

Таблица 1

Физико-химические показатели полученного угля их шелухи гречихи

Активированный уголь	Адсорбционная активность		Массовая доля влаги, %	Суммарный объем пор по воде, см ³ /г
	по йоду, %	по метиленовому голубому,		
из шелухи гречихи	8,8	167	5,7	3,3

Шелуху гречихи обрабатывали раствором ортофосфорной кислоты из расчёта 8 % H₃PO₄ на массу сырья. Карбонизацию и активацию проводили в муфельной печи при температуре 300 ± 50 °С. Полученный уголь промывали и высушивали. Физико-химические показатели угля представлены в таблице 1.

Адсорбцию алюминия проводили при статических условиях путем смешивания 0,5 г активированного угля с 50 мл раствора алюминия с концентрацией от 0,1 до 1,0 мг/л, в пластиковых стаканах и встряхивали при комнатной температуре в течение 20 минут. Равновесную концентрацию алюминия в полученных растворах определяли на анализаторе жидкости “Флюорат-02-3М”. По результатам исследования была построена изотерма адсорбции (рис. 1) и рассчитана степень извлечения (табл. 1).



Рис. 1. Изотерма адсорбции ионов алюминия на активном угле из шелухи гречихи

Таблица 2

Степень извлечения алюминия активированным углем из шелухи гречихи

Концентрация раствора алюминия, мг/л	Степень извлечения, %
0,1	13
0,5	63
1,0	73

Физико-химические свойства полученного активированного угля из шелухи гречихи, а также изотерма адсорбции алюминия, свидетельствуют, что уголь имеет мелкопористую структуру. Степень извлечения возрастает с увеличением концентрации алюминия в исходном растворе и обнаруживает, что полученный уголь, возможно, использовать для очистки воды от ионов алюминия.

Список литературы

1. Колышкин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли. – Л.: Химия, 1972. – 57 с.
2. Унгурану Т.Н. Риск для здоровья населения при комплексном действии веществ, загрязняющих питьевую воду // Экология человека. – 2011. – №2. – С. 14–20.
3. Alfrey A.C. Aluminum metabolism and toxicity. Proc. Am. Chem. Soc. Division of Environmental Chemistry. – 1987. – №27. – P. 458-459.

**СОВРЕМЕННЫЕ
КОАГУЛЯНТЫ И ФЛОКУЛЯНТЫ
В ОЧИСТКЕ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД**

Настенко А.О., Зосуль О.И.

Тюменский государственный архитектурно-строительный университет, Тюмень, e-mail: galinakachalova@mail.ru

В данной работе содержится: сравнительный анализ и принцип действия современных коагулянтов и флокулянтов, используемых в практике очистки природных и сточных вод; лабораторные исследования основанные на процессах очистки промывных вод скорых фильтров водопроводных очистных станций городов Тюмени и Кургана с подбором наиболее эффективных коагулянтов и флокулянтов.

Научная новизна работы

Предложена реагентная очистка промывных вод скорых фильтров станции водоподготовки городов Тюмени и Кургана.

Практическая значимость работы

Произведен выбор современных реагентов, определены их дозы для снижения мутности промывных вод скорых фильтров с целью их оборотного использования.

Водопроводные очистные станции городов Кургана и Тюмени – самые крупные в регионе Среднего и Южного Зауралья, следовательно, их влияние на экосистемы рек Тура, Тобол, Иртыш значительно в результате привноса в водные объекты несвойственных им химических веществ [1,2].

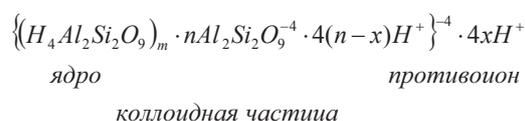
Практическая цель работы – усовершенствование станций водоподготовки, построенных в 70-х годах. Предложение – не сбрасывать промывную воду фильтров в реку, а возвращать ее на доочистку.

Принцип действия современных коагулянтов и флокулянтов, используемых для обработки промывных вод скорых фильтров

Коллоидно-дисперсные примеси удаляются из воды методом коагулирования с последующим осаждением и фильтрованием. Коллоидные частицы относятся к ультрамикрорегетерогенным примесям, имеющим размер частиц от 10⁻⁷ до 10⁻⁹ м, обладающих высокой агрегативной устойчивостью за счет одноименного заряда.

