

Новый высокоэффективный реагент для очистки водных систем разной природы

В.И. Каиковский, В.В. Войновский

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины
Украина, 02160 Киев, ул. Харьковское шоссе, 50, тел.: 559-20-71*

Статья посвящена новому высокоэффективному реагенту (техническое название “Сизол”), предназначенному для очистки водных систем разной природы. Реагент представляет собой водный раствор кремниевой кислоты, стабилизированной сульфатом алюминия. Найдены основные параметры, определяющие стабильность и эффективность реагента при очистке модельных систем.

Глобальное загрязнение водных источников ставит под угрозу существование биологических объектов, включая основного загрязнителя – человека. Среди известных на сегодня проблемных поллютантов наиболее неудобными для существующих систем очистки являются различные нефтепродукты. Перечень источников их возникновения достаточно обширный: автотранспорт, предприятия нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, многочисленные разливы нефти в результате аварий трубопроводов и нефтеналивных судов (танкеров), заправочные станции, различные мойки и т. д. Попадание нефти и нефтепродуктов в окружающую среду приводит к нарушению естественных биохимических процессов, причем возможная трансформация углеводородов под воздействием различных факторов может привести к образованию еще более токсичных соединений, обладающих канцерогенными и мутагенными свойствами. Наиболее опасным является загрязнение поверхностных и грунтовых вод, которые транспортируют нефтепродукты на огромные территории и за многие километры от района загрязнения в воде появляются бензин, керосин, дизтопливо, топливные и смазочные масла, толуол, ксилолы, бензол, фенолы и т. д.

Единственным разумным выходом из сложившейся ситуации является повсеместное снижение антропогенного воздействия на экосистему в целом и аквасистему, в частности. Наиболее перспективный путь к восстановлению и сохранению гидросферы – создание при условии реализации комплекса мероприятий единой экологической цепи “водоем – питьевая вода – водоем”. Прежде всего, это касается внедрения высокоэффективных технологий очистки природных и сточных вод, включая не только создание новых, но и модернизацию и усовершенствование существующих технологических решений. Важнейшей составляющей отмеченного по праву считается применение в практике широкого спектра современных реагентов с коагу-

лирующими и флокулирующими свойствами, что дает возможность обеспечить высокое качество очищенной воды независимо от ее исходного загрязнения.

Проблема качественного водоснабжения как никогда актуальна для Украины. Критическое положение с питьевой водой практически во всех регионах страны обусловлено возрастанием степени загрязнения природных водных источников промышленными и бытовыми отходами – тяжелыми металлами, различными солями, нефтепродуктами, органическими соединениями разной природы и происхождения. Сотни загрязнителей, с одной стороны, и устаревшие технологии водоочистки и водоподготовки с другой, – ныне реальная ситуация. Практически на всех крупных станциях водоочистки качество очищенной воды не соответствует действующим нормативам, а в небольших населенных пунктах Украины очистка сточных вод или не проводится вообще, или осуществляется крайне неудовлетворительно. Не лучше ситуация и на станциях водоподготовки. Ассортимент используемых реагентов насчитывает всего несколько веществ, обладающих коагулирующими свойствами, что не позволяет адаптировать существующие системы к различным водам. Кроме того, следует учитывать, что в большинстве случаев одного процесса коагуляции недостаточно и для глубокого удаления тонкодисперсных взвешенных веществ и коллоидных загрязнений коагулянты применяют вместе с флокулянтами [1–7].

Результатом широкомасштабных исследований, проведенных в Институте биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, стала разработка неорганических препаратов общего технического названия “Сизол”, показавших существенные технико-экономические преимущества перед другими реагентами в процессах подготовки питьевой воды, очистки промышленных и промышленно-бытовых сточных вод, подготовки воды для технических нужд [8, 9]. Использование препаратов типа “Сизол” позволяет разра-

