

УДК 54-412+66.028.2

Д. Д. ГРИНШПАН, А. В. ЗЫГМАНТ, Т. А. САВИЦКАЯ,
Н. Г. ЦЫГАНКОВА, С. Е. МАКАРЕВИЧ

КОМПОЗИЦИОННЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ

*НИИ физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

Для очистки природных и сточных вод разработаны новые виды композиционных реагентов. Они содержат в своем составе помимо коагулянта флокулянт, сорбент и регулятор рН. Проведено сравнительное исследование эффективности действия композиционных и традиционно используемых растворенных реагентов. Показано, что твердые композиционные реагенты превосходят по степени очистки свои водные аналоги – растворы и суспензии. Новые реагенты позволяют упростить процесс очистки и уменьшить расход коагулянтов. Представлены результаты очистки с помощью композиционных реагентов сточных вод предприятий Республики Беларусь, а также природных поверхностных вод. Установлено, что на эффективность очистки влияет структура коагуляционных агрегатов, которая была охарактеризована путем сопоставления экспериментально определенных величин фрактальной размерности и данных компьютерного моделирования.

Composite reagents for natural and waste water treatment containing in their composition a coagulant, flocculant, sorbent and pH adjuster were proposed. A comparative study of the effectiveness of composite and traditionally used dissolved reagents has been carried out. The composite reagents effectiveness in water treatment processes was indicated to be as high as the pre-dissolved reagents. This type of reagents allows us to simplify water treatment process and to reduce coagulant dosage. Natural surface and industrial waste water samples were treated with the help of the composite reagents. Water treatment efficiency was found to be influenced by coagulation aggregates structure, which was characterized by the experimentally determined fractal dimension values in the comparison with computer simulation data.

Ключевые слова: композиционные реагенты; коагулянты; сульфат алюминия; полигидроксохлориды алюминия; основность; мутность; очистка воды.

Keywords: composite reagents; coagulation; aluminium sulphate; polyaluminium chlorides; basicity; turbidity; water treatment.

Процессы коагуляции и флокуляции – основные стадии реагентной технологии очистки воды [1], от эффективности которых зависит конечный результат очистки [2]. В качестве коагулянтов, как правило, применяют неорганические соли алюминия и железа. В последние десятилетия повсеместное распространение получили гидролизованные коагулянты – полигидроксо-

хлориды и полигидроксосульфаты алюминия [3]. Показано, что в сравнении с сульфатом алюминия они проявляют большую эффективность при более низких концентрациях коагулянта, работают в более широких интервалах температур и pH. Тем не менее анализ результатов последних исследований свидетельствует о том, что далеко не во всех случаях изменение химической природы коагулянта позволяет повысить качество и экономичность процесса очистки [2].

Сегодня реагенты для очистки воды традиционно применяют в виде водных растворов или суспензий. Этот подход имеет ряд недостатков: резко ограничивается дальность перевозок реагентов; для хранения растворов требуется большое количество емкостей и складских помещений; растворы коагулянтов обладают кислотными свойствами, что приводит к коррозии оборудования; при длительном хранении растворов реагентов происходит изменение их физических и химических свойств и даже переход в нерастворимое состояние.

Этих недостатков лишены твердые композиционные реагенты. Согласно [4–7] существенным преимуществом использования для очистки воды реагентов в сухом виде является резкое упрощение процесса дозирования, возможность его автоматизации и сокращение количества емкостного оборудования. Так, применение гранулированного сульфата алюминия на водоочистной станции производительностью 100 000 м³ питьевой воды в сутки позволило отказаться от 4 баков хранения растворов объемом 200–250 м³ и 4 затворных баков объемом 30 м³ [7].

В данной работе подведены итоги многолетних исследований процессов очистки воды и показаны достижения в области разработки новых видов композиционных реагентов, позволяющих улучшить качество очищенной воды и упростить процесс водоподготовки [8–14].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления композиционных реагентов использовали промышленные коагулянты: сульфат алюминия (СА) (Sigma-Aldrich, Германия), «Аква-Аурат 30» (АА30) (ОАО «Аурат», РФ), пентагидроксохлорид алюминия «Бриллиант 50» (Б50) (производитель ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов», РФ) (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики коагулянтов

Коагулянт	Содержание основного вещества (в расчете на Al ₂ O ₃), %	Химическая формула	Основность, %
СА	17 ± 2	Al ₂ (SO ₄) ₃ · n H ₂ O, n = (14–18)	–
АА30	30 ± 3	Al(OH) _{1,3} Cl _{1,7} · n H ₂ O, n = (2–4)	43
Б50	48 ± 4	Al ₂ (OH) ₅ Cl	83

В качестве флокулянтов применяли полиакриламид марки ПАА-ГС, (ООО «Славия», РФ) и «Magnafloc LT 22» (BASF, Германия). Формулы составных повторяющихся звеньев флокулянтов приведены на рис. 1.

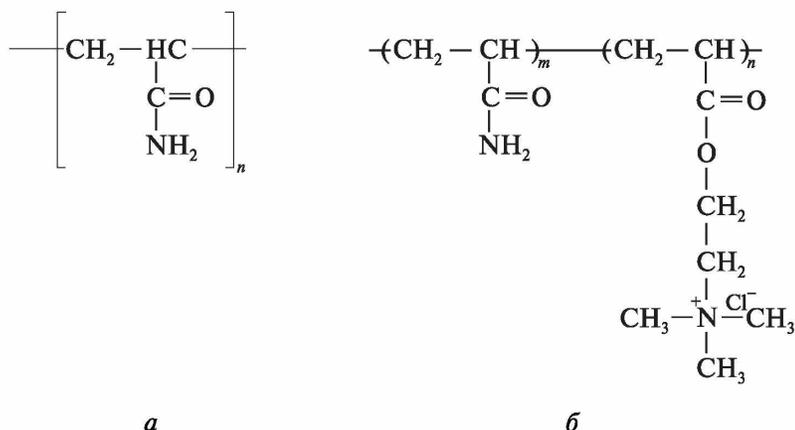


Рис. 1. Структурные формулы составных повторяющихся звеньев ПАА (а) и флокулянта «Magnafloc LT 22» (б)

В качестве сорбента использовали уголь активированный осветляющий древесный порошкообразный марки ОУ-А (ОАО «Сорбент», РФ), ГОСТ 4453.

В результате проведенных исследований предложены новые композиционные реагенты для очистки поверхностных и сточных вод, состоящие из компонентов с различными функциями: коагулянт + флокулянт; коагулянт + сорбент; коагулянт + флокулянт + сорбент; коагулянт + регулятор pH; коагулянт + флокулянт + регулятор pH; коагулянт + флокулянт + сорбент + регулятор pH.

