

МИНЕРАЛЬНО-МАТРИЧНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОД КАК ОДНО ИЗ ПЕРСПЕКТИВНЫХ НАПРАВЛЕНИЙ СОВРЕМЕННОЙ ГИДРОГЕОЛОГИИ

Статья посвящена минерально-матричной технологии очистки загрязненных вод с использованием сорбентов повышенной сорбционной емкости, получаемых из модифицированных в процессе интенсивного гидролиза глинистых пород.

Сформулированы закономерности последовательного кислотного-щелочного гидролиза глинистых пород. Раскрыт механизм процессов трансформации глинистых минералов и показаны преимущества алюмосиликатных сорбентов повышенной сорбционной емкости. Отмечено, что в разработанных алюмосиликатных сорбентах повышенная сорбционная емкость обусловлена действием большого количества сорбционно-активных фаз. Процессы очистки загрязненных жидкостей с помощью гидролизированных алюмосиликатов основаны не только на собственно сорбционных процессах, происходящих в рассматриваемой дисперсной среде, но и на принципе регенерации искусственно трансформированной алюмосиликатной минеральной матрицы. Указано, что применение сорбентов на основе гидролизированных глинистых пород повышает эффективность очистки сточных вод от различных загрязнителей.

This paper is about mineral-matrix technology of polluted water refinement using sorbents with high sorptive capacity made from modified during intensive hydrolysis process of clay soils.

Regularities of consecutive acid-base clay material hydrolysis are formulated in this paper. The mechanism of clay mineral transformation processes is reviewed. The advantages of aluminum silicate sorbents with increased sorptive capacity against well known solid-phase sorbents are proved. It's noted that in developed aluminum silicate sorbents an increased sorptive capacity is conditioned by a huge set of sorptive-active phases. It's also noted, that processes of polluted liquid clearing with the help of hydrolyzed aluminum silicates is based not only on sorptive processes, but on the principle of man-artificially transformed aluminum silicate matrix regeneration. It's shown that sorbents based on hydrolyzed clay soils application increases effectiveness of polluted water refinement.

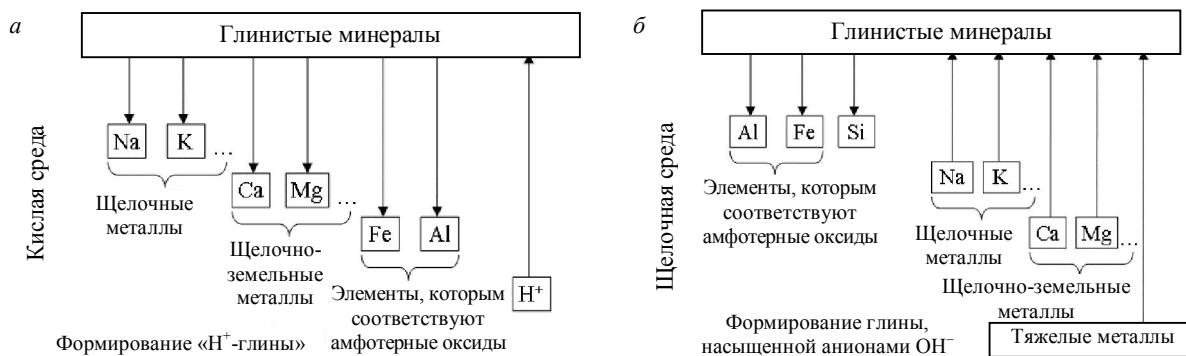
Минерально-матричная (ММ) очистка загрязненных вод основана на применении принципов теории синтеза неорганических вяжущих в дисперсных грунтах и рассчитана на использование новых видов сорбентов, включающих гидролизированные природные алюмосиликаты. Модифицированные в результате интенсивного гидролиза алюмосиликаты глинистых пород обладают комплексным сорбирующим действием, обеспечивающим высокую степень очистки без привязки процесса к узкому диапазону pH загрязненной воды [6].

В процессе гидролиза алюмосиликатов глинистых пород происходит экстрагирование из кристаллических решеток

глинистых минералов химических элементов, способствующих формированию сорбционно-активных коллоидно-дисперсных золь-гелевых фаз, характеризующихся высокой удельной поверхностью (см. рисунок).

