

ТОНКАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ

СОРБЕНТАМИ

Предложен вариант тонкой очистки малоконцентрированной сточной воды от солей тяжелых металлов с помощью бифункциональных сорбентов с комплексообразующими гидразидными группами. Найдены условия их использования в одном фильтре вместе с активированным углем. Технология обеспечивает качество очистки до нормативов питьевой воды.

Материалы и методы исследования

Поскольку данная работа проводилась применительно к предприятию г. Волжский (Волгоградская обл.) по производству пивобезалкогольной продукции, уже имеющего очистные сооружения и не скрывающего своего позитивного отношения к водной экологии, то для экспериментов мы использовали низкоконцентрированную сточную воду, образующуюся на этом производстве.

Отметим, что анализ производственных сточных вод этого предприятия, выполненный городской СЭС в 2011 г. и частично представленный в *табл. 1*, показывает достаточно «аккуратное» обращение предприятия с водой в технологическом процессе. Об этом же свидетельствует относительно низкое содержание загрязнителей в воде по ряду показателей, не превышающих установленные нормы ПДК и временно допустимой концентрации (ВДК). Тем не менее, например, по сухому остатку, жирам, сульфат иону, кальция, магния и по ряду других параметров случаются некоторые отклонения от ПДК [1, 2] и ВДК (*табл. 1*, графа 3) и если принять во внимание европейские стандарты и возвратные экономные технологии, а также проблемы водной экологии, то тонкая очистка необходима и при определенных условиях будет экономически (технологически) оправдана. У нас имеются данные, что и в водопроводной воде аналогичные отклонения часто присутствуют и поэтому предлагаемые технические решения могут быть направлены на решение проблем качества водообеспечения.

Поиск решения указанных задач водоочистки проводился в рамках существующих тех-

Введение

В настоящее время одной из актуальных международных экологических задач и задач водоснабжения является тонкая очистка воды от различных загрязнителей, особенно от солей тяжелых металлов до нормативов, предусмотренных действующими стандартами для питьевой воды [1, 2]. Одним из основных методов удаления таких солей из воды является двухстадийная фильтрация, сначала через активированный уголь, затем через слой соответствующего сорбента – ионообменника и (или) комплексообразователя. При этом следует учитывать, что очистные технологии и сооружения должны обладать мобильностью в условиях нестабильной нагрузки, переменного состава и разнообразной структуры органических и неорганических загрязнений [3–5]. В тонкой очистке воды хорошо зарекомендовали себя полимерные сорбенты – комплексообразователи с гидразидными группами в боковой цепи [6–8].

Настоящая работа посвящена применению бифункциональных сорбентов, совмещающих технологические функции активированного угля и указанных полимерных сорбентов с целью улучшения качества очистки воды и повышения мобильности технологии тонкой очистки.

Е.В. Дербишер*,
доцент кафедры
«Аналитическая
и физическая химия
и физико-химия
полимеров», ФГОУ
ВПО Волгоградский
государственный
технический
университет

М.В. Черткова,
аспирант, ФГОУ
ВПО Волгоградский
государственный
технический
университет

Е.Н. Овдиенко,
соискатель, ФГОУ
ВПО Волгоградский
государственный
технический
университет

* Адрес для корреспонденции: Derbisher2@vstu.ru

нологий и применительно к составу воды, приведенному в *табл. 1*.

Обобщенная блок-схема водоочистки с частичным технологическим водооборотом представлена на *рис. 1*. На схеме обозначена стадия доочистки воды, осуществляемая с применением активированного угля и полимерных сорбентов.

Отметим, что в ряде случаев на других предприятиях и в целом в международной практике при очистке малоконцентрированных сточных вод ограничиваются стадией 5, на которой широко используется дробленый, специально выпускаемый для этого активированный уголь, получаемый из различных древесных пород, имеющий размер частиц 0,60–2,36 мм и активную поверхность $\approx 120 \text{ м}^2/\text{г}$. В России широко известны угли МИУ-С (миусорб) (производитель ООО «МИУ-Сорб»), S835, БАУ-А, 207С и др. [6], которые хотя и имеют в составе карбоксильные, гидроксильные и фенольные группы, в основном ориентированы на поглощение макроколичеств нефтепродуктов и других органических загрязнителей и менее активны в отношении микроколичеств загрязнителей, особенно неорганических солей. Эти вопросы широко представлены в Интернете, например, http://www.chemsystem.ru/aktivirovannyu_ugol.

