

Сорбенты для опреснения высокоминерализованных вод поверхностных источников

Ю.Ю. Юрьев¹, А.К. Черкесов¹, Д.В. Щитов², З.К. Ибрагимова²,
В.В. Сон³

¹Волгоградский государственный архитектурно – строительный университет,
Волгоград

²Институт сервиса, дизайна и туризма (филиал Северо-Кавказского федерального
университета), Пятигорск

³Волгоградский государственный аграрный университет, Волгоград

Аннотация: Рассмотрены проблемы очистки высокоминерализованных вод поверхностных источников. На сегодняшний день, более 70% рек и озер утратили свою главную функцию как источников питьевого водоснабжения. Важной проблемой является поиск технологических решений, учитывающих территориальные особенности и позволяющих создавать надежные схемы очистки минерализованных природных вод при минимальных капитальных и эксплуатационных затратах. В представленной статье представлены результаты исследования состава и свойств природного сырья - шоколадной глины Эльтонского месторождения, изучены его сорбционные свойства.

Ключевые слова: качество воды, высокоминерализованные воды, поверхностные источники, сорбент.

Анализ ситуации по обеспечению населения водой надлежащего качества в России, показал, что занимая лидирующее место в мире по водному потенциалу, более 50% его непригодно для питья.

Особенно страдают степно – пустынные районы, которые в наибольшей степени чувствительны к природным факторам: резкие паводки, сменяющиеся засухой.

Более ¼ площади РФ характеризуются наличием природных вод с минерализацией не менее 10 г/л. Например, анализ гидрологических районов Волгоградской области показал, что в пяти из восьми районов вода неудовлетворительного качества.

Эти территории отличаются слабым развитием речной сети, наличием вод карбонатного, хлоридного типа с сильной минерализацией более 50 г/л и

высоким содержанием органических веществ (окисляемость, цветность достигает 50 – 80 ПДК, мутность более 70 мг/л).

В настоящее время отсутствуют эффективные, экономичные, не сложные в эксплуатации технологии отечественного производства для очистки минерализованных природных вод. Важной проблемой является поиск технологических решений, учитывающих территориальные особенности и позволяющих создавать надежные схемы очистки минерализованных природных вод при минимальных капитальных и эксплуатационных затратах.

Работа, направленная на решение обозначенной проблемы состояла из нескольких этапов. На первом этапе исследования проведен анализ современного состояния проблемы получения питьевой воды из высокоминерализованной воды поверхностных источников.

Высокоминерализованные воды поверхностных источников степно-пустынных районов Волгоградской области отличаются повышенной цветностью, низкой щелочностью, повышенной электрокинетической устойчивостью коллоидов с органическими лигандами (табл.1), что исключает возможность использования реагентных методов очистки [1].

Таблица 1 – Химический состав природной воды р. Хара

Показатели	Вода р. Хара	Норматив (ПДК), не более СанПиН 2.1.4.1074-01
1	2	5
рН	8 – 7,9	6 - 9
Мутность, мг/л	80 - 170	2,0
Цветность, град.	7 – 8	20
Щелочность, мг- экв/л	3,4 – 3,1	
Жесткость (общ), мг-экв/л	17,3 – 20	7



1	2	3
Сухой остаток, мг/л	3889 – 3800	1000
Прокаленный остаток, мг/л	625 – 233	
Окисляемость перм., мг/л	17,6 – 14,1	5
Нитриты, мг/л	0,02 – 0,014	3,0
Хлориды, мг/л	1131,9- 1150	350
Сульфаты (SO ₃), мг/л	289 – 83,3	500
Алюминий (Al ⁺³ , AlO ₂ ⁻), мг/л	50 – 60	0,5
Марганец (Mn ⁺²), мг/л	<0,03	0,1
Натрий (Na ⁺), мг/л	2377 – 2188,7	200,0
Кальций, мг/л	370 – 420	
Магний, мг/л	180 – 200	
Железо (общ.)(Fe ⁺² , Fe ⁺³), мг/л	1,20 – 1,30	0,3
Органическая фракция (гуминовые кислоты), мг/л	3200 - 3500	4,5

На основании проведенного обзора литературы, посвященной опреснению вод высокоминерализованных вод поверхностных источников, изучены современные методы очистки, и в частности, использование сорбционных материалов, на основе природного сырья [2-5].

Опытным путем установлено, что максимальный эффект опреснения при использовании природного сырья, имеющего качественный и структурный состав химических соединений аналогичных веществ, входящим в состав очищаемой воды.

При выборе исходного сырья для получения сорбционного материала, была исследована шоколадная глина. Результаты показали, что по

химическому составу шоколадная глина в наибольшей степени совпадает с составом высокоминерализованных природных вод р. Хара, впадающей в о. Эльтон (табл. 2).

