

УДК 546.6

ПРИМЕНЕНИЕ ФИЛЬТРУЮЩИХ ЗАГРУЗОК В СИСТЕМАХ ВОДООТВЕДЕНИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

М.В. Истрашкина, О.В. Атаманова, А.В. Косарев, Е.И. Тихомирова

Выполнен анализ способов и материалов для очистки сточных вод методом адсорбции. Приведены результаты поисковых исследований многофункциональных адсорбционных фильтров. Намечены пути дальнейших исследований.

Ключевые слова: очистка; сточные воды; адсорбция; модель; бентонит.

FILLERS FILTER SYSTEMS SANITATION FOR WASTEWATER TREATMENT

М. V. Istrashkina, O. V. Atamanova, A. V. Kosarev, E. I. Tikhomirova

The article examines the analysis of methods and materials for the purification of wastewater by adsorption. The results of exploratory research of multifunctional adsorption filters are given. Ways of further researches are planned.

Keywords: purification; wastewater; adsorption; model; bentonite.

Современные проблемы водоотведения и очистки сточных вод крупных городов и сравнительно небольших населенных пунктов в настоящее время являются особенно актуальными по причине неуклонного роста экологических бедствий в Российской Федерации и других странах СНГ. В России большая часть промышленных предприятий осуществляет сброс в канализацию недостаточно очищенных сточных вод, которые затем попадают в открытые водоемы, загрязняя окружающую среду и негативно влияя на здоровье людей. К сожалению, часто руководству предприятия дешевле заплатить штраф за экологический ущерб в соответствии с действующими нормативами, чем внедрять в производство новые более эффективные методы и устройства очистки сточных вод.

Современные задачи промышленной экологии в области очистки загрязненных и сточных вод в системах водоотведения предполагают разработку подходов к совершенствованию технологий адсорбции и содержания сорбентов с помощью их химической модификации.

В настоящее время различают молекулярную, ионную и ионообменную адсорбцию. В случае молекулярной адсорбции растворенные вещества адсорбируются в виде молекул, в случае ионной адсорбции – в виде ионов, а при ионообменной адсорбции адсорбент обменивает свои ионы на ионы того же знака из раствора [1].

Ионная адсорбция происходит только на полярных адсорбентах, и часто ее называют полярной адсорбцией, причем на каждом адсорбенте катионы и анионы адсорбируются неодинаково. В основе ионной адсорбции лежат химические силы, и она чаще всего кинетически необратима [1].

Анализируя обменную адсорбцию, следует отметить ее способность к обмену только определенных ионов, по своей природе этот процесс приближается к химическим явлениям. Однако ионообменная адсорбция не всегда обратима и протекает более медленно, чем молекулярная; может приводить к изменению pH среды [1].

Применение адсорбционных методов считается наиболее эффективным при глубокой очистке сточных вод от органических веществ, которые содержатся в стоках небольших концентрациях (обычно до 1000 мг/л). Адсорбцию используют для обезвреживания сточных вод от фенолов, гербицидов, пестицидов, ароматических нитросоединений, ПАВ, красителей и др. Достоинством метода является высокая эффективность, возможность очистки сточных вод, содержащих несколько веществ, а также рекуперации этих веществ [2]. Адсорбционные методы применяют для очистки сточных вод от анилина, нитробензола, изопропилбензола, нитротолуола, динитрохлорбензола, нитрофенола, трихлорфенола, хлорбензола, капролактама и др. [3].

Таблица 1 – Химический состав Саригюхского бентонита

Химическое соединение	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O
Доля, %	65,86	9,98	7,57	0,43	0,46	0,91	0,49	0,04	2,32	1,75

Содержание органических веществ в сточных водах, как правило, невелико. В наиболее концентрированных промышленных стоках оно может достигать 2–3 %, но чаще оно не превышает 0,2–0,3 %. Однако требования к качеству технической воды заставляют ограничить содержание в ней растворенных органических соединений величиной в 10–100 раз меньшей. Глубокая очистка вод основана на концентрировании из них растворенных веществ. Концентрирование загрязнений достигается, прежде всего, методами экстракции, отгонки с водяным паром и сорбции, причем экстракцию и отгонку используют лишь для очистки концентрированных промышленных стоков, образующихся на отдельных стадиях производства, в то время как сорбционные процессы, обеспечивающие наиболее высокое качество очистки, применяют на заключительной стадии водоподготовки для доочистки биологически очищенных сточных вод или общезаводской смеси сточных вод, из которых часть наиболее ценных продуктов предварительно удалена на локальных установках [2].