Механизм коагулирования рассмотрим на примере, когда в воде присутствует глинистая взвесь, состоящая из алюмосиликатов общей формулы Al₂O₃ · γSiO₂ · zH₂O или в простейшем виде Al₂O₃ · γSiO₂ · zH₂O. С химической точки зрения, глина состоит из молекул алюмокремниевой кислоты примерного вида H₄Al₂Si₂O₉, способной диссоциировать H₄Al₂Si₂O₉ ↔ 4H⁺ + Al₂Si₂O₉⁻⁴ на катион водорода и кислотный остаток алюмокремниевой кислоты.

Представим один из вариантов строения мицеллы коллоидного раствора алюмокремниевой кислоты.



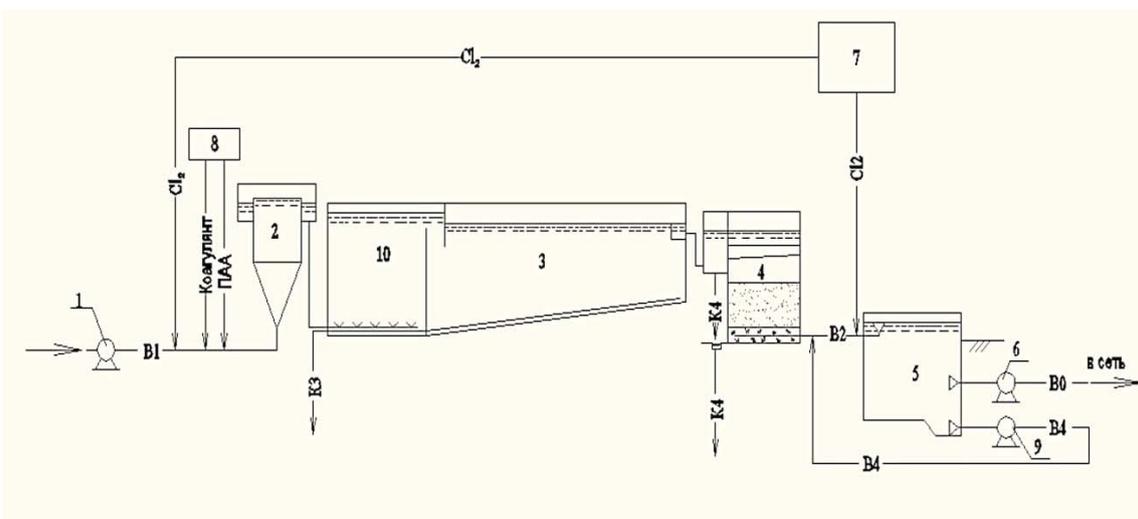


Рис. 1. Технологическая схема станций водоподготовки г. Тюмень и г. Курган

Сооружения: 1 – насос I-го подъема; 2 – смеситель; 3 – горизонтальный отстойник; 4 – скорый фильтр; 5 – РЧВ; 6 – насос II-го подъема; 7 – хлораторная; 8 – реагентное хозяйство; 9 – промывной насос; 10 – камера хлопьеобразования. Технологические трубопроводы: B0 – подача воды в сеть; B1 – подача исходной воды; B2 – фильтрованной воды; B4 – подача промывной воды; K3 – сброс осадка из отстойника; K4 – отвод промывных вод; Cl₂ – хлорная вода.

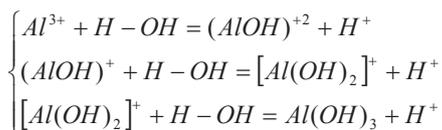
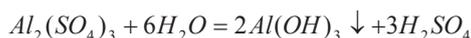
Анионы алюмосиликата образуют основу отрицательно заряженной глинистой частицы, окруженной сферой положительных ионов. При подкислении происходит нейтрализация отрицательного заряда коллоидной частицы, частицы потерявшие заряд слипаются, утяжеляются и под действием силы тяжести выпадают в осадок (т.е. коагулируют). Зависимость устойчивости дисперсной системы от величины з-потенциала частиц, характерна для гидрофобных коллоидов. Однако в практике очистки природных и сточных вод нередко приходится иметь дело с коллоидами гидрофильными, которые менее чувствительны к добавлению электролитов [3].

В практике же очистки природных и сточных вод, как правило, используются коагулянты.

