

Сравнение традиционных алюминий- и железосодержащих коагулянтов с коагулянтами на основе циркония. Оценка цирконийсодержащих коагулянтов

А. Бучинская *, А. Кульчинская *, Х. Ратнавира

Норвежский университет естественных наук, PO Box 5003-IMT, 1432 Аас, Норвегия

* Соответствующие авторы; E-mail: anastasiia.buchynska@nmbu.no, alina.kulchynska@nmbu.no

Аннотация

В настоящее время не вызывает сомнения развитие и усовершенствование процессов водоочистки. Поскольку реагентный способ очистки воды, как коагуляция и флокуляция, приобретает все большей популярности, возникла потребность в усовершенствовании и поиске более эффективных химикатов (EDZWALD & TOBIASON, 1999). Так же причинами исследований новых коагулянтов являются экологические, экономические и природные факторы (P Jarvis, Jefferson, Gregory, & Parsons, 2005). Целью данных исследований является сравнение качества очистки коагулянтов на основе циркония с традиционными коагулянтами на основе алюминия и железа. Для достижения данной цели были определены минимальные рабочие дозы коагулянтов и условия для протекания эффективной коагуляции, изучены зависимости остаточной мутности и степеней очистки от взвешенных частиц, фосфатов и ортофосфатов от дозы коагулянта (Sharp, Jarvis, Parsons, & Jefferson, 2006). Данные получены в ходе "Jar-test-экспериментов" и дальнейшем анализе отобранных после коагуляции проб воды. После проведения эксперимента в лабораторных условиях, на модельной воде, коагулянты были апробированы в реальных условиях станции водоподготовки. На основе результатов полученных экспериментальным путем было выяснено, что минимальные рабочие дозы для ZrNo, AIS, PIX-318 и ZrUkr являются 3.3 мг/л, 3.4 мг/л, 3.5 мг/л и 4.4 мг соответственно. При этом результаты исследования на модельном растворе близки с результатами, полученными на реальной сточной воде, что свидетельствует о правильной постановке эксперимента и эффективности работы коагулянта не только в лабораторных, но и производственных условиях.

Ключевые слова: вода, очистка, коагуляция, алюминий, железо, цирконий, извлечение фосфатов

Вступление

Водоподготовка с помощью химических веществ является одним из эффективных методов очистки воды (Faust & Aly, 1998). Хотя, многие химические вещества, а именно коагулянты, доступны в области очистки сточных вод, скорость промышленного развития, изменения климата и экономически проблемы вынуждают развивать традиционный метод. Распространённые коагулянты на основе алюминия и железа имеют

ряд недостатков таких как остаточный алюминий (XIAO, ZHANG, & LEE, 2008) и снижения качества очистки воды при низких pH для коагулянтов на основе алюминия и железа соответственно (Duan & Gregory, 2003). Целью данной работы является оценка использования коагулянтов на основе циркония с традиционными коагулянтами на основе алюминия и железа. В отчете описывается степень очистки воды при использовании традиционных коагулянтов и их сравнение с более новыми. Применение предлагаемых химических веществ на основе циркония должны упростить условия процесса коагуляции, расширить диапазон для очистки разных степеней загрязнения воды, сделать процесс коагуляции более экономичным (Peter Jarvis et al., 2012).

Методы и материалы

Модельная вода, которая была использована в данном исследовании, была жесткая и содержала среднее количество взвешенных частиц. Начальная (исходная вода имела следующие параметры) мутность составляла примерно 300,0 нефелометрических единиц мутности (NTU), pH = 8.3; T-SS = 120 мг/л; T-P = 12.6 мг/л; OP = 5.8 мг/л. В рамках исследования были использованы сульфата алюминия (ALS, Кемира), полиалюминийхлорид (PAX XL-61), сульфат железа (PIX 318, Кемира) и оксихлорид циркония (ZrNo, норвежский; ZrUkr, украинский).

Коагулянт на основе циркония содержал 27% и 42% ZrO₂ соответственно. Удельный вес коагулянтов составлял 1.24 (ZrNo) и 1.38 (ZrUkr) г/см³ и pH <1 для обоих коагулянтов (табл. 1).