При повышенном содержании и разнообразии солей металлов все чаще применяют, как отмечалось выше, дополнительную фильтра-

Т.П. Киреева,
магистр, ФГОУ ВПО
Волгоградский
государственный
технический
университет

В.Е. Дербишер,
доктор химических
наук, профессор
кафедры «Технологии
высокомолекулярных
и волокнистых
материалов», ФГОУ
ВПО Волгоградский
государственный
технический
университет

цию воды через ионообменные и комплексообразующие сорбенты (органические и неорганические) (*рис. 1*, стадия 6) [7, 8], а затем дополнительно тонкую очистку. Следует указать, что существующие технологии глубокой очистки и доведения воды до международных питьевых стандартов предлагают также использовать и последующие стадии, требующие применения хемосорбционных и мембранных материалов широкого спектра действия [9], а также биологических процессов [10].

Тем не менее, очевидно, что увеличение числа стадий водоочистки (*рис. 1*) хотя и эффективно, но в определенном смысле себя исчерпывает и основные алгоритмы решения проблем доочистки следует искать в повышении производительности, полифункциональности и регенеративной способности сорбентов и совмещении технических функций.

Одна из возможностей полифункциональности заключается в совмещении стадий 5 и 6 в одном аппарате с применением интегрированных сорбентов типа «активированный уголь – полимерный сорбент», как это предлагается в настоящей работе. Однако здесь имеются определенные сложности, заключающиеся в технологии регенерации такого продукта, поскольку активированный уголь предназначен, в основном, для удаления нефтепродуктов, а полимерные сорбенты – солей металлов и других загрязняющих веществ с низкой их концентрацией в воде, т.е. совмещение технологических функций сорбентов ведет к необходимости совмещения способов регенерации.

Таблица 1

Выборочные результаты анализа производственных сточных вод предприятия пивобезалкогольной продукции за 2011 г.

Показатели, мг/л	ПДК	ВДК	январь	март	май	июль	август	октябрь	декабрь
pH	6,5-8,5	6,4-8,6	9,0	5,1	8,92	8,35	8,60	7,81	9,43
Хлориды	100,0	–	50,6	37,2	32,1	57,3	104,5	36,1	41,0
ХПК	300,0	500,0	99,7	343,0	161,9	322,1	92,0	104,0	332,0
БПК ₅	200,0	290,0	210,0	183,0	160,0	–	14,2	16,0	–
Взвешенные вещества	170,0	220,0	30,0	102,0	32,0	101,0	108,0	49,0	44,0
Сухой остаток	450,0	1000,0	468,0	390,0	346,0	1394	520,0	302,0	610,0
Жиры	1,0	2,0	3,70	0,55	6,82	1,46	10,79	–	0,33
Нефтепродукты	0,6	–	0,56	0,96	0,87	0,81	0,92	1,10	0,39
Ион аммония	20,0	–	43,0	20,4	1,2	0,64	0,56	20,28	0,11
Фосфат ион	9,0	21,0	15,8	2,0	0,78	0,72	0,14	0,24	0,89
Сульфат ион	80,0	200,0	61,4	83,0	107,8	91,4	86,2	86,6	843,0
СПАВ	4,3	–	0,21	0,19	4,10	4,7	0,03	0,10	–
Общее железо	1,15	–	1,76	2,9	0,37	2,5	1,64	0,15	0,10
Жесткость	5,7	–	2,11	6,32	5,8	3,95	3,95	3,30	5,80
Кальций	56,0	–	14,2	62,5	59,0	60,1	60,1	65,3	58,0
Магний	28,0	–	17,0	14,6	36,0	36,5	36,5	34,6	–
Сульфиды	1,0	–	1,11	0,32	0,09	0,10	–	–	–

Примечание: «–» данные отсутствуют.