Чаще всего, это соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой, попадая в воду подвергаются гидролизу с образованием труднорастворимых гидроокисей. Образующиеся хлопья гидроокисей адсорбируют частицы примесей из воды и выпадают вместе с ними в осадок. В нашей работе, мы использовали именно такие коагулянты: $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ и $Al_2(OH)_5Cl$ [4].

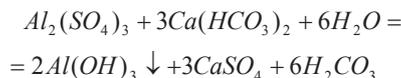
Сульфат алюминия – $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$

При внесении его в воду происходит гидролиз по катиону:



Поскольку $Al_2(OH)_3$ – амфотерная гидроокись, получить стабильный осадок, исходя из константы гидролиза, удастся при pH = 6,5-7,5. С целью получения наиболее устойчивого осадка применяют подщелачивание содой или известью.

Процесс нейтрализации водородных ионов за счет расходования бикарбонатной щелочности воды можно представить уравнением:



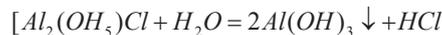
Количество извести и соды, необходимой для нейтрализации водородных ионов и создания резервной остаточной щелочности подсчитывается по эмпирическим формулам [5].

Преимущества использования сульфата алюминия: при увеличении pH > 4, 0 – 4, 5 выпадает хлопьевидный осадок гидрата окиси алюминия, весьма заметный в растворе и сигнализирующий о необходимости подкисления электролита; позволяет избежать изменения окраски стока при обработке, является доступным и экономичным.

Оксихлорид алюминия $Al(OH)_x \cdot Cl_y \cdot nH_2O$, другие названия гидроксихлорид алюминия (по международной номенклатуре не патентованное название PAC).

3 стадии коагуляции:

1. ОХА – частично гидролизированный хлорид алюминия, попадая в воду, подвергается гидролизу по катиону:



2. На второй стадии процесса коагуляции основная роль отводится адсорбции на коллоидных частицах гидроксидов алюминия.

3. Третья стадия коагуляции происходит в результате столкновения молекул гидроксидов алюминия между собой, коллоидных частиц примесей воды и результирующего укрупнения образовавшихся хлопьев за счет соединения их друг с другом.

На рис. 2 представлена схема образования коагуляционных хлопьев (гетерогенные дисперсные примеси – ГДП) Частицы гидроксида под действием силы тяжести, адсорбируются на коллоидные примеси [6].

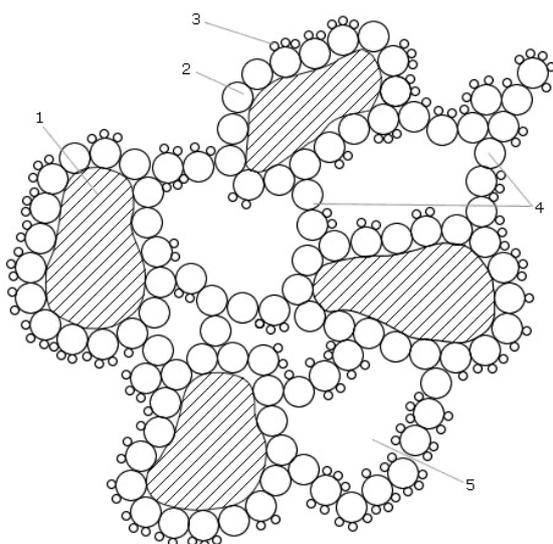


Рис. 2. Схема образования коагуляционных хлопьев
1 – частицы ГДП; 2 – частицы гидроксида; 3 – органические вещества; 4 – «клеевые» мостики; 5 – полости, заполненные водой

Преимущества использования оксихлорида алюминия: стабильность процесса коагуляции, в том числе при низких температурах воды; не нужно подщелачивать с целью уменьшения концентрации H^+ ; обеспечение содержания остаточного алюминия менее 0,2 мг/л; при введении в воду практически не снижает щелочность и pH обрабатываемой воды, что способствует уменьшению скорости коррозии металлов в системах водоснабжения и теплоснабжения, за счет исключения образования агрессивной углекислоты [7].

