

УДК 628.164-92

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОКСИХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ЕДКОНАТРОВОГО УМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ

Федотов Р.В., Чепкасова Н.И., Щукин С.А., Лапина И.А., Кузнецов М.С.

ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», Новочеркасск, e-mail: r.v.fedotov1@gmail.com

Настоящая статья посвящена исследованию возможности применения коагулянтов на основе оксихлорида алюминия в технологии едконатрового умягчения воды. В статье рассмотрены основные методы умягчения природных вод. Показано, что существующие на действующих очистных сооружениях технологии не снижают концентрацию солей жесткости, что приводит к необходимости применения различных методов умягчения воды, внедрение которых в технологические цепочки не всегда возможно. Применение различных методов умягчения воды ограничено высокими капитальными затратами, связанными с необходимостью устройства дополнительных реагентных хозяйств и закупкой дорогостоящего оборудования, а также образованием в ряде случаев высококонцентрированных солевых стоков. Применение широко известного метода едконатрового умягчения ограничивается необходимостью обработки воды коагулянтами на основе солей железа, которые на сегодняшний день менее распространены по сравнению с алюминиевыми коагулянтами. Дальнейшее развитие едконатрового умягчения связано с возможностью применения в качестве реагентов интенсифицирующих процессы осаждения коагулянтов на основе оксихлорида алюминия. Введение оксихлорида алюминия в реагентноумягченную воду с последующим ее подкислением позволяет добиться необходимых показателей качества по таким критериям, как pH, концентрация солей жесткости и остаточного алюминия.

Ключевые слова: реагентное умягчение, очистка природных вод, питьевая вода, оксихлорид алюминия, едкий натр

RESEARCH OF THE POSSIBILITY OF APPLICATION OF THE OXYCHLORIDE OF ALUMINIUM IN TECHNOLOGY OF DIABROTIC AND SODIUM WATER DEMINERALIZING

Fedotov R.V., Chepkasova N.I., Schukin S.A., Lapina I.A., Kuznetsov M.S.

Federal Public Budgetary Educational Institution of Higher Education «Southern Russian State Polytechnical University (NPI) of M.I. Platov», Novocherkassk, e-mail: r.v.fedotov1@gmail.com

This article is devoted to the investigation of the possibility of using coagulants based on aluminum oxychloride in the technology of caustic water softening. The main methods of natural water softening are considered in the article. It is shown that existing technologies at existing treatment facilities do not reduce the concentration of hardness salts, which leads to the need for various water softening methods, the introduction of which into technological chains is not always possible. The application of methods of various methods of water softening is limited by the high capital costs associated with the need to install additional reagent farms and the purchase of expensive equipment, as well as the formation in some cases of highly concentrated salt effluents. The use of the widely known method of caustic soda softening limits the need for water treatment with coagulants based on iron salts, which are less common today than aluminum coagulants. Further development of caustic soda softening is associated with the possibility of using as intensifying agents for the precipitation of coagulants based on aluminum oxychloride. The introduction of aluminum oxychloride in reagent softened water with its subsequent acidification, allows to achieve the necessary quality indicators by such criteria as pH, concentration of hardness salts and residual aluminum.

Keywords: reagent softening, purification of natural waters, drinking water, aluminum oxychloride, caustic

В соответствии с требованиями ГОСТ 2761-84 «Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Гигиенические, технические требования и правила выбора» показатели качества р. Дон соответствуют второму классу, для которого ГОСТ 2761-84 (приложение 1) рекомендует проводить очистку воды до требований ГОСТ 2874 «Вода питьевая» (в настоящее время СанПиН 2.1.4.1074-01) с применением коагулирования, отстаивания, фильтрования, обеззараживания; при наличии фитопланктона – микрофильтрования [1].

Многолетние наблюдения за качественным составом нижнего течения р. Дон (во-

дозаборы г. Новочеркасск, г. Шахты и х. Хапры) за период с 2011 по 2017 гг. показали, что максимальное значение по общей жесткости составило 11,8 град. (в среднем не более 7,5–8,5 град.), что превышает предельно допустимое значение более чем на 60%. В периоды, когда были зафиксированы превышения ПДК по общей жесткости, общая минерализация также превышала нормативно установленные границы. Максимально зафиксированное солесодержание составило 1268 мг/л, при средних значениях 750–800 мг/л. Необходимо отметить, качество воды в нижнем течении реки Дон по данным показателям ухудшается в зимне-

весенний период года, когда на очистные сооружения нет дополнительной нагрузки в виде фитопланктона, взвешенных веществ, запахов и привкусов.