Повышенная химическая активность этих сорбентов обусловлена наличием в них следующих сорбционно-активных фаз, сформировавшихся в результате кислотного-щелочного гидролиза алюмосиликатов глинистой породы:

- коллоидно-дисперсной и золь-гелевой фаз в виде глинозема $Al(OH)_3 \cdot nH_2O$, кремнегеля $SiO_2 \cdot nH_2O$, гелей гидроксидов железа $FeO \cdot nH_2O$, $Fe_2O_3 \cdot mH_2O$ и т.д.;



Элементы, экстрагируемые из глинистых минералов

- взвешенных частиц твердой фазы алюмосиликатов глинистых пород, подвергшихся кислотно-щелочной деструкции и энергетическому разбалансированию кристаллических решеток поверхностных зон глинистых минералов и их пакетов;

- коллоидно-дисперсных и золь-гелевых фаз органических веществ, содержащихся в глинистых породах;

- молекулярно- и ионорастворимых фаз, образовавшихся в ходе кислотно-щелочного гидролиза алюмосиликатов глинистой породы, способствующих процессам комплексообразования и сорбции различных ингредиентов дисперсионной среды и т.д. [1, 2, 6].

Механизм сорбционного процесса, реализующегося при помощи алюмосиликатных сорбентов повышенной сорбционной емкости, состоит в следующем: формирующиеся в ходе кислотно-щелочного гидролиза коллоидно-дисперсная, золь-гелевая, молекулярно- и ионорастворимые фазы сорбента выполняют свою функцию во всем объеме очищаемой жидкости, а твердая фаза – взвешенные частицы – контактным действием за счет наличия на их поверхностях свободных энергетических связей разбалансированных кристаллических решеток глинистых минералов. Инертные песчаные и пылеватые частицы минеральной матрицы при очистке загрязненной воды выполняют функцию утяжелителя, способствующего развитию процессов седиментации коллоидно-дисперсных фаз [1, 6].

В процессе взаимодействия алюмосиликатных сорбентов с загрязненными вода-

ми, содержащими, например, тяжелые металлы, последние хемосорбционно поглощаются золь-гелевой фазой сорбента и выступают в качестве комплексообразующих центров алюмосиликатных новообразований, что фактически имитирует процесс искусственного минералообразования [2]. При использовании в качестве сорбентов гидролизированных алюмосиликатов происходит регенерация алюмосиликатов глинистой породы, выведенных из исходного равновесного состояния кислотно-щелочным гидролизом, так как из всех видов осадочных пород именно глинистые породы обладают наиболее выраженным синергетическим свойством самоорганизации. Таким образом, процессы очистки загрязненных жидкостей с помощью гидролизированных алюмосиликатов основаны не только на собственно сорбционных процессах, происходящих в рассматриваемой дисперсной среде, но и на принципе регенерации искусственно трансформированной алюмосиликатной минеральной матрицы. В этом и состоит принципиальное отличие ММ-технологии очистки загрязненных вод от известных, рассчитанных только на реализацию процессов сорбции, коагуляции и флокуляции.

В случае присутствия в очищаемой жидкости неионогенных загрязнителей (легких углеводов, нефти и т.п.) в алюмосиликатный сорбент возможно введение дополнительных компонентов, эффективно адсорбционно поглощающих подобные загрязнители. Такими дополнительными компонентами могут быть торф, ультрареакционный «вспученный» графит [2].

ММ-технология прошла производственную проверку на ряде промышленных предприятий («Северная верфь», «Пролетарский завод», завод «Ригель», концерн «Тулачермет», заводы «Звезда-Стрела», «Люминофор», «Гутмен», «Балтиец» и др.) и показала высокую эффективность очистки (от 95 до 99 %) промышленных сточных вод, содержащих различные загрязнители, в том числе и тяжелые металлы. В ходе производственных экспериментов была обоснована возможность полной или частичной замены химических реагентов на промышленные отходы, например отработанные растворы кислот и щелочей. В данном случае получаемый пастообразный алюмосиликатный сорбент представляет собой специальный композиционный материал, который по существу является сложным полифункциональным реагентом для нейтрализации и хемосорбционной очистки различных видов загрязненных вод [3, 4].

Следует отметить, что при производстве алюмосиликатных сорбентов по разработанной технологии никаких промывок водой и удалений щелочами кремнегеля, глинозема и т.д. не производится, что упрощает технологию, уменьшает трудозатраты и расход реагентов. Получаемый сорбент включает все компоненты минерального сырья и образовавшиеся ингредиенты кислотно-щелочного гидролиза, что приводит к увеличению сорбционной емкости получаемого субстрата на порядок (и более) по сравнению с исходным глинистым веществом. Кроме того, использование природного минерального сырья в виде широко распространенных глинистых пород делает разработанные алюмосиликатные сорбенты наиболее конкурентоспособными в экономическом отношении по сравнению с другими сорбентами. Таким образом, производство и применение модифицированных алюмосиликатных сорбентов решает одновременно две важные в экологическом отношении задачи: утилизацию опасных для окружающей среды указанных выше промышленных отходов и получение на их основе из природного сырья эффективных и дешевых сорбентов для очистки загрязненных вод [4, 6].