Флокулянты на основе ПАА

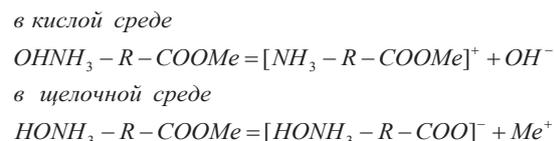
Флокулянты – реагенты, способствующие коагуляции. Флокулянты с их зарядом и очень высокой молекулярной массой, адсорбируют дестабилизированные частицы и объединяют их вдоль полимерной цепи. В результате, на этапе флокуляции происходит образование более крупных хлопьев, что приводит к уплотнению осадка. Нами в работе были использованы флокулянты: Floрам – продукция компании SNF Floerger, которая на сегодняшний день считается одним из ведущих предприятий в мире, в области производства коагулянтов и флокулянтов; Praestol – продукция совместного российско-германского произ-

водства ЗАО «Компания «Москва-Штокхаузен-Пермь»»(MSP). Оба эти флокулянта – органические, синтетические, высокомолекулярные соединения на основе полиакриламида.

Флокулянты Floрам и Praestol (существует около 800 различных флокулянтов) могут быть объединены в 3 отдельные категории: неионогенные; анионные; катионные.

Неионогенные марки флокулянтов представляют собой технически чистый полиакриламид. Его вырабатывают путем сополимеризации моноакриламида и солей акриловой кислоты.

Являясь амфотерным полиэлектролитом, ПАА способен диссоциировать в зависимости от pH среды, по кислотному и по основному типу:

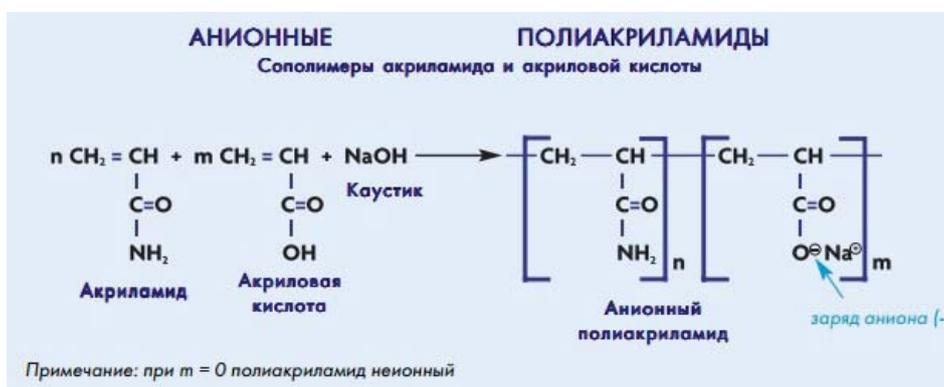


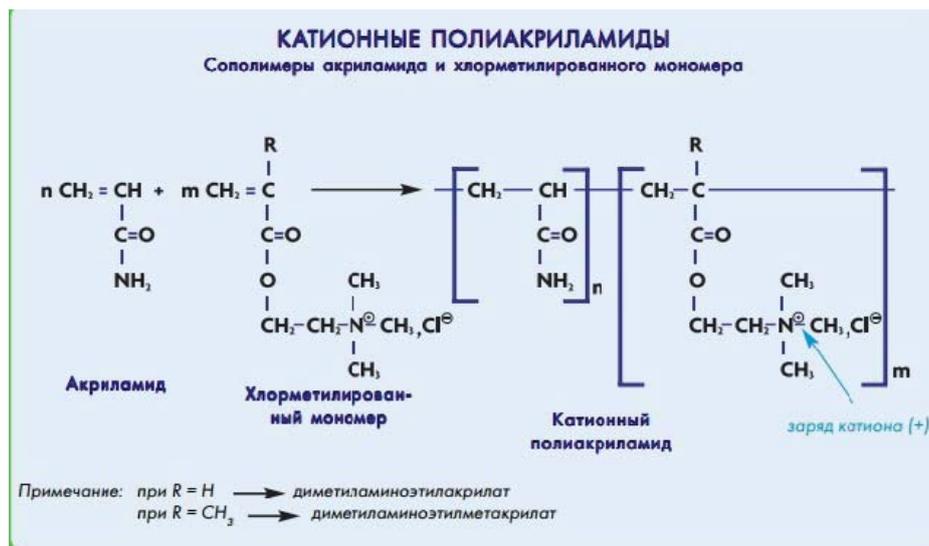
где R – углеводородная цепочка молекулы ПАА.

При значениях pH, соответствующих изоэлектрическому состоянию, молекулы ПАА, оставаясь в целом электронейтральными, содержат одновременно положительно заряженные и отрицательно заряженные ионогенные группы. В результате взаимодействия заряженных групп молекулы ПАА в нейтральной среде сворачиваются в клубок, захватывая коллоидные примеси, а в кислой и щелочной среде вытягиваются в цепочку, также захватывая коллоидные примеси.

