

УДК 628.33:66.081

Н. Г. Вурдова

АО «ГМС Нефтемаш»

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ ДЛЯ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Проведено исследование физико-химических и механических свойства природных сорбентов — дисперсных кремнеземов для применения в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. Получены данные, подтверждающие возможность использования сырья с различных месторождений, что позволяет расширить минерально-сырьевую базу для получения адсорбентов на основе дисперсных кремнеземов.

К л ю ч е в ы е с л о в а: сорбционная очистка сточных вод, природные адсорбенты.

Введение

Растущее использование природных сорбентов в процессах очистки воды подчеркивает важность разработки теоретически и практически обоснованных методов рационального использования различных видов природных сорбентов для удаления из воды коллоидных, молекулярных и ионно-растворенных веществ [1, 2].

Сорбционные свойства природных минералов обусловлены кристаллической структурой, дефектами и вторичной аморфной пористой структурой [3, 4]. Способностью к адсорбции обладают многие природные минералы, пригодные для извлечения фенолов, гербицидов, пестицидов, ароматических нитросоединений, ПАВ, красителей, нефтепродуктов, ионов тяжелых металлов и других загрязняющих веществ из водных растворов [5—7]. По особенностям строения и физико-химическим свойствам разделяют следующие группы природных неорганических адсорбентов: дисперсные кремнеземы (ДК) — диатомит, трепел, опока; слоистые и слоисто-ленточные силикаты — монтмориллонит, вермикулит, каолинит, глауконит, палыгорскит и каркасные силикаты — цеолиты.

По У. Г. Дистанову [4], диатомиты — мягкие легкие тонкопористые породы, сложенные в основном опаловыми раковинками диатомовых водорослей, с объемной массой $0,5...0,7 \cdot 10^3$ (в порошке $0,3 \cdot 10^3$) кг/м³, пористостью 75...90 %, прочность обычно до 2,5...3,0 МПа. Опоки — легкие плотные тонкопористые породы, состоящие из частиц (менее 5 мкм) кремнезема, с объемной массой $1,1...1,6 \cdot 10^3$ кг/м³, пористостью до 55 %, прочностью обычно до 5,0...20,0 МПа, иногда до 150 МПа. Трепелы — легкие плотные тонкопористые породы, состоят из глобулярных частиц кремнезема, с объемной массой $0,7...1,2 \cdot 10^3$ кг/м³, пористостью до 70 %, прочностью обычно до 5,0 МПа. В диатомитах кремнезем опаловый, в опоках и трепелах преобладает опал-кристобалит и α -кристобалит. Глинистая составляющая в диатомитах каолинитовая, в опоках и трепелах — монтмориллонитовая. В состав пелитовой и алевроитовой части опок и трепелов входят цеолиты (иногда до 20...30 %) — клиноптилолит и глауконит.

Сорбционную активность ДК определяет число пор. Диатомиты имеют большое количество макропор, суммарный объем пор $V_{\Sigma} = 0,7...2,4 \text{ см}^3/\text{г}$ и $r_{\text{эф}} = 300...1600 \text{ нм}$, незначительное количество переходных пор с $r_{\text{пер}} = 2...20 \text{ нм}$ (до 10...13 % от общего количества). Поэтому диатомиты относят, как правило, к макропористым образованиям [8, 9].

У трепелов в структуре преобладают макропоры $r_{\text{эф}} = 1000...1600 \text{ нм}$, однако их меньше, чем в диатомите (до 80 %). Остальной объем сорбционного пространства занимают переходные поры с $r_{\text{пер}} = 2...7$ и $15...50 \text{ нм}$.

Опоки структурно сходны с трепелами, но различают их по большему объемному весу (более 1,0 для опок). Суммарный объем пор у опок не превышает $V_{\Sigma} = 0,45 \text{ см}^3/\text{г}$. При этом на долю переходных пор $r_{\text{пер}} = 3...5$ и $5...50 \text{ нм}$ приходится более половины от суммарного их количества, что обуславливает большую их удельную поверхность (до $150 \text{ м}^2/\text{г}$).