Для сорбционной очистки воды используют множество материалов естественного и искусственного происхождения. Наиболее распространенными из них являются активные угли. Вместе с тем, все большее применение в качестве сорбентов для очистки воды находят неуглеродные материалы естественного и искусственного происхождения (глинистые породы, цеолиты и др.). Использование таких сорбентов обусловлено достаточно высокой сорбционной их емкостью, избирательностью, катионообменными свойствами некоторых из них, сравнительно низкой стоимостью и доступностью, а в ряде случаев как местного материала [4]. Активный древесный уголь изготавливается из древесного угля марки А обработкой его водяным паром при температуре выше 800 °С и предварительного или последующего дробления. Активный древесный дробленый уголь предназначается для адсорбции из жидких сред и других целей. Наиболее известными являются марки: БАУ-А, БАУ-Ац, ДАК и БАУ-МФ [5].

В качестве сорбентов также применяются ионообменные смолы, представляющие собой высокомолекулярные полимерные соединения трехмерной гелевой и макропористой структуры. Они содержат функциональные группы, способные к реакциям ионного обмена. Катионообменные смолы содержат функциональные группы кислотного характера и способны к реакциям катионного обмена, а анионообменные смолы – функциональные группы основного характера, способные к реакциям анионного обмена [6, 7].

Еще одним представителем материалов, используемым в качестве сорбентов, являются силикагели. Силикагель может выпускаться гранулированным и кусковым, мелкопористым и крупнопористым [8]. Гранулированный мелкопористый силикагель выпускают двух марок: КСМГ (крупный) и ШСМГ (шихта).

Наиболее распространенными среди неорганических сорбционных материалов являются глинистые породы [4]. Типичным примером особого кристаллохимического строения могут служить монтмориллонит и смешанослойные глинистые минералы, которые имеют раздвижную кристаллическую решетку. При их взаимодействии с водой молекулы воды могут входить в промежутки между элементарными слоями кристаллической решетки и существенно раздвигать их. Глинистые минералы обладают высокой способностью к ионному обмену. Отмеченные особенности глинистых минералов обуславливают высокую адсорбционную способность. Химический состав глинистого сорбента – бентонита, имеющего одни из лучших характеристик в мире, добываемого в Республике Армения, приведены в таблице 1 [9].

Адсорбционный метод может применяться в различных технологических схемах очистки в зависимости от того, каков состав исходной воды и какие требования предъявляются к ее качеству. Рассмотрим основные варианты:

- использование при доочистке биологических очищенных сточных вод;
- использование в централизованной физико-химической очистке сточных вод, не поддающихся биологической очистке;
- использование в установках локальной очистки промышленных стоков [2].

Адсорбционный метод достаточно часто применяется, как *стадия доочистки сточных вод*.

Технологическая схема доочистки сточных вод, включающая сорбционные фильтры, показана на рисунке 1 [10].

Адсорбция применяется также в системах *очистки сточных вод, не поддающихся биологической очистке*.

Сточные воды, загрязненные поверхностно-активными веществами (ПАВ), красителями и другими реагентами, не могут подаваться на биологическую очистку, так как при их аэрации в биологических очистных сооружениях ПАВ вызывают сильное вспенивание, нарушающее режим работы аэротенков; к тому же, многие ПАВ при биологической очистке претерпевают лишь неглубокие превращения. Биологическая очистка сточных вод,

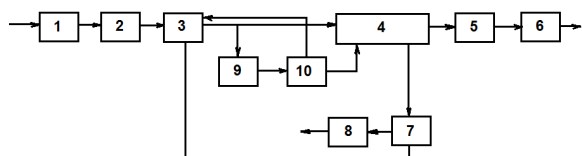


Рисунок 1 – Технологическая схема системы доочистки сточных вод: 1 – приемная емкость; 2 – насосная установка 3 – решетка; 4 – сорбционные фильтры; 5 – хлоратор (при необходимости); 6 – быстроток-аэратор; 7 – емкость для промывки вод; 8 – насос; 9 – резервуар для промывки решеток и фильтров; 10 – насос для подачи воды на промывку