В ходе приготовления композиционных реагентов твердые компоненты предварительно подвергали измельчению на мельнице Retsch ZM 200 (Германия), а затем проводили их пошаговое смешение. Массовое соотношение коагулянт – флокулянт в композиционных реагентах варьировали от 40 : 1 до 4 : 1. Композиции получали в виде гранул, таблеток и порошков (рис. 2).



Рис. 2. Композиционные реагенты для очистки природных и сточных вод: коагулянт + флокулянт + уголь (гранулят) (а); угольный коагулянт (таблетки) (б); коагулянт + флокулянт + регулятор pH (порошок) (в)

На рис. 3 представлены кривые распределения частиц по размерам, характеризующие дисперсный состав тройного композита.

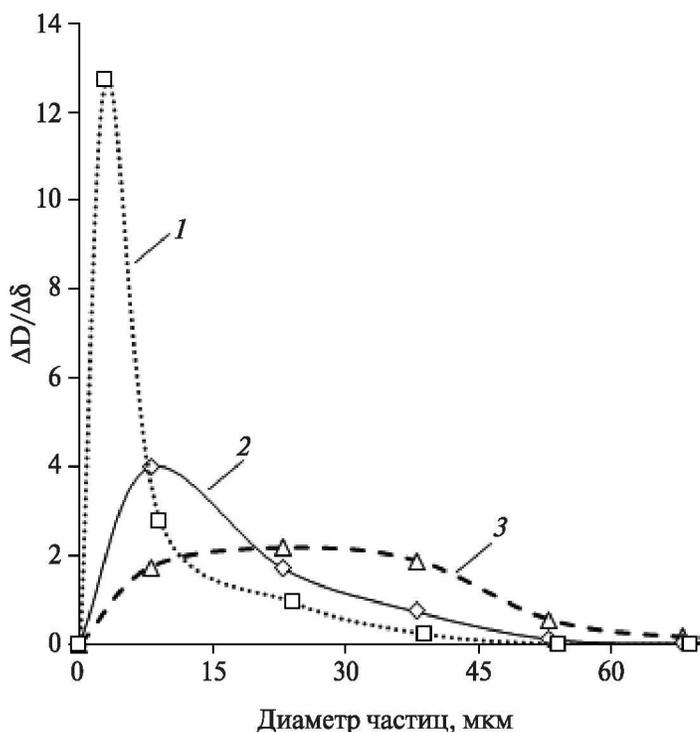


Рис. 3. Кривые распределения по размерам частиц активированного угля ОУ-А (1), коагулянта СА (2) и флокулянта «Magnafloc LT 22» (3), полученные микроскопическим методом [15]

Растворы сравнения реагентов готовили путем растворения веществ в дистиллированной воде. Концентрация растворов коагулянтов составляла: $14,2 \text{ г/дм}^3$ в расчете на Al_2O_3 , флокулянтов – $1,42 \text{ г/дм}^3$.

Приготовление исходной дисперсии каолина (МИКАО, ЗАО «Геоком», РФ) проводили по методике, описанной в [16]. Для приготовления модельных дисперсий каолина $3,0 \text{ см}^3$ исходной дисперсии с концентрацией $(5,6 \pm 0,5) \text{ г/дм}^3$ разбавляли до 1 дм^3 раствором KHCO_3 (9 ммоль/дм^3) и NaCl (9 ммоль/дм^3). Мутность полученных дисперсий определяли с помощью фотоэлектроколориметра КФК-3-01 путем сравнения оптической плотности дисперсии со стандартной суспензией формазина согласно ГОСТ 3351-74. Она составила $12 \pm 1 \text{ мг/дм}^3$.

Для приготовления исходной дисперсии гуминовых соединений (ГС) 20 см^3 оксидата торфа (ЗАО «Юнатэкс», РБ) помещали в мерную колбу объемом 1000 см^3 и доводили до метки дистиллированной водой. Для приготовления

модельной дисперсии с концентрацией ГС 12 ± 1 мг/дм³ 15 см³ исходной дисперсии разбавляли до 1000 см³ раствором КНСО₃ (9 ммоль/дм³) и NaCl (9 ммоль/дм³). Измеряли ее мутность, цветность и поглощение в УФ-области. Цветность определяли на фотоэлектроколориметре КФК-3-01 по хромово-кобальтовой шкале в соответствии с ГОСТ 3351-74; поглощение в УФ-области измеряли с помощью спектрометра Metertech SP-8001 при $\lambda = 254$ нм.

Измерение рН проводили с помощью рН-метра Thermo Orion 310. Характеристики модельных дисперсий представлены в табл. 2. Средний диаметр частиц $\langle d \rangle$, удельная внешняя поверхность $S_{\text{внешн. уд.}}$ и объемная концентрация C_v , а также распределение частиц по размерам определяли с помощью лазерного анализатора дисперсности Mastersizer 3000 (Malvern Instruments Ltd., Великобритания).

Таблица 2

Характеристики модельных дисперсий каолина и ГС

Мутность, мг/дм ³	$\langle d \rangle$, мкм	$S_{\text{внешн. уд.}}$ м ² /кг	$C_v \cdot 10^4$, об. %	ρ , кг/м ³	$u \cdot 10^3$, м/с
Дисперсия каолина					
12	$5,4 \pm 0,2$	1730 ± 60	$11,9 \pm 0,8$	1820 ± 50	$0,013 \pm 0,001$
Дисперсия ГС					
12	70 ± 10	350 ± 30	$5,5 \pm 0,6$	1130 ± 10	$0,4 \pm 0,1$

Для расчета плотности агрегатов, образующихся в присутствии коагулянта и частиц модельной дисперсной системы, использовали формулу, полученную из формул, приведенных в [17, с. 186]:

$$\rho_{\text{ч}} = \rho_{\text{в}} + \frac{1}{0,01C_v V_{\text{сист}}} \left(m_{\text{ТВ1}} \left(1 - \frac{\rho_{\text{в}}}{\rho_{\text{ТВ1}}} \right) + m_{\text{ТВ2}} \left(1 - \frac{\rho_{\text{в}}}{\rho_{\text{ТВ2}}} \right) \right), \quad (1)$$

где $m_{\text{ТВ1}}$ – масса гидроксида алюминия, образовавшегося при полном гидролизе коагулянта; $m_{\text{ТВ2}}$ – масса каолина или ГС, рассчитанная исходя из концентрации исходных дисперсий; $\rho_{\text{ТВ1}}$ – плотность гидроксида алюминия, равная 2424 кг/м³ [18]; $\rho_{\text{ТВ2}}$ – плотность каолина (2600 кг/м³) или ГС (1500 кг/м³ [19]); $V_{\text{сист}}$ – объем системы, равный $1 \cdot 10^{-3}$ м³.