ММ-технология также целесообразно применять для очистки карьерных, шахтных и дренажных грунтовых вод, загрязненных различными экотоксикантами [5]. При этом алюмосиликатные сорбенты применяются в виде сорбирующих суспензий, приготовленных на основе очищаемой жидкости. Расход алюмосиликатных сорбентов принимают по соотношению Т:Ж (твердого сухого вещества сорбента к очищаемой жидкости) равным 1:(1000-3000) и более (т.е. на 1 м³ загрязненной воды применяют от 1 до 0,33 кг сухого вещества сорбента). Применяемая суспензия характеризуется реакцией среды рН = 10÷12.

В начальный период взаимодействия сорбента с загрязненной жидкостью одновременно с процессом обезвреживания от тяжелых металлов решается задача обеззараживания загрязненных вод за счет щелочного воздействия на микроорганизмы (рН > 10). Затем исходно повышенная щелочность обработанной воды снижается за счет действия факторов буферности жидкости до рН = 7,5÷8,5.

Важным преимуществом ММ-технологии очистки загрязненных вод является значительное сокращение времени осветления очищаемой жидкости в результате ускоренной седиментации взвешенных частиц, поскольку алюмосиликатный сорбент в ходе флокуляции и коагуляции коллоидно-дисперсных фаз выполняет функцию утяжелителя за счет содержания в нем пылеватых и мелкозернистых песчаных частиц. Это преимущество позволяет производить очистку загрязненных вод в динамическом режиме. При этом длительность процесса отстаивания и осветления воды сокращается до 0,5-6 ч в зависимости от суммарного количества загрязнителей в очищаемой воде и расхода применяемого сорбента [5, 6].

В настоящее время ММ-технология применяется на квартале 9А СУН (Санкт-Петербург) для очистки загрязненных зольными отходами вод, откачиваемых из вскрытых земляных карьеров в процессе производства рекультивационных работ. Общий объем загрязненной воды, удаляемой за время проведения работ по инженер-

ной подготовке территории, равен примерно 600 тыс.м³. Согласно проведенным химическим исследованиям в загрязненных водах наблюдается многократное превышение норм ПДК по тяжелым металлам, бенз(а)пирену и другим поллютантам. Наряду с этим отмечено повышенное содержание сульфатов и хлоридов различных элементов. Для очистки карьерной воды до соответствия требованиям ГК ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга» построен производственный комплекс водоочистки производительностью 200 м³/ч.

С целью реализации ММ-технологии очистки загрязненной воды на территории квартала 9А СУН устроены два котлована, выполняющие функции резервуаров-отстойников, с гидроизоляцией бортов геомембранными материалами типа бентоматов, препятствующей дренированию вод и миграции загрязняющих веществ из котлованов-накопителей в нижележащие водоносные горизонты. Указанные резервуары-отстойники предназначены:

- для аккумуляции откачиваемой с территории грунтовой воды, загрязненной отходами золоотвала;
- для сбора очищенной осветленной воды и ее последующего сброса в городской коллектор.

Для сбора загрязненных вод с участков разрабатываемой территории предусмотрено устройство дренажных канав, связанных с общей дренажной магистралью, сбрасывающей воды в сборный колодец. Аккумулятивные воды из сборного колодца перекачиваются в котлован-накопитель 1, откуда они дозированно поступают на участок очистки и на оборудованный двумя смесителями участок приготовления алюмосиликатной сорбирующей суспензии.

В качестве нейтрализующего и обезвреживающего комплексного сорбента применяется кальцийсодержащая сорбционно-активная алюмосиликатная суспензия, характеризующаяся реакцией среды рН = 11÷12. В этих геохимических условиях алюмосиликаты глинистых пород приобретают повышенную сорбционную активность, благодаря которой обеспечивается

хемосорбционное поглощение химически активных загрязнителей различной природы – неорганических и органических.

Участок водоочистки также включает установку турбулентного смешивания потоков загрязненной воды, закачиваемой из котлована 1, и сорбирующей суспензии, дозировано поступающей с участка ее приготовления. Обработанная сорбирующей суспензией загрязненная вода направляется для отстаивания в котлован 2.

В получаемом осадке формируются миграционно-пассивные формы экотоксикантов, связанные синтезирующимся в ходе очистки кальцийалюмосиликатным вяжущим веществом. Осадок обладает способностью самоотверждения (литификации), благодