

УДК 541.183

**Ю.И. Тарасевич, М.Ю. Трифонова, В.Т. Остапенко,
А.Е. Кулишенко, Т.Б. Кравченко**

**ПРИМЕНЕНИЕ АДСОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ
ДОБАВОК НЕКОТОРЫХ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ
ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА КОАГУЛЯЦИОННОЙ
ОЧИСТКИ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ**

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев
yuitaras@ukr.net

Проведены лабораторные исследования и опытно-промышленные испытания, направленные на использование порошкообразного клиноптилолита совместно с сульфатом алюминия для улучшения качества очистки днепровской воды. Показаны преимущества совместного применения этих реагентов: повышается степень очистки, уменьшается расход реагентов, сокращается объем осадков. Начаты работы по получению композитного коагулянта обработкой горячей серной кислотой смеси клиноптилолита и гидроксида алюминия. Проведены первые исследования коагулирования воды в лабораторных условиях с применением композитного коагулянта и показана его эффективность.

Ключевые слова: адсорбционно-активная добавка, днепровская вода, коагулянт, клиноптилолит, мутность, остаточный алюминий, цветность.

Введение. При подготовке поверхностных вод к питьевому водоснабжению используют комплекс технологических операций, в основе которых лежат коагуляция–флокуляция и фильтрование на зернистых загрузких [1]. До середины 50-х годов прошлого столетия использование в процессах очистки воды классических коагуляционных и флокуляционных методов было достаточным для обеспечения свойств очищенной воды надлежащего, согласно ГОСТу, качества [2]. Однако в настоящее время, в связи с повышением экологической нагрузки на водотоки, очищенная с применением классических методов вода удовлетворяет требованиям

© Ю.И. Тарасевич, М.Ю. Трифонова, В.Т. Остапенко, А.Е. Кулишенко, Т.Б. Кравченко, 2016

только второго или даже третьего класса качества на очищенную воду [1]. Такую воду нецелесообразно прямо использовать в питьевом водоснабжении. Она должна быть подвергнута дополнительной очистке.

Ввиду изложенного исследователи и технологи сосредоточили основное внимание на усовершенствовании коагуляционной и фильтрационной очистки с тем, чтобы повысить качество очищенной воды, не прибегая к увеличению количества блоков очистки в общей технологической линии. С нашей точки зрения, решить подобную задачу возможно путем введения в систему коагуляционной и флокуляционной очистки адсорбционно-активных материалов и новых фильтрующих порошков.

Цель данной работы – разработка потенциально перспективных адсорбционно-активных материалов и определение их влияния на конечные показатели качества воды после коагуляционной очистки.

Методика эксперимента. В работе были исследованы различные представители природных сорбентов (бентонит Черкасского месторождения, глауконит Карачиевского месторождения, сапонит Крупянецкого месторождения и клиноптилолит Закарпатского месторождения), предварительно измельченных до размера частиц $d \leq 0,15 - 0,20$ мм. Эти материалы применяли в пробном коагулировании воды р. Днепр. В качестве базового реагента использовали сульфат алюминия, традиционно применяемый на водопроводных станциях Украины. Эксперименты проводили на лабораторном флокуляторе, предназначенном для перемешивания исходной воды, базового реагента и исследуемого сорбента. Объем пробы исходной воды – 1 дм³. Адсорбционную добавку вводили в виде суспензии минерала в водном растворе коагулянта. Систему перемешивали в течение 15 мин, после чего отстаивали 30 мин и отбирали пробы воды для анализа таких контролируемых показателей воды, как мутность, цветность, остаточный алюминий (табл. 1.)

Влияние различных адсорбционно-активных добавок с рабочей поверхностью (S) на коагуляционную очистку днепровской воды

Адсорбционно-активная добавка	S, м ² /г	Мутность		Цветность		Al _{ост} , мг/дм ³
		мг/дм ³	степень очистки, %	град	степень очистки, %	
Исходная вода (без добавок)	–	5,1	–	49	–	–
Бентонит черкасский	60	1,2	76	17	65	0,18
Глауконит карачиевский	55	0,8	84	10	80	0,11
Сапонит крупянецкий	72	0,4	92	8	84	0,14
Клиноптилолит закарпатский	20	0,7	86	12	75	0,17

Результаты и их обсуждение. Сопоставительный анализ качества очистки воды с применением глауконита, сапонита и клиноптилолита по сравнению с известным и рекомендуемым для водоочистки бентонитовым порошком показывает заметное преимущество трех первых минеральных (по сравнению с бентонитом для повышения качества очистки) добавок (см. табл. 1).