Таблица 1 - Характеристика коагулянтов

	Zr+4		Al+3		Fe+3
	ZrUkr	ZrNo	ALS	PAX XL 61	PIX 318
Ион металла, г/л	8.4	6.6	4.3	5.4	11.6
M, г/моль	322.2	322.2	342.2	342.2	815.55
Удельный вес, г/см ³	1.38	1.24	1.3	1.27	1.50
pH	<1	<1	>2	>2,5	<1

После оценки качества работы коагулянтов в лабораторных условиях, дальнейшие эксперименты проводились на реальной сточной воде на заводе NRA (г. Лиллестрём).

Жар Тесты

Коагуляция проводилась на аппарате Flocculator 2000, с использованием 6 стеклянных стаканов, ёмкостью 1 л. Процесс коагуляции проводился в три этапа перемешивания: быстрое (60 сек, 400 оборотов в минуту) и медленное (10 мин, 30 оборотов в минуту) смешивания и отстаивание.(30 мин). С помощью автоматической пипетки после начала фазы быстрого перемешивания был добавлен коагулянт. Измерения величины pH

раствора проводили на стадии медленного перемешивания. Пробы воды были проанализированы на мутность ("2100Q Portable Turbidimeter – Hach®," n.d.), взвешенные вещества (фильтрация, стекловолоконном фильтре), общее количество фосфатов и ортофосфатов, после фильтрации через 0.45 мм микроволокнистый стеклянный фильтр (Fisher Scientific, Loughborough, UK). Определение фосфатов и ортофосфатов основано на спектрометрическом измерении концентрации гетерополимолибденфосфорной кислоты, восстановленного аскорбиновой кислотой (ISO 6878:2004 "Water quality. & Method", 2004).

Jar-тест на реальных сточных водах включал все упомянутые этапы за исключением измерения общих фосфатов и ортофосфатов, которые в данном случае проводили с использованием метода Lange Hach, основанного на спектрометрическом измерении концентрации гетерополимолибденфосфорной кислоты восстановленного аскорбиновой кислотой, что позволяет проводить определение более экспрессно.

Результаты

В ходе исследовательской работы, было проведено сравнение эффективности очистки модельной и сточной вод с использованием традиционных коагулянтов на основе алюминия и железа (AIS, PAX-XI-61, PIX-318) и оценка цирконийсодержащих коагулянтов (ZrNo, ZrUkr).

Одним из важнейших условий эффективного проведения процесса коагуляции является определение минимального диапазона рабочих доз коагулянтов. В ходе эксперимента был протестирован широкий диапазон доз от 0 до 12 ммоль/л коагулянта. Полученные данные приведены на рисунке 1.