Скорость седиментации u рассчитывали по формуле [20]

$$u = \frac{2g(\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{в}}) \left(\frac{\langle d \rangle}{2} \right)^2}{9\eta}, \quad (2)$$

где $g = 9,81$ м/с² – ускорение свободного падения; $\langle d \rangle$ – средний диаметр частиц, определенный методом лазерной дифракции; $\eta = 0,0010050$ кг/(м · с) – вязкость воды.

Для исследования коллоидно-химических свойств коагуляционных агрегатов, формирующихся из композиционных реагентов и частиц модельных дисперсий, навеску реагента, содержащего 71 мг основного вещества в пересчете на Al_2O_3 , добавляли к 1 дм³ модельной дисперсии, приготовленной, как описано ранее, и затем перемешивали со скоростью 150 об/мин в течение 1,5 мин. В случае растворенных реагентов рассчитанные объемы растворов коагулянтов и флокулянтов вносили в модельную дисперсию при постоянном перемешивании с интервалом в 60 с. Распределение частиц по размерам, внешнюю удельную поверхность и объемную концентрацию образовавшихся агрегатов определяли также с помощью лазерного анализатора дисперсности Mastersizer 3000 в течение 30 мин [21]. После этого дисперсию отстаивали в течение 30 мин, отбирали образец надосадочной жидкости и в случае дисперсии каолина определяли ее мутность, а в случае дисперсии ГС – мутность и цветность.

Значения фрактальной размерности агрегатов рассчитывали исходя из данных, полученных также с помощью лазерного анализатора дисперсности Mastersizer 3000, по углу наклона зависимости логарифма интенсивности рассеяния от логарифма момента рассеяния q в соответствии с [22] и рекомендациями производителя прибора – компании Malvern Instruments Ltd.:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (3)$$

где n – показатель преломления дисперсионной среды; λ – длина волны излучения лазера, нм; θ – угол рассеяния, радиан.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки эффективности композиционных реагентов было проведено исследование процессов коагуляции твердых композиционных и предварительно растворенных реагентов. Известно, что действие коагулянтов на основе неорганических солей предполагает последовательное протекание ряда стадий: гидролиз, образование коллоидных частиц гидроксида алюминия, их объединение в агрегаты (коагуляция), образование хлопьев и седиментация.

Сравнительные результаты коагуляции дисперсии каолина с помощью растворов коагулянта и флокулянта и композиционных реагентов представлены в табл. 3. Как следует из данных таблицы, скорость седиментации в случае растворенных реагентов ниже, чем в случае твердых композиционных реагентов. Эффективность осаждения модельной дисперсии каолина дополнительно оценивали по ее мутности после коагуляции. Самое низкое значение мутности получено при использовании твердого композиционного реагента состава 20 : 1, что указывает на его более высокую эффективность в сравнении с действием растворенных реагентов.

Таблица 3

Сравнение характеристик дисперсии каолина (12 мг/дм^3) в присутствии композиционных реагентов различного состава, а также растворов коагулянта Б50 и флокулянта «Magnafloc LT 22»

Вид реагента	pH	$\langle d \rangle$, мкм	C_v , об. %	ρ , кг/м ³	$u \cdot 10^3$, м/с	Мутность, мг/дм ³
Модельная дисперсия каолина	$8,3 \pm 0,2$	$5,4 \pm 0,2$	$11,9 \pm 0,8$	1820 ± 50	$0,013 \pm 0,001$	12 ± 1
Тв. 20 : 1	$7,7 \pm 0,2$	1480 ± 70	$2,1 \pm 0,2$	1002 ± 1	$4,2 \pm 0,4$	$0,10 \pm 0,06$
Тв. 4 : 1	$7,6 \pm 0,2$	1400 ± 80	$1,6 \pm 0,3$	1003 ± 1	$4,9 \pm 0,9$	$0,22 \pm 0,06$
Тв. 40 : 1	$7,8 \pm 0,2$	1290 ± 80	$1,5 \pm 0,3$	1003 ± 1	$4,4 \pm 0,9$	$0,41 \pm 0,06$
Раств. 20 : 1	$7,8 \pm 0,2$	1540 ± 80	$2,3 \pm 0,3$	1001 ± 1	$4,1 \pm 0,5$	$0,22 \pm 0,06$

На рис. 4 показано изменение во времени характера распределения по размерам коагуляционных агрегатов, образовавшихся после обработки модельной дисперсии каолина растворенными коагулянтотом и флокулянтотом и композиционными реагентами. Экспериментальные данные указывают, что на

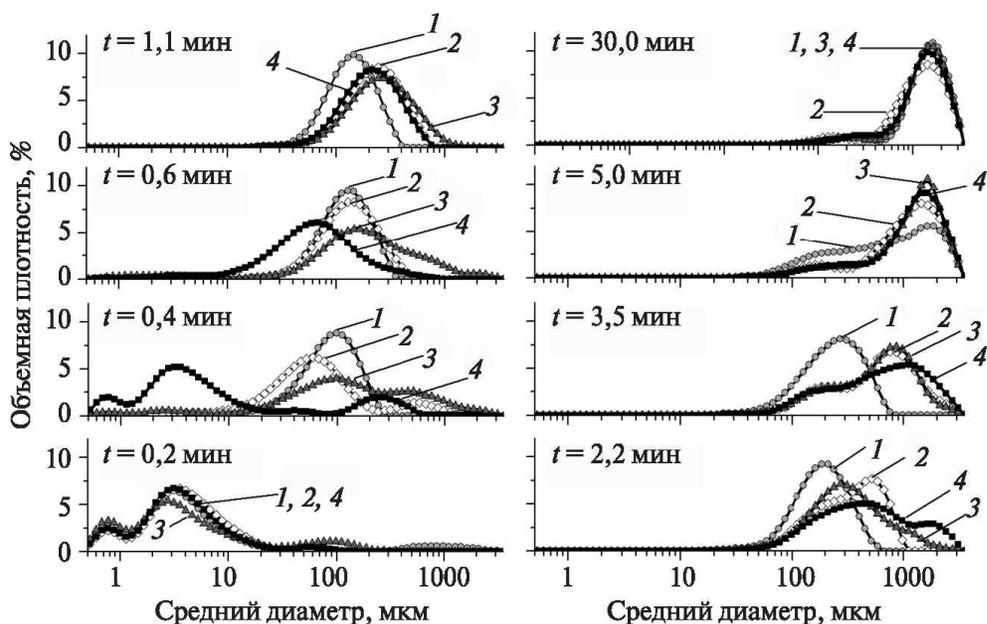


Рис. 4. Динамика изменения распределения по размерам коагуляционных агрегатов, образующихся при обработке дисперсии каолина растворенными коагулянтотом и флокулянтотом в соотношении 20 : 1 (1) и композиционными реагентами 40 : 1 (2); 20 : 1 (3) и 4 : 1 (4)

начальных этапах ($t = 0,2-1,1$ мин) после введения реагентов формирование коагуляционных агрегатов происходит наиболее медленно в присутствии композиционного реагента состава 4 : 1. Это — следствие медленного растворения содержащегося в нем высокомолекулярного флокулянта. На более поздних этапах ($t > 1,1$ мин), когда он растворяется полностью, скорость роста агрегатов в присутствии композиционного реагента 4 : 1 достигает наибольшего значения в сравнении с другими составами, что обусловлено повышенным содержанием в композиционном реагенте флокулянта. Тем не менее значения мутности дисперсии после коагуляции с помощью композиционного реагента состава 20 : 1 оказались ниже, чем в случае реагента состава 4 : 1. Поэтому в дальнейшем мы отказались от использования композиционного реагента состава коагулянт — флокулянт 4 : 1.