Химический состав клиноптилолита представлен формулой $(Ca, Na_2K_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot (9-10)SiO_2 \cdot 8H_2O$ [3]. Сокирницкий клиноптилолит характеризуется несколько меньшим соотношением $SiO_2 : Al_2O_3 = 8 : 1$ [4], что типично для кальциевой разновидности этого минерала. Действительно, емкость катионного обмена цеолитового сорбента из Сокирницы с содержанием клиноптилолита 70% составляет $E = 1,43$ г-экв/кг. В обменном комплексе находятся ионы Ca^{2+} , Na^+ и K^+ соответственно по 1,01; 0,20 и 0,22 г-экв/кг [4].

Наличие в матрице клиноптилолита изоморфных катионов низкой валентности приводит к его меньшей твердости по Моосу (4 – 3,5) по сравнению с кварцевым песком (7 – 6) [5]. Установленные для сокирницкого клиноптилолита данные по измельчаемости и истираемости [4] показывают, что по прочностным характеристикам его гранулы удовлетворяют технологическим требованиям на фильтрующие порошки для фильтрационной очистки воды.

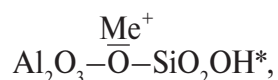
Это не в последнюю очередь может быть связано с более эффективным взаимодействием комплексных ионов Al^{3+} коагулянта с поверхностью адсорбционно-активных частиц, представленных преимущественно силикатными поверхностями. Действительно, глауконит, сапонит и клиноптилолит характеризуются повышенным соотношением SiO_2 к Al_2O_3 (у бентонита $SiO_2 / Al_2O_3 \approx 3$, сапонита $SiO_2 / Al_2O_3 = 3,5$, клиноптилолита $SiO_2 / Al_2O_3 = 6$) [3, 6], что обеспечивает, особенно в случае клиноптилолита, выход на поверхность минеральных частиц боковых граней аморфизованного кремнезема (см. далее).

В Украине отсутствует промышленная разработка месторождений глауконита и сапонита. Поэтому все последующие данные были получены с применением клиноптилолита, точнее, клиноптилолитового порошка с размером частиц $d \leq 0,15 - 0,20$ мм, который является, фактически, отсевом при получении гранул клиноптилолита фракции $d = 1,5 - 5,0$ мм, использующихся для загрузки клиноптилолитовых фильтров.

В [7] показано, что даже при обычном промышленном измельчении в течение короткого времени существенно возрастает реакционная способность поверхности твердых тел. Это особенно сказывается на активных вяжущих материалах: при помоле цементных порошков в течение 4 – 10 мин скорость их твердения в смеси с водой увеличивается в несколько раз.

Специальные исследования кристаллической структуры и состава дисперсных порошков на примере каолинита продемонстрировали, что длительное (в течение 8 – 75 ч) измельчение этого минерала на воздухе приводит к его аморфизации и переводу в отдельные фазы кремнезема и оксида алюминия [8].

При обычном помоле клиноптилолита с целью его фракционирования следует также ожидать появления на гранях мелких частиц активных форм поверхностных соединений типа



где OH^* – поляризованная силанольная группа. Такие группы фиксировали в полуморфных алюмосиликатах.

В соответствии с данными работы [8] кислотность указанных гидроксильных групп достаточно высокая (значение $\text{pK}_a \approx 0$). В [9] была обнаружена селективная сорбция тербия на таком минерале, что является косвенным свидетельством возможности сорбции микропримесей и других токсических ионов металлов из водных растворов.