Механизм действия ПАА заключается в адсорбции его ионогенными группами образующихся при коагуляции микрочастиц. Анионные марки флокулянтов являются сополимерами акриламида с возрастающими долями акрилата, придающими полимерам в водном растворе отрицательные заряды и тем самым анионный характер: за счет чего происходит диссоциация по основному типу, при диссоциации акрилата образуется частица с отрицательным зарядом.

Исходные мономеры – акриламид и акриловая кислота в присутствии каустика, в результате образуется сополимер акриловой кислоты и акрилата натрия. Катионные марки флокулянтов являются сополимерами акриламида с возрастающими долями катионных сомономеров. Внесенные катионные группы обладают в водном растворе положительными зарядами.





Анионные флокулянты особенно эффективны при обработке дисперсных систем с отрицательно заряженными коллоидными частицами. Большинство органических коллоидов имеют отрицательный заряд. Катионные флокулянты – для обработки дисперсных систем с положительным зарядом. Неорганические коллоиды, как правило, имеют положительный заряд, например, коллоидная гидроокись железа. Механизм действия катионных и анионных флокулянтов заключается в фиксировании дестабилизированных частиц (заряженных) и объединении их вдоль полимерной цепи [8].

Цель исследований: совершенствование технологии реагентной обработки промывных вод станций водоподготовки.

В задачу исследования входило: определение эффективности осветления воды в безреагентном режиме; выбор наиболее эффективных реагентов для обработки промывной воды и определение оптимальных доз в разные периоды года.

Исследуемые реагенты: коагулянты-сернокислый алюминий (СА), оксихлорид алюминия (ОХА); флокулянты – полиакрилоамид (ПАА), праестол 650, флопам (FO414OSH фирма SNF France).

Приборы, используемые при лабораторных исследованиях: флокулятор-модель 8800, спектрофотометр Lovibond PS spektro, спектрофотометр ПЭ-5400ви.

Лабораторные исследования

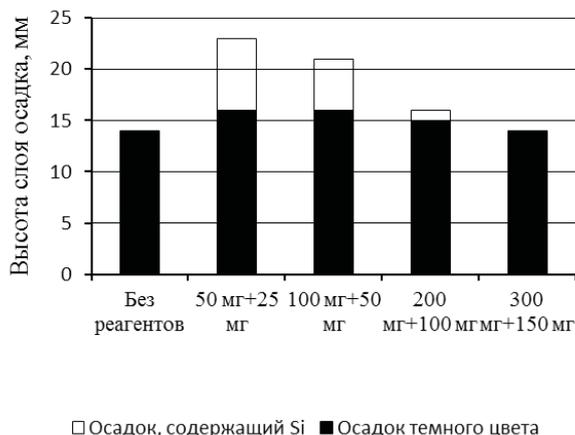
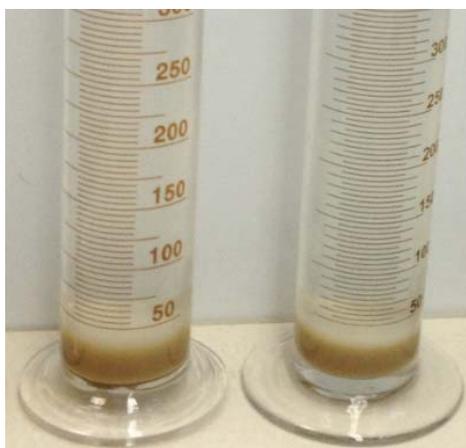
Для определения оптимальных доз реагентов исследуемую промывную воду разливали в 5 мерных цилиндра объемом 500 мл. Далее назначили дозы реагента для каждого цилиндра. По результатам отстаивания определяли мутность на приборах. На диаграмме показано влияние дозы СА и ОХА на высоту слоя и вид осадка.

На графиках продемонстрированы изменения физического показателя качества воды – мутности во времени.

Как видно, применение коагулянтов в зимний период не эффективно, взвешенных частиц довольно мало, все процессы происходят замедленно.

Скачки происходят, благодаря повышенной мутности, возникшей при добавлении реагента, образования хлопьев продукта гидролиза.

В зимнее время наибольший эффект осаждения проявляет – Флопам (0,5 мг/л), а наименьший эффект – без добавления реагентов.