В табл. 4 приведены параметры дисперсии ГС в присутствии растворов коагулянта и флокулянта при соотношении 20 : 1 и композиционного реагента такого же состава. Данные свидетельствуют, что при переходе от растворенных реагентов к композиционным происходит увеличение среднего диаметра коагуляционных агрегатов. Агрегаты, полученные при обработке модельной дисперсии ГС композиционным реагентом, характеризуются и наибольшим значением скорости седиментации, а сами дисперсии после коагуляции — более низкими значениями мутности и цветности. Таким образом, в экспериментах с дисперсией ГС подтверждается более высокая эффективность действия композиционного реагента в сравнении с последовательным использованием растворов коагулянта и флокулянта.

Таблица 4

Сравнение параметров дисперсии ГС (12 мг/дм^3) в присутствии композиционного реагента и растворов коагулянта Б50 и флокулянта «Магнафос ЛГ 22»

Вид реагента	pH	$\langle d \rangle$, мкм	C_v , об. %	ρ , кг/м ³	$u \cdot 10^3$, м/с	Мутность, мг/дм ³	Цветность, град
Модельная дисперсия ГС	$8,2 \pm 0,2$	70 ± 10	$5,5 \pm 0,6$	1130 ± 10	$0,4 \pm 0,1$	$12,00 \pm 1,00$	310 ± 40
Раств. 20 : 1	$7,8 \pm 0,1$	1280 ± 70	$3,7 \pm 0,4$	1002 ± 1	$3,7 \pm 0,4$	$0,67 \pm 0,06$	16 ± 2
Тв. 20 : 1	$7,7 \pm 0,1$	1400 ± 60	$4,0 \pm 0,4$	1002 ± 1	$4,0 \pm 0,4$	$0,28 \pm 0,06$	12 ± 2

На рис. 5 показана динамика изменения кривых распределения по размерам коагуляционных агрегатов, образующихся в результате обработки модельной дисперсии ГС растворенными коагулянтам и флокулянтам в соотношении 20 : 1 и композиционным реагентом при том же соотношении компонентов. Данные свидетельствуют, что в случае композиционного реагента крупные агрегаты образуются значительно быстрее, чем в случае растворов коагулянта и флокулянта.

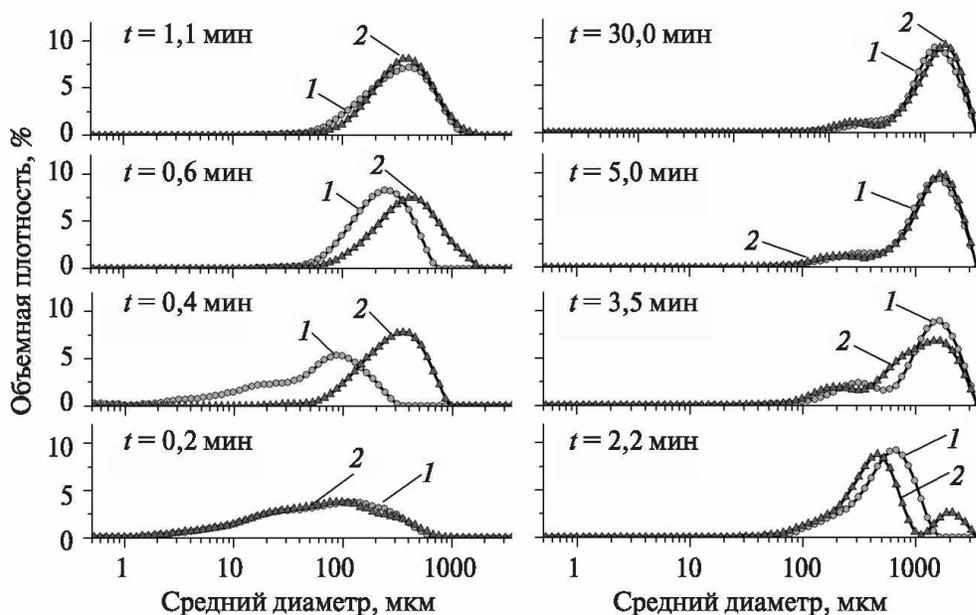


Рис. 5. Динамика изменения кривых распределения по размерам коагуляционных агрегатов, образующихся в результате обработки дисперсии ГС растворенными коагулянт и флокулянт в соотношении 20 : 1 (1) и композиционным реагентом в соотношении 20 : 1 (2)

При коагуляции дисперсий ГС с высоким содержанием дисперсных частиц с использованием композиционного реагента и водных растворов коагулянта СА и флокулянта «Magnafloc LT 22» одинаковые результаты по очистке достигнуты при дозе коагулянта в композиционном реагенте в 1,5 раза меньшей, чем в случае растворенных реагентов (табл. 5). Аналогичные результаты получены и при коагуляции дисперсии каолина (см. табл. 5). Отсюда можно сделать вывод, что применение композиционных реагентов позволяет существенно сократить расход коагулянта при сохранении и даже улучшении качества очистки воды.

Таблица 5

Результаты обработки дисперсий каолина и ГС растворами коагулянта и флокулянта и композиционными реагентами

Параметр	Растворы реагентов	Композиционный реагент
Дисперсия каолина		
Мутность исходной дисперсии, мг/дм ³	47,0 ± 0,3	
Концентрация коагулянта СА, мг/дм ³	110	60

Окончание табл. 5

Параметр	Растворы реагентов	Композиционный реагент
Концентрация флокулянта «Magnafloc LT 22», мг/дм ³	10	10
Мутность после коагуляции, мг/дм ³	1,3 ± 0,1	1,1 ± 0,2
Дисперсия ГС		
Мутность исходной дисперсии, мг/дм ³	40,0 ± 0,3	
Цветность исходной дисперсии, град	>100	
Концентрация коагулянта СА, мг/дм ³	50	30
Концентрация флокулянта «Magnafloc LT 22», мг/дм ³	6	6
Мутность после коагуляции, мг/дм ³	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,1
Цветность после коагуляции, мг/дм ³	15 ± 2	15 ± 2

Для удаления из питьевой воды органических веществ, вызывающих появление привкуса и запаха, в технологии очистки воды применяют активированные угли [23]. В табл. 6 сравнивается эффективность действия композиционного реагента, содержащего активированный уголь, и предварительно полученной суспензии угля и растворенных реагентов. Как видно, эти результаты также свидетельствуют в пользу твердого композиционного реагента.

Таблица 6

Результаты обработки дисперсии ГС композиционным реагентом, содержащим уголь ОУ-А, коагулянт СА, флокулянт ПАА, и этими же реагентами, вводимыми последовательно

Реагенты	Мутность после очистки, мг/дм ³
Исходная дисперсия ГС	63,3 ± 0,7
Последовательное введение: уголь ОУ-А (дисперсия) – 0,6 г/дм ³ СА (раствор) – 0,12 г/дм ³ ПАА (раствор) – 0,04 г/дм ³	0,5 ± 0,1
Композиционный реагент: уголь ОУ-А (твердый) – 0,6 г/дм ³ СА (твердый) – 0,12 г/дм ³ ПАА (твердый) – 0,04 г/дм ³	0,2 ± 0,1

Испытания композиционных реагентов, проведенные в лаборатории ОВС «УП Минскводоканал», показали целесообразность их применения для очистки поверхностных вод Минско-Вилейской системы. В табл. 7 эффективность композиционного реагента, содержащего высокоосновный коагулянт Б50 и флокулянт, сравнивается с эффективностью традиционно используемой на ОВС растворной технологии очистки. Сравнение показывает, что предложенный метод очистки с применением композиционного реагента обладает несомненным преимуществом, поскольку позволяет значительно снизить содержание остаточного алюминия как в нефилтрованной, так и в фильтрованной воде.

Таблица 7

Сравнение результатов очистки с применением композиционного реагента и традиционно используемой на ОВС УП «Минскводоканал» технологии

№ п/п	Условия проведения		Результаты				
	Реагент и его форма	Доза основного вещества, мг/дм ³	Мутность, мг/дм ³	Цветность, град	Перманганатная окисляемость, мг О ₂ /дм ³	Остаточный Al, мг/дм ³	
						До фильтрации	После фильтрации
1	Исходная вода	—	3,16	24	6,1	—	—
2	Раств. реагенты: Аква Аурат 10 (раств.) MagnoflocLT 22 (раств.)	5 0,005	0,55	12	4,5	0,73	0,16
3	Комп. реагент: Б50 (тв.) MagnoflocLT 22 (тв.)	5 0,17	0,49	13	4,5	0,36	0,08

В табл. 8 приведены данные о влиянии гидрокарбоната натрия как регулятора рН на результат очистки поверхностных вод Минско-Вилейской системы. Показано, что введение твердой композиции с регулятором рН позволяет увеличить эффективность действия коагулянта, снизить мутность и перманганатную окисляемость очищенной воды, а также уменьшить остаточное содержание алюминия.

Таблица 8

**Влияние введения гидрокарбоната натрия в состав композиционного реагента
на качество очистки поверхностных вод**

№ п/п	Условия проведения		Результаты				
	Реагент и его форма	Доза основного вещества, мг/дм ³	Мутность, мг/дм ³	Цветность, град	Перманганатная окисляемость, мг О ₂ /дм ³	Остаточный Al, мг/дм ³	
						До фильтрации	После фильтрации
1	Исходная вода	—	1,20	32	4,4	—	—
2	Комп. реагент: AA30 (тв.) MagnaфlocLT 22 (тв.)	6 0,3	0,48	12	3,6	0,20	0,56
3	Комп. реагент: AA30 (тв.) MagnaфlocLT 22 (тв.) NaHCO ₃ (тв.)	6 0,3 6	0,16	11	2,9	0,75	0,34

Для очистки сточных вод ОАО «Лунинецкий молочный завод», характеризовавшихся очень высокими показателями мутности, цветности и содержания окисляемых веществ (ХПК), были использованы композиционные реагенты несколько иного состава: СА – флокулянт «Magnaфloc LT 22» в соотношении 20 : 1. Это позволило значительно улучшить все контролируемые показатели сточных вод (табл. 9). Следует также отметить, что содержание остаточного алюминия во всех опытах не превышало 0,01 мг/дм³.

Таблица 9

**Показатели сточных вод ОАО «Лунинецкий молочный завод» после очистки
с использованием композиционного реагента СА – флокулянт «Magnaфloc LT 22»
в соотношении 20 : 1**

№ п/п	Доза композиционного реагента, г/дм ³	Параметры			
		pH	Мутность, мг/дм ³	Цветность, град	Остаточный Al, мг/дм ³
Исходные сточные воды		10,5	>100	>1000	—
1	0,40	7,6	>50	>1000	—
2	0,60	7,2	2,1	48	—

Окончание табл. 9

№ п/п	Доза композиционного реагента, г/дм ³	Параметры			
		рН	Мутность, мг/дм ³	Цветность, град	Остаточный Аl, мг/дм ³
3	0,75	7,1	0,6	30	0,01
4	1,00	6,6	<0,06	21	—

Более детальные результаты анализов образцов исходной и очищенной воды представлены в табл. 10. Данные свидетельствуют, что применение композиционных реагентов позволяет получить сточную воду с показателями, разрешенными для слива в канализацию.

Таблица 10

Результаты анализа сточных вод ОАО «Лунинецкий молочный завод»

Параметр	Исходная вода	После очистки	Предельно допустимые показатели
рН	10,0	6,6	6,5–8,5
Взвешенные вещества, мг/дм ³	340	7,6	35–50
Сухой остаток, мг/дм ³	628	963	—
Сульфаты, мг/дм ³	6,0	268	300
Хлориды, мг/дм ³	25,0	40,0	500
Аммонийный азот, мг/дм ³	12,2	13,2	25
Нитратный азот, мг/дм ³	н. о.	н. о.	—
Нитритный азот, мг/дм ³	0,17	н. о.	—
Фосфаты, мг/дм ³	2,1	н. о.	—
ХПК, мг/дм ³	1142,0	120,0	—

Известно, что сточные воды производства пестицидов имеют очень сложный состав [24]. Так, сточные воды ООО «Франдеса» помимо пестицидов содержат взвешенные вещества, красители, поверхностно-активные вещества, нефтепродукты и другие органические и неорганические соединения. Эти загрязнители усложняют процесс очистки, поскольку препятствуют удалению пестицидов.

Поэтому нами для очистки многокомпонентных сточных вод, содержащих пестициды, был предложен комбинированный многостадийный коагуляционно-сорбционный метод очистки. Для удаления взвешенных веществ использовали композиционный реагент коагулянт Б50 – флокулянт

«Magnafloc LT 22» 40 : 1 – сорбент. В качестве сорбента применяли активированный уголь марки ОУ-А.

