

ВСТ

ISSN 0321-4044

11
2012



ВОДОСНАБЖЕНИЕ
И САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

МЕЖДУНАРОДНАЯ ВЫСТАВКА-ФОРУМ ПО УПРАВЛЕНИЮ ОТХОДАМИ,
ПРИРОДООХРАННЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ И ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

ВэйстТэк-2013



ufi
Approved
Event

Международная конференция

«Очистка городских и производственных сточных вод и обращение
с осадком: технологическое нормирование,
расчет, проектирование, пусконаладка»

к 100-летию журнала



28—31 МАЯ 2013

МВЦ «КРОКУС ЭКСПО»

WWW.WASTE-TECH.RU



СОДЕРЖАНИЕ

ВОДОКАНАЛЫ РОССИИ

Климов В. А., Явтушенко М. В., Рузаев В. И.,
Беляева С. Д., Швецов В. Н. Канализационные
стоки г. Подольска будут очищаться
по-новому 3

ПИТЬЕВОЕ ВОДОСНАБЖЕНИЕ

Иванов В. А., Расторгуев А. В. Защита
подземных водозаборов от хлорорганических
загрязнений 12

Фесенко Л. Н., Федотов Р. В., Игнатенко С. И.
Обескремнивание питьевой воды фильтрованием
через модифицированную загрузку 20

Храменков С. В., Примин О. Г. Проблемы
и пути снижения потерь воды 31

Бойкова И. Г., Верменко В. В., Волохова М. Н.,
Муратова Л. Н., Розанов Н. Н., Тимофеева Е. А.
Оценка технического состояния
и эксплуатационной надежности
гидротехнических сооружений 39

ЭНЕРГОРЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

Лезнов Б. С., Воробьев С. В. Работа
центробежных насосов с переменной
частотой вращения 44

НАДЕЖНОСТЬ СИСТЕМ ВОДООТВЕДЕНИЯ

Ермолин Ю. А., Алексеев М. И. Метод
декомпозиции и эквивалентирования
канализационной сети 51

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД

Березин С. Е. Выбор способа регулирования
воздуходувки для аэрации сточных вод 59

ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Кучеренко Д. И. Гидроимпульсная очистка
систем оборотного водоснабжения
от биологических обрастаний и механических
отложений 67

Кофман В. Я. Сероводород и метан
в канализационных сетях (обзор) 72

CONTENTS

WATER AND WASTEWATER COMPANIES (VODOKANALS) IN RUSSIA

Klimov V. Ya., Yavtoushenko M. V., Rouzayev V. I.,
Belyaeva S. D., Shvetsov V. N. Municipal
wastewater in Podolsk will be treated with advanced
technologies 3

POTABLE WATER SUPPLY

Ivanov V. A., Rastorguyev A. V. Protecting
underground water intakes from chlororganic
pollution 12

Fesenko L. N., Fedotov R. V., Ignatenko S. I.
Desiliconization of drinking water by modified
media filtration 20

Khramenkov S. V., Primin O. G. The problems
and ways of reducing water losses 31

Boikova I. G., Vermenko V. V., Volokhova M. N.,
Mouratova L. N., Rozanov N. N., Timofeyeva E. A.
The appraisal of the technical state
and operation reliability
of waterworks 39

POWER RESOURCES CONSERVATION

Leznov B. S., Vorobjev S. V. The operation
of centrifugal pumps with variable
speed 44

WASTEWATER SYSTEM RELIABILITY

Yermolin Yu. A., Alexeyev M. I. The method
of sewer net segmentation
and equivalententing 51

WASTEWATER TREATMENT

Berezin S. Ye. Choosing the method
of air blower control for wastewater aeration 59

CORROSION PROTECTION

Koucherenko D. I. Removing biologic fouling
and mechanical deposits from recycling water
supply systems by hydroimpulsive
cleaning 67

Kofman V. Ya. Hydrogen sulfide and methane
in the sewer networks (review) 72

Обескремнивание питьевой воды фильтрованием через модифицированную загрузку

Л. Н. ФЕСЕНКО¹, Р. В. ФЕДОТОВ², С. И. ИГНАТЕНКО³

¹ Фесенко Лев Николаевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Водное хозяйство предприятий и населенных мест», Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт) 346428, Россия, г. Новочеркасск Ростовской области, ул. Просвещения, 132, тел.: (86352) 55-3-34, e-mail: vhpintm@vh.srsty.novoch.ru

² Федотов Роман Валерьевич, аспирант, ЮРГТУ (НПИ)
Тел.: (86352) 55-3-34, e-mail: vhpintm@vh.srsty.novoch.ru

³ Игнатенко Сергей Иванович, кандидат технических наук, заместитель директора по научной работе, ООО НПП «ЭКОФЕС»
346428, Россия, г. Новочеркасск Ростовской области, Баклановский проспект, 200В, тел.: (86352) 65-6-13, e-mail: 65613@mail.ru

Дан краткий анализ технологий обескремнивания воды. Приведены результаты экспериментальных исследований по удалению из воды соединений кремниевой кислоты методами осаждения на гидроксидах алюминия и железа, контактной коагуляции в зернистом слое и фильтрования через модифицированные загрузки. Фильтрующая загрузка из активированной окиси алюминия, модифицированная 0,5-процентным раствором алюмината натрия, приобретает вдвое большую (по сравнению с регенерацией загрузки щелочью) сорбционную емкость по отношению к ортосиликатам. При этом достигается эффективность обескремнивания до 95–97% при одновременном снижении жесткости воды. Разработана безотходная технология обескремнивания подземной воды с повторным использованием реагента-модификатора и получением в качестве отхода водоочистки обезвоженного алюмосиликата кристаллической структуры, используемого при производстве керамических изделий.

Ключевые слова: питьевая вода, обескремнивание, активированная окись алюминия, загрузочный материал, алюминат натрия, фильтрование, алюмосиликатный осадок.

A brief evaluation of water desiliconization technologies is given. The results of experimental investigations of eliminating silicic acid compounds from water by deposition on aluminum and iron hydroxides, contact coagulation in a granular bed and modified media filtration are presented. Activated aluminum oxide filtering media modified with 0.5% sodium aluminate solution attains twice as much sorption capacity (compared to media regeneration with alkali) in relation to orthosilicates. Herein 95–97% desiliconization efficiency is ensured alongside with simultaneous reduction of water hardness. Non-waste technology of underground water desiliconization with modifying chemical reuse and generation of crystalline dewatered aluminosilicate used in ceramics production as process wastes was developed.

Key words: drinking water, desiliconization, activated aluminum oxide, media, sodium aluminate, filtration, aluminosilicate sludge.

В России в общем объеме подаваемой населению питьевой воды доля подземных вод составляет лишь третью часть от суммарного водопотребления, что существенно меньше, чем в большинстве развитых стран. С другой стороны, дополнительное вовлечение в хозяйственный водооборот ранее разведанных запасов подзем-

ных вод зачастую ограничивается повышенным содержанием солей жесткости, а также железа, марганца, фтора, бора и других нормируемых микроэлементов. Водоносные горизонты некоторых районов Тюменского Севера, Сибири, Дальнего Востока, Терско-Кумского прогиба характеризуются наличием кремния в concentra-

циях, превышающих в разы санитарный норматив, а кондиционирование воды по этому компоненту, как правило, не проводится.

В ряде публикаций [1; 2] в порядке обсуждения вполне обоснованно поднимается вопрос о целесообразности приведения нормативов по содержанию природного кремния в питьевой воде к мировым стандартам (не регламентируется по концентрации Si). Тем не менее, санитарные органы требуют соответствия качества подаваемой воды СанПиН 2.1.4.1074-01, по которым кремний отнесен ко второму классу опасности по санитарно-токсикологическому признаку вредности с предельным содержанием 10 мг/л [3].

Анализ методов удаления кремния показывает, что промышленно освоенные технологии глубокой очистки воды от кремния в основном предназначены для подготовки воды для технических целей (в теплоэнергетике, химико-фармацевтической, целлюлозно-бумажной промышленности) и представлены в основном ионным обменом на высокоосновных анионитах второй ступени обессоливания или обратным осмосом. Однако и мембранное разделение, и ионообмен, помимо высокой стоимости установок, приводят к существенному изменению исходного качества воды (глубокое обессоливание), к необходимости той или иной предочистки с целью предотвращения засорения обратно-осмотических модулей и обрастания мембран либо «отравления» ионообменных смол марганцем или железом, к образованию концентрированных солевых стоков при осмосе или отработанных кислых и щелочных регенерационных растворов от H-ОН-ионирования, требующих затрат на их переработку или ликвидацию, соизмеримых с собственно обескремниванием воды.

Применительно к питьевому водоснабжению для удаления из воды соединений кремния возможно магниезальное обескремнивание методом осаждения или фильтрования, а также обработка известью, солями железа и алюминия. Перечисленные способы имеют ряд недостатков, среди которых наиболее значительными являются: большой расход дорогостоящих реагентов (доза сульфата алюминия или железа до 300–400 мг/л по безводному веществу, по оксиду магния — 5–7 мг/мг SiO₂); высокие энергозатраты, связанные с подогревом воды при известковании или осаждении магнезитом; необходимость полной замены магниезального сорбента при исчерпании его обменной емкости.

Действующие сооружения кондиционирования подземных вод обычно работают в режиме обезжелезивания—деманганизации, реже обес-

фторивания воды. При этом в качестве дополнительного эффекта в ряде случаев наблюдалось и заметное снижение концентрации растворенного кремния. Так, при внутрисластовом обезжелезивании—деманганизации в кремнийсодержащих водоносных пластах, наряду с окислением Fe²⁺ и Mn²⁺, параллельно происходила сорбция и соосаждение ионов кремниевой кислоты на образующихся оксигидроксидах железа и марганца. При этом концентрация растворенных силикатов в очищаемой воде снижалась на 35–50% [1].

При проведении технологических испытаний установок обезжелезивания—деманганизации на базе Ново-Уренгойского и Ханты-Мансийского месторождений подземных вод было обнаружено, что при обработке воды перманганатом калия с подщелачиванием (NaOH) происходило некоторое снижение содержания кремния в фильтрате (на 10–15%). Однако более глубокое обескремнивание до нормативов СанПиН (с 18 до 10–12 мг/л по Si) достигалось только с применением коагулянтов. При этом их удельный расход составлял 10–15 мг/мг кремния для сульфата железа и около 5 мг/мг для полиоксихлорида алюминия [4]. С другой стороны, обескремнивание воды с применением коагулянтов требует включения в технологическую схему дополнительных сооружений, оборудованных системами постоянного отвода быстро накапливающегося влажного гидроксидного осадка, а также узлов по его сгущению, обезвоживанию и захоронению.

Значительно менее затратными для удаления кремния следует считать технологии с одноступенчатым фильтрованием воды, например, методы упрощенной аэрации и сухой фильтрации в схемах обезжелезивания—деманганизации. Однако соединения кремния (даже в полимерной или коллоидной форме) относятся к трудно фильтруемым золям и без предварительной дестабилизации коллоидов не могут быть удалены из воды методами осаждения, фильтрования или флотации.

Образование в процессе очистки окисленных форм марганца или железа в виде оксидов или гидроксидов в какой-то степени способствует обескремниванию при фильтровании предварительно окисленной воды через зернистый слой. С другой стороны, ионы Fe²⁺ или Mn²⁺ не всегда сопутствуют кремнию в подземных водах. В частности, подземная вода Северо-Левомульского месторождения (Ставропольский край), планируемая для водоснабжения г. Элисты и ряда районов Калмыкии и Ставрополя, содержит до 35 мг/л кремния при полном отсутствии ионов

Fe^{2+} и Mn^{2+} и имеет невысокую жесткость (менее 2,5 мг-экв/л). Поскольку иных источников централизованного водоснабжения в данном регионе нет, а дефицит питьевой воды в Калмыкии стал одной из самых острых социально-экологических и политических проблем, был разработан проект по подключению Ики-Бурульского группового водопровода к Левокумскому месторождению подземных вод. Цель проекта — обеспечение питьевой водой трех районов Калмыкии, г. Элисты и части населенных пунктов Ставрополя с общим расходом подаваемой воды 45 тыс. м³/сут.

В рамках реализации проекта Южно-Российскому государственному техническому университету было поручено провести научные исследования по выбору рационального метода обескремнивания воды Северо-Левокумского источника с установлением регламентных показателей предлагаемой технологии.

Цель исследований заключалась в экспериментальном изучении свойств и выборе наиболее эффективного материала фильтрующей загрузки и реагентов для удаления из воды соединений кремниевой кислоты. На основе полученных данных разработана технологическая схема водоочистки.