□ Осадок, содержащий Si ■ Осадок темного цвета

Рис. 3. Влияние дозы СА и ОХА на высоту слоя и вид осадка



Рис. 4. Влияние дозы СА на эффективность осветления промывной воды в зимний период (январь, р. Тура)
1 – без реагентов; 2 – доза 50 мг/л; 3 – доза 100 мг/л; 4 – доза 150 мг/л; 5 – 200 мг/л

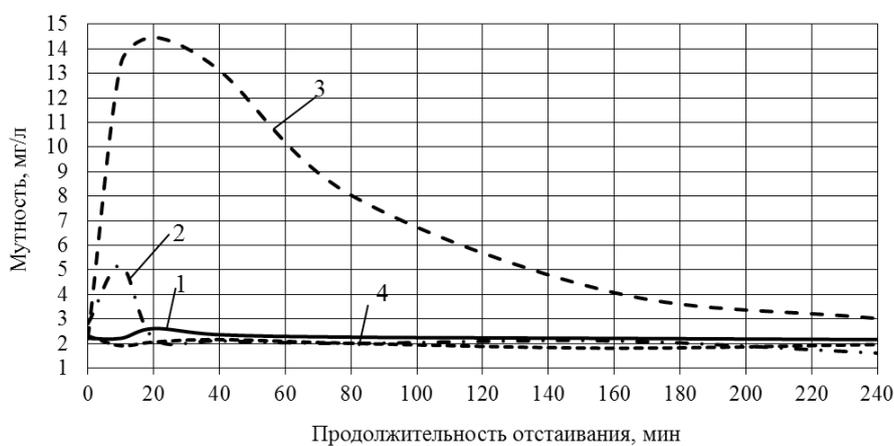


Рис. 5. Влияние вида и дозы реагентов на эффективность осветления промывной воды в зимний период (январь, р. Тобол)
1 – без реагентов; 2 – ПАА; 3 – ОХА; 4 – FO4140SH



Рис. 6. Влияние доз смешанного коагулянта и FO4140SH на эффективность осветления промывной воды в зимний период (март, р. Тура)
СА (12 мг/л)+ОХА (6 мг/л)+ FO4140SH: 1 – без реагентов; 2 – без флокулянта; 3 – доза FO4140SH 0,25 мг/л;
4 – доза FO4140SH 0,5 мг/л; 5 – доза FO4140SH 0,75 мг/л.

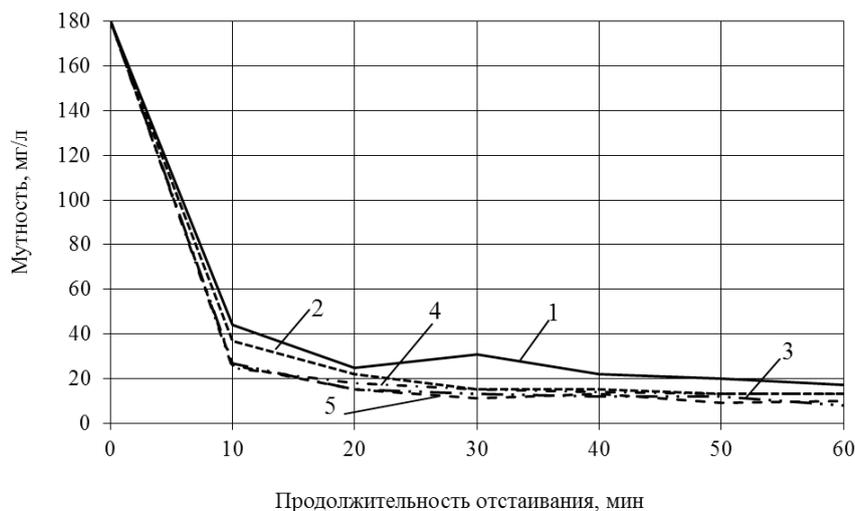


Рис. 7. Влияние вида и дозы реагентов на эффективность осветления промывной воды в весенний период (май, р. Тура):

1 – без реагентов; 2 – СА (12 мг/л)+ОХА (6 мг/л); 3 – СА (12 мг/л)+ОХА (6 мг/л)+ПАА (0,5 мг/л);
4 – СА (12 мг/л)+ОХА (6 мг/л)+ПАА (1 мг/л); 5 – СА (12 мг/л)+ОХА (6 мг/л)+ПАА (1,5 мг/л)