Сравнение структурно-сорбционных свойств ряда ДК приведено в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Структурно-сорбционные свойства дисперсных кремнезёмов [4]

Адсорбент	Удельная поверхность, s , $\text{м}^2/\text{г}$	Суммарный объем пор V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	Отношение объема макропор к суммарному, %
Опоки	~ 200	$< 0,45$	< 50
Трепелы	$30...70$	$0,8...0,6$	$70...80$
Диатомиты	$10...20$	$2,4...1,0$	$90...95$

Полученные результаты и их обсуждение

Адсорбционные свойства ДК напрямую зависят от величин s и V_{Σ} . По этим характеристикам опок имеют преимущества, которые обусловили их широкое применение в качестве адсорбентов для водоподготовки и очистки сточных вод [10—12]. Лучшие показатели получены на опоках Зикеевского, Каменнаярского, Комсомольского, Красногвардейского, Шебунинского месторождений [4, 9, 13]. Хорошо зарекомендовали себя в технологиях водоподготовки и водоочистки адсорбенты, изготавливаемые из опок Артемовского и Сухоложского месторождений, известные под марками «АС» и «ОДМ-Ф», и диатомитов Инзенского месторождения — «Диамикс».

В зависимости от минерального состава и количественного соотношения минералов меняется химический состав пород. При этом в пределах одного месторождения он может быть достаточно однородным [7, 9, 14]. Поэтому важно установить имеющиеся общие закономерности, влияющие на технологические показатели сорбционной очистки сточных вод как многокомпонентных систем.

Нами исследован химический состав опок Каменнаярского месторождения (Астраханская область). Методом сканирующей электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом по энергии (спектры с элементным составом) на растровом электронном микроскопе Vega 3 Tescan с ЭДС-приставкой X-Act Oxford Instruments проанализирован химический состав опок. В таблице 2 приведен обработанный статистически результат для фракции $0,7...1,4 \text{ мм}$.

Т а б л и ц а 2

Усредненный химический состав исследуемых опок, (масс %)

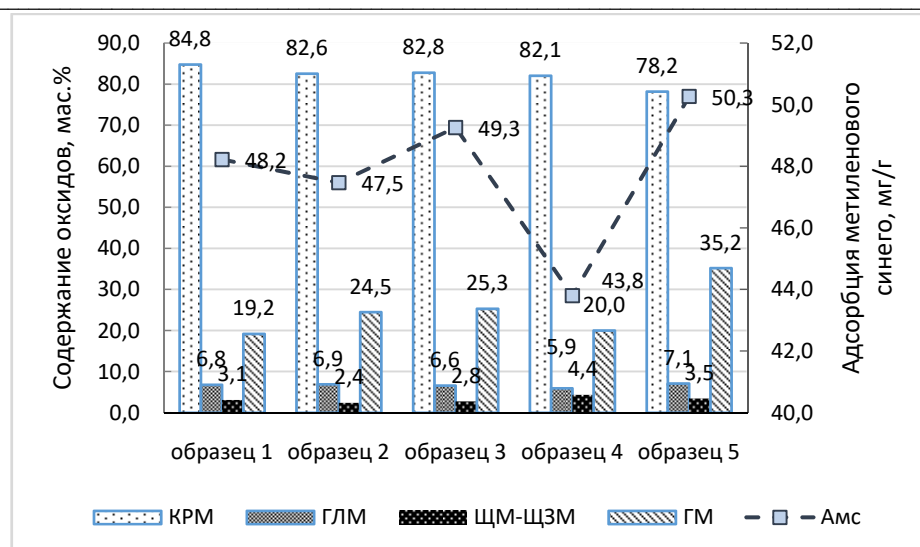
Оксид	Среднее арифметическое	Среднее отклонение	Стандартное отклонение	Значения min	Значения max	Коэффициент вариации, C_V , %
SiO ₂	82,75	1,18	1,05	78,88	85,65	1,44
Al ₂ O ₃	6,04	0,31	0,20	5,46	6,63	5,07
Fe ₂ O ₃	3,88	0,66	0,57	2,99	5,28	14,40
TiO ₂	0,36	0,07	0,06	0,27	0,62	19,02
CaO	1,47	0,46	0,39	0,77	2,39	31,47
MgO	1,11	0,07	0,05	0,95	1,26	6,60
Na ₂ O	0,57	0,06	0,06	0,44	0,63	11,05
K ₂ O	1,68	0,15	0,15	1,33	1,87	8,65
П.п.п.	2,31	0,82	—	—	—	—

Проведены также сравнительные испытания на образцах фракции 0,1...0,15 мм, показавшие некоторое изменение состава породы при проведении операции по ее измельчению ($0,05 < s < 3,63$). Значение коэффициента вариации для большинства оксидов (см. табл. 2) менее 20 % свидетельствует о достаточно равномерном распределении указанных компонентов по месторождению, за исключением оксидов кальция, коэффициент вариации которых лежит в пределах $20 < C_V < 40$ %, что говорит об относительно равномерном их распределении [15].