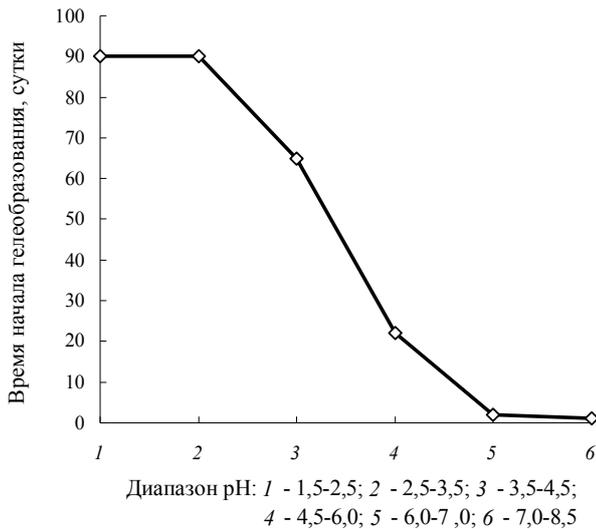
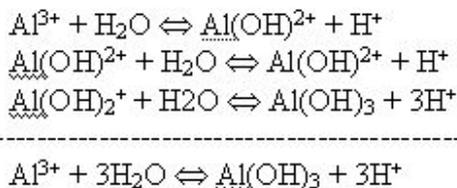


Рис. 1. Зависимость времени гелеобразования от величины pH раствора с массовой долей SiO_2 1,5 %

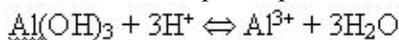
батывать и использовать технические решения, способные дополнять существующие системы очистки, а в некоторых случаях полностью заменить биологические методы. Они интенсифицируют разделение суспензии на твердую и жидкую фазы, улучшают процессы фильтрации и седиментации. Близким аналогом созданных препаратов является так называемая активированная кремниевая кислота (АК), нашедшая в свое время широкое промышленное использование в системах водоподготовки [10]. Основным ее недостатком является необходимость использования непосредственно после изготовления, поскольку из-за нестабильности АК теряет свою активность в течение нескольких часов.

Нам удалось стабилизировать АК (в частности, сульфатом алюминия) и довести срок хранения созданных реагентов как минимум до трех месяцев с полным сохранением их функциональных возможностей.

При растворении сульфата алюминия в воде происходит его гидролиз:



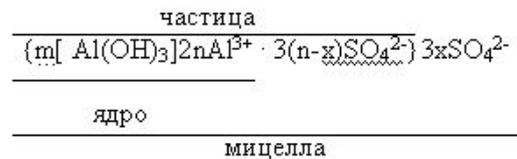
Степень гидролиза возрастает с разбавлением раствора, повышением его температуры и величины pH. Осаждение гидроксида алюминия начинается при pH 3 и достигает полноты при pH 7. В более кислой среде гидроксид алюминия растворяется:



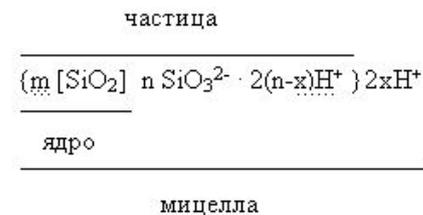
Исходный раствор коагулянта готовят таким образом, чтобы его pH был меньше pH, при котором начинается осаждение гидроксида алюминия. При введении реагента в очищаемую систему в результате его

разбавления реализуются условия для повышения pH и начала процесса гидролиза с образованием коллоидной гидроксида алюминия, имеющей огромную активную поверхность, способную адсорбировать различные загрязнения. Частицы золя кремниевой кислоты являются центрами конденсации коагулирующих золь гидроксидов алюминия и способствуют более быстрому росту размера их частиц. Кроме того, присутствие в составе реагента золя кремниевой кислоты обуславливает образование гидроксида алюминия при более низких значениях pH.

С точки зрения мицеллярной структуры составляющие реагента типа “Сизол” можно представить следующим образом:



Золь (частичка) гидроксида алюминия в данном случае заряжен положительно, а золь (частичка) кремниевой кислоты несет отрицательный заряд:



Из описанных в литературе методов изготовления водных золь кремниевой кислоты (диализ, электролиз, растворение элементарного кремния, взаимодействие неорганической кислоты с силикатом натрия, пептизация гелей при повышенных температурах, ионный обмен [10, 11]) для получения реагентов типа “Сизол” использован метод ионного обмена. Такой выбор обусловлен прежде всего относительной простотой оформления и контроля за процессом, доступностью катионно-обменной смолы, ее способностью легко восстанавливать свои свойства при регенерации, отсутствием отходов.