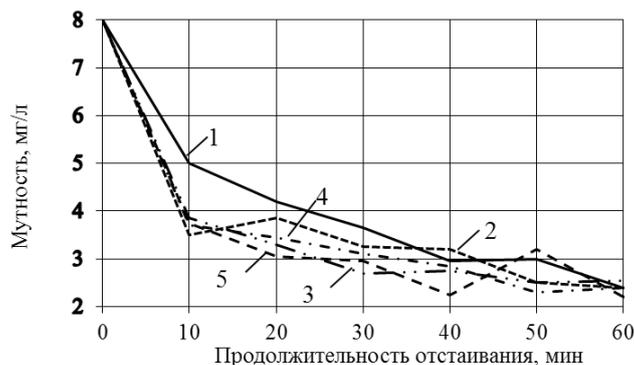


Рис. 8. Влияние вида и дозы реагентов на эффективность осветления промывной воды в летний период (июль, р. Тобол):
1 – без реагентов; 2 – Праесто 650 (0,2 мг/л); 3 – Праесто 650 (0,4 мг/л); 4 – Праесто 650 (0,6 мг/л); 5 – Праесто 650 (0,8 мг/л)

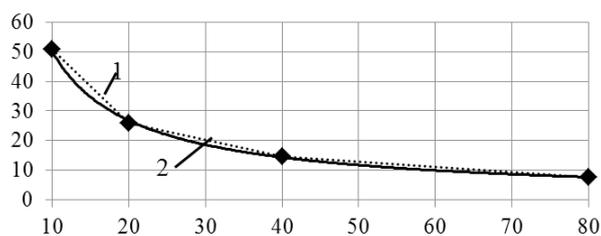


Рис. 9. Кинетика отстаивания промывной воды при добавлении флокулянта ПАА с дозой 0,75 мг/л:
1 – опытные данные; 2 – линия тренда.

Весной же выгодным получается применение смеси реагентов – СА (12) + ОХА (6) + ПАА (1,5)

В летний период, предпочтение лучше отдать Праестолу в дозе 0,4 мг/л

Оценка достоверности полученных экспериментальных данных

Используя методы регрессионного анализа, определили функцию изменения мутности промывной

воды в заданные промежутки времени при различных дозах реагента ПАА.

Анализ опытных данных показал, что функция изменения мутности в заданные промежутки времени при различных дозах реагентов является убывающей степенной функцией 3-го порядка и адекватно описывает кинетику отстаивания промывных вод скорых фильтров.

Выводы

- Для летнего периода следует отметить – лучшие результаты дает применение коагулянта с последующим введением флокулянтов. Причем наиболее эффективными оказались дозы – Праестол (0,4 мг/л) и Флопам (0,4 мг/л).
- В зимний период – наибольшее снижение мутности было отмечено при обработке воды только смесью коагулянтов СА (12 мг/л) и ОХА (6 мг/л).
- В весенний период – смесью коагулянтов СА (12 мг/л)+ОХА (6 мг/л) с добавлением флокулянта ПАА (1,5 мг/л).
- При обработке одним сернокислым алюминием, а также смесью коагулянтов СА и ОХА и флокулянтам FO 4140 эта зависимость проявлялась в меньшей степени.
- Введение в технологическую схему очистки промывных вод фильтров, позволит исключить сброс в водные объекты, воды содержащие загрязнения.
- Сократить объемы воды, используемые для собственных нужд станции.
- В результатах представленного исследования заинтересованы представители Тюменского и Курганского водоканалов, для применения на практике усовершенствований схем водоподготовки, построенных в 70-х годах.