Применяемые на водопроводных очистных станциях (ВОС) технологии водоподготовки разработаны и введены в практику в 1950–1970-е гг. Методы обработки воды заложенные в них, предусматривают возможности умягчения воды. В связи с этим в процессе работы таких сооружений эксплуатирующие организации сталкиваются с предписаниями Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека о доведении показателей качества очищенной воды до требований СанПиН 2.1.4.1074-01 [2]. При проектировании новых водоочистных сооружений и разработке решений по реконструкции существующих государственная экспертиза также вполне обоснованно требует предусматривать мероприятия направленные на снижение содержания солей кальция и магния в воде.

Снижение общей жесткости (и реже – общей минерализации) является наиболее сложной и, прежде всего, экономически затратной задачей воды, что может быть достигнуто методами ионного обмена, мембранным разделением (наночистка или обратный осмос), или методом осаждения.

В результате применения метода ионного обмена (Na-катионирование) образуется до 30 % вторичных загрязнений, в виде отработанных регенерационных растворов, отмывочных и взрыхляющих вод. Вторичные загрязнения представляют собой хорошо растворимые хлоридно-кальциево-магниевые рассолы с концентрацией солей до 80–100 г/л, для переработки и захоронения которых на сегодняшний день не существует экономически обоснованных технологий. Необходимо отметить, что при применении данного метода значительная часть себестоимости воды приходится именно на обработку (утилизацию) отходов водоочистки на выпарных и кристаллизационных установках, что по затратам значительно превосходит само ионообменное умягчение.

Технология обратного осмоса должна включать в себя предварительную очистку воды от цветности и мутности, после чего часть от общего расхода осветленной и фильтрованной воды направляется на двухкаскадную установку обратного осмоса. В случае обработки воды нижнего течения р. Дон на обратноосмотическую установку необходимо направлять до 60 % расхода, поступающего на очистные сооружения. Образующиеся рассолы далее возможно направить на концентрирование

на наночисточном аппарате, что позволяет снизить объем образующегося концентрата до 5–8 % от общего расхода воды, поступающего на осмос. При этом общая жесткость такого концентрата, как показывают расчеты для донской воды, составит около 100 мг-экв/л при суммарном солевом содержании около 13 г/л. Дальнейшая обработка концентрата может быть осуществлена применением реагентных методов осаждения для получения хлоридно-натриевого раствора, из которого электролизом получают гипохлорит натрия. Однако затраты на выделение солей жесткости из концентрата сопоставимы с затратами прямого реагентного умягчения воды, в связи с чем данный метод может рассматриваться только в случае необходимости дополнительного обессоливания воды.

Преимущества метода осаждения (реагентного умягчения) в сравнении с рассмотренными методами заключаются в следующем:

- процесс реагентного умягчения возможно проводить в существующих сооружениях – осветлителях со слоем взвешенного осадка или отстойниках различного типа, эффективность и надежность работы которых может быть значительно повышена путем установки в них тонкослойных модулей;

- при реагентном умягчении воды в осветлителе происходит также ее обезжелезивание, осветление и обесцвечивание;

- удаление из воды ионов кальция, магния и карбоната осуществляется переводом этих ионов в нерастворимую фазу (карбонат кальция и гидроксид магния), наиболее удобную для последующей переработки и утилизации;

- метод относительно прост, не требует сложного и дорогостоящего оборудования, значительно менее энергоемкий, позволяет достичь нормативных показателей по общей жесткости и солевому содержанию.

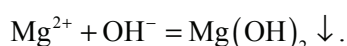
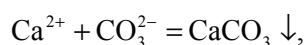
Доведение качества воды до нормативов СанПиН 2.1.4.1074-01 методами осаждения возможно с применением извести, извести и соды, едкого натра (с известью или содой, либо без них) [3–5]. При известковом методе умягчения воды удаляется только карбонатная жесткость. Однако из-за неполноты выпадения солей и без дополнительного подогрева воды остаточная жесткость будет превышать теоретическое значение на 0,5–1,0 мг-экв/л и, возможно, не снизится до нормативных значений. Известково-содовый метод пригоден для умягчения воды любого ионного состава, но дозы реагентов при этом резко возрастают (на величину некарбонатной жесткости).