Как оказалось, стабильность полученных образцов кроме четкого контроля величины pH определяется условиями приготовления раствора силиката натрия с выбранной концентрацией по диоксиду кремния, условиями получения кремниевой кислоты и времени ее выдерживания перед смешением с сульфатом алюминия, наличием в растворе остаточных ионов натрия, соотношением в конечном продукте диоксидов кремния и алюминия.

Рис. 1 иллюстрирует динамику изменения времени гелеобразования раствора с массовой долей 1,5 % SiO_2 . Очевидно, что с ростом pH стабильность золя кремниевой кислоты снижается, т. е. процесс гелеобразования в пределах одной концентрации диоксида кремния

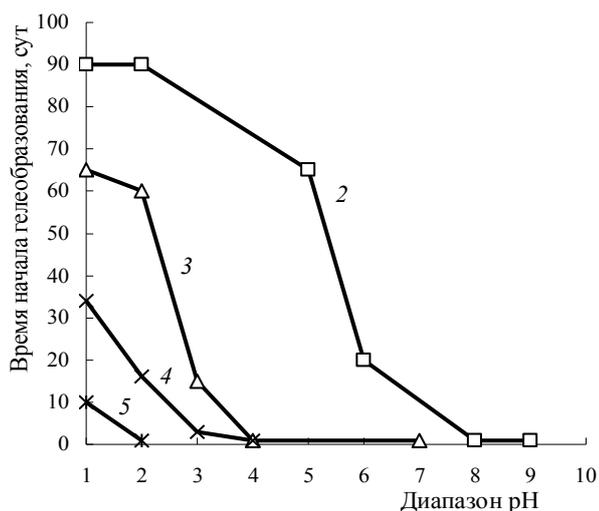


Рис. 2. Зависимость времени гелеобразования от величины рН раствора с массовой долей SiO_2 , %: 2,5 (ряд 2), 4,0 (ряд 3), 5,0 (ряд 4), 6,0 (ряд 5). Интервал рН для: 1 – 1,5–2,5; 2 – 2,5–3,5; 3 – 3,5–4,5; 4 – 4,5–5,5; 5 – 6,5–7,0; 6 – 7,0–7,5 (ряд 2); 1 – 1,5–2,5; 2 – 2,5–3,5; 3 – 3,5–4,0; 4 – 4,5–5,0; 5 – 5,5–7,0 (ряд 3); 1 – 1,5–2,5; 2 – 2,5–3,5; 3 – 3,5–4,5; 4 – 4,5–5,0 (ряд 4); 1 – 1,5–2,5; 2 – 2,5–3,5 (ряд 5)

сильно зависит от величины рН системы. Не менее важным фактором, влияющим на процесс гелеобразования, является содержание диоксида кремния в растворе (рис. 2). С его увеличением время гелеобразования сокращается и, например, при содержании 6,0 % SiO_2 , полное гелеобразование наступает даже в интервале рН 1,5–2,5 % уже через 10 сут, а при рН 2,5–3,5 система через 24 ч теряет свои функциональные свойства.

Приведенные выше результаты получены при выдерживании исследуемых образцов при температуре 20–25 °С. Учитывая чрезвычайную чувствительность рассматриваемых систем к внешним воздействиям, следует ожидать отклика на изменение температурного фактора. На рис. 3 изображены зависимости изменения времени гелеобразования (сутки) образцов с разным содержанием диоксида кремния (интервал рН 1,5–2,5) от температуры хранения. Видно, что наиболее “комфортными” условиями для хранения получаемых образцов являются низкие температуры. При 6–9 °С и

Таблица 1. Влияние порядка смешения составляющих реагента на его эффективность

Порядок смешения	Доза реагента, мл/100 мл	Степень извлечения загрязнений, %			
		Fe^{3+}	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Pb^{2+}
Вариант 1	0,2	68	78	34	43
	0,3	80	99	49	67
Вариант 2	0,2	12	21	17	19
	0,3	16	25	21	25

Примечание. Использован реагент с соотношением $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1,5 : 0,76$.