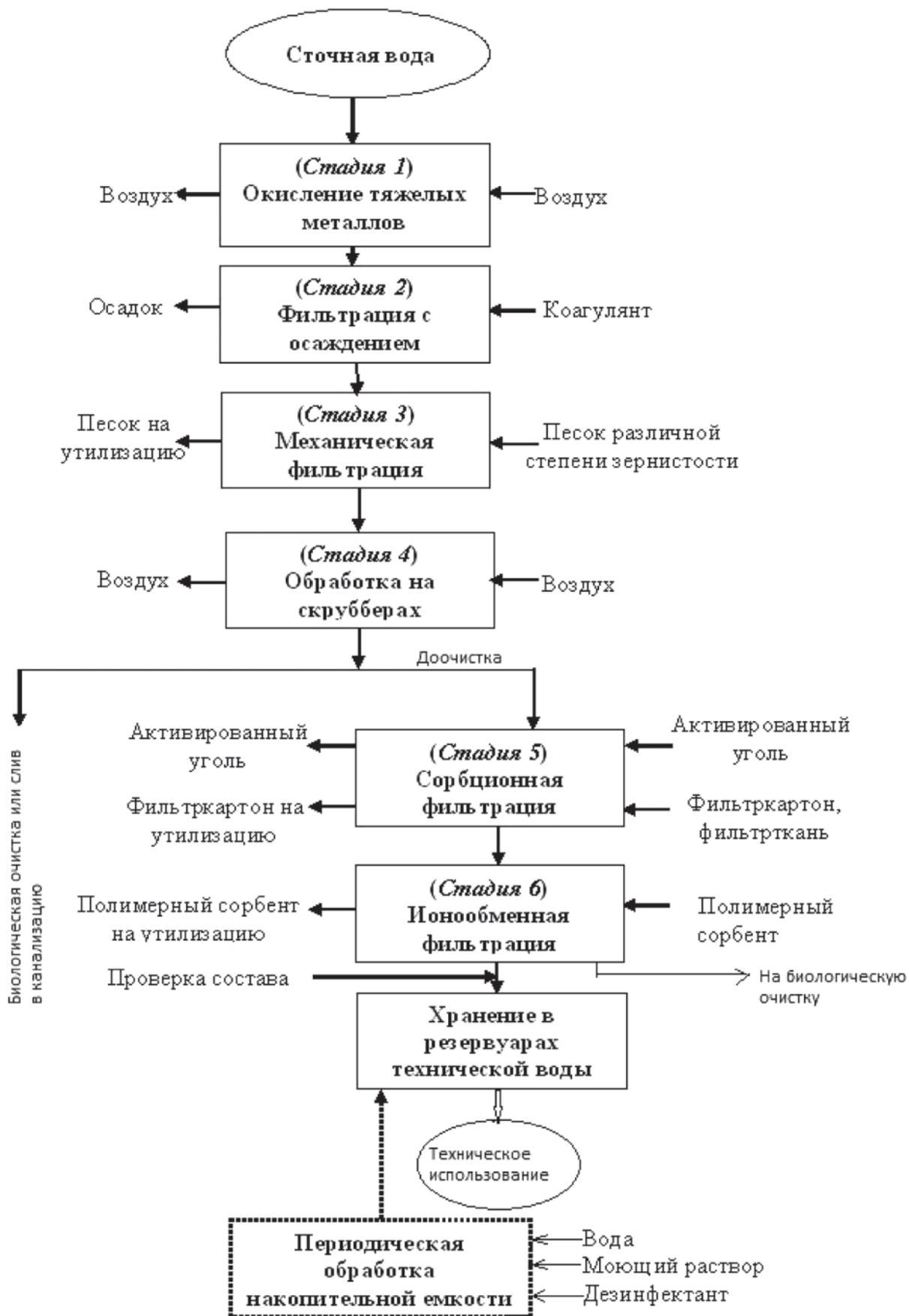


Рис. 1. Блок-схема водоочистки с частичным технологическим водооборотом.

В рамках рассматриваемой схемы водоочистки на совмещенной стадии фильтрации через слой сорбента (стадия 6) исследована возможность использования активированного угля, модифицированного (пропитанного) водорастворимыми полимерами с активными группами: $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ и др. При этом образуется бифункциональный (сорбирующий как органические, так и неорганические загрязнители) сорбент. В данной работе рассматривается в основном бифункциональный сорбент с гидразидными ($-\text{C}(\text{O})\text{NHNH}_2$) группами. Сорбенты этого типа ранее исследовались нами несколько в другом аспекте [11].