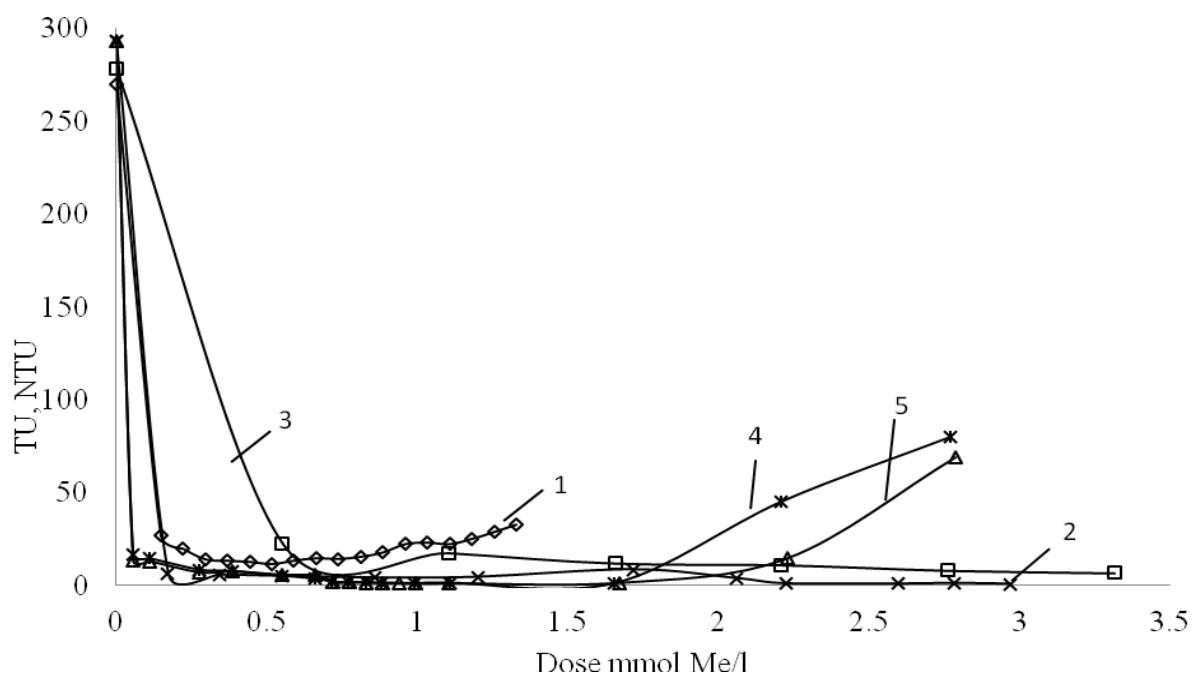


Рис 1 - Зависимость мутности от дозы коагулянта; 1 – AIS; 2 – PAX; 3 – PIX; 4 – ZrNo; 5 – ZrUkr

Результаты определения минимального промежутка рабочих доз показали резкое снижение мутности с 300 ЕМ/л до приблизительно 5 ЕМ/л, при дозах 0,06 ммоль Ме/л для цирконийсодержащих коагулянтов и до 0,15, 0,5 ммоль Ме/л для алюминий и железосодержащих коагулянтов. Так же был определен промежуток доз коагулянтов при которых наблюдается высокая степень очистки модельной воды от взвесей, вызывающих помутнение (до 97% для PAX-XI-61). Поскольку цирконийсодержащие коагулянты имеют более широкий диапазон доз по сравнению с традиционными коагулянтами, это может быть использовано для их применения по отношению к разной степени загрязнения воды.

При дальнейшей очистке модельной воды от взвешенных частиц, выбранный диапазон доз был подтвержден значением степени очистки около 95% для AIS и PAX XL 61.

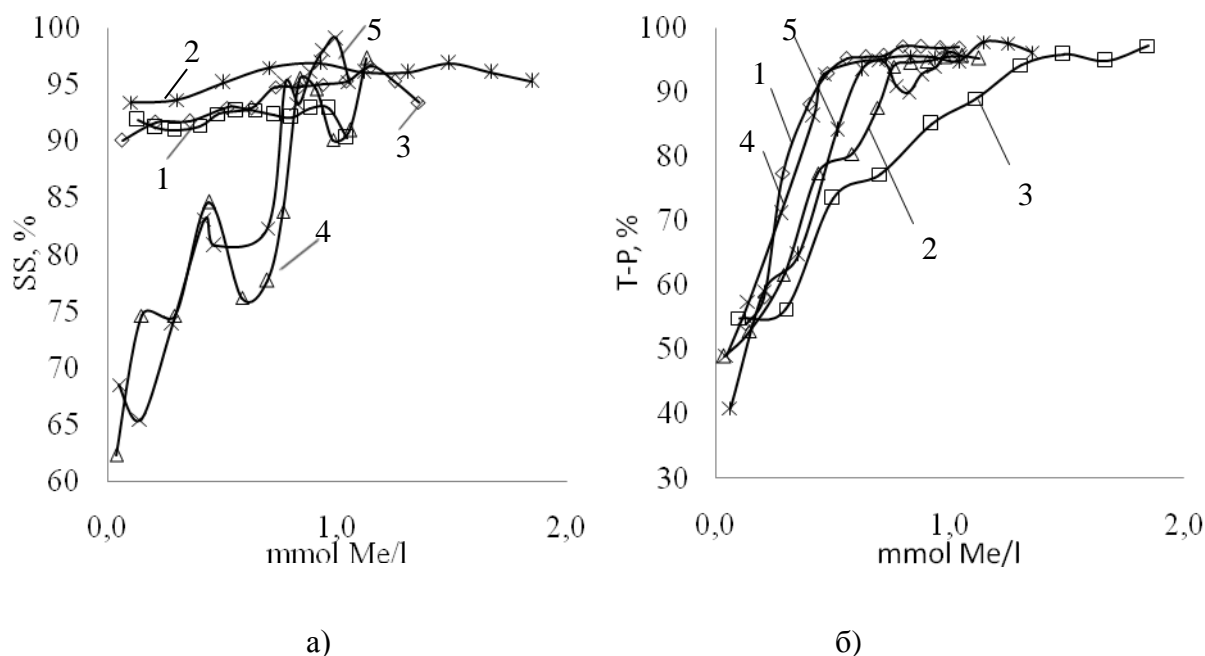


Рис 2 – Зависимость степени очистки сточной воды от дозы коагулянта при начальном значении pH=8: *а* – от взвешенных веществ; *б* – от общих фосфатов; 1 – AIS; 2 – PAX; 3 – PIX; 4 – ZrNo; 5 – ZrUk

Исходя из вышеперечисленных данных, диапазон рабочих доз в пределах 0.06-1 моля Ме/л коагулянта является приемлемыми, поскольку степень очистки от фосфатов и ортофосфатов составляет в среднем 60-85%, что достаточно на данном этапе водоподготовки.

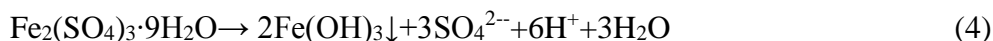
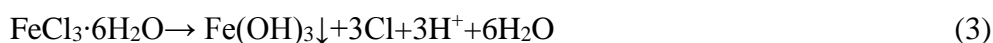
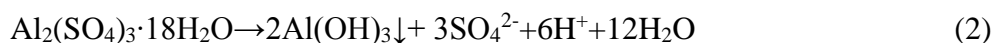
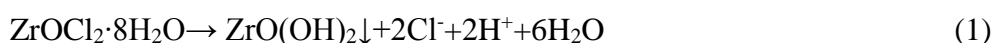
Как видно из графиков, PAX XL-61 схож по свойствам с AIS сульфатом алюминия, имеет большую степень очистки при данных условиях. Таким образом, для сравнения было достаточно использовать традиционные коагулянты на основе алюминия и железа (ALS PIX-318).

Для подбора условий проведения процесса коагуляции были проведены исследования влияния доз коагулянтов при заданных начальных рН модельной воды (рН=6-9,5) на конечную коагуляционную рН.

На основании экспериментальных данных установлено, необходимая степень очистки достигается в диапазоне доз от 0.06-1 ммольа Ме/л, которые и были исследованы далее.

Выбор диапазона значений рН обусловлен тем что максимальная интенсивность процесса биологической очистки достигается при рН 7.0 - 8.2, в то время, как при рН ниже 6.0 и выше 9.5 он полностью затормаживается.

Циркониевый коагулянт понижает рН меньше чем алюминий- и железосодержащие коагулянты. Снижение значений рН при использовании алюминий- и железосодержащих коагулянтов лежит в диапазоне от 1 до 1.5 ед. при заданных начальных рН 9.5-6, что в дальнейшем потребует введения большего количества реагентов для поддержания рабочих рН. Данное поведение может быть вызвано различными химическими свойствами выбранных коагулянтов:



Согласно вышепредставленным химическим реакциям, в результате образования 1 моля гидроксида циркония образуется 2 моля кислоты, в то время как при гидролизе алюминий- и железосодержащих коагулянтов образуется 3-6 моля кислоты, на которые необходимо большее количество щелочи для нейтрализации кислоты и поддержания рабочей рН.

На основе исследования рН, были выбраны рабочие условия проведения процесса коагуляции, $t=20^\circ\text{C}$, рН=6-8. Данные значения рН соответствуют требуемым с точки зрения экономической рентабельности, скорости проведения реакции и эффективности очистки воды. Такой выбор обосновывается тем, что при более низких рН процесс зародышеобразования происходит более медленно, что приводит к образованию коллоидного раствора, что снижает эффективность очистки воды. При увеличении значения рН, происходит мгновенное пресыщение раствора, приводящее к быстрому осаждению и не созреванию осадка, что негативно сказывается на эффективности очистки.

При выбранных условиях процесса коагуляции (рН и Т) были проведены исследования влияния рН воды после коагуляции на модельных растворах от взвешенных веществ, остаточную мутность, степень очистки общих фосфатов и ортофосфатов.

При использовании алюминий- и железосодержащих коагулянтов степень очистки от взвешенных частиц достигает 80-90%, а цирконий- содержащего только 55-80% при

выбранном диапазоне рабочих доз коагулянта. Дополнительно были проведены исследования на остаточную мутность в модельной воде.

Остаточная мутность модельной воды при обработке цирконийсодержащими коагулянтами составляет 14-16 ЕМ/л при концентрации коагулянта 0.04-0.05 ммоль Ме/л. В то время как остаточная мутность для алюминий- и железосодержащих коагулянтов составляет 20 ЕМ/л при данных условиях. Это свидетельствует о более эффективной очистки модельной воды от мутности с помощью цирконийсодержащих коагулянтов при коагуляционных рН=7, 6 и начальной рН=8. Что обусловлено способностью цирконийсодержащих коагулянтов очищать коллоидные вещества эффективнее алюминий- и железосодержащих коагулянтов. Данный эффект может быть вызван специфической структурой коллоидной частицы гидратированного оксида циркония, который имеет заряд иона 4+ и соответственно 8 неспаренных ионов, что способствует его большей адсорбционной способности.