Умягчение едким натром, как альтернатива известковому методу, возможно, если качество исходной воды отвечает условию $2\text{HCO}_3^- + \text{CO}_2 > \text{Ca}^{2+}$. Доза едкого натра при этом, мг-экв./дм³, будет равной

$$D_{\text{NaOH}} = \text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{Mg}^{2+} + D_{\text{к}} + I_{\text{NaOH}},$$

где $D_{\text{к}}$ – доза коагулянта, мг-экв/л; I_{NaOH} – избыток едкого натра, $\approx 0,5$ мг-экв/л. Едконатровая обработка, в отличие от известкования, не пылит, не требует громоздкой аппаратуры для гашения извести и подготовки ее к дозированию.

Едкий натр (NaOH) представляет собой щелочной реагент, при добавлении в воду которого происходит смещение pH среды в сильнощелочную сторону. В щелочной среде (при $\text{pH} \geq 9,8-10,0$) начинается интенсивное образование малорастворимых соединений карбоната кальция и гидроксида магния, которые в дальнейшем могут быть эффективно удалены из воды при помощи существующих технологических вооружений [4, 5]:

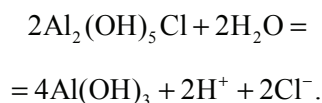


Интенсификация процессов осаждения нерастворимых соединений, как правило, проводится с применением коагулянтов. Для обработки сильно щелочных вод рекомендуется применение коагулянтов на основе солей железа, поскольку образующийся при гидролизе солей алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, в сильно щелочной среде образует растворимые алюминат ионы [6]. Так согласно [7, 8] эффективность работы сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в сильнощелочной среде резко падает, и применение его становится неэффективным.

В практике водоподготовки на сегодняшний день распространено применение в качестве коагулянта оксихлорида алюминия (ОХА), однако результатов исследований об эффективности применения ОХА при обработке вод с $\text{pH} \geq 8,5$ в литературных источниках не встречается. Достоинством данного коагулянта в первую очередь является его действие в большом диапазоне pH среды, что может благоприятно сказаться на процессах водоподготовки с применением едконатрового метода умягчения. Однако как было указано выше, применение данного коагулянта может привести к возрастанию содержания остаточного алюминия в воде с превышением его предельно допустимой концентрации 0,5 мг/дм³.

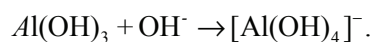
При добавлении в воду оксихлорида алюминия происходит его гидролиз с образованием гидроксида алюминия – мало-

растворимого соединения, выпадающего в осадок при $\text{pH} = 5-11$ единиц, и свободных ионов H^+ и Cl^- .

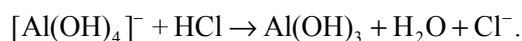


Однако при использовании едконатрового метода умягчения pH обрабатываемой воды превышает 8,5 и гидроксид алюминия начинает переходить в форму алюминат-иона $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, растворимого в воде. Тем самым, с увеличением pH среды, увеличивается и концентрация остаточного алюминия в воде.

На рис. 1 представлено распределение гидроксокомплексов алюминия по формам в зависимости от pH среды [9].



Согласно действующим требованиям потребителю допускается подавать воду величиной водородного показателя в пределах 6–9 единиц pH [2], вследствие чего воду, прошедшую в реагенте умягчение, необходимо подкислять с доведением показателя pH до величины равновесного насыщения, с целью предотвращения коррозии и выпадения карбонатов на поверхности трубопроводов [10]. Для снижения pH среды было принято решение обрабатываемую воду подкислять раствором HCl, поскольку применение данного реагента в меньшей степени оказывает влияние на солесодержание воды в сравнении с серной кислотой. При введении в воду соляной кислоты совместно с реакциями нейтрализации карбонат- и гидроксид-ионов будет протекать реакция образования гидроксида алюминия:



В рамках проекта «Молодежные лаборатории» ЮРГПУ (НПИ) и при содействии предприятия ООО НПП «ЭКОФЕС» были проведены исследования возможности эффективного применения оксихлорида алюминия в технологии едконатрового умягчения воды. Исследования проводили в два этапа.

На первом этапе проводили опыты по применению едконатрового метода умягчения с пробной коагуляцией в мерном цилиндре, объемом 1 дм³. Качество сырой воды, поступающей на ВОС г. Новочеркасск из реки Дон, по состоянию на март 2017 г. характеризовалось следующими показателями: жесткость общая – 7,8 °Ж, кальций (Ca^{2+}) – 4,0 мг-экв./дм³, магний (Mg^{2+}) – 3,3 мг-экв./дм³, гидрокарбонат-ион (HCO_3^-) – 4,0 мг-экв./дм³, температура – 8,7 °C, pH = 8,08.