Результаты и их обсуждение

В общих чертах модификация заключается в пропитывании угля водным раствором гидразида полимерной карбоновой кислоты с последующей сушкой и термообработкой ($170\text{--}190\text{ }^\circ\text{C}$) с целью образования сетчатого полимера, иммобилизованного на поверхности угля.

Для улучшения (сохранения) пористости угля до и после модификации его необходимо активировать перегретым ($150\text{--}170\text{ }^\circ\text{C}$) паром (эта процедура необходима и при регенерации). В результате модификации иммобилизованный полимер частично сшивается и удерживается углем в течение периода использования. Количество сорбированного углем полимера после модификации для разных вариантов составляло $1,5\text{--}6,0\%$, а сам сорбент содержал $0,3\text{--}0,6$ ммоль/г активных групп. Установлено, что такая модификация дает возможность несколько улучшить и расширить свойства активированного угля в отношении солей различных металлов, обеспечивая более качественную очистку воды в фильтрах как от нефтепродуктов и других органических примесей (при их микросодержании), так и солей металлов (на $20\text{--}30\%$), доводя их содержание до ПДК. На *рис. 2* показано поведение бифункционального сорбента при очистке воды от солей некоторых металлов – наиболее частых загрязнителей, исследованное на модельных растворах. Здесь требуются дополнительные более глубокие исследования, которые в дальнейшем планируется провести, но и уже полученные результаты демонстрируют возможность использования бифункциональных сорбентов в диапазоне концентраций солей примерно $45\text{--}100$ мг/л, причем можно проводить очистку воды от солей железа, меди, цинка, свинца, хрома, никеля, кадмия, аммония и др.

Далее испытания проводились на реальной сточной воде (*табл. 1, 2*). Степень извлечения определялась как процентное отношение массы соли в воде после очистки к массе соли, содержащейся в исходной воде.

Регенерацию осуществляли в две стадии путем обратной промывки сорбента 2 М водным раствором серной кислоты (аналогично для ряда ионитов проводят регенерацию сорбентов и в промышленности [10]), и обработкой «острым» паром ($150\text{--}170\text{ }^\circ\text{C}$) в течении $3\text{--}5$ мин. Пока установлено, что осуществление до 20 циклов «работа-регенерация» к существенному ухудшению свойств бифункционального сорбента не приводит и гранулометрический состав практически не меняется.

Возможное устройство фильтра с совмещенными функциями представлено на схеме (*рис. 3*), которая составлена исходя из лабораторных испытаний стеклянного фильтра. Сорбент снизу и сверху отделяли слоем гравия и устройствами для предотвращения выноса сорбента. На данном этапе нами наиболее подробно изучены свойства активированного угля, пропитанного гидразидами полиакриловой и полиметакриловой кислот и их сополимерами.

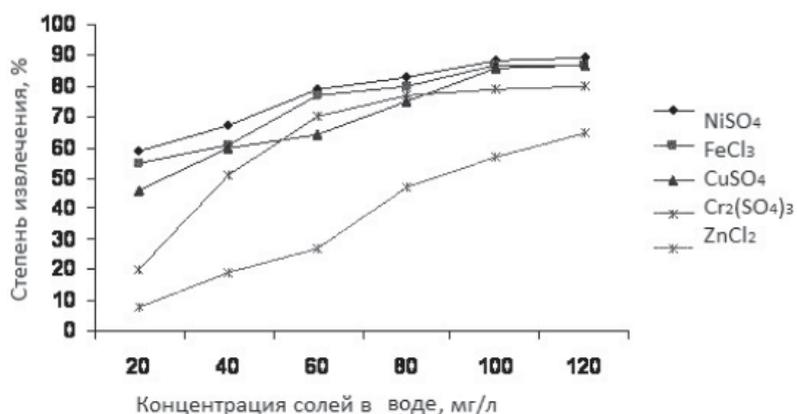


Рис. 2. Зависимость степени извлечения (%) ионов металлов от их исходной концентрации (мг/л) в воде (модельный раствор).