Список литературы

1. Пазенко Т.Я. Обработка промывных вод фильтров водоподготовки / Т.Я. Пазенко, А.Ф. Колова // Известия вузов. Строительство. – 2010. – № 9. – С. 65-68.
2. Драгинский В.Л. Обработка промывных вод фильтров водоочистных станций / В.Л. Драгинский, Л.П. Алексеева // Водоснабжение и санитарная техника. – 2005. – № 8. – С. 25-31.
3. Карюхина Т.А., Чурбанова И.Н. Химия воды и микробиология. – М.: Стройиздат, 1995. – 208 с.
4. Драгинский В.Л. Особенности применения коагулянтов для очистки природных цветных вод / В.Л. Драгинский, Л.П. Алексеева // Водоснабжение и санитарная техника. – 2008. – № 1. – С. 9-15.
5. Возная Н.Ф. Химия воды и микробиология. – М.: Высшая школа, 1979. – 344 с.
6. Вольф И.Н., Ткаченко Н.И. Химия воды и микробиология природных и сточных вод. – Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1973. – 238 с.
7. Драгинский В.Л. Коагуляция в технологии очистки природных вод / В.Л. Драгинский, Л.П. Алексеева, С.В. Гетманцев. – М., 2005. – 576 с.: ил.
8. Водное хозяйство промышленных предприятий. Флокулянты. Т.(часть 6): справочное издание. – Изд. Теплотехник. – 2008.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ МЕТОДОМ РЕЛЕЕВСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Османов С.В., Персиянова М.А.

Армавирский механико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет», Армавир, e-mail: fox_small@inbox.ru

Коллоидно-мицеллярные растворы ПАВ являются термодинамически устойчивыми и равновесными системами, поэтому для их описания может быть использован термодинамический метод.

Исходя из псевдофазной модели [1], которая наиболее обоснована экспериментально и, считая мицеллу фазой чистого ПАВ, а критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) как концентрацию насыщения молекулярно-дисперсных частиц, для разбавленных водных растворов ПАВ можно получить выражение

$$\Delta G^0 = RT \ln C_k \quad (1)$$

где ΔG^0 – изменение стандартной энергии Гиббса; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолют-

ная температура раствора; C_k – критическая концентрация мицеллообразования (ККМ).

Энтальпию мицеллообразования ΔH_M^0 можно определить из температурной зависимости ККМ в соответствии с уравнением Вант-Гоффа, допуская независимость размера мицелл от температуры

$$\frac{d \ln C_k}{dT} = \frac{\Delta H_M^0}{RT^2} \quad (2)$$

Полагая в (2) $\Delta H_M^0 = const$ и выполняя интегрирование, получим

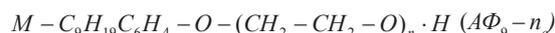
$$\ln C_k = \frac{\Delta H_M^0}{RT} + const \quad (3)$$

Изменение энтропии при мицеллообразовании можно рассчитать, пользуясь выражением

$$\Delta S_M^0 = \frac{\Delta H_M^0 - \Delta G_M^0}{T} \quad (4)$$

Расчеты стандартных термодинамических потенциалов мицеллообразования на основании экспериментальных определений величин C_k и T с использованием соотношений (1), (3) и (4) позволяют оценить энергетику процесса мицеллообразования и взаимодействия молекул ПАВ с растворителем.

В данной работе исследовали релеевское рассеяние света (РРС) в водных растворах ПАВ. Для исследования процессов мицеллообразования в водных растворах были выбраны неионогенные ПАВ с общей формулой



Эти ПАВ представляют собой оксиэтилированные производные М – изонилфенола с различной степенью оксиэтилирования ($n_e = 4,6,10,12$ и содержат ~ 98% активного вещества, в основном соответствующего общей формуле [2, 3].

Результаты расчета термодинамических параметров процесса мицеллообразования в водных растворах ПАВ представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты расчета термодинамических параметров процесса мицеллообразования в водных растворах ПАВ

n_e	T, К	$-\Delta G_M^0$, кДж/моль	ΔH_M^0 , кДж/моль	$T \cdot \Delta S_M^0$, кДж/моль	ΔS_M^0 , Дж/(моль·К)
4	293	23,3	0,40	23,7	80,9
	313	24,9		25,3	80,8
	333	26,5		26,9	80,8
	353	28,0		28,4	80,5
6	293	24,4	0,83	25,2	86,0
	313	26,2		27,0	86,3
	333	27,9		28,7	86,2
	353	29,6		30,4	86,1
10	293	17,1	1,04	18,1	61,9
	313	18,3		19,3	61,8
	333	19,5		20,5	61,7
12	293	16,5	3,52	20,0	68,3
	313	17,8		21,3	68,1
	333	19,3		22,8	68,5
	353	20,6		24,1	68,3

При расчете термодинамических параметров использовали соотношения (1), (3) и (4). Изменение стандартного потенциала Гиббса ΔG_M^0 при переходе молекул ПАВ в мицеллярное состояние (в расчете на 1 моль) определялось с помощью выражения (1). Величину энтальпии мицеллообразования находили по