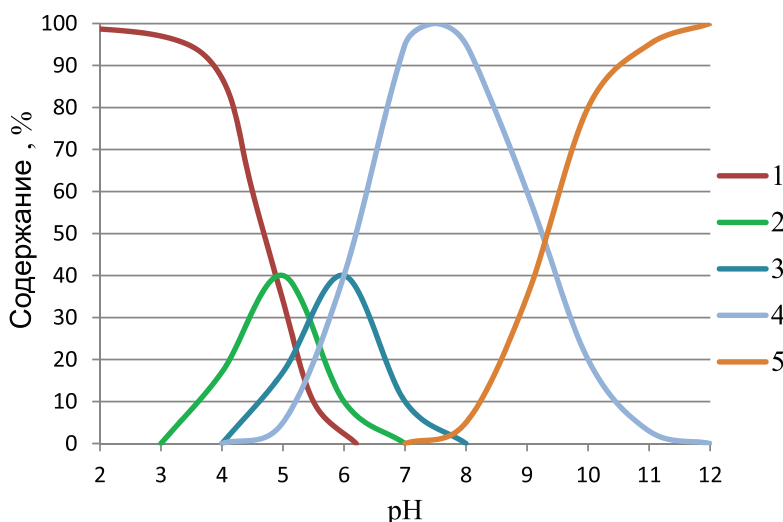


Рис. 1. Влияние pH раствора на распределение гидроксокомплексов алюминия:
 1 – $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, 2 – $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$, 3 – $[Al(OH)_2(H_2O)_4]^+$, 4 – $Al(OH)_3$, 5 – $[Al(OH)_4]^-$

Таблица 1

Результаты едконатрового умягчения с применением коагулянта ОХА

№ п/п	Дозы реагентов, мг/дм ³			Подкисление	pH после обработки	Концентрации, мг-экв/дм ³						
	NaOH	$Al_2(OH)_5Cl$	Praestol 650			Ж _{общ}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	CO_3^{2-}	OH^-	Al^{3+}
1	332	30	2	–	10,81	0,8	0,5	0,3	0	4,2	0,1	0,19
				+	7,7	0,5	0,4	0,1	2	0	0	0,054
2	332	30	0	–	10,84	0,6	0,5	0,1	0	4,4	0,1	0,17
				+	7,8	0,6	0,55	0,05	2,1	0	0	0,07
3	336	30	2	–	10,86	1,4	1,0	0,4	0	5,6	0	0,43
				+	7,84	1,0	0,7	0,3	3,2	0	0	0,34
4	336	30	2	–	10,82	1,1	0,8	0,3	0	4,4	0,5	0,58
				+	7,7	0,9	0,6	0,3	2,6	0	0	0,29

В мерные цилиндры последовательно вводили растворы реагентов, после чего проводили перемешивание с помощью аэрации в течение 3 минут, затем следовало 30-минутное отстаивание и фильтрование через фильтровальную бумагу.

Проведенные опыты показали снижение жесткости ниже предельно допустимой концентрации, а также снижение концентрации остаточного алюминия после подкисления. Концентрация алюминия в обработанной воде не превышала 0,4 мг-экв/дм³. Результаты экспериментов представлены в табл. 1.

В процессе коагулирования происходило быстрое образование легкоосаждающегося осадка (рис. 2).

На следующем этапе работы была создана модельная пилотная установка, схема которой приведена на рис. 3.

Обработка воды на модельной установке велась в следующей последовательности, совместно с исходной водой в смеситель подавался едкий натр (доза NaOH – 332 мг/дм³), коагулянт Аурат-ТМ³⁰ (доза по Al_2O_3 – 30 мг/дм³) и воздух для перемешивания. Далее вода поступала в вертикальный осветлитель, где проходила снизу вверх через слой образовавшегося осадка. На выходе из осветлителя воду подкисляли соляной кислотой и после этого направляли на фильтр с зернистой загрузкой ОДМ-2Ф. Показатели качества очищенной воды после модельной установки приведены в табл. 2.



Рис. 2. Образование осадка в цилиндре в результате применения едконатрового метода умягчения совместно с оксихлоридом алюминия

Обобщение экспериментальных данных, полученных в ходе исследований, позволяет сделать выводы о высокой эффективности применения едкого натра для умягчения донской воды. Величина остаточной жесткости воды после едко-натрового умягчения составляет 0,7–1,0 мг-экв/дм³, тем самым для достижения нормативных требований в очищенной воде р. Дон на обработку необходимо направлять менее 50% от общего расхода поступающего на очистные сооружения. Для интенсификации осаждения солей жесткости с высокой эффективностью может быть использован полиоксихлорид алюминия. Соблюдение требований СанПиН 2.1.4.1074-01 по остаточной концентрации алюминия в умягченной воде достигается в ходе стабилизационной обработки воды.