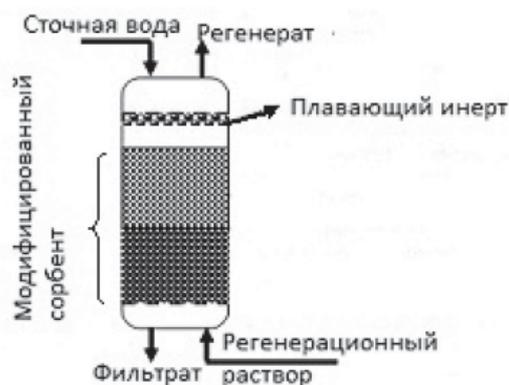


Рис. 3. Схема фильтра с бифункциональным сорбентом.

Основные преимущества бифункциональных сорбентов состоят в том, что они работают в относительно широком диапазоне концентраций загрязнителей в воде (до 100 мг/л) (рис. 1) и тем активнее, чем больше гидразидных фрагментов имеется в составе сорбента, что связано с природой полимерной матрицы.

Однако следует указать, что количество полимера в составе сорбента не может превышать 2–3 % от массы угля, так как иначе значительно снижается его фильтрующая способность и производительность. Здесь следует не нарушать принцип «выигрыш в одном – проигрыш в другом» – сорбируясь на поверхности угля, они фактически блокируют часть ее поверхности от выполнения своих прямых функций – сорбции солей тяжелых металлов.

Для проверки работоспособности схемы с совмещенными стадиями 5 и 6 (рис. 1) был апробирован фильтр с естественной фильтрацией, заполненный гранулированным сорбентом на основе активированного угля

Ключевые слова:

сточные воды, активированный уголь, водоочистка, полимерные сорбенты, гидразиды, фильтрация, ионы металлов

БАУ (толщина слоя 0,3 м, диаметр фильтра 40 мм), модифицированного гидразидом полиметакриловой кислоты. В пилотных испытаниях использовались малоконцентрированная сточная вода (после очистных сооружений, табл. 1, 2) указанного выше производства. Результаты одного из испытаний с более подробным анализом по сравнению с табл. 1 представлены в табл. 2.

Здесь видно, что доочистка с использованием модифицированного угля приводит к получению воды, отвечающей по основным показателям стандартам, предъявляемым к питьевой воде.

В случае очистки высоконцентрированных стоков совмещение стадий 5, 6 нецелесообразно и необходимо соблюдать обычные условия, а использование бифункционального сорбента (при соответствующих задачах) осуществлять на отдельной стадии доочистки.

Дальнейшее развитие рассмотренных подходов планируется связать с отработкой приемов модификации угля другими полимерными сорбентами, увеличением активности и долговечности бифункционального сорбента, оптимизацией режимов фильтрации, регенерации и способами утилизации полученных сорбентов и т.д.

Таблица 2

Результаты испытаний тонкой очистки малоконцентрированной сточной воды с использованием бифункционального сорбента

Показатели, мг/л	Состав очищаемой воды	Состав после фильтрации через		Стандарт для питьевой воды [1, 2]
		Активированный уголь МИУ-С	Бифункциональный сорбент	
рН	8,7	7,5	7,0	6,0–9,0
Хлориды	275,0	100	0,1	350
ХПК г О ₂ /л	300,0	250	4,5	не более 5,0
БПК ₅ г О ₂ /л	90,50	86,5	11,0	–
Взвешенные вещества	193,0	56	1,3	не более 1,5
Сухой остаток	600,0	350	202	не более 1000
Жиры	28,40	2,0	н/о	–
Нефтепродукты	0,7	0,2	н/о	0,3
Ион аммония	10,94	6,5	0,3	–
Фосфат ион	1,55	1,40	0,2	–
Сульфат ион	89,56	43,2	23,2	500,0
СПАВ	4,77	1,0	0,4	0,5
Общее железо	1,21	1,15	0,1	0,3
Жесткость	2,50	4,50	3,9	7,0
Кальций	23,10	18,1	8,3	–
Магний	24,30	14,6	4,5	–
Никель	0,02	0,02	н/о	0,1
Молибден	0,23	0,20	н/о	0,25
Хром	0,17	0,10	н/о	0,05
Ртуть	0,00005	0,00004	н/о	0,0005
Свинец	0,01	0,01	0,0006	0,3
Кадмий	0,0002	0,002	н/о	0,001

Примечание: н/о – не обнаружен.