В ряде работ [7, 15] с использованием в качестве адсорбентов опок Каменнаярского месторождения отмечено присутствие в породе значительных количеств Al₂O₃ (~ 20 %), что скорее характерно для глинистых материалов, в частности, монтмориллонита. Для определения минералогического состава опок существенное значение имеет молекулярное отношение SiO₂ : R₂O₃ (полуторные оксиды), которое для саратовских и астраханских опок больше 4 и изменяется в пределах 5,8...10. Подобное молекулярное отношение свойственно глинам и опокам монтмориллонитового состава. Однако нам не удалось подтвердить столь большое содержание Al₂O₃ в исследуемых образцах. Полученные данные по химическому составу образцов опок каменнаярских, а также с других месторождений (табл. 3) показывают меньшие количества глинозема в породах, что однозначно сказывается на их сорбционной способности.

К исследованию взяты образцы (не менее 10 с каждого) следующих месторождений: № 1 — опока каменнаярская (Астраханская область); № 2 — диатомит инзенский (Ульяновская область); № 3 — опока Саратовского месторождения (Лысая гора); № 4 — опока Артемовского месторождения (Свердловская область), № 5 — опока Сухоложского месторождения (Свердловская область).

Для определения сорбционной способности исследуемых материалов применялась стандартная методика с использованием реактива метиленового синего (МС) [1, 16], которая часто применяется для установления сорбционной способности ДК. Изучено влияние химического состава ДК (диатомита и опок) с определением основных компонентов (оксидов), наличия глинистых минералов на величину адсорбции МС, $a_{МС}$ (рис.).



Влияние химического состава исследуемых ДК на адсорбцию МС:
 КРМ — кремнезем; ГЛМ — глинозем; ЩМ+ЩЗМ — оксиды щелочных
 и щелочноземельных металлов; ГМ — глинистые материалы

Из рисунка можно увидеть достаточно высокую однородность химического состава исследуемых образцов в пределах как одного месторождения (не менее 10 образцов с каждого месторождения), так и в целом по классу сырья (ДК). Установленный коэффициент вариации C_V для оксидов КРМ и ГЛМ составляет менее 7 %, что свидетельствует о достаточно равномерном распределении указанных компонентов по месторождению. Для оксидов ЩМ, ЩЗМ и глинистым материалам коэффициент вариации лежит в пределах $20 < C_V < 40$ %, что говорит об относительно равномерном их распределении.

Однако вид кривой $a_{МС}$ показывает имеющуюся зависимость величины адсорбции от исследуемых показателей. Рассчитаны коэффициенты корреляции r (Пирсона), которые показали следующее. С увеличением содержания SiO_2 (кремнезема) величина адсорбции $a_{МС}$ уменьшается: $r = -0,779$, $p < 0,001$, $N = 18$. Тогда как наличие других минералов показало положительную корреляцию. С увеличением содержания Al_2O_3 (глинозема) и глинистых минералов адсорбция МС $a_{МС}$ увеличивается: $r = 0,677$, $0,01 < p < 0,001$ и $r = 0,954$, $p < 0,001$ при $N = 18$, соответственно. Это подтверждает полученные зависимости на диатоми-тах [12, 17, 18]. Установлена положительная корреляция увеличения адсорбции МС $a_{МС}$ с повышением содержания щелочных и щелочноземельных металлов в образце: $r = 0,831$, $p < 0,001$, $N = 18$.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что содержания глинозема, глинистых минералов и оксидов щелочных и щелочноземельных металлов влияют на адсорбционную способность ДК по отношению к катионам МС, с их увеличением адсорбция МС увеличивается.

Таким образом, полученные закономерности изменения величины адсорбции МС от химического состава исследованных образцов пород являются общими для опал-кристобалитовых пород разных месторождений. Это позволяет расширить минерально-сырьевую базу для получения адсорбентов на основе ДК [19, 9].

Для установления технологических показателей работы фильтров-адсорберов необходимы данные о физико-механических свойствах адсорбентов¹ [20]. В таблице 3 приведены отдельные показатели, которые определялись по методике [20] для тех же образцов.

Таблица 3

Физико-механические свойства ДК

№ образца	Насыпная плотность, кг/дм ³	Прочность механическая, кгс/см ²	Пористость, %	Водостойкость, %	Суммарный объем пор по воде, см ³ /г [15]	Истираемость, %
1	0,9	120	51	98	1,42	0,09
2	0,6	35	65	80	1,31	0,3
3	0,7	80	49	90	0,51	0,4
4	0,8	140	46	98	0,98	0,08
5	0,9	100	39	97	0,56	0,3

Проведенные исследования показали, что адсорбенты из дисперсных кремнеземов имеют общий химико-минералогический состав (рис. 1) и физико-механические свойства (табл. 3), удовлетворяющие требованиям к грузкам напорных фильтров [21], что позволяет использовать их в технологиях сорбционной очистки вод, особенно в многослойных фильтрах. Применение комбинированных многослойных фильтров обеспечивает наилучшие технико-технологические показатели. Полученные экспериментальные данные применены при расчете технологических показателей напорных двухслойных (мультимедийных) фильтров, основные из которых приведены в табл. 4.

Таблица 4

Отдельные технико-технологические показатели двухслойного фильтра

Показатели качества фильтрующих материалов	Кварцевый песок	Сорбент на основе ДК
Оптимальный диаметр основной массы зерен, $D_{оп}$, мм	0,5...1,6	0,8...2,0
Эффективный диаметр зерен, $D_{эф} = D_{10}$, мм	0,35	0,60
Средний диаметр зерен, $D_{ср} = D_{50}$, мм	0,7...0,8	1,2...1,3
Эквивалентный диаметр зерен, $D_{экв}$, мм	0,7...1,2	1,1
Коэффициент однородности зерен, D_{80}/D_{10}	2,2	1,7
Плотность материала, г/см ³	2,6...2,7	1,4...1,7
Плотность материала насыпная, т/м ³	1,6...1,7	0,75...0,9
Пористость, %	35,0	50,0
Истираемость, %	0,5	0,1
Измельчаемость, %	4,0	0,5
Годовые потери материала, %, не более	10,0	2,0
Высота фильтрующего слоя, м	0,7...1,0	0,5...0,8
Расчетная скорость фильтрования, м/ч:		
рабочая	8,0	8,0
форсированная	10,0	10,0
Расчетная грязеемкость фильтрующего материала (при высоте фильтрующего слоя 500 мм), кг/м ³	1,25	3,50

¹ ГОСТ Р 51641—2000. Материалы фильтрующие зернистые. Общие технические условия: официальное издание. М. : ИПК Издательство стандартов, 2003. 14 с.

Заключение

Изученные физико-химические и механические свойства дисперсных кремнеземов с нескольких месторождений позволяют получать сырье относительно однородного состава, из чего следует возможность взаимного использования природных сорбентов. Экономическая эффективность применения сорбентов на основе дисперсных кремнеземов обуславливается увеличением степени очистки, грязеемкостью загрузки (~3 раза). При переходе с кварцево-антрацитовой на загрузку кварц-сорбент-ДК уменьшаются капитальные и эксплуатационные затраты (до 30 %), в т. ч. за счет снижения перепада давления и увеличения фильтроцикла (в 2...5 раз).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Когановский А. М., Левченко Т. М., Рода И. Г. Адсорбционная технология очистки сточных вод. Киев : Техніка, 1981. 175 с.
2. Падалкин Н. В. Модифицированные сорбенты на основе опоки для очистки вод // Труды Кольского научного центра РАН. 2019. № 1(3). С. 262—269.
3. Чукин Г. Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема. М. : Принта, 2008. 172 с.
4. Дистанов У. Г. Кремнистые породы СССР. Казань : Татарское кн. изд-во, 1976. 412 с.
5. Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. / R. Shrestha, S. Ban, S. Devkota, S. Sharma, R. Joshi, A. P. Tiwari, Y. K. Hak, V. K. Joshi // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2021. Vol. 9. Pp. 105688.
6. Stepanov S. V., Strelkov A. K., Panfilova O. N. Removal of heavy metals from wastewater with natural and modified sorbents // Magazine of Civil Engineering. 2022. Vol. 111. Iss. 3. Art. No. 11110. DOI: 10.34910/MCE.111.10.
7. Убаськина Ю. А., Коростелева Ю. А. Исследование возможности практического применения диатомита для очистки сточных вод // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2017. № 7. С. 92—96. DOI: 10.12737/article_5940f0199950b7.10091901.
8. Tümsel F. Investigation of kinetics and isotherm models for the acid orange 95 adsorption from aqueous solution onto natural minerals // Journal of Chemical & Engineering Data. 2013. Vol. 58. Iss. 3. Pp. 551—559.
9. Мдивнишвили О. М. Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов. Тбилиси : Мецниереба, 1983. 268 с.
10. Ngulube T., Gumbo J. R., Masindi V. An update on synthetic dyes adsorption onto clay-based minerals: a state-of-art review // Journal of Environmental Management. 2017. Vol. 191. Pp. 35—50.
11. Smol M., Dariusz W. Use of Natural Sorbents in the Processes of Removing Biogenic Compounds from the Aquatic Environment // Sustainability/ 2022. Vol. 14. Iss. 11. Pp. 6432. DOI: org/10.3390/su14116432.
12. Gustafsson J. P., Renman A., Renman G., Poll K. Phosphate removal by mineral-based sorbents used in filters for small-scale wastewater treatment // Water Research. 2008. Vol. 42. Pp. 189—197.
13. Алыков Н. М., Шачнева Е. Ю. Использование сорбента СВ-1-А для очистки воды от флокулянтов // Естественные науки. 2009. № 4(29). С. 158—167.
14. Bus A., Karczmarczyk A. Properties of lime-siliceous rock opoka as reactive material to remove phosphorous from water and wastewater // Infrastrukt. Ekol. Teren. Wiej. 2014. Vol. 1. Pp. 227—238.
15. Shachneva E., Archibasova D. Adsorption of cadmium ions from aqueous solutions on modified sorbents. // Chemical Technology. 2018. Vol. 12. Pp. 182—187.
16. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды. Л. : Химия, 1982. 168 с.
17. The Accelerated Aging Impact on Mechanical and Thermal Properties of Polypropylene Composites with Sedimentary Rock Opoka-Hybrid Natural Filler / P. Jakubowska, G. Borkowski, D. Brząkalski, B. Sztorch, A. Kłodziński, R. E. Przekop // Materials. 2022. Vol. 15. Pp. 338—345.
18. Климов Е. С., Бузаева М. В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. Ульяновск : УлГТУ, 2011. 201 с.