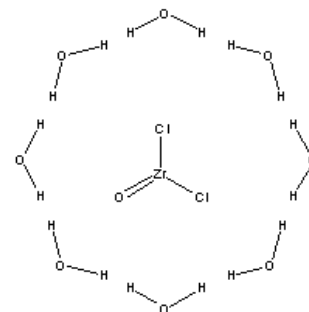
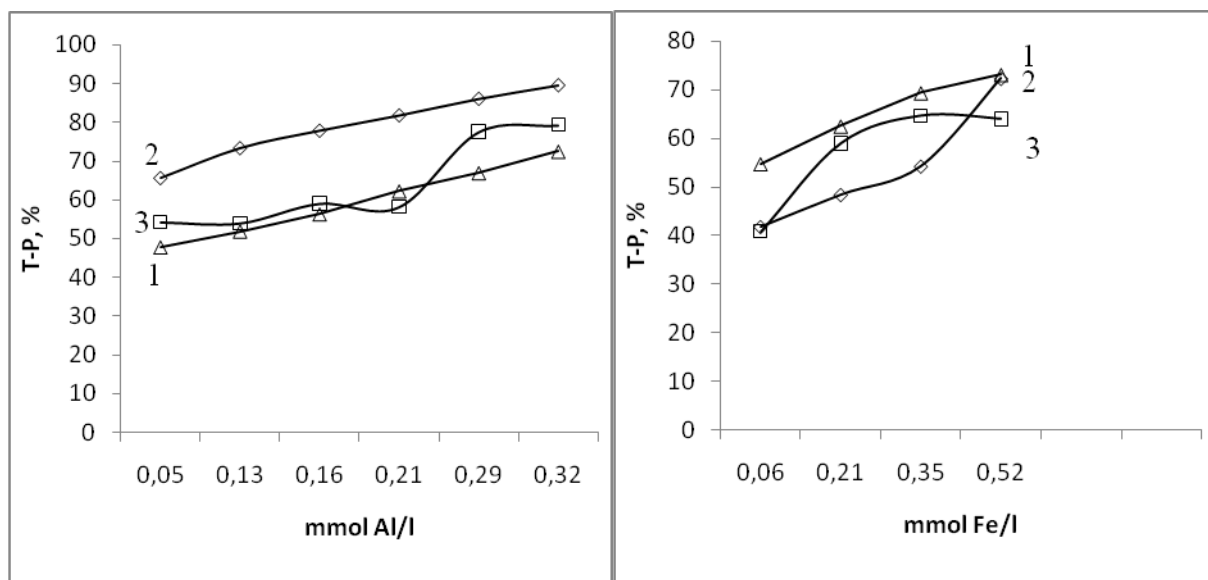


Рисунок 3 - Строение оксихлорида циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$.

Вместе с тем, одним из важных параметров в водоподготовке является очистка воды от общего количества фосфатов и ортофосфатов. С целью определения степени очистки от фосфатов был проведен ряд исследований с использованием вышеописанных коагулянтов при заданных условиях (рис 4).



а)

б)