Для порошкообразного клиноптилолита было исследовано влияние его расхода на качество коагуляционной очистки днепровской воды. При оптимальном количестве коагулянта, используемого для очистки воды в дозе $\approx 15 \text{ мг Al}_2\text{O}_3/\text{дм}^3$, изучали влияние соотношения Al_2O_3 : минеральная добавка (в диапазоне 1 : 0,25 – 1 : 2,50) на показатели очищенной воды. При этом выдерживали те же режимы коагуляции, что и в отсутствие сорбента. Экспериментально установлено, что увеличение массового соотношения Al_2O_3 : сорбент до 1 : 1 повышает степень очистки воды по мутности до 92, а по цветности – до 80%, при этом концентрация Al^{3+} в очищенной воде не превышает показатель $\text{Al}_{\text{ост}} < 0,10 - 0,11$.

Дальнейшее увеличение массового соотношения коагулянта и адсорбционно-активной клиноптилолитовой добавки не приводит к

улучшению показателей очистки, поэтому повышать это соотношение нецелесообразно. Таким образом, к раствору сульфата алюминия следует добавлять пылевидный клиноптилолит из расчета массового соотношения Al_2O_3 : минерал = 1 : 1.

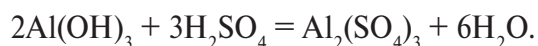
На основе полученных лабораторных данных были проведены опытно-промышленные испытания по очистке днепровской воды с применением комплексного коагулянта, т.е. с добавкой пылевидного клиноптилолита в рабочий раствор коагулянта в массовом соотношении Al_2O_3 : минерал 1 : 1. Испытания проводили на реальных водочистных сооружениях Днепровского водопровода г. Киева. Показатели воды перед очисткой: цветность – 33 – 40 град, мутность – 2,6 – 5,05 мг/дм³. На момент проведения испытаний оптимальная доза сульфата алюминия (товарного продукта) в коагулирующей смеси составляла 65 – 70 мг/дм³.

Испытания продолжались четверо суток. При этом мутность воды после отстойника изменялась от 0,2 до 0,8 мг/дм³. Колебания показателя мутности находились в пределах ГОСТа и вызваны несовершенством отбора проб из производственного сооружения. Цветность воды (ее изменение меньше зависит от отбора пробы) была постоянной – 10 – 11 град. Содержание Al^{3+} в очищенной воде составляло 0,09 – 0,11 мг/дм³.

К тому же было установлено, что помимо улучшения показателей качества воды уменьшился и объем образующегося осадка почти в 1,5 раза, при этом его текучесть оставалась на прежнем уровне.

Несмотря на показанный положительный эффект, наличие дополнительной операции – введение в рабочий раствор коагулянта пылевидной добавки клиноптилолита и ее равномерное распределение в смеси перемешиванием делают малотехнологичным использование такой композиции при очистке воды. Поэтому нами совместно с представителями Пологовского химического завода "Коагулянт" была предпринята попытка введения минеральной цеолитовой добавки в рецептуру коагулянта. При этом пылевидный клиноптилолит смешивали с гидроксидом алюминия, а затем обрабатывали серной кислотой при 105 – 120°C. Полученные образцы (так называемые композитные коагулянты) использовали для пробного коагулирования днепровской воды.

Реакция взаимодействия серной кислоты с гидроксидом алюминия описывается простым суммарным уравнением



Водные растворы сульфата алюминия гидролизуют, образуя при этом гидроксокомплексы алюминия различной степени полимеризации. При однократной обработке горячей серной кислотой небольшая часть исходного гидроксида алюминия остается непрореагировавшей и также участвует в образовании олигомерных оксигидратов алюминия. Эти комплексы взаимодействуют с минеральными частицами клиноптилолита. Таким образом, в рабочей смеси композитного коагулянта формируются минеральные частицы клиноптилолита, модифицированные олигомерными оксигидратами алюминия $Al_m(OH)_n \times Cl_i$ [10].

Была доказана эффективность нового материала, так как он имеет преимущество по сравнению с традиционным коагулянтом в снижении цветности и мутности очищаемой воды, а также в резком снижении содержания в ней остаточного алюминия. Полученные данные дают основание рекомендовать применение композитного коагулянта в промышленности и водопроводном хозяйстве.

Выводы. Проведены лабораторные исследования и опытно-промышленные испытания эффективности применения различных адсорбционно-активных добавок измельченных природных алюмосиликатов, влияющих на качество коагуляционной очистки поверхностной воды. Показано, что при совместном применении этих добавок с сульфатом алюминия повышается степень очистки, уменьшается расход реагентов, а также сокращается объем осадков. Установлено, что добавки глауконита, сапонита и клиноптилолита имеют заметное преимущество в сравнении с применяемым в настоящее время для водочистки бентонитовым порошком по показателям цветности, мутности и остаточного алюминия.

С целью повышения технологичности процесса очистки воды исследована возможность введения минеральной цеолитовой добавки в рецептуру коагулянта посредством обработки смеси клиноптилолита и гидроксида алюминия горячей серной кислотой. Пробное коагулирование воды полученным таким образом композитным коагулянтом продемонстрировало эффективность его применения по всем контролируемым показателям. Это позволило рекомендовать использование композитного коагулянта в промышленности для очистки поверхностной воды.

Резюме. Проведено лабораторні дослідження та дослідно-промислові випробування, спрямовані на застосування порошкоподібного кліноптілоліта спільно з сульфатом алюмінію для підвищення якості очищення дніпровської води. Показано переваги спільного застосування цих реагентів: підвищується ступінь очищення, зменшується витрата реагентів, скорочується об'єм осадів. Розпочато роботи по отриманню композитного коагулянту обробкою гарячою сірчаною кислотою суміші кліноптілоліта та гідроксиду алюмінію. Проведено перші дослідження по пробному коагулюванню води із застосуванням композитного коагулянту і показана його ефективність.

*Yu.I. Tarasevich, M.Yu. Tryfonova, V.T. Ostapenko,
A.E. Kulishenko, T.B. Kravchenko*

**APPLICATION ADSORPTION ACTIVITY ADDITIVES
SOME NATURAL MINERALS TO IMPROVE THE QUALITY
OF COAGULATION PURIFICATION OF NATURAL WATER**

Summary

The laboratory research and pilot testing, aimed at the use of powdered clinoptilolite together with aluminum sulphate to improve the quality of the river Dnieper water purification. The advantages of the combined use of these reagents increases the purifications degree, reduce reagent consumption and reduce the precipitate amount. Work has begun on the preparation of composite coagulant processing with hot sulfuric acid mixture clinoptilolite and aluminum hydroxide. Conducted the first study from the test coagulated water using composite coagulant. Shown its effectiveness.

Список использованной литературы

- [1] *Гончарук В.В.* Наука о воде. – К.: Наук. думка, 2010. – 511 с.
- [2] *Руденко Г.Г., Горонковский И.Т.* Удаление примесей из природных вод на водопроводных станциях. – К.: Будівельник, 1976. – 208 с.
- [3] *Баррер Р.М.* Нестехиометрические соединения / Под ред. К.В. Астахова. – М.: Химия, 1971. – С. 286 – 397.

- [4] *Tarasevich Yu.I., Polyakov V. Ye.* // J. Water Chem. and Technol. – 2000. – **22**, N 3. – P. 47 – 54.
- [5] *Костов И.* Минералогия. – М.: Мир, 1971. – 584 с.
- [6] *Поляков В.Е., Тарасевич Ю.И., Косоруков А.А., Грицык В.Е.* // Укр. хим. журн. – 2011. – **77**, № 2. – С. 95 – 99.
- [7] *Ходаков Г.С.* Тонкое измельчение строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1972. – 239 с.
- [8] *Тарасевич Ю.И.* Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – К.: Наук. думка, 1988. – 247 с.
- [9] *Vasylechko V.O., Yryshchouk Y.V., Zakordonskiy V.P., Patsay I.O., Len N.V., Vyviurska O.A.* // Microporous and Mesoporous Matek. – 2013. – **167**. – P. 155 – 161.
- [10] *Tarasevich Yu.I., Klimova G.M.* // J. Water Chem. and Technol. – 2006. – **28**, N 2. – P. 1 – 6.

Поступила в редакцию 20.05.2015 г.