19. Линевиц С. Н. Исследования сорбционно-фильтровальных свойств материала ОДМ-2Ф и эффективности его применения в схемах контактного фильтрования на многослойной загрузке с целью повышения технологической надежности и производительности очистных сооружений донских водопроводов: отчет о НИР // ЮРГТУ (НПИ). Новочеркасск, 2000. 100 с.

20. Аюкаев Р. И., Мельцер В. З. Производство и применение фильтрующих материалов для очистки воды: справочное пособие. Л. : Стройиздат, 1985. 120 с.

21. Установка для очистки производственно-дождевых сточных вод: патент / Н. Г. Вурдова, Е. В. Москвичева, Ю. Ю. Юрьев, О. С. Брошко, Ю. А. Бирман. РФ: МПК C02F1/465(2006-01-01), C02F1/52(2006-01-01), C02F9/00(2006-01-01). № 2812328.

© Вурдова Н. Г., 2024

*Поступила в редакцию
в марте 2024 г.*

Ссылка для цитирования:

Вурдова Н. Г. Исследование применения дисперсных кремнеземов для сорбционной очистки сточных вод // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2024. Вып. 2(95). С. 126—132. DOI: 10.35211/18154360_2024_2_126.

Об авторе:

Вурдова Надежда Георгиевна — канд. техн. наук, доц., начальник Управления проектирования объектов водоподготовки и водоочистки, АО «ГМС Нефтемаш», филиал в г. Москве. Российская Федерация, 105203, г. Москва, ул. Первомайская, 126; nadya_vurdova@mail.ru

Nadezhda G. Vurdova

JSC “HMS Neftemash”

RESEARCH ON THE USE OF DISPERSED SILICA FOR SORPTION WASTEWATER TREATMENT

The study of the physico-chemical and mechanical properties of natural solvents — dispersed silica for use in water treatment and wastewater treatment processes. Data have been obtained confirming the possibility of using raw materials from various deposits, which makes it possible to expand the mineral resource base for the production of adsorbents based on dispersed silica.

Key words: sorption wastewater treatment, natural adsorbents.

For citation:

Vurdova N. G. [Research on the use of dispersed silica for sorption wastewater treatment]. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta. Seriya: Stroitel'stvo i arhitektura* [Bulletin of Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering. Series: Civil Engineering and Architecture], 2024, iss. 2, pp. 126—132. DOI: 10.35211/18154360_2024_2_126.

About author:

Nadezhda G. Vurdova — Candidate of Engineering Sciences, Docent, JSC “HMS Neftemash”. 126, Pervomayskaya st., 105203, Moscow, Russian Federation; nadya_vurdova@mail.ru