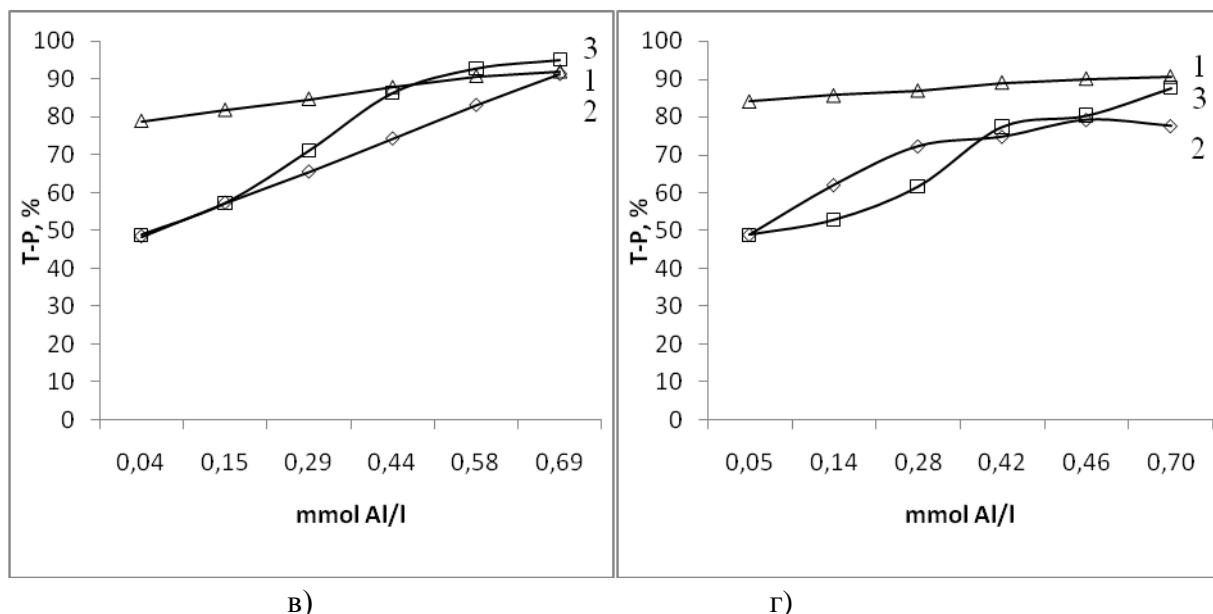


Рис 4 - Степень очистки общих фосфатов от дозы коагулянта: а) – AlS; б) – PIX; в) – ZrNo; г) – ZrUk; 1 – рН=6.0; 2 – рН=7.3; 3 – рН=8.0

В процессе коагуляции часть металла идет на очистку не только взвешенных и коллоидных веществ, но и фосфатов. Как видно из рис. а) и б), большая часть алюминия и железа осаждают взвешенные вещества, однако степень очистки от общего содержания PO_4^{2-} составляет в среднем лишь 55% (рис 3 - а, б). В то время как, величина Т-Р для цирконий содержащие коагулянта достигает 80-85 % при тех же условиях (рис 3 - в, г). Такое поведение объясняется образованием нерастворимого осадка фосфата циркония:



В следствии протекания данной реакции образуется осадок $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$, произведение растворимости которого значительно выше ($\text{Pr}=1 \cdot 10^{-132}$) чем солей железа и алюминия ($\text{Pr}=1.3 \cdot 10^{-22}$ и $5.75 \cdot 10^{-19}$, соответственно) практически полное осаждение фосфатов происходит даже при незначительных концентрациях цирконийсодержащий реагентов.

Для более детального изучения способности коагулянтов очищать воду от остаточных растворенных форм фосфатов (ортофосфатов), были проведены дополнительные исследования.

Исходя из вышеприведенных данных, цирконийсодержащий коагулянты имеют степень очистки от ортофосфатов сходную со степенью очистки от фосфатов, что свидетельствует об эффективной очистке органических и неорганических фосфатных примесей в воде. Исключением является железосодержащий коагулянт, который согласно литературным данным (Кульский Л.А., n.d.) в большей степени реагирует с органическими веществами в воде, тем самым обуславливая разницу между показаниями Т-Р и ОР.

Базируясь на данные полученные в лабораторных условиях, выбранные коагулянты были апробированы на реальной сточной воде завода NRA в городе Лиллестрём.

Дальнейшая очистка сточной воды от взвешенных веществ, фосфатов и ортофосфатов показали зависимости, которые представлены на рис. 5.