Разработанный метод очистки позволил получить сточную воду с разрешенными для слива в канализацию показателями (табл. 11). Применение предложенной схемы очистки привело к снижению ХПК очищенных образцов в 30 раз, а БПК₅ – в 40 раз. Содержание нефтепродуктов уменьшилось до значений ниже предела обнаружения, что обусловлено применением активированного угля в процессе очистки. Также снизилась концентрация анионных ПАВ (в 20–100 раз), содержание сульфатов и фосфатов. При этом эффективность удаления пестицидов составила 99,6–100 % (табл. 12).

Таблица 11

Характеристики образцов сточных вод ООО «Франдеса» до и после очистки

Параметр	Образец								ПДК*
	1		2		3		4		
	До	После	До	После	До	После	До	После	
ХПК, мг О ₂ /дм ³	1990	360	2660	110	740	110	3750	110	750
БПК ₅	1310	360	1630	100	260	50	2140	110	200
SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	35	15	30	7	5	4	6	4	100
СГ, мг/дм ³	1360	450	300	490	25	460	33	350	300
PO ₄ ³⁻ , мг/дм ³	240	6	90	–	–	–	–	–	3
Взвешенные вещества, мг/дм ³	5360	2	580	6	300	9	990	10	340
Нефтепродукты, мг/дм ³	3,2	–	0,3	–	0,41	–	1,2	–	1,7
АПАВ, мг/дм ³	12	0,32	1,4	0,42	4,3	0,04	6,3	0,34	–

*ПДК – предельно допустимая концентрация.

Таблица 12

Содержание пестицидов в сточных водах ООО «Франдеса» до и после очистки

Пестицид	Исходная концентрация, мг/дм ³	Опыт 1		Опыт 2		ПДК, мг/дм ³
		Концентрация после очистки, мг/дм ³	Эффективность очистки, %	Концентрация после очистки, мг/дм ³	Эффективность очистки, %	
Метамитрон	7,50	–	100	–	100	0,300
Метазахлор	3,50	–	100	–	100	0,002
Пропиконазол	3,70	0,012	99,7	0,014	99,6	0,150

Окончание табл. 12

Пестицид	Исходная концентрация, мг/дм ³	Опыт 1		Опыт 2		ПДК, мг/дм ³
		Концентрация после очистки, мг/дм ³	Эффективность очистки, %	Концентрация после очистки, мг/дм ³	Эффективность очистки, %	
Изопротурон	26,8	0,019	99,9	0,015	99,9	0,090
Дифлюфеникан	5,80	—	100	—	100	0,150
Имидаклоприд	0,660	—	100	—	100	0,002

В табл. 13 представлены результаты очистки с помощью композиционного реагента состава коагулянт Б50 – флокулянт «Magnafloc LT 22» 20 : 1 сточных вод предприятия ИООО «ВМГ Индустри», производящего гнуклеенные изделия, ДСП и мебель. Показано, что очистка снижает в разы содержание взвешенных веществ, ХПК, БПК, фенола и формальдегида.

Таблица 13

Состав сточных вод предприятия ИООО «ВМГ Индустри», производящего гнуклеенные изделия, ДСП и мебель, до и после очистки

Параметр	Исходная вода	После очистки	Предельно допустимые показатели
рН	8,2	8,5	6,5–8,5
Взвешенные вещества, мг/дм ³	72	2,5	200
Железо мг/дм ³	0,323	0,003	0,9
Сухой остаток, мг/дм ³	279	302	500
Фенол, мг/ дм ³	0,487	0,267	0,6
Формальдегид, мг/дм ³	1,43	0,42	3,0
ХПК, мг/дм ³	362	38,3	250
Аммонийный азот, мг/дм ³	41	8,1	20
Фосфаты, мг/дм ³	6,4	0,003	80
Сульфаты, мг/дм ³	20	2,2	120
Хлориды, мг/дм ³	39	8,3	120
БПК, мг/дм ³	180	8,46	100
СПАВ, мг/дм ³	1,78	0,035	1,5

В табл. 14 приведены результаты очистки сточных вод торфяной фабрики с высоким содержанием ГС и характеристики формирующихся при этом коагуляционных агрегатов. Замена коагулянта композиционным реагентом в про-

цессе очистки данных высокозагрязненных сточных вод привела к значительному снижению мутности, цветности и величины поглощения в УФ-области, которая характеризует содержание растворенных органических веществ в воде.

Таблица 14

Характеристики сточных вод торфяной фабрики до и после очистки и параметры формирующихся при этом коагуляционных агрегатов

Образец	Мутность, мг/дм ³	Цветность, град	Поглощение при 254 нм	Средний размер частиц, мкм	Фрактальная размерность, D_f
Исходная	>3000	>5000	> 2	5,0	1,93
Б50	2,5	87	0,50	112	2,25
Композиционный реагент (Б50 – флокулянт 20 : 1)	0,06	34	0,41	298	2,10

С помощью лазерного анализатора дисперсности Mastersizer 3000 была определена величина фрактальной размерности формирующихся в процессе очистки агрегатов. Для фрактальных объектов соотношение между массой M и размером R выражается соотношением [25]:

$$M = R^{D_f}, \quad (4)$$

где D_f – фрактальная размерность.

Величина фрактальной размерности позволяет описать структуру агрегатов. Агрегаты с большой плотностью упаковки характеризуются высокими значениями фрактальной размерности, близкими к 3, а низкие значения D_f (2 и меньше) свидетельствуют об образовании разветвленных структур.

На рис. 6 приведены структуры фрактальных объектов с $D_f = 2,10$ и $2,25$, смоделированных с помощью программного обеспечения DLA version 1.13.02

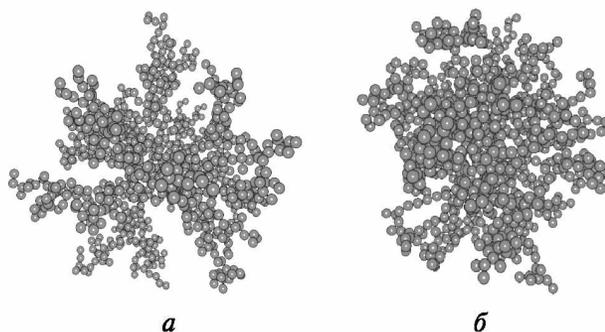


Рис. 6. Изображения коагуляционных агрегатов, полученные путем компьютерного моделирования частиц с заданной фрактальной размерностью: $D_f = 2,10$ (а) и $D_f = 2,25$ (б)

и POV-Ray version 3.7. Как следует из этого рисунка, агрегаты с $D_f = 2,10$, полученные в присутствии композиционного реагента, имеют ветвистую структуру, а агрегаты с $D_f = 2,25$, образовавшиеся в присутствии коагулянта Б50, – более плотную и компактную структуру. Древовидная структура агрегатов из композиционного реагента, благодаря большей площади контактов между частицами, способствует увеличению размеров агрегатов, что, в свою очередь, приводит к увеличению степени очистки загрязненной воды. Это предположение подтверждается экспериментальными данными, приведенными в табл. 14.