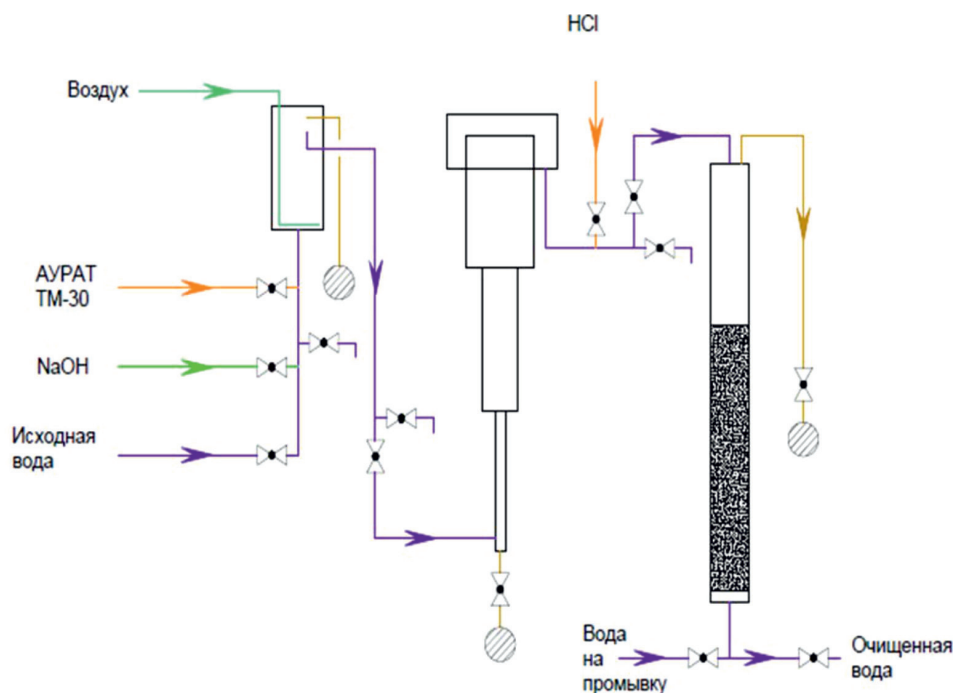


Рис. 3. Схема модельной установки умягчения воды

Таблица 2

Результаты едко натрового умягчения на модельной установке

№ п/п	pH после обработки	Концентрации, мг-экв/дм ³						
		Ж _{общ}	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	OH ⁻	Al ³⁺
1	7,67	1,5	1,1	0,4	2	0	0	0,06
2	7,8	0,65	0,6	0,05	2,2	0	0	0,07
3	7,84	1,0	0,7	0,3	2,1	0	0	0,35
4	7,7	0,9	0,7	0,2	2,4	0	0	0,28

Список литературы

1. ГОСТ 2761-84. Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Гигиенические, технические требования и правила выбора. – М.: Изд-во стандартов, 1999. – 11 с.
2. СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества». – М.: Рид Групп, 2012. – 126 с.
3. Технологические и проектные решения реконструкции сооружений очистки воды нижнего течения р. Дон. / С.И. Игнатенко, А.Ю. Черкесов, Л.Н. Фесенко и др. // Техновод. – 2016. – С. 75–85.
4. Беликов С.Е. Водоподготовка. Справочник для профессионалов. Под ред. д.т.н., действительного члена Академии промышленной экологии С. Е. Беликова. – М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.
5. Davis M.L. Water and Wastewater Engineering McGraw-Hill, 2010 – 1278 p.
6. Очистка воды коагулянтами / Е.Д. Бабенков. – М.: Наука, 1977. – 356 с.
7. Теоретические основы очистки воды: учебное пособие / Н.И. Куликов, А.Я. Найманов, Н.П. Омельченко, В.Н. Чернышев. – Донецк: изд-во «Ноулидж» (Донецкое отделение), 2009. – 298 с.
8. Goncharuk V.V. Drinking Water: Physics, Chemistry and Biology Springer, 2014. – 446 p.
9. Драгинский В.Л. Коагуляция в технологии очистки природных вод / В.Л. Драгинский, Л.П. Алексеева, С.В. Гетманцев. – М., 2005. – 576 с.
10. Линевиц С.Н., Гетманцев С.В. Коагуляционный метод водообработки: теоретические основы и практическое использование. – М.: Наука, 2007. – С. 230.