и способ очистки с его помощью воды // Патент РФ № 2388693 МПК, C01B33/26, C01F7/74, C02F1/52. – 2008.
 5. Kim Y.H. Coagulants and Flocculants: Theory & Practice 1st Edition, Tall Oaks Pub; 1995, 96 p. ISBN-13: 978-0927188043
 6. Недугов А.Н., Кудрявцев П.Г., Кудрявцев Н.П. и др. Способ получения композиционного алюмокремниевое флокулянта-коагулянта // Патент РФ № 2447021 МПК, C01B33/26, C02F1/52, C01F7/74. – 2010.
 7. Недугов А.Н., Кудрявцев П.Г., Кудрявцев Н.П. и др. Способ получения железокремниевое флокулянта-коагулянта и способ обработки воды // Патент РФ № 2438993 МПК, C02F1/52, C01G49/14, C01B33/32, B01D21/01. – 2010.
 8. Кудрявцев П.Г., Кудрявцев Н.П. Новые высокотехнологичные композиционные флокулянты-коагулянты как альтернатива известным реагентам водоочистки // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – ISJAEE, 2016. – № 11–12. – С. 94–104.
 9. Cradock S., Hinchcliffe A.J. Matrix Isolation. A Technique for the Study of Reactive Inorganic Species, Cambridge University Press, Cambridge, 1975.
 10. Pavlova S., Dobrevsky I. Modified Sirofloc process for natural water treatment, Desalination, vol. 173 2005, p. 55-59, doi: 10.1016/j.desal.2004.07.043.
-

11. Pavlova S. Sirofloc process for natural water treatment, Second Int. Symp. Ecology 93, 1993, pp. 241-247.
 12. El-Bestawy E., El-Sokkary I., Hussein H., Abu Keela A.F. Pollution control in pulp and paper industrial effluents using integrated chemical-biological treatment sequences, J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 35, 2008, p. 1517–1529.
 13. Chen S., Cheng H., Yang S. In-line coagulation/ultrafiltration for silica removal from brackish water as membrane pretreatment, Sep. Purif. Technol., 70, 2009, p. 112–117.
 14. Ma W., Zhao Y., Wang L. The pretreatment with enhanced coagulation and a UF membrane for seawater desalination with reverse osmosis, Desalination, vol. 203, 2007, p. 256–259.
 15. Al-Rehaili A.M. Comparative chemical clarification for silica removal from RO groundwater feed, Desalination, vol. 159, 2003, p. 21–31.
 16. Ahmad A.L., Wong S.S., Teng T.T., Zuhairi A. Improvement of alum and PACl coagulation by polyacrylamides (PAMs) for the treatment of pulp and paper mill wastewater, Chem. Eng. J., vol. 137, 2008, p. 510–517.
 17. Ye C., Wang D., Shi B., Yu J., Qu J., Edwards M., Tang H.M. Alkalinity effect of coagulation with polyaluminum chlorides: role of electrostatic patch, Colloids Surf., vol. A 294, 2007, p. 163–173.
 18. Miranda R., Negro C., Blanco A. Internal treatment of process waters in paper production by dissolved air Flotation with newly developed chemicals. 2. Field trials, Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 48, 2009, p. 3672–3677.
 19. Pernitsky D.J., Edzwald J.K. Selection of alum and polyaluminum coagulants: principles and applications, J. Water Supply Res. Technol.-AQUA, vol. 55, 2006, p. 88–98.
 20. Lee K.E., Morad N., Teng T.T., Poh B.T. Development, characterization and application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: a review, Chem. Eng. J., vol. 203, 2012, p. 370–386.
-



21. Wu X., Ge X., Wang D., Tang H. Distinct coagulation mechanism and model between alum and high Al₁₃-PACl, *Colloids Surf.*, vol. A 305, 2007, p. 89–96.