Сложной задачей также является получение питьевой воды в экстремальных ситуациях, например в районах затопленных населенных пунктов. Для удаления в таких условиях из воды нежелательных примесей и дезинфекции микробного и вирусного заражения были специально разработаны и изготовлены водоочистные системы индивидуального – портативный комплект (рис. 7, а) и коллективного – мобильная автономная водоочистная установка МАВОУ (рис. 7, б) – пользования.



Рис. 7. Портативный комплект для получения питьевой воды (а) и мобильная водоочистная установка (МАВОУ) (б)

В состав комплекта входят: портативный регенерируемый фильтр ворончатого типа, таблетки обеззараживающие «Аква tabs» (3,5 мг), композиционный реагент коагулянт СА + сорбент (активированный уголь) в виде таблеток.

Для оценки эффективности совместного использования дезинфицирующих таблеток «Аква tabs», композиционного реагента и многослойного фильтра для получения питьевой воды из природных источников были исследованы образцы, отобранные в паводковый период в Гомельской (проба 1) и Брестской (проба 2) областях, а также сточная вода (проба 3) станции аэрации г. Минска (табл. 15). Из данных таблицы следует, что все исходные пробы характеризовались высокой мутностью (2–8 мг/дм³), цветностью (30–80 град), имели стойкий запах (3–5 баллов), повышенное содержание органических веществ, окисляемых перманганатом калия (перманганатная окисляемость 3,6–16,7 мг/дм³). В результате очистки запах снизился с 5 до 0 баллов, цветность – с 85 до 10 градусов, мутность – с 8 до 0,5 мг/дм³, окисляемость – с 18,9 до 3,5 мг/дм³, а содержащиеся в незначительном количестве пестициды (γ-ГХЦГ) были задер-

жаны полностью. В очищенных пробах воды также не обнаружено свободного хлора и тяжелых металлов.

Таблица 15

Результаты исследований проб воды из поверхностных источников

№ п/п	Показатель	ПДК	Единица измерения	Проба 1		Проба 2		Проба 3	
				Исх. вода	После очистки	Исх. вода	После очистки	Исх. вода	После очистки
1	Запах при 20°	2,0	Баллы	3	0	3	0	5	0
2	Запах при 60°	2,0	Баллы	3	0	4	0	5	1
3	Мутность	1,5	мг/дм ³	7,0	1,5	8,0	0,75	6,5	1,0
4	Цветность	20	град	35	20	80	15	55	8
5	pH	6–9	ед. pH	8,2	6,4	7,4	6,0	8,4	7,0
6	Сухой остаток	1000	мг/дм ³	354	336	250	370	352	348
7	Общая жесткость	7,0	ммоль/дм ³	4,5	4,4	3,9	4,2	4,5	4,45
8	Нитраты (NO ₃ ⁻)	45,0	мг/дм ³	0,38	0,375	1,0	0,5	1,12	0,82
9	Хлориды	350	мг/дм ³	105	100	95	117,5	125	125
10	Окисляемость перманганатная	5,0	мг/дм ³	4,15	3,30	7,56	4,75	18,90	4,50
11	Железо	0,3	мг/дм ³	0,03	<0,006	0,054	<0,006	0,103	<0,006
12	Мышьяк	0,05	мг/дм ³	<0,003	0,003	0,003	<0,003	0,02	0,011
13	Цинк	5,0	мг/дм ³	0,033	0,033	0,016	0,022	0,002	0,002
14	γ-ГХЦГ (линдан)	0,002	мг/дм ³	–	–	–	–	0,00049	–
15	Алюминий	0,5	мг/дм ³	–	–	–	–	1,0	0,4

Кроме того, в результате очистки полностью снята микробиологическая загрязненность проб исходной воды, имеющей высокие микробиологические показатели (общее микробное число, общие и термотолерантные колиформные бактерии, споры сульфитредуцирующих клостридий) (табл. 16).

Таблица 16

Микробиологические испытания проб воды из поверхностных источников

Показатель качества	Единица измерения	Норматив СанПиН 10–124 РБ 99	До обработки			После обработки	
			Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 1, 2	Проба 3
Общие колиформные бактерии	Число бактерий в 100 см ³	Отсут.	≥ 240	> 240	> 240	Отсут.	Отсут.
Термотолерантные колиформные бактерии	Число бактерий в 100 см ³	Отсут.	Отсут.	Отсут.	> 240	Отсут.	Отсут.
Общее микробное число (ОМЧ)	Число бляшкообразующих колоний бактерий в 1 см ³	Не более 50	$3,4 \cdot 10^5$	60	$2,0 \cdot 10^3$	0	20
Колифаги	Число бляшкообразующих единиц в 100 см ³	Отсут.	Отсут.	Отсут.	Отсут.	Отсут.	Отсут.
Споры сульфитредуцирующих клостридий	Число спор в 20 см ³	Отсут.	Отсут.	Обн.	Обн.	Отсут.	Отсут.

Таким образом, путем последовательной обработки обеззараживающими таблетками «Акватабс», композиционным реагентом состава СА – активированный уголь и последующей фильтрацией на многослойном фильтре из загрязненных и сверхзагрязненных источников может быть получена питьевая вода, которая по заключению Республиканского центра гигиены, эпидемиологии и общественного здоровья отвечает требованиям СанПиНа 10-124 РБ 99 «Вода питьевая» по показателям органолептической, химической и микробиологической загрязненности.

Разработанные для индивидуального комплекта способы очистки воды, включающие окислительно-сорбционную, коагуляционную и фильтрационную очистку воды и средства их осуществления, были масштабированы и применены для создания мобильной водоочистной установки МАВОУ. В полевых условиях в весенне-летний и осенне-зимний периоды проведены испытания МАВОУ. Забор воды с предфильтрацией осуществлен из реки Свислочь, у де-

ревни Новый двор Минского района. По заключению Республиканского центра гигиены, эпидемиологии и общественного здоровья исходная (до очистки) вода из реки Свислочь опасна в эпидемическом отношении (присутствуют болезнетворные бактерии) и имеет неудовлетворительные органолептические показатели. В то же время пробы воды, очищенные на МАВОУ, соответствуют требованиям СанПиНа 10-124 РБ 99 «Вода питьевая».

ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые виды композиционных реагентов для очистки природных и сточных вод различного состава. Установлено, что скорость седиментации коагуляционных агрегатов и степень очистки модельных дисперсий при использовании твердых композиционных реагентов существенно выше, чем у водных растворов и суспензий. При этом одновременно упрощается процесс очистки, уменьшаются количества технологических стадий и вводимых коагулянтов.