Заключение

Рассмотрены бифункциональные сорбенты для тонкой очистки малоконцентрированных сточных вод пищевого производства, полученные путем пропитки активированного угля водным раствором полимера с гидразидными группами в боковой цепи с последующей термообработкой. Использование бифункциональных сорбентов при тонкой очистке воды от солей металлов переменной валентности позволяет совместить стадии фильтрации загрязненной воды через активированный уголь и ионит. При фильтрации воды через бифункциональный сорбент удается достичь нормативного качества очищенной воды, отвечающего стандартам питьевой воды.

Литература

1. СанПиН 2.1.41074-01 (с изменениями на 28 июня 2010 г.) Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем водоснабжения. Контроль качества. (Электронный ресурс: <http://www.rosпотребнадзор.com/sanpin/>).
2. ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. (Электронный ресурс: <http://www.gostrf.com/Basesdoc/41/41363/index.htm>).
3. Дикаревский В.С. Отведение и очистка поверхностных сточных вод / В.С. Дикаревский, А.М. Курганов, А.П. Нечаев, М.И. Алексеев. Л.: Стройиздат, 1990. 224 с.
4. Овдиенко Е.Н. Проблемы усовершенствования очистки ливневых сточных вод, образующихся на территории промышленных предприятий / Е.Н. Овдиенко, Е.В. Дербишер, И.В. Шипко, В.Е. Дербишер // Современные наукоемкие технологии. 2007. № 8. С. 95-96.
5. Кондратюк Е.В. Создание и исследование новых сорбентов для очистки сточных вод предприятий химической промышленности / Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова // Ползуновский вестник. 2008. № 3. С. 212-217.
6. Электронный ресурс: <http://www.carbo-estile.ru/miusorb>. Дата обращения 11.01.2012г.
7. Габитов Р.И. Полимерные производные гидразина как основа сорбентов для усовершенствования технологии очистки ливневых сточных вод / Р.И. Габитов, Е.В. Дербишер, О.А. Макаров, Е.Н. Овдиенко, М.В. Черткова // Альманах-2011 [сб. науч. тр.] / Волгоград. отделение Междунар. акад. авторов науч. открытий и изобретений (ВО МААНОИ) [и др.]. – Волгоград, 2011. С. 157-164.
8. Дербишер Е.В. Полимерные сорбенты с гидразидными фрагментами для водоочистки / Е.В. Дербишер, Е.Н. Овдиенко, В.Е. Дербишер // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84, Вып. 7. С. 1218-1220.
9. Шапошник В.А. Явления переноса в ионообменных мембранах / В.А. Шапошник, В.И. Васильева, О.В. Григорчук. М.: МФТИ. 2001. 200 с.
10. Арван Э. Очистка сточных вод. Биологические и химические процессы: пер. с англ. / Э. Арван, П. Армоэс, И. Ля-Кур-Янсен, М. Хенце. М.: Мир, 2009. 480 с.
11. Дербишер Е.В. Технология очистки ливневых сточных вод с урбанизированных территорий с применением модифицированных полимерных сорбентов / Е.В. Дербишер, Е.Н. Овдиенко, В.Е. Дербишер // Вода: химия и экология. 2011. № 2. С. 48-53.



E.V. Derbisher, M.V. Chertkova, E.N. Ovdienko, T.P. Kireeva, V.E. Derbisher

FINE CLEANING OF WATER FROM POLLUTANTS BY BIFUNCTIONAL SORBENTS

A variant of low-concentration fine purification of water from the of heavy metal salts by means of bifunctional complexing sorbents with hydrazide groups was suggested. Conditions for their use in a filter with activated carbon have been found. The technology ensures the quality of cleaning up drinking water standards.

Key words: waste water, activated carbon, water treatment, polymer sorbents, hydrazides, filtration, metal ions