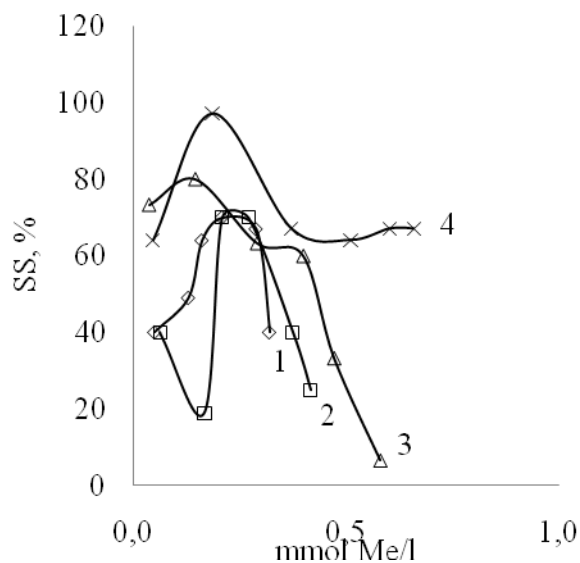
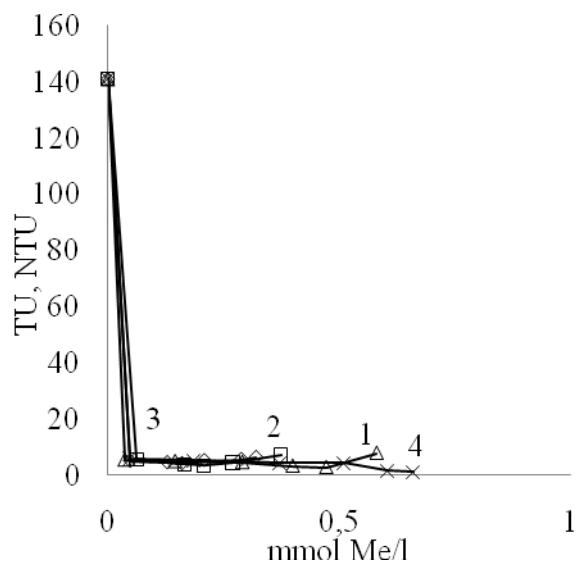


Рис 5- Степень очистки мутности от дозы коагулянта: 1 – AIS; 2 – PIX; 3 – ZrNo; 4 – ZrUk

Рис 6 - Степень очистки взвешенных веществ от дозы коагулянта: 1 – AIS; 2 – PIX; 3 – ZrNo; 4 – ZrUk

Исходя из рисунка, рабочие минимальные дозы коагулянтов, которые были выбраны в лабораторных условиях подходят для очистки реальной сточной воды. Минимальная остаточная мутность после процесса коагуляции для каждого коагулянта составляет около 5.5 ЕМ/л, при дозах коагулянтов 0.04 ммоль/л, 0.05 ммоль/л, 0.05 ммоль/л и 0.07 ммоль/л соответственно для ZrNo, ZrUkr, AIS и PIX-318. При этом, анализируя степень очистки от взвешенных веществ, максимальная степень очистки в 97% достигается при использовании ZrUkr дозой 0.18 ммоль/л, однако в заводских условиях достаточная степень очистки лежит в пределах 70-80%, что достигается добавлением 0.04 ; 0.05 ; 0.16 и 0.21 ммоль Me/l для ZrNo, ZrUkr PIX-318 AIS соответственно.

В ходе эксперимента была определена степень очистки реальной сточной воды от фосфатов и ортофосфатов в рамках завода по очистке сточной воды г. Лиллестрём. Данные эксперимента представлены на рисунках 7, 8.

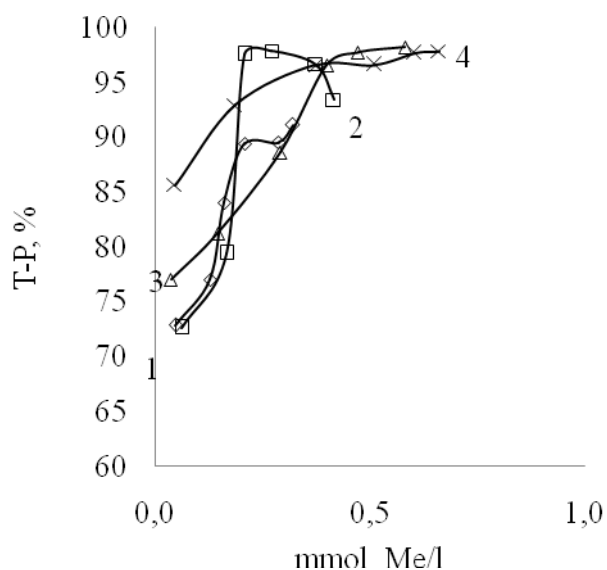


Рис 7 - Степень очистки фосфатов от дозы коагулянта: 1 – AlS; 2 – PIX; 3 – ZrNo; 4 – ZrUk