References

1. Zapol'skij A.K., Baran A.A. Koagulyanty i flokulyanty v processah ochildki vody: Svoystva. Poluchenie. Primenenie. [Coagulants and flocculants in water purification processes: Properties. Receiving. Application]. L.: Himiya, 1987. 287 p.
 2. Kruchinina N.E., Turnier V.N., Lisyuk B.S., Kim V. Sposob polucheniya alyumosilikatnogo koagulyanta. [Method for production of aluminosilicate coagulant]. Patent RF № 2225838 MPK 7, C01F7/56, C01F7/74, C02F1/52.
 3. Kruchinina N.E. *Ekologiya proizvodstva*. 2006. № 2. pp. 46–50.
 4. Kudryavcev P.G., Nedugov A.N. i dr. Sposob polucheniya alyumokremnievogo flokulyanta-koagulyanta i sposob ochildki s ego pomoshch'yu vody. [A method for producing an alumina-silica flocculant-coagulant and a method for purifying water]. Patent RF № 2388693 MPK, C01B33/26, C01F7/74, C02F1/52. 2008.
 5. Kim Y.H. *Coagulants and Flocculants: Theory & Practice* 1st Edition, Tall Oaks Pub; 1995, 96 p. ISBN-13: 978-0927188043
 6. Nedugov A.N., Kudryavcev P.G., Kudryavcev N.P. i dr. Sposob polucheniya kompozitsionnogo alyumokremnievogo flokulyanta-koagulyanta. [A method for producing a composite silica-alumina flocculant-coagulant]. Patent RF № 2447021 MPK, C01B33/26, C02F1/52, C01F7/74. 2010.
 7. Nedugov A.N., Kudryavcev P.G., Kudryavcev N.P. i dr. Sposob polucheniya zhelezokremnievogo flokulyanta-koagulyanta i sposob
-

- obrabotki vody. [A method for producing an iron-silicon flocculant-coagulant and a method for treating water]. Patent RF № 2438993 MPK, C02F1/52, C01G49/14, C01B33/32, B01D21/01. 2010.
8. Kudryavcev P.G., Kudryavcev N.P. Mezhdunarodnyj nauchnyj zhurnal «Al'ternativnaya ehnergetika i ehkologiya». ISJAEE, 2016. № 11–12. pp. 94–104.
 9. Cradock S., Hinchcliffe A.J. Matrix Isolation. A Technique for the Study of Reactive Inorganic Species, Cambridge University Press, Cambridge, 1975.
 10. Pavlova S., Dobrevsky I. Modified Sirofloc process for natural water treatment, Desalination, vol. 173 2005, p. 55-59, doi: 10.1016/j.desal.2004.07.043.
 11. Pavlova S. Sirofloc process for natural water treatment, Second Int. Symp. Ecology 93, 1993, pp. 241-247.
 12. El-Bestawy E., El-Sokkary I., Hussein H., Abu Keela A.F. J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 35, 2008, p. 1517–1529.
 13. Chen S., Cheng H., Yang S. Sep. Purif. Technol, 70, 2009, p. 112–117.
 14. Ma W., Zhao Y., Wang L. Desalination, vol. 203, 2007, p. 256–259.
 15. Al-Rehaili A.M. Desalination, vol. 159, 2003, p. 21–31.
 16. Ahmad A.L., Wong S.S., Teng T.T., Zuhairi A. Chem. Eng. J., vol. 137, 2008, p. 510–517.
 17. Ye C., Wang D., Shi B., Yu J., Qu J., Edwards M., Tang H.M. Colloids Surf., vol. A 294, 2007, p. 163–173.
 18. Miranda R., Negro C., Blanco A. 2. Field trials, Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 48, 2009, p. 3672–3677.
 19. Pernitsky D.J., Edzwald J.K. J. Water Supply Res. Technol.-AQUA, vol. 55, 2006, p. 88–98.
-



20. Lee K.E., Morad N, Teng T.T., Poh B.T. Chem. Eng. J., vol. 203, 2012, p. 370–386.
21. Wu X., Ge X., Wang D., Tang H. Colloids Surf., vol. A 305, 2007, p. 89–96.