В исследованиях использовали модельную воду, содержащую соединения кремниевой кислоты, и реальную воду Северо-Левокумского месторождения со следующими показателями: pH 8–8,3; мутность 0,6–2,3 ЕМФ; перманганатная окисляемость 2,3–3 мг/л; содержание ортосиликатов (H_4SiO_4) 110 мг/л; общая жесткость 2,4 мг-экв/л; концентрация HCO_3^- 440–500 мг/л, SO_4^{2-} 40–60 мг/л, Cl^- 50–80 мг/л; общая минерализация 500–800 мг/л; железо и марганец не обнаружены. При проведении предварительных (поисковых) исследований модельную воду готовили из водопроводной воды (р. Дон, г. Новочеркасск). В нее добавляли дистиллят в соотношении 1:2 и основной стандартный раствор силиката натрия (4,73 г NaSiO_3 на 1 л дистиллированной воды, или 1 мг SiO_2 на 1 мл раствора) из расчета 65 мг/л SiO_2 с последующей корректировкой pH воды до 8–8,2 раствором 0,01н HCl . Концентрация кремния в полученной модельной воде составляла 30,3 мг/л.

На первом этапе исследований была проверена возможность обескремнивания воды до ПДК методом коагуляции в свободном объеме с использованием хлорида железа (III), оксихлорида алюминия «АКВА-АУРАТ™30», сульфата алюминия и алюмината натрия. Установлено, что увеличение доз коагулянтов от 30 до 250–350 мг/л практически не влияет на глубину обескремнивания

и лишь приводит к росту общей минерализации воды. Во всех случаях снижение концентрации кремния до допустимой величины (по СанПиН) не достигнуто: максимальное снижение (с 30,3 до 19,8 мг/л) наблюдалось при применении NaAlO_2 дозой 250 мг/л (в остальных случаях — не ниже 22–24 мг/л при дозах 250–400 мг/л).

Снижение дозы реагента и переход на очистку в одну ступень в некоторых случаях достигаются применением контактной коагуляции примесей в фильтрующем слое. Однако в отношении коллоидного и взвешенного кремния возможность реализации этого метода в литературе не описана.

Эффективность обескремнивания воды контактным коагулированием была изучена на фильтре, загруженном кварцевым песком, антрацитовой крошкой «ПУРОЛАТ-стандарт», сорбционно-фильтрующим материалом ОДМ-2Ф (опока дробленая модифицированная, производство ООО «ОКПур»).

Эксперименты проводили на фильтровальной колонке из оргстекла диаметром 46 мм и высотой 2600 мм. Подачу исходной воды и дозирование реагентов осуществляли перистальтическими насосами ETATRON Type B 10-1 Sant с контролем расхода объемным методом. Диаметр зерен фильтрующей загрузки 0,8–1,8 мм, высота слоя 700 мм; скорость фильтрования: в режиме работы контактного осветлителя (снизу-вверх) 4–4,5 м/ч, в режиме контактного фильтра (прямоточном) 5,5–6,5 м/ч; ввод коагулянта — в трубопровод исходной воды перед фильтром. Для каждой фильтрующей загрузки в режимах прямого и обратного контактного фильтрования были проведены серии опытов с применением различных коагулянтов дозами от 5 до 40 мг/л.

Результаты экспериментов показали, что эффективность обескремнивания воды контактным фильтрованием для всех исследуемых коагулянтов (хлорид железа, «АКВА-АУРАТ™30», алюминат натрия) в изучаемом диапазоне доз примерно соизмерима (снижение концентрации по Si с 30,3 до 25–22 мг/л на песке и антраците, до 20–21 мг/л — на сорбционном материале ОДМ-2Ф). Увеличение дозы коагулянта более 40 мг/л не повысило эффективность очистки и привело к сверхнормативному росту содержания остаточного Al^{3+} или Fe^{3+} в очищаемой воде. По сравнению с сорбционным материалом ОДМ-2Ф дробленый антрацит и кварцевый песок хуже задерживают образующиеся хлопья и частично выносят их в фильтрат. Также они обладают в два раза меньшей сорбционной емкостью по отношению к поглощенному кремнию. Увеличение

высоты фильтрующего слоя до 2,5 м не привело к повышению эффективности очистки.

Для окончательного выявления возможности обескремнивания воды контактным осветлением было проведено многоступенчатое фильтрование, в котором коагулянт дозировали перед каждой последующей ступенью. Исследовали до четырех последовательно работающих фильтров, загруженных материалом ОДМ-2Ф. При дозе коагулянта 10 мг/л (перед каждым фильтром) спустя один час от начала фильтроцикла были получены следующие результаты по снижению содержания кремния:

для полиоксихлорида алюминия исходная концентрация кремния — 30,9; после первой ступени — 23,6; после второй ступени — 20,4; после третьей ступени — 16,3; после четвертой ступени — 10,6 мг/л;

для хлорида железа соответственно 31,8; 25,2; 19,5; 17,1; 15,6 мг/л.

Полученные данные указывают на принципиальную возможность доведения содержания кремния контактным коагулированием до ПДК, однако многоступенчатость делает эту технологию неконкурентоспособной по отношению к другим методам обескремнивания. Очевидно и то, что число ступеней возрастает пропорционально исходному содержанию кремния.

Для определения физико-химических закономерностей извлечения кремния из природных вод необходимо рассмотреть формы его соединений в водных растворах. В природных водах соединения кремния находятся в растворенном, взвешенном и коллоидном состояниях, количественные соотношения между которыми определяются химическим составом воды, температурой, pH и другими факторами. Растворенные формы представлены главным образом молекулярной ортокремниевой кислотой $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, метакремниевой $\text{H}_2\text{SiO}_3(\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$, двухкремниевой $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ и другими кислотами с различным числом SiO_2 и H_2O , продуктами их диссоциации и ассоциации, а также кремний-органическими соединениями. Полимерные и коллоидные формы кремниевой кислоты имеют переменный состав типа $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (m и n — целые числа).

В водных растворах мономер кремниевой кислоты может находиться преимущественно в пяти формах: H_4SiO_4 , H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, HSiO_4^{3-} и SiO_4^{4-} . Соотношение форм кремниевой кислоты в воде определяется константами диссоциации каждой из ступеней. На рис. 1 представлена зависимость распределения форм растворенного кремния от pH среды [5; 6]. Из рисунка следует, что в при-

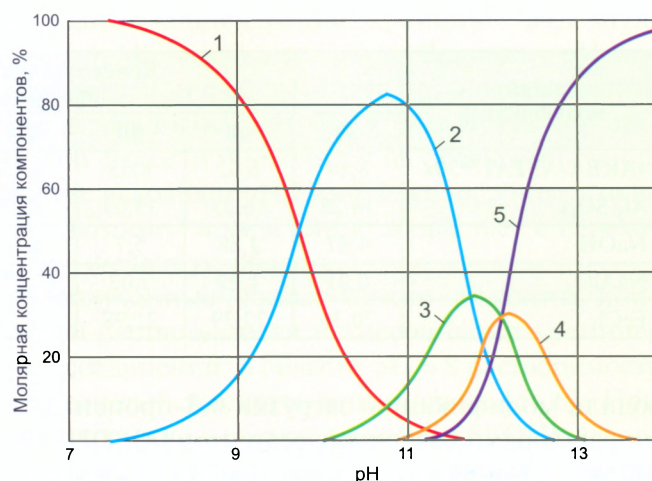


Рис. 1. Зависимость соотношения форм кремниевой кислоты от pH среды

1 — H_4SiO_4 ; 2 — H_3SiO_4^- ; 3 — $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$; 4 — HSiO_4^{3-} ; 5 — SiO_4^{4-}

родных водах основная часть кремниевой кислоты находится в молекулярно-растворенном виде. Поэтому при ионном обмене кремний начинает поглощаться с переходом среды в щелочную область, где он находится в ионном виде, что и осуществляется на практике монофункциональным анионитом, например АВ-17, в отсутствие анионов сильных кислот.

Поскольку рассмотренные технологии удаления кремния контактным фильтрованием не эффективны при очистке значительных объемов воды с высоким содержанием кремния, была исследована возможность обескремнивания фильтрованием воды через модифицированную загрузку. Данный метод является разновидностью реагентных технологий водоподготовки и имеет свою специфику. При модификации на поверхность фильтрующих материалов наносят новые молекулярные группы, в результате чего материалы приобретают новые свойства, не характерные для них ранее [7]. Извлечение микроэлементов на модифицированных сорбентах происходит за счет образования труднорастворимых комплексных соединений и закрепления их на сорбенте. Реагент-модификатор должен удовлетворять двум требованиям — сорбироваться на применяемой загрузке и давать малодиссоциируемые соединения с извлекаемыми из воды загрязнителями [8].

На следующем этапе исследований была опробована технология фильтрования воды через модифицированную загрузку. Вода Северо-Левобережного месторождения (исходное содержание кремния 34,8 мг/л, pH 8,1) пропускалась через зернистый материал ОДМ-2Ф с высотой слоя 1,3 м в направлении снизу-вверх, со скоростью 4,5 м/ч. Перед началом фильтрования про-

Реагент-модификатор	Концентрация остаточного кремния в фильтрате, мг/л, при продолжительности фильтрования, мин									
	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
«АКВА-АУРАТ™30»	8,14	6,92	8,55	8,95	9,77	9,5	10,99	10,99	12,62	13,44
$Al_2(SO_4)_3$	16,28	16,28	13,03	13,2	13,43	14,25	13,03	13,43	13,84	14,25
NaOH	4,47	4,88	5,7	6,51	7,52	9,36	10,99	10,99	13,63	15,47
$NaAlO_2$	0,81	1,22	2,03	3,25	4,39	6,11	7,33	8,95	10,18	11,21
$FeCl_3$	20,36	22,39	21,98	22,39	22,39	23,61	24,03	25,25	26,06	28,91

водили модификацию загрузки 0,3-процентными растворами различных реагентов [$Al_2(OH)_5Cl$, $Al_2(SO_4)_3$, NaOH и др.] путем заполнения раствором модификатора межпорового пространства и 10-минутного выдерживания. Далее начинали фильтрование, затем после слива реагента и 30-минутной отмывки загрузки определяли концентрацию кремния и pH в фильтрате.

Полученные данные (табл. 1) свидетельствуют о том, что применение сульфата алюминия и хлорида железа не дает удовлетворительных результатов обескремнивания. Наиболее предпочтителен в этой технологической схеме алюминат натрия.

Среди фильтрующих загрузок, способных сорбировать на себе модифицирующий агент и впоследствии задерживать кремний, наибольший интерес представляет активированная окись алюминия, которая в ряде случаев рекомендуется в качестве загрузки обескремнивающего фильтра. При скорости фильтрования 5–6 м/ч слой окиси алюминия толщиной 1,5 м снижает содержание кремниевой кислоты до 0,1–0,5 мг/л [9]. По исчерпанию обменной емкости (7–8 кг SiO_2 на 1 м³ сорбента) фильтр регенерируют 0,1-процентным раствором щелочи NaOH.

Исследования обескремнивающей способности модифицированной окиси алюминия проводили в фильтрующей колонке диаметром 32 мм, загруженной дробленным активным оксидом алюминия АОА-1 (ГОСТ 8136-35) с размером фракций 1–2 мм, скорость фильтрования 5,5–6 м/ч. Во время экспериментов в фильтрате определяли концентрации кремния, pH, состав по основным катионам и анионам. Модификацию фильтрующего слоя проводили пропусканьем 0,3-процентных растворов (3 г/л) $Al_2(SiO_4)_3$ (по Al_2O_3), $Al_2(OH)_5Cl$, $FeCl_3$, NaOH, $NaAlO_2$ через объем загрузки из расчета: пять объемов реагента на один объем активированной окиси алюминия, скорость потока 2,5 м/ч. Динамика изменения концентрации кремния на выходе из фильтра (высота слоя 1,2 м) в течение фильтроцикла представлена на рис. 2.

Приведенные данные убедительно демонстрируют предпочтительность алюмината натрия в качестве реагента-модификатора. Рассчитанное интегрированием кривых 3, 4 и 5 (рис. 2) суммарное количество поглощенного кремния за период работы фильтра до проскока сверхнормативного значения 10 мг/л (35 часов – для кривых 3 и 4, 60 часов – для кривой 5) позволило определить удельные показатели кремнеемкости по SiO_2 , кг/м³: для окиси алюминия, модифицированной раствором $Al_2(OH)_5Cl$, – 8,46; NaOH – 8,53; $NaAlO_2$ – 15,59. Для сравнения отметим, что кремнеемкость анионита АВ-17 в отсутствие анионов сильных кислот и при работе фильтра до проскока в фильтрат SiO_3^{2-} в количестве 0,5 мг/л составляет 530 г-экв/м³ по SiO_3^{2-} , или 15,9 кг/м³ по SiO_2 [10], т. е. соизмерима с емкостью активированной окиси алюминия, модифицированной алюминатом натрия.

В технологической схеме ионообмена глубина обескремнивания воды в высокой степени зависит от удельного расхода щелочи на регенерацию анионита. Расход едкого натра принимается до 2000 г/г-экв поглощенной формы кремниевой кислоты (50 мг/мг SiO_3^{2-}) [10]. Для выяснения

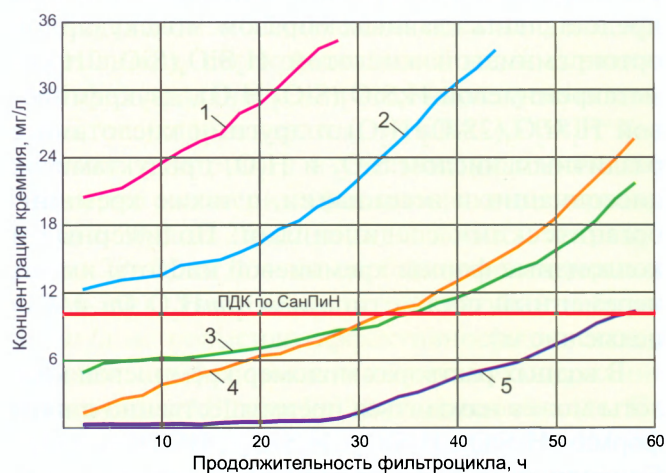


Рис. 2. Динамика изменения концентрации кремния в фильтрате в течение фильтроцикла при модификации активированной окиси алюминия
1 – хлорное железо; 2 – сульфат алюминия; 3 – «АКВА-АУРАТ™30»; 4 – едкий натр; 5 – алюминат натрия

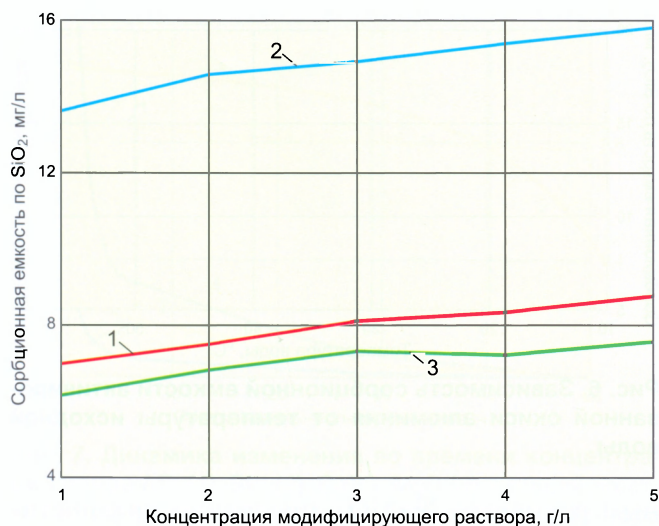


Рис. 3. Зависимость сорбционной емкости активированной окиси алюминия от концентрации модифицирующего раствора
1 – едкий натр; 2 – алюминат натрия; 3 – «АКВА-АУРАТ™30»

влияния концентрации модификатора на кремнеемкость активированной окиси алюминия были проведены исследования по трем реагентам в интервале их концентраций 0,1–0,5% (1–5 г/л по активному продукту) для соотношения объемов пропускаемого реагента и фильтрующего слоя 5:1.

Зависимость сорбционной емкости окиси алюминия по поглощенному SiO_2 от концентрации модифицирующего реагента представлена на рис. 3. Все изучаемые реагенты-модификаторы восстанавливают сорбционные свойства активированной окиси алюминия. При этом кремнеемкость загрузки, обработанной алюминатом натрия, в 2 раза выше по сравнению с другими модификаторами. Рост концентрации модифицирующих растворов не оказывает существенного влияния на сорбционную емкость окиси алюминия (рис. 3). По полученным данным был рассчитан удельный расход реагента в отношении поглощенного кремния, г/г SiO_2 : для NaAlO_2 – 0,85; NaOH – 1,51; $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ – 1,53, что в десятки раз меньше в сравнении с анионированием.

При проведении исследований на активированной окиси алюминия, модифицированной алюминатом натрия, было обнаружено, что величина сорбционной емкости по поглощенному кремнию проходит через максимум в области слабощелочных значений pH, одновременно с обескремниванием происходит и заметное умягчение воды. Опыты проводили в фильтровальной колонке со слоем окиси алюминия высотой 30 см на модельной воде с температурой 20 °С.

Исходные концентрации: кремния – 34,2 мг/л, $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ – 7,5 мг-экв/л. Величину pH моделировали от 6 до 9,5. Результаты исследований представлены на рис. 4 и 5. Максимум сорбционной емкости приходится на обескремнивание воды с исходным pH 7,8–8,2, а способность окиси алюминия к умягчению возрастает с переходом в щелочную область.

Полученные данные можно объяснить природой растворимости и диссоциации кремниевых соединений: в области $\text{pH} \approx 8$ растворимость кремниевой кислоты минимальна [5; 6]. При этом кремний в составе мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$ адсорбируется на поверхности окиси алюминия, образуя типичную для силикатов связь в виде силиката алюминия:

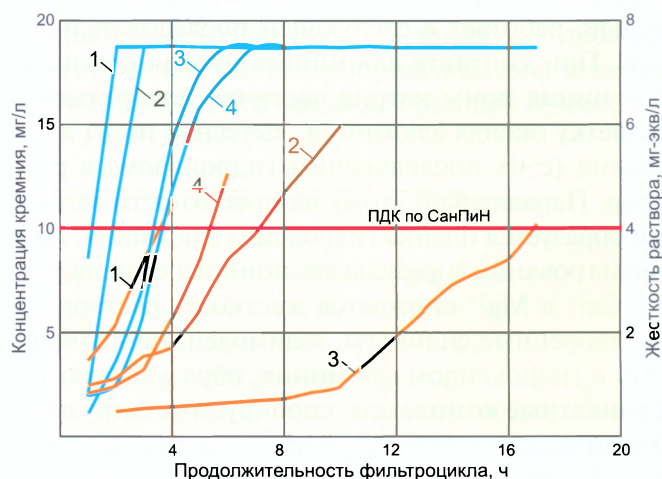
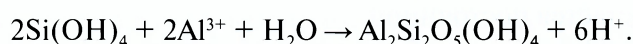


Рис. 4. Зависимость показателей качества фильтрата от pH воды в течение фильтроцикла
— концентрация кремния; — общая жесткость; pH: 1 – 6; 2 – 7; 3 – 8; 4 – 9,5

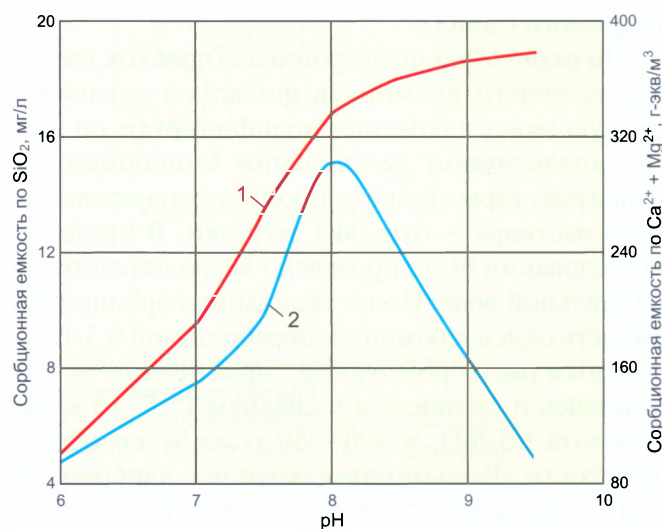


Рис. 5. Зависимость сорбционной емкости активированной окиси алюминия по жесткости (1) и кремнию (2) от pH исходной воды

В области значений $\text{pH} > 9$ растворимость соединений кремниевой кислоты возрастает с образованием различных форм силикат-ионов (рис. 1). Силикат-ионы в незначительной степени участвуют в образовании алюмосиликатных комплексов, но способны к ионному обмену на гидроксильную группу OH^- , что и происходит при анионитовом обескремнивании и, вероятно, при модификации активированной окиси алюминия гидроксидом натрия. Последнее подтверждается тем, что при фильтровании через окись алюминия, модифицированную NaAlO_2 , концентрации ионов Cl^- , SO_4^{2-} и HCO_3^- в фильтрате те же, что и на входе в фильтр, тогда как при обработке окиси алюминия щелочью их концентрации снижаются, а жесткость на входе и выходе остается постоянной.

Механизм сорбции кремниевой кислоты алюмомодифицированной загрузкой предположительно работает в следующей последовательности. При контакте алюмината натрия с окисью алюминия ионы натрия частично внедряются в решетку оксида алюминия, вытесняя ионы алюминия (с их последующим гидролизом) в раствор. Параллельно этому на поверхности загрузки образуется пленка гидроксида алюминия. При фильтровании в результате ионного обмена Na^+ на Ca^{2+} и Mg^{2+} снижается жесткость раствора, а растворенные силикаты, взаимодействуя с оксидом и гидроксидом алюминия, образуют алюмосиликатные комплексы, сорбируемые загрузкой. Увеличение сорбционной емкости по жесткости при возрастании pH (рис. 5), вероятно, связано с тем, что параллельно с обменом катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на Na^+ начинает происходить частичное реагентное умягчение с задержанием в загрузке образующихся CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а также нерастворимого CaSiO_3 .

По окончании фильтроцикла (проскок сверхнормативного кремния в фильтрат) активированную окись алюминия модифицируют по схеме, аналогичной регенерации ионообменных фильтров: взрыхление – пропуск регенерационного раствора – отмывка загрузки. В процессе исследований было проведено 85 фильтроциклов на реальной воде. По их окончании сорбционная емкость окиси алюминия, обработанной 0,5-процентным раствором NaAlO_2 , практически не изменилась и составляла в среднем 15,5–16 кг/м³ сорбента по SiO_2 и 300–350 г-экв/м³ по общей жесткости. Кольматация загрузки карбонатом или силикатом кальция не обнаружена.

Исследование влияния температуры обрабатываемой воды на сорбционную емкость окиси алюминия, модифицированной 0,5-процент-

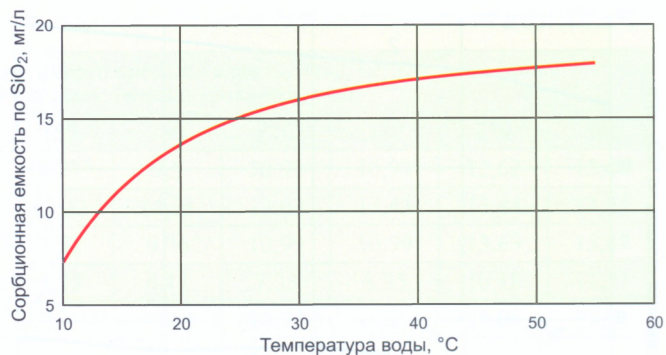


Рис. 6. Зависимость сорбционной емкости активированной окиси алюминия от температуры исходной воды

ным раствором NaAlO_2 , проводили при постоянном значении $\text{pH} 8 \pm 0,1$. Исходная концентрация кремния составляла 34,8 мг/л, жесткость 7,5 мг-экв/л. Результаты исследования представлены на рис. 6. Из полученных данных следует, что в диапазоне от 10 до 40 °C сорбционная емкость окиси алюминия существенно зависит от температуры (увеличилась в 2,5 раза). Нагрев воды свыше 40 °C не оказывает заметного влияния на сорбционные свойства окиси алюминия и только удорожает процесс. Вместе с тем, повышение температуры не оказывает значительного влияния на глубину обескремнивания: при температуре 10 °C концентрация кремния в фильтрате составляла 1,3 мг/л, а при увеличении до 50 °C – снижалась всего до 0,8 мг/л.

В общей технологии обескремнивания немаловажны вопросы обработки, повторного использования и утилизации отходов водоочистки. В нашем случае – это отработанный после модификации раствор 0,5-процентного алюмината натрия, насыщенный в результате реобмена алюмосиликатными комплексами и катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} с $\text{pH} \approx 11,5$. Наблюдения показали, что сразу после выпуска отработанного модифицирующего раствора на дне и частично на стенках приемной емкости начинает образовываться все более уплотняющийся светлый студенистый (желеобразный) осадок, напоминающий по структуре жидкое стекло. Концентрации Al^{3+} , Si^{4+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} снизились до миллиграммов на литр (алюминия – до постоянных 0,8 г/л) уже в первые часы отстаивания раствора (рис. 7). Этот факт можно объяснить образованием нерастворимых полимерных форм алюмосиликата [5], в построении структур которых, возможно, принимает участие кальций и магний (например, образование $\text{Ca}_{10}\text{Mg}_2\text{Al}_4[\text{SiO}_4][\text{SiO}_2\text{O}_7](\text{OH})_4$ [11]).

Ввиду многообразия всевозможных алюмосиликатных соединений и их пространственных структур детальное изучение механизма образо-

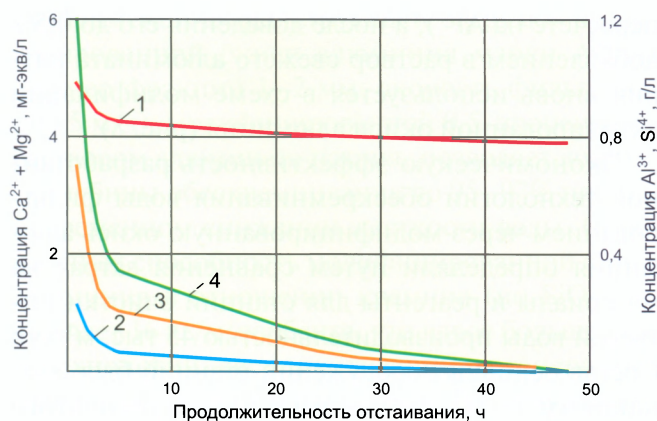


Рис. 7. Динамика изменения во времени концентрации ионов Al^{3+} (1), Si^{4+} (2), $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (3) и общей жесткости (4) при отстаивании отработанного раствора алюмината натрия

вания и полимеризации кремниевых соединений в алюминатно-натриевых щелочных растворах в задачи исследований не входило и рассматривалось отдельно. Тем не менее, многочисленными экспериментами подтверждено, что отра-

ботанный раствор модификатора NaAlO_2 после 4–6-часового отстаивания (полимеризации) и отделения этого раствора от сформировавшегося геля может быть использован повторно (многokратно) в технологии обескремнивания (рис. 8). Концентрация Al^{3+} в модификаторе снижается с 1,65 г/л (исходная в 0,5-процентном растворе NaAlO_2) до 0,8 г/л в отделенном от геля растворе (рис. 7, кривая 1).

Образующийся при модификации фильтрующей загрузки осадок с поглощенным за фильтроцикл кремнием представляет определенный коммерческий интерес. Оксиды алюминия, кремния, кальция, магния и их закристаллизованные фазы $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (геленит), $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (окерманит), $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (анортит) в составе полимеризованного силиката алюминия $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ могут быть востребованы в качестве ценного сырьевого компонента портландцементной смеси, а также как добавка при производстве огнеупорного бетона и керамики [12; 13]. Образующийся рыхлый гелеобраз-

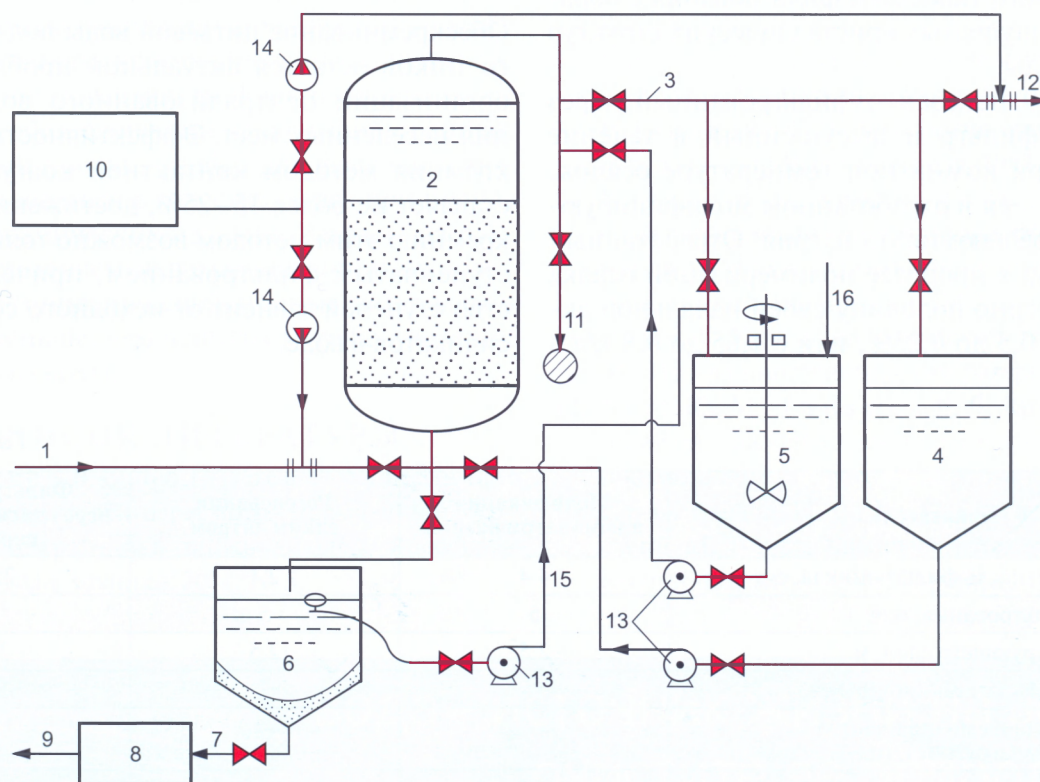


Рис. 8. Принципиальная схема обескремнивания воды фильтрованием через активированную окись алюминия, модифицированную алюминатом натрия

1 – подача исходной воды; 2 – фильтр, загруженный окисью алюминия; 3 – отвод фильтрата; 4 – емкость-накопитель взрыхляющей воды; 5 – емкость приготовления модифицирующего раствора; 6 – емкость сбора отработанного модифицирующего раствора; 7 – отвод осадка на обезвоживание; 8 – узел механического обезвоживания; 9 – сухой алюмосиликат на утилизацию; 10 – узел приготовления гипохлорита натрия; 11 – сброс взрыхляющей воды в канализацию; 12 – отвод очищенной воды в резервуар чистой воды; 13 – насос; 14 – насос-дозатор; 15 – возврат раствора алюмината натрия на повторную модификацию; 16 – загрузка сухого алюмината натрия

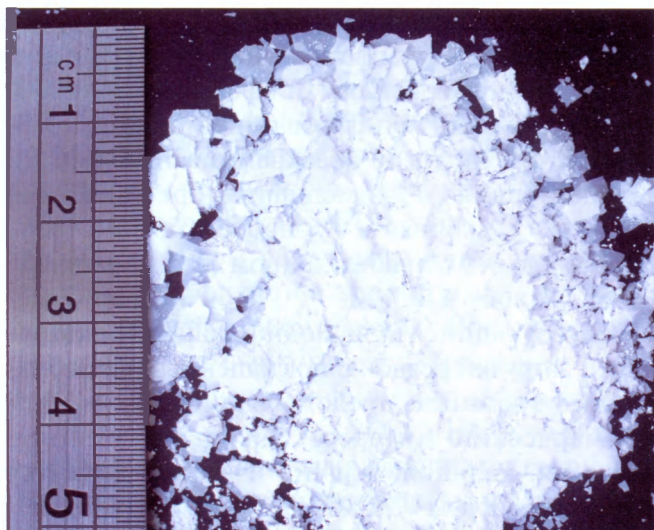


Рис. 9. Отфильтрованный и высушенный при комнатной температуре алюмосиликат из отработанного модифицирующего раствора алюмината натрия

ный алюмосиликатный осадок занимает менее 0,5% в общем объеме отработанного модификатора, легко отдает влагу и кристаллизуется в процессе обычного тканевого фильтрования с образованием чешуйчатых кристаллических структур по типу слюды.

На рис. 9 показан отфильтрованный через бумажный фильтр и высушенный в течение 30 минут при комнатной температуре осадок, образовавшийся в отработанном модифицирующем растворе алюмината натрия. Отработанный модификатор в процессе полимеризации осадка теряет примерно половину своей начальной активности (с 0,5 до 0,25%, или с 1,65 до 0,8 г/л в

пересчете на Al^{3+}), а после доведения его до 0,5% добавлением в раствор свежего алюмината натрия вновь используется в схеме модификации активированной окиси алюминия (рис. 8).

Экономическую эффективность разработанной технологии обескремнивания воды фильтрованием через модифицированную окись алюминия определяли путем сравнения затрат на материалы и реагенты для станций очистки питьевой воды производительностью 45 тыс. м³/сут. Состав основных сооружений станций был одинаковым и для технологии одноступенчатого фильтрования через регенерируемую щелочью окись алюминия, и через магнезиальный регенерируемый сорбент (табл. 2). При принятых одинаковых затратах на электроэнергию, амортизацию и заработную плату расходы на технологические реагенты и материалы в новой технологии были от 3 до 35 раз меньше, чем в сравниваемых вариантах, при ее полной безотходности, экологической безопасности и коммерческой целесообразности.

Выводы

Обескремнивание питьевой воды подземных источников остается актуальной проблемой при организации централизованного водоснабжения населенных мест. Эффективность удаления кремния методом контактной коагуляции составляет не более 15–25%, достижение ПДК по кремнию этим методом возможно только многоступенчатым фильтрованием, причем количество ступеней зависит от исходного содержания силикатов в воде.

Таблица 2

Показатель	Модификация алюминатом натрия	Регенерация едким натром	Фильтрование через магнезиальный сорбент
Продолжительность фильтроцикла, сут	4,4	2,1	25,1
Скорость фильтрования, м/ч	5	5	5
Высота фильтрующего слоя, м	2,5	2,5	2,5
Кремнеемкость загрузки по SiO_2 , кг/м ³	15	7	90
Расход реагента на модификацию (регенерацию) загрузки, т/год	476,5	1638	—
Расход фильтрующего материала, м ³ /год	90*	90*	12 150
Стоимость реагента, тыс. руб/т	30,45	26,35	—
Стоимость фильтрующего материала, тыс. руб/м ³	55	55	55
Затраты на реагенты, тыс. руб/год	14 509,4	43 161,3	—
Затраты на фильтрующий материал, тыс. руб/год	4950	4950	668 250
Удельные затраты на очистку воды, руб/м ³	1,18	2,93	40,68
* 10-процентная годовая досыпка загрузки фильтров.			

Применение фильтрующей загрузки из активированной окиси алюминия марки АОА-1 (размер фракций 1–2 мм, скорость фильтрования 5 м/ч), модифицированной 0,5-процентным раствором алюмината натрия, позволяет добиться глубины обескремнивания до 95–97% при одновременном снижении жесткости воды. Сорбционная способность модифицированной окиси алюминия в отношении кремния (по SiO_2) составляет 16 кг/м³ сорбента, что вдвое больше, чем в технологии десиликатизации регенерацией окиси алюминия едким натром. Рабочая обменная емкость модифицированной окиси алюминия по поглощаемой общей жесткости составляет 300–350 г-экв/м³, что соизмеримо с сульфоглем и катионитом КУ-1. После модификации окиси алюминия отработанный реагент, отделенный от полимеризованного алюмосиликатного осадка и восстановленный до исходной концентрации 0,5%, при добавлении новой порции NaAlO_2 может использоваться многократно в технологии модификации фильтрующего слоя. Образующийся в отработанном модификаторе осадок в течение 2–3 часов полностью полимеризуется в нерастворимые формы алюмосиликата, способные образовывать кристаллические чешуйчатые структуры на поверхности фильтрующего материала при обезжизивании вакуум-фильтрацией. Получаемый продукт удобен для фасовки и может использоваться в качестве сырья при производстве керамических изделий. Затраты на реагенты и применяемые в разработанной технологии обескремнивания сорбционные материалы в 3–35 раз меньше, чем в других методах удаления силикатов из воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев В. С., Болдырев К. А., Тесля В. Г. О необходимости пересмотра нормативного содержания кремния в питьевой воде // Водоснабжение и сан. техника. 2011. № 5.
2. Мазаев В. Т., Шлепнина Т. Г. Оценка степени санитарной опасности соединений кремния в природной и питьевой воде // Водоснабжение и сан. техника. 2011. № 7.
3. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.
4. Селюков А. В., Рафф П. А. Обескремнивание подземных вод на сооружениях обезжелезивания-деманганации // Водоснабжение и сан. техника. 2012. № 4.
5. Айлер Р. Химия кремнезема: Растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия. В 2-х частях. Ч 1. — М.: Мир, 1982.
6. Карелин Ф. Н., Хакимов Р. О. Обратноосмотическая очистка кремнийсодержащих вод // Химия и технология воды. 1992. Т. 4. № 4.
7. Оводова Н. В. Модификация молекулярных групп на поверхности зерен фильтрующего материала для увеличения его грязеемкости / Безреагентная очистка воды для сельскохозяйственного водоснабжения. — Новочеркасск, 1977. Т. XIII. Вып. 6.
8. Николадзе Г. И. Улучшение качества подземных вод. — М.: Стройиздат, 1987.
9. Николадзе Г. И. Технология очистки природных вод. — М.: Высшая школа, 1987.
10. Клячко В. А., Апельцин И. Э. Подготовка воды для промышленного и городского водоснабжения. — М.: Гос. изд-во лит. по строит., архитектуре и строит. материалам, 1962.
11. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. 1. — М.: Изд-во иностранной литературы, 1963.
12. Бутт Ю. М., Тимашев В. В. Химическая технология вяжущих материалов. — М.: Высшая школа, 1980.
13. Кравченко И. В., Кузнецова Т. В., Владова М. Т. и др. Химическая технология специальных цементов. — М.: Стройиздат, 1979.

ВОДА – ИСТОЧНИК ЖИЗНИ НА ЗЕМЛЕ

ОЧИСТИТЕ ЕЕ ПРИРОДНЫМ МИНЕРАЛОМ



ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ ФИЛЬТРУЮЩИЙ МАТЕРИАЛ

АРГЕЛЛИТ

Кемеровская область, г. Киселевск

т.: (38464) 5 12 80

www.argellit.ru