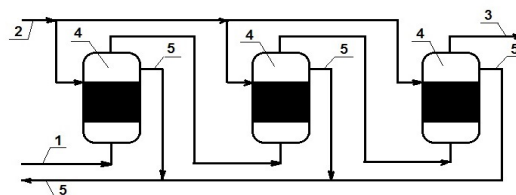


Рисунок 2 – Технологическая схема локальной очистки сточных вод: 1 – подача сточной воды; 2 – подача сорбента; 3 – отвод очищенной воды; 4 – фильтры адсорбционные; 5 – отвод отработанного сорбента

Таблица 2 – Сравнительные результаты вариантов МАФ по эффективности

№ сорбента	Состав фильтрующей загрузки (слои перечислены в направлении от верхнего к нижним)	Состав модельного раствора	Эффективность, %
1	Цеолит; органобентонит ТУ 952752–2000; бентонит после термической обработки при 650 °С; бентонит, модифицированный глицерином, обработанный при температуре 650 °С	п-динитробензол, м-аминофенол, п-нитрофенол, п-нитроанилин, о-толуидина	94,8
2	Торф; цеолит; органобентонит ТУ 952752–2000; бентонит после термической обработки при 650 °С; бентонит, модифицированный глицерином после термической обработки при 650 °С		95,4
3	Бентонит после термической обработки при 800 °С; бентонит, модифицированный углеродными нанотрубками и глицерином после термообработки при 650 °С; бентонит после термической обработки при 650 °С; бентонит, модифицированный глицерином после термообработки при 650 °С		12,4
4	Цеолит; бентонит, модифицированный углеродными нанотрубками и глицерином, термически обработанный при 550 °С при постепенном повышении температуры; органобентонит ТУ 952752–2000; бентонит, модифицированный углеродными нанотрубками и глицерином после термообработки при 550 °С; силикагель марки АСКГ; бентонит после термообработки при 800 °С		98,9
5	Бентонит после термообработки при 550 °С; бентонит, модифицированный углеродными нанотрубками и глицерином после термообработки при 600 °С; бентонит после термообработки при 650 °С; цеолит; бентонит, модифицированный углеродными нанотрубками и глицерином после термообработки при 650 °С при постепенном повышении температуры		12,6

содержащих красители, не обеспечивает необходимого обесцвечивания воды. Вследствие этих причин такие сточные воды нуждаются в физико-химической очистке, после которой они частично могут вновь использоваться на производстве либо направляться для биологической очистки [2].

Локальная очистка сточных вод, образующихся в отдельных цехах или в результате проведения каких-либо технологических операций, целесообразна в случае, если эти воды содержат ценные компоненты, а также в случае необходимости удаления токсичных веществ из стоков, подвергающихся в дальнейшем централизованной биологической или физико-химической очистке. Основой локальных установок может быть использование различных физико-химических процессов, таких как отгонка,

пароциркуляционный метод, экстракция, адсорбция или ионный обмен, флотация, а также различные методы химического разрушения растворенных веществ, однако адсорбционные установки (см. рисунок 2), как правило, обеспечивают наиболее глубокую очистку воды от органических загрязнений [2].

Перечисленные технологические методы очистки сточных вод широко используются в промышленных системах водоснабжения и водоотведения.

Учитывая многообразие загрязнителей, оптимизация очистки загрязненной воды должна сводиться к использованию комплекса методов. В частности, при невысоких концентрациях органических загрязнителей эффективным являются адсорбционные и (в случае веществ, способных

частично диссоциировать в воде, таких как органические кислоты, амины, спирты, фенолы) ионообменные технологии [2, 11].

В последнее время особое внимание уделяется разработке многокомпонентных адсорбционных фильтров (МАФ).

Авторами данной работы проведен ряд исследований, позволивших подобрать состав адсорбционных фильтров, наиболее эффективно работающих в условиях очистки от различных видов загрязняющих веществ [12]. Причем, большинство компонентов, входящих в состав фильтрационной загрузки, выполнялось на основе дешевых и доступных глинистых материалов.