2. При исследовании процессов очистки поверхностных вод Минско-Вилейской системы подтверждена высокая эффективность композиционных реагентов в сравнении с традиционно используемыми растворенными реагентами. На примере большого числа образцов сточных вод предприятий Республики Беларусь показана возможность применения композиционных реагентов в процессах очистки воды для удаления взвешенных, поверхностно-активных веществ, нефтепродуктов, снижения значений химического и биологического потребления кислорода, а также для удаления таких опасных органических загрязнителей, как фенолы, формальдегид и пестициды.

3. Определена структура коагуляционных агрегатов путем анализа их фрактальных свойств. Показано, что присутствие флокулянта в композиционном реагенте приводит к образованию более рыхлых и разветвленных коагуляционных агрегатов, чем при использовании только одного коагулянта. Сделан вывод о том, что разветвленность агрегатов может способствовать формированию более крупных агрегатов на завершающих стадиях процесса очистки.

4. Разработанные композиционные реагенты могут представлять интерес для городских водоочистных станций, получающих питьевую воду из поверхностных водоисточников, для промышленных и сельскохозяйственных предприятий при очистке сточных вод и для создания индивидуальных комплектов и малогабаритных водоочистных установок получения чистой воды в условиях чрезвычайных ситуаций.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Xu W., Gao B., Du B. [et al.]. Influence of shear force on floc properties and residual aluminum in humic acid treatment by nano- Al_3 // J. Hazard. Mater. 2014. Vol. 271. P. 1–8.
2. Tzoupanos N. D., Zouboulis A. I. Coagulation–flocculation processes in water/waste water treatment: the application of new generation of chemical reagents // 6th IASME/WSEAS

Int. Conf. on Heat Transfer, Thermal Engineering and Environment. Rhodes, Greece, August 20–22, 2008.

3. *Zhao Y. X., Phuntsho S., Gao B. Y.* [et al.]. Comparison of a novel polytitanium chloride coagulant with polyaluminium chloride: Coagulation performance and floc characteristics // *J. Environ. Manage.* 2015. Vol. 147. P. 194–202.

4. *Tzoupanos N. D., Zouboulis A. I.* A systematic study for the characterization of a novel coagulant (polyaluminium silicate chloride) // *Water Res.* 2011. Vol. 45. P. 3614–3626.

5. *Радченко С. С., Ле Ван Конг.* О возможности образования новых полимер-коллоидных комплексов полигидроксохлорида алюминия с катионоактивными водорастворимыми полимерами // *Изв. ВолгГТУ.* 2010. Т. 2, № 7. С. 119–124.

6. Твердый состав для обеззараживания и очистки воды : заявка 2106311 РФ. МПК C02F1/50, C02F1/52 / В. Г. Америков [и др.] ; дата опубл. : 10.03.1998.

7. *Гетманцев В. С.* Моделирование и разработка процесса получения сульфата алюминия – коагулянта для водоочистки на ленточном кристаллизаторе : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.01 / РХТУ им. Д. И. Менделеева. М., 2009.

8. *Гриншпан Д. Д., Цыганкова Н. Г., Невар Т. Н.* [и др.]. МАВОУ – водоочистная установка коллективного пользования для получения питьевой воды из загрязненных источников // *Вода.* 2007. № 5. С. 10–11.

9. *Гриншпан Д. Д., Цыганкова Н. Г., Невар Т. Н.* [и др.]. Индивидуальный комплект для получения питьевой воды из загрязненных и сверхзагрязненных источников // *Вода.* 2007. № 5. С. 28–32.

10. *Гриншпан Д. Д., Цыганкова Н. Г., Невар Т. Н.* Новые пленочно-тканевые материалы, патронные фильтры, индивидуальные комплекты и мобильные водоочистные установки для получения питьевой воды // *Тр. Белорус. гос. ун-та. Минск,* 2008. Т. 3, ч. 2. С. 101–107.

11. *Зыгмант А. В., Савицкая Т. А., Цыганкова Н. Г., Гриншпан Д. Д.* Основные факторы, определяющие эффективность действия неорганических коагулянтов при различных температурах // *Свиридовские чтения : сб. ст. Минск,* 2015. Вып. 11. С. 41–50.

12. *Зыгмант А. В., Савицкая Т. А., Цыганкова Н. Г., Гриншпан Д. Д.* Влияние состава и условий диспергирования алюминийсодержащих коагулянтов на характеристики образуемых ими дисперсий // *Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук.* 2016. № 1. С. 27–32.

13. *Зыгмант А. В., Савицкая Т. А., Цыганкова Н. Г., Гриншпан Д. Д.* Влияние состава алюминийсодержащих коагулянтов на коллоидно-химические характеристики дисперсий каолина // *Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук.* 2017. № 1. С. 49–56.

14. *Зыгмант А. В., Савицкая Т. А., Цыганкова Н. Г., Гриншпан Д. Д.* Влияние состава алюминийсодержащих коагулянтов на коллоидно-химические характеристики дисперсий гуминовых веществ // *Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия.* 2017. № 1. С. 65–73.

15. *Коузов П. А.* Основы анализа дисперсионного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л. : Химия, 1987.

16. *Yua W., Gregory J., Camposa L. C.* Breakage and re-growth of flocs: Effect of additional doses of coagulant species // *Water Res.* 2011. Vol. 45. P. 6718–6724.

17. *Справочник химика / редкол.: Б. П. Никольский [и др.]. М.-Л. : Химия,* 1963. Т. 2.

18. *Dinar E., Mentel T. F., Rudich Y.* The density of humic acids and humic like substances (HULIS) from fresh and aged wood burning and pollution aerosol particles // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. Vol. 6. P. 5213–5224.

19. *Бабенков Е. Д.* Очистка воды коагулянтами. М. : Наука, 1977.
20. *Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. для вузов. М. : Химия, 1988.
21. *Pabst W., Gregorová E.* Characterization of particles and particle systems. Prague : ICT, 2007.
22. *Yan W., Yu G. B., Ming X. X.* [et al.]. The effect of total hardness on the coagulation performance of aluminum salts with different Al species // Separation and Purification Technology. 2009. Vol. 66. P. 457–462.
23. *Смирнов А. Д.* Сорбционная очистка воды. Л. : Химия, 1982.
24. *Barbusiński K., Filipek K.* Use of Fenton's reagent for removal of pesticides from industrial wastewater // Pol. J. Environ. Stud. 2001. Vol. 10, № 4. P. 207–212.
25. *Heinson W. R., Sorensen C. M., Chakrabarti A.* A three parameter description of the structure of diffusion limited cluster fractal aggregates // J. Colloid Interface Sci. 2012. Vol. 375. P. 65–69.

Поступила в редакцию 29.03.2017