Таблица 2 – Химический состав шоколадной глины

Наименование компонентов	Эльтонское месторождение, %	Баскунчакское месторождение, %
1	2	3
SiO ₂	63,65	69,4
CaO	1,97	2,31
MgO	1,71	2,17
Fe ₂ O ₃	8,3	12,4
Al ₂ O ₃	21,43	16,6
TiO ₂	0,71	0,8
SO ₃	<0,1	<0,1
K ₂ O	1,97	2,01
Na ₂ O	3,27	1,08
MnO	0,078	0,1
FeO	<0,3	<0,23
P ₂ O ₅	0,1	0,1
Влажность	8,29	9,2

Данные по составу шоколадной глины, рапы озера Эльтон и очищаемой минерализованной природной воды показали, что в перечисленных субстанциях содержится практически одинаковые вещества, только в разной концентрации. В глинах, в отличие от водных сред, вещества находятся в кристаллической форме. Как известно, компоненты идеально реагируют друг с другом (максимальное химическое сродство) при близких величинах энергии активации, соответствующих одинаковым значениям поверхностных сил. Однако возникновение поверхностных сил объясняется неполным валентным насыщением атомов или ионов, расположенных на поверхности. Следовательно, ионы, расположенные на поверхности, являются координационно ненасыщенными. Энергию, которая может выделиться в результате насыщения этих координационно свободных

валентностей на поверхности вещества (включая ребра и углы), называют поверхностной энергией этого вещества[6-8].

В качестве сырья для получения сорбента использовалось природное сырье – шоколадные глины Эльтонского месторождения.

Следующим этапом работы по получению сорбента было изучение технологических параметров выбранного сырья, таких как, сорбционные свойствами материала, гидродинамические режимы его работы, сорбционная емкость и др.

Изучение процесса сорбции модельных растворов исследуемым материалом показало, что степень очистки изменяется в зависимости от удельного расхода воды. Исследования проводились на модельных растворах, исходная минерализация которых составляла 4 г/л, рН = 7, Т = 20⁰С.

Фракции шоколадной глины, применяемые для проведения эксперимента, указаны в таблице 3. Размер частиц сорбента был выбран по результатам проведенных предварительно лабораторных испытаний. Результаты экспериментальных исследований приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Зависимость остаточной минерализации модельных растворов в зависимости от удельного расхода модельного раствора

№ опыта	Удельный расход воды, м ³ /м ² час	Остаточная минерализация очищенной воды, г/л	
		Размер частиц сорбента 1 – 5 мм	Размер частиц сорбента 5 – 10 мм
1	2	3	4
1	0,5	1,10	3,0
2	1,0	1,12	3,13
3	1,5	1,17	3,16
4	2,0	1,19	3,18



1	2	3	4
5	2,5	1,21	3,19
6	3,0	1,22	3,21
7	3,5	1,24	3,23
8	4,0	1,27	3,24
9	4,5	1,29	3,26
10	5,0	1,30	3,28
11	5,5	1,31	3,28
12	6,0	1,32	3,29
13	6,5	1,34	3,50
14	7,0	1,34	3,50
15	7,5	1,35	3,52
16	8,0	1,37	3,53
17	8,5	1,38	3,55
18	9,0	1,40	3,58
1	2	3	4
19	9,5	1,40	3,58
20	10,0	1,40	3,60

Исходя из полученных данных, видим, что применение мелких фракций шоколадной глины повышает степень опреснения: фильтрование через слой сорбента с размером частиц 1 - 5 мм позволяет снижать минерализацию до 1,1 – 1,4 г/л, а для фракции с размером частиц 5 - 10 мм степень очистки находится в интервале от 3,0 до 3,6 г/л, при тех же удельных расходах воды вплоть до 7 м³/м². ч. Степень очистки при этом составляет, (при высоте слоя 120 мм) соответственно, с размером фракции 1 – 5 мм - 97,2%, а при размере фракции 5 – 10 мм- 92,8%.

Причина постепенного повышения эффективности очистки заключается в следующем. Процесс опреснения природных вод с использованием природного минерального сырья, основан на поглощении растворенных минеральных солей поверхностью зерен шоколадной глины. В связи с тем, что гидрофильность некоторых точек зерна минерала неодинакова, поэтому поверхность сорбента «мозаична», следовательно, минеральные соли будут задерживаться, в основном, в тех местах поверхности, у которых слабо выражены гидрофильные свойства и около которых гидратная оболочка имеет минимальное значение [9].

Результаты изучения влияния температуры модельной воды на процесс сорбционного опреснения показали, что при уменьшении температуры увеличивается степень опреснения. Результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Влияние температуры воды на параметры фильтрования

Параметры фильтрования	Размеры частиц минерала, мм	Температура воды, °С		
		60	40	20
Продолжительность фильтроцикла, ч	1 – 5	2,5	12,2	16,4
	5 – 10	3,2	13,5	16,9
Минерализация очищенной воды, г/л	1 – 5	1,41	1,37	1,12
	5 – 10	3,52	3,18	3,06

Как видно из полученных результатов, для удельного расхода $5,0 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$, температуры воды 60°C и исходном солесодержании модельной воды $4,0 \text{ г/л}$, эффект очистки с использованием сорбента с размером фракции 1 - 5 и 5 - 10мм составляет, 91,4% и 49,2%. в то время, как при температуре 20°C – 97,2 и 76,8%.

Это объясняется тем, что повышение температуры воды усиливает такие процессы, как диссоциация и диффузия, облегчает переход

поглощенных ранее веществ с поверхности сорбционного материала в процессе фильтрования в нижележащие относительно направления потока слои сорбента [10-11]. Это способствует, более полному использованию всего объема фильтрующей загрузки, однако это приводит к снижению эффективности очистки [12].

Основываясь на полученных данных можно говорить о том, что при удельных расходах модельных растворов до $2 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$ и температуре 20°C снижение минерализации фильтрата с $1,10 \text{ мг/л}$ до допустимой для хозяйственно-питьевой воды концентрации, и может быть достигнуто путем увеличения времени контакта очищаемой воды с сорбентом или, увеличением высоты сорбционного слоя.

Оценку сорбционной способности минерала по отношению к растворенным солям проводили в динамическом режиме [13]. Модельный раствор сточной воды получали при растворении навески поваренной соли в дистиллированной воде. Испытания минерала с размером частиц $1 - 5$ и $5 - 10$ мм .

В адсорбер загружали частицы шоколадной глины. Для обеспечения гарантированного поглощения наибольшего количества растворенных минеральных солей скорость подачи воды выбрана заведомо низкая.

Как видно из полученных данных, после пропускания через слой шоколадной глины (смесь фракций $1 - 5$ мм) модельного раствора с концентрацией $4,0 \text{ г/л}$ и объемом $6,6 \text{ л}$, минерализация очищенной воды составляла $0,6 \text{ г/л}$. Масса растворенных солей, поглощенных сорбционным материалом, составит: $(4,0 - 0,6) \cdot 65,6 = 573,3 \text{ мг} = 22,44 \text{ г}$. Это составляет $1,07 \text{ г/г}$ от массы сорбента. По аналогии, рассчитаем сорбционную способность минерала размером частиц $5 - 10$ мм.

Способность смеси фракций $5 - 10$ мм, с учетом исходной минерализации воды равной $4,0 \text{ мг/л}$, а до превышения минерализации

фильтрата, величины 1г/л, через слой сорбента было пропущено 3,9 л воды. Расчеты показали, что динамическая емкость минерала с размером частиц 5 - 10 мм равна 0,63 г/г. Такая же величина поглотительной способности относительно растворенных солей была получена при взвешивании отработанного сорбента после сушки.

На основании результатов проведенных в лабораторных и производственных условиях исследований, сформулированы следующие выводы:

- проведены исследования состава и свойств природного сырья – шоколадной глины Эльтонского месторождения и высокоминерализованных природных вод;

- определены некоторые технологические сорбционные характеристики шоколадной глины Эльтонского месторождения, позволяющие рекомендовать шоколадную глину в качестве исходного сырья для получения на ее основе высокоэффективного сорбента для опреснения высокоминерализованных вод поверхностных источников.

Литература

1. Гончар, Ю.Н. Боронина Л.В., Доскина Э.П., Сахарова А.А., Гончар Ю.Н., Гиззатова Г.Л. Выявление факторов жизнеобеспечения в водоемах степно-пустынной зоны // "Научный потенциал регионов на службу модернизации: межвузовский сборник научных статей".– Астрахань: ГАОУ АО ВПО «АИСИ», 2013, № 2 (5). Спецвыпуск.–С. 108–113 .

2. Гончар Ю.Н, Гудыменко В.А., Гудыменко Н.О. Химические и радиологические исследования минеральных вод «Ессентуки № 4» и «Ессентуки № 17» //АНРИ.-2011, № 1 (64).-С.65-70.



3. Говорова, Ж.М. Обоснование и разработка технологий очистки природных вод, содержащих антропогенные примеси / Ж.М. Говорова // Дисс. д.т.н. Москва, 2004 – 422с.

4. Brodskii, A. M., Adsorption-induced changes of electron levels / A. M. Brodskii, M. I. Urbakh // *Physica Status Solidi (b)*. - 1976. V. 76. N 1. - pp. 93-104.

5. Brodskii, A. M., Quantum theory of adsorption of isolated ad atoms / A. M. Brodskii, M. I. Urbakh // *Progress in Surface Sci.* - 1977. V. 8 (3). – pp. 103-122.

6. John, B. Green and Stanley E. Vanahan. Очистка сточных вод смесями гуминовой кислоты с летучей золой . - в кн: Химия промышленных сточных вод . Под ред. А.Рубина, перевод с англ. - М.: Химия , 1983, с.262.

7. Giles, C. H. Adsorption at inorganic surfaces / C. H. Giles, H. V. Mehta, C. E. Stewart, R. V. Subramanian // *J. Chem. Soc.* - 1954. - pp. 4360-4374.

8. Giles, C. H., Adsorption of cationic (basic) dyes by fixed yeast cells / C. H. Giles, R. V. Me Kay // *J. Bacteriol.* - 1965. V. 89, N 2. - pp. 390-397.

9. Химический анализ горных пород и минералов / Под ред. Н.П. Попова и И.А. Столярова. М.: Недра, 1974. - 248 с.

10. Овчаренко, Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. - Киев: Наукова думка, 1961. -292с.

11. Basu, S. Role of molecular complexes in chromatographic adsorption / S. Basu // *Chem. and Ind.* -1956. N 29. - pp. 764-765.

12. Серпокрылов Н.С., Щербаков С. А. Доочистка шахтных вод на фильтрах с песчаной загрузкой//Инженерный вестник Дона, 2011, №2 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2011/434/.

13. Лаптев А.Г., Бородай Е. Н. Математическая модель процесса адсорбции при очистке сточных вод ТЭС от нефтепродуктов//Инженерный вестник Дона, 2010, №4 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2010/261/.

References

1. Boronina L.V., Doskina Je.P., Saharova A.A., Gonchar Ju.N., Gizzatova G.L. "Nauchnyj potencial regionov na sluzhbu modernizacii: mezhvuzovskij sbornik nauchnyh statej". Astrahan': GAOU AO VPO «AISI», 2013. № 2 (5). Specvypusk. P. 108–113 .
 2. Gonchar Ju.N, Gudymenko V.A., Gudymenko N.O. ANRI.2011.№ 1 (64).P.65-70.
 3. Govorova, Zh.M. Obosnovanie i razrabotka tehnologij ochistki prirodnyh vod, sodержashhih antropogennye primesi. [Justification and development of technologies for purification of natural water containing anthropogenic contaminants] Zh.M. Govorova . Diss. d.t.n. Moskva, 2004. 422p.
 4. Brodskii, A. M., Adsorption-induced changes of electron levels / A. M. Brodskii, M. I. Urbakh . Physica Status Solidi (b). 1976. V. 76. N 1.pp. 93-104.
 5. Brodskii, A. M., Quantum theory of adsorption of isolated ad atoms / A. M. Brodskii, M. I. Urhakh. Progress in Surface Sci. - 1977. V. 8 (3). – pp. 103-122.
 6. John, V. Green and Stanley E. Vanahan. Ochistka stochnykh vod smesjami guminovoj kisloty s letuchej zolozj . - v kn: Himija promyshlennykh stochnykh vod . Pod red. A.Rubina, perevod s angl. - M.: Himija , 1983, p.262.
 7. Giles, C. H. Adsorption at inorganic surfaces. C. H. Giles, H. V. Mehta, C. E. Stewart, R. V. Subramanian. J. Chem. Soc. 1954. pp. 4360-4374.
 8. Giles, C. H., Adsorption of cationic (basic) dyes by fixed yeast cells / C. H. Giles, R. B. Me Kay. J. Bacteriol. 1965. V. 89, N 2. pp. 390-397.
 9. Himicheskij analiz gornyh porod i mineralov [Chemical analysis of rocks and minerals]. Pod red. N.P. Popova i I.A. Stoljarova. M.: Nedra, 1974. - 248 p.
 10. Ovcharenko, F. D. Hidrofil'nost' glin i glinistykh mineralov [The hydrophilic clays and clay minerals]. Kiev: Naukova dumka, 1961. -292p.
 11. Basu, S. Role of molecular complexes in chromatographic adsorption / S. Basu . Chem. and Ind. -1956. N 29. - pp. 764-765.
-



12. Serpokrylov N.S., Shherbakov S. A. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2011, №2 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2011/434/.
13. Laptev A.G., Borodaj E. N. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2010, №4 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2010/261/.