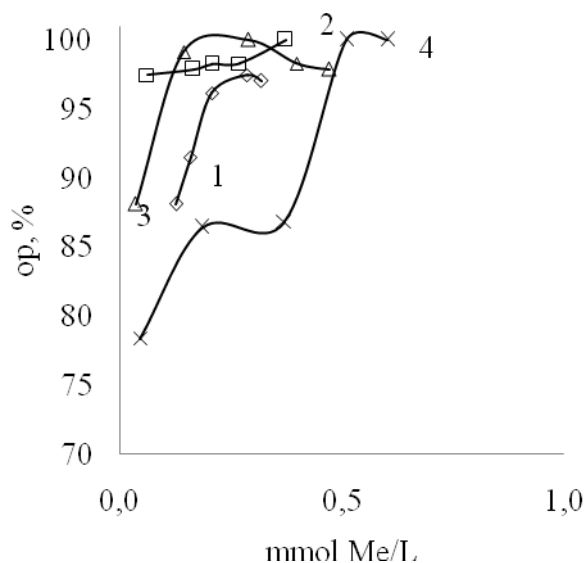


Рис 8- Степень очистки ортофосфатов от дозы коагулянта: 1 – AlS; 2 – PIX; 3 – ZrNo; 4 – ZrUk

Так как дальнейшей стадией водоподготовки является биологическая очистка, основные процессы которой протекают в присутствии микроорганизмов, требующие в качестве питательной среды фосфорсодержащие соединения. Таким образом, нет необходимости в полной очистке от фосфорсодержащих примесей. Требуемая степень очистки сточной воды от фосфатов и ортофосфатов достигается при дозе цирконий содержащего коагулянта в 0.04 ммоль Zr/л и составляет 75-85%.

Выводы

В ходе исследовательской работы были проанализированы и сравнены два традиционных коагулянта (на основе алюминия и железа), и два цирконийсодержащих коагулянта. В лабораторных условиях были определены условия для качественного протекания процесса коагуляции, которыми согласно экспериментальным данным являются коагуляционные рН=6...8. Определены минимальные рабочие дозы коагулянтов которые составили 0.04 ммоль/л, 0.05 ммоль/л, 0.05 ммоль/л и 0.07 ммоль/л соответственно для ZrNo, ZrUkr, AlS и PIX-318 соответственно. Представленные коагулянты были проверены на способность очищать модельную и сточную воды от взвешенных веществ, общих фосфатов и ортофосфатов. Установлена степень очистки фосфатов у цирконийсодержащих коагулянтов около 75-85% при дозах от 0.04-0.05 ммоль Zr/л, что более эффективно по сравнению со степенью очистки традиционных коагулянтов. В ходе исследования была подтверждена эффективность очистки воды как в лабораторных условиях на модельном растворе, так и в заводских условиях, на реальной сточной воде.

Список литературы:

- Duan, J., & Gregory, J. (2003). Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, 475–502. doi:10.1016/S0001-8686(02)00067-2
- EDZWALD, J., & TOBIASON, J. (1999). Enhanced coagulation: Us requirements and a broader view. *Water Science and Technology*, 40(9), 63–70. doi:10.1016/S0273-1223(99)00641-1
- Faust, S. D., & Aly, O. M. (1998). *Chemistry of Water Treatment, Second Edition*. Retrieved from <http://books.google.com/books?hl=ru&lr=&id=ivLiNH-NjOcC&pgis=1>
- ISO 6878:2004 "Water quality., & Method", D. of phosphorus. A. molybdate spectrometric. (2004). РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ, 23.
- Jarvis, P., Jefferson, B., Gregory, J., & Parsons, S. A. (2005). A review of floc strength and breakage. *Water Research*, 39(14), 3121–37. doi:10.1016/j.watres.2005.05.022
- Jarvis, P., Sharp, E., Pidou, M., Molinder, R., Parsons, S. a, & Jefferson, B. (2012). Comparison of coagulation performance and floc properties using a novel zirconium coagulant against traditional ferric and alum coagulants. *Water Research*, 46(13), 4179–87. doi:10.1016/j.watres.2012.04.043
- Sharp, E. L., Jarvis, P., Parsons, S. A., & Jefferson, B. (2006). Impact of fractional character on the coagulation of NOM. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 286(1-3), 104–111. doi:10.1016/j.colsurfa.2006.03.009
- XIAO, F., ZHANG, B., & LEE, C. (2008). Effects of low temperature on aluminum(III) hydrolysis: Theoretical and experimental studies. *Journal of Environmental Sciences*, 20(8), 907–914. doi:10.1016/S1001-0742(08)62185-3
- Кульский Л.А., Н. В. Ф. (n.d.). Химия воды: Физико-химические процессы обработки природных и сточных вод. Retrieved June 30, 2014, from <http://www.twirpx.com/file/825910/>