Основные компоненты модельных фильтров включали сорбенты нескольких месторождений, которые модифицировались разными способами. Сорбенты проходили высокотемпературную обработку при температуре от 550 до 800 °С. В их состав включали органические соединения, в частности, глицерин и углеродные нанотрубки. В качестве нескольких слоев многокомпонентных адсорбционных фильтров также применяли торф, цеолит, органобетонит, силикагель. Исходный бентонит был модифицирован на предприятии ООО НПП «ЛИССКОН» (г. Саратов).

Моделирование процесса адсорбции осуществляли не только экспериментально, но и аналитическими методами [13].

При проведении лабораторных исследований модельный раствор, используемый для оценки эффективности очистки, представлял собой смесь пяти различных нитро- и аминсоединений ароматического ряда. Каждое вещество было взято в концентрации 10 мг/л. Общая концентрация всех примесей в растворе составила 50 мг/л. Через каждый фильтр было пропущено 200 мл подготовленного раствора со скоростью 0,2 м/ч. Перманганатную окисляемость исследуемого раствора определяли по стандартной методике [3] до фильтрации и после нее, а затем рассчитывали эффективность очистки по этому показателю. Результаты проведенного предварительного эксперимента представлены в таблице 2.

Результаты исследований позволили отметить наибольшую эффективность очистки воды фильтрующими загрузками № 1, 2 и 4. Это позволило наметить пути дальнейших исследований, связанных с изучением сорбционных свойств бентонитов и создания новых конструкций МАФ. В перспективе планируется создание МАФ, предназначенного для одновременной очистки воды от органических веществ не только кислотного, но и основного характера, а также неэлектролитов.

Литература

1. Гольфман М.И. Коллоидная химия / М.И. Гольфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов. СПб.: Лань, 2004. 336 с.
2. Когановский А.М. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко. Л.: Химия, 1983. 288 с.
3. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах / Я.М. Грушко. Л.: Химия. 1982. 216 с.
4. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды / А.Д. Смирнов. Л.: Химия. 1982. 168 с.
5. ГОСТ 6217–74 Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. М.: Изд. стандартов, 2003. 8 с.
6. ГОСТ 20298–74 Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия. М.: Изд. стандартов, 1976. 15 с.
7. ГОСТ 20301–74 Смолы ионообменные. Аниониты. Технические условия. М.: Изд. стандартов, 1976. 23 с.
8. ГОСТ 3956–76 Силикагель технический. Технические условия. М.: СТАНДАРТИНФОРМ, 2008. 13 с.
9. Авакян Т.А. Новое минеральное сырье Воротан-Горисского диатомитового бассейна и перспективы его использования / Т.А. Авакян, Н.Б. Князян, Н.М. Арутюнян // Известия НАН РА. Науки о Земле. 2011. № 2. С. 43–53.
10. Канализация населенных мест и промышленных предприятий / Н.И. Лихачев, И.И. Ларин, С.А. Хаскин и др.; под общ. ред. В.Н. Самохина. М.: Стройиздат, 1981. 639 с.
11. Истрашкина М.В. Моделирование многокомпонентных адсорбционных фильтров (МАФ) для очистки воды от нитро- и аминсоединений / М.В. Истрашкина, А.С. Жеренок, О.В. Атаманова // Интеграционные процессы в науке в современных условиях: сб. статей междунауч.-практ. конф. (5 марта 2016 г., г. Киров): в 2 ч. Ч. 2. Уфа: АЭТЕРНА, 2016. С. 26–30.
12. Истрашкина М.В. Многокомпонентные адсорбционные фильтры для очистки воды от нитро- и аминсоединений / М.В. Истрашкина, О.В. Атаманова // Исследование различных направлений современной науки: матер. VIII междунауч.-практ. конф. [Электронный ресурс]. М.: Изд-во «Олимп», 2016. С. 408–415.
13. Бобырев С.В. Моделирование процесса адсорбции аминов на модифицированном бентоните в системе очистки сточных вод / С.В. Бобырев, А.В. Косарев, О.В. Атаманова и др. // Вестник КРСУ. 2016. Т.16. № 5. С. 127–131.