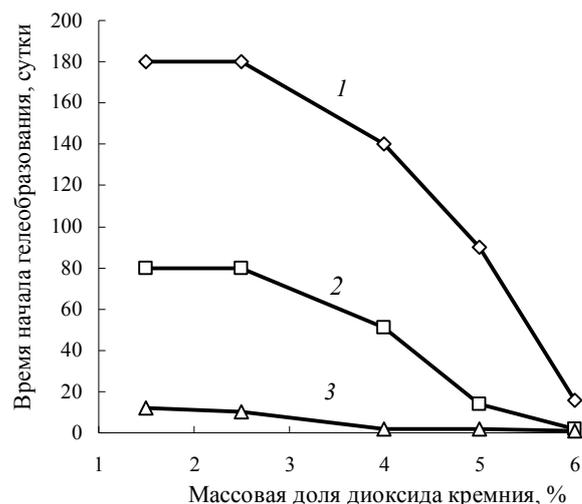


Рис. 3. Изменение времени гелеобразования (сутки) образцов с разным содержанием диоксида кремния (интервал рН 1,5–2,5) от температуры хранения, °С: 6–8 – (1); 30 – (2); 35 – (3)

содержании диоксида кремния 1,5–2,5 % образцы хранятся и не теряют своей активности в течение 180 сут. С увеличением содержания SiO_2 стабильность реагентов ухудшается, однако они остаются достаточно активными более 2 недель с момента изготовления даже при содержании SiO_2 6 %. С повышением температуры время начала гелеобразования сокращается как с изменением содержания диоксида кремния, так и в пределах одной и той же его концентрации. Этот факт чрезвычайно важен с практической точки зрения, поскольку совместно с концентрационным параметром и оптимальным значением рН позволяет решать вопросы хранения и транспортировки таких растворов, регулировать процесс получения конечного продукта и условия его использования.

Кроме того, как оказалось, важным технологическим параметром для получения оптимального реагента являются порядок и скорость смешения его составляющих (табл. 1, 2). Здесь и далее эффективность полученных образцов оценивали по степени извлечения тяжелых металлов – меди, железа, марганца, свинца, а также магния, гидрокарбоната, ортофосфата и других, используя модельные системы.

Таблица 2. Влияние скорости смешения составляющих реагента на его эффективность

Скорость смешения, об/мин	Доза реагента, мл/100 мл	Степень извлечения загрязнений, %			
		Fe^{3+}	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Pb^{2+}
5	0,5	84	98	91	73
30	0,5	80	96	92	70
60	0,5	65	57	59	24

Примечание. Использован реагент с соотношением $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1,5 : 0,76$.

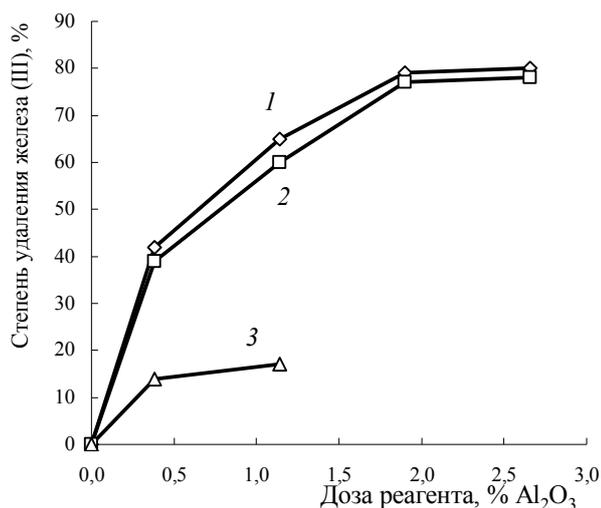


Рис. 4. Зависимость степени извлечения железа(III) из модельных растворов от дозы реагентов типа “Сизол” при разных соотношениях SiO₂/Al₂O₃: 1,5/0,38 – (1); 2,5/0,38 – (2); 5,0/0,38 – (3)

Такой выбор обусловлен в первую очередь тем, что многие сточные воды содержат в значительных количествах именно эти загрязнения. Стоки в большинстве своем являются суспензиями, поэтому в модельные растворы добавляли замутнитель (бентонитовую глину) из расчета 1 г/дм³. Аналитический контроль эффективности очистки проводили, используя известные методики [12].

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, порядок смешения составляющих реагента играет чрезвычайно важную роль и разница между вариантами 1 и 2 разительная. Имеют место и ограничения по скорости смешения исходных компонент (табл. 2), а максимальная степень извлечения загрязнений наблюдается при наименьшей скорости перемешивания составляющих. Объяснение наблюдаемой зависимости эффективности реагентов от порядка смешения составляющих их реагентов и от скорости смешения кремниевой кислоты и сульфата алюминия следует искать, на наш взгляд, в формировании мицеллярных структур. Другими словами, для формирования стабильной и эффективной системы необходимо выдержать условия образования как можно большего количества устойчивых мицелл. Нарушение по каким-то причинам такой устойчивости и будет выражено в коагулирующей способности реагента.

Важным параметром при оценке эффективности того или иного коагулянта является, естественно, и его доза. Это хорошо видно на рис. 4, на котором приведено изменение степени извлечения железа(III) из модельного раствора с изменением дозы реагентов типа “Сизол”. Из представленных зависимостей следуют два важных вывода. Снижение эффективности реагента с повышением содержания диоксида кремния свидетельствует о существовании некоторого оптимального соотношения в реагенте двух оксидов. Это под-

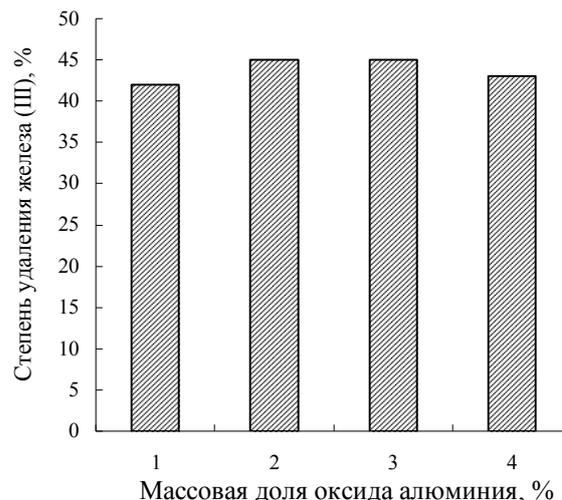


Рис. 5. Влияние содержания алюминия в реагентах на их эффективность в процессе удаления железа(III)

тверждают и данные табл. 3.

Как показала дальнейшая практика работы с реагентами типа “Сизол”, действительно имеет место некоторое оптимальное соотношение двух оксидов, причем с повышением их содержания это соотношение должно сохраняться, т. е. состав реагента должен изменяться пропорционально содержанию оксидов при их оптимальном соотношении. И второе, существует некоторая оптимальная доза реагента, изменение которой в сторону увеличения нецелесообразно, что подтверждает ход кривых на рис. 4. При этом изменение содержания алюминия практически не влияет на эффективность реагентов (рис. 5).

Первое практическое использование реагент типа “Сизол” нашел при проведении его опытно-промышленных испытаний на эксплуатационном участке водопроводно-канализационного хозяйства в г. Богуслав Киевской обл. В дальнейшем опыт работы с реагентами типа “Сизол” подтвердил их высокую эффективность при очистке не только питьевой, но и сточных вод разной природы:

- предприятий нефтеперерабатывающей промышленности [13];
- предприятий целлюлозно-бумажной промышленности;
- сточных вод, содержащих красящие и дубильные вещества;
- сточных вод горно-обогатительных комбинатов;
- предприятий пищевой промышленности;
- фильтратов свалок твердых бытовых отходов [14, 15];
- радиоактивных сточных вод объекта “Укрытие” [16–21].

Анализ полученных результатов привел к выводу о том, что правильное использование таких реагентов обеспечивает следующие преимущества:

Таблица 3. Зависимость степени извлечения различных загрязнений из модельных растворов от дозы реагентов типа “Сизол” при разных соотношениях $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$

№ п/п	Соотношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$	Доза реагента по Al_2O_3 , мг/0,1 дм ³	Степень извлечения загрязнений, %						
			Fe^{3+}	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Pb^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-	PO_4^{3-}
1	1,5 : 0,76	0,76	45	41	34	21	26	10	4
		1,52	68	78	49	43	43	31	14
		2,28	80	99	88	67	57	67	37
		3,80	81	100	92	70	89	70	51
2	2,5 : 0,76	0,76	43	42	30	23	29	16	8
		1,52	64	75	46	41	48	33	19
		2,28	83	96	90	65	59	69	44
		3,80	84	98	91	73	92	74	57
3	4,0 : 0,76	0,76	23	37	27	12	26	18	7
		1,52	29	75	39	16	51	37	18
4	5,0 : 0,76	0,76	21	36	25	10	27	16	8
		1,52	32	71	37	12	50	35	17

– увеличивается плотность скоагулированной суспензии, ускоряется процесс хлопьеобразования;

– возрастает глубина очистки воды за счет лучшего удаления в осадок примесей, тяжело удаляемых традиционными коагулянтами;

– исключается необходимость введения подщелачивающих растворов;

– расширяется область оптимальных значений pH;

– существенно улучшается процесс очистки воды в холодное время года.

В зависимости от природы хозяйственно-бытовых и других сточных вод, а также концентрации загрязнений доза оптимального реагента составляет 20–125 мг/дм³ по сухому веществу при удалении, %: нитратов – 60–70; фосфатов – 45–50; железа – 75–80; хрома – 44–45; меди – 85–100; марганца – 90–92; свинца – 65–70. Его использование на очистных сооружениях позволяет выдерживать нормы сброса по взвешенным веществам до 5–10 мг/дм³, по БПК₂₀ при начальной величине 100 – до 20 мг/дм³, микробное число уменьшается вдвое.

Таким образом, проведенные исследования позволили оптимизировать по разным параметрам условия получения кремниевой кислоты. В результате создан уникальный по своим свойствам неорганический коагулянт-флокулянт типа “Сизол”, проявивший высокую эффективность при подготовке питьевой воды и очистке высокотоксичных сточных промышленных вод различного происхождения.

1. Кожинов В.Ф., *Очистка питьевой и технической воды*, Москва, БАСТЕТ, 2008.

2. Гомеля М.Д., Радовенчик Я.В., Тимошенко В.В., Коваль О.С., *Вост.-Европ. журн. передовых технологий*, Харьков, Технол. центр, 2012, 1/6 (55), 31 – 34.

3. Мурзакова А.Р., Бадикова А.Д., Кудашева Ф.Х. и

др., *Экол. системы и приборы: науч.-техн. и производ. журн.*, 2007, (12), 32–33.

4. Гомеля М.Д., Крисенко Т.В., Коваль О.С., *Экологія довкілля та безпека життєдіяльності: наук.-техн. журн.*, Київ, Тов-ство “Знання” України, 2008, (5), 66–71.

5. Кузнецова Е.Г., Сарибекова Ю.Г., *Вост.-Европ. журн. передовых технологий*, Харьков, Технол. центр, 2011, 4/6 (52), 50–53.

6. Песин С.Д., Моисеев В.Ф., Васильев М.И., *Там же*, Харьков, Технол. центр, 2007, 1/3 (25), 11–14.

7. Омельчук Ю.А., Рудковская Е.В., Гомеля Н.Д., *Энерготехнологии и ресурсосбережение: науч.-техн. журн.*, 2011, (5), 36–40.

8. Пат. Україна № 80425. Спосіб одержання коагулянту, Кашковський В.І., Войновський В.В., Зубенко О.В. Заявлено 08.11.2004. Опубл. 25.08.07 р. Бюл. № 15.

9. Пат. Україна № 77315. Спосіб одержання коагулянту, Кашковський В.І., Войновський В.В., Матяш Л.П., Зубенко О.В., Матвійчук Д.А. Заявлено 30.12.2004. Опубл. 15.11.06 р. Бюл. № 11.

10. Кульский Л.А., Накорчевская В.Ф., Слипенченко В.А., Киев, Наук. думка, 1969.

11. Айлер Р.К., *Коллоидная химия кремнезема и силикатов*. Москва, Гостройиздат, 1959.

12. Лурье Ю.Ю., *Аналитическая химия промышленных сточных вод*, Москва, Химия, 1984.

13. Кашковский В.И., Войновский В.В., Зубенко А.В., *Материалы V Международной конф. “Сотрудничество для решения проблемы отходов”*, Харьков, 2–3 апр. 2008 г., 269–271.

14. Кашковский В.И., Кухар В.П., *Наука та інновації*, 2005, 1 (6), С. 107–116.

15. Кашковский В.И., Синяков Ю.Б., Горбенко В.Н., Вальчук Д.Г., *Энерготехнологии и ресурсосбережение*, 2010, (6), 51–56.

16. Пат. 91810 Україна. Спосіб очищення рідких

радіоактивних відходів від органічних речовин і урану, Руденко Л.І., Хан В.Є.-І., Гуменна О.А., Кашковський В.І. та ін., Заявл. 18.01.2010, Опубл. 25.08.2010. Бюл. № 16.

17. Руденко Л.И., Хан В.Е.-И.; Аксеновская О.А., Кашковский В.И. и др., Доп. НАН України, 2010, (5), 140–144.

18. Пат. 51288 Україна. Спосіб очищення рідких радіоактивних відходів від органічних речовин і урану, Руденко Л.І., Хан В.Є.-І., Гуменна О.А., Кашковський В.І. та ін., Заявл. 18.01.2010. Опубл. 12.07.2010. Бюл. № 13.

19. Пат. 98267 Україна. Спосіб очищення рідких радіоактивних відходів від органічних речовин, урану і трансуранових елементів, Руденко Л.І., Хан В.Є.-І., Пархоменко В.І., Кашковський В.І. та ін., Заявл.

26.04.2011. Опубл. 25.04.2012. Бюл. № 8.

20. Пат. 64130 Україна. Спосіб очищення рідких радіоактивних відходів від органічних речовин і урану, Руденко Л.І., Хан В.Є.-І., Пархоменко В.І., Кашковський В.І. та ін., Заявл. 26.04.2011. Опубл. 25.10.2011. Бюл. № 20.

21. Руденко Л.И., Хан В.Е.-И., Джужа О.В., Кашковский В.И. и др., Доп. НАН України, 2012, (10), 136–141.

Поступила в редакцію 05.06.2014 г.

Новий високоефективний реагент для очищення водних систем різної природи

В.І. Кашковський, В.В. Войновський

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02160 Київ, вул. Харківське шосе, 50, тел.: 559-20-71*

Статтю присвячено новому високоефективному реагенту (технічна назва “Сизол”), призначеному для очищення водних систем різної природи. Реагент є водним розчином кремнієвої кислоти, стабілізованій сульфатом алюмінію. Знайдено основні параметри, які визначають стабільність та ефективність реагенту при очищенні модельних систем.

New high-performance reagent for water purification systems of different nature

V.I. Kashkovsky, V.V. Voinovsky

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv 02094, Ukraine, Tel.: (044) 559-20-71*

The article is dedicated to the new high-performance reagent (technical name “Sizol”) intended for the water purification systems of different nature. The reagent is a water solution of silicic acid, stabilized with aluminum sulfate. The main parameters determining the stability and efficiency of reagent for the water purification systems are found. Its appears that the stability of obtained samples is monitored by the following parameters: the value pH, the preparation conditions of sodium silicate solution with a selected concentration of silica, the conditions of silicic acid production, the time of keeping the silica with aluminum sulfate prior to blending, the presence of residual sodium ions in the solution, the ratio of silicon dioxide and aluminum in the final product. Consequently, the inorganic coagulant – flocculant of “Sizol” type has been created. It is unique by its properties as a reagent and it is shows a high efficiency for the preparation of potable water (drinkable) and for purification of highly toxic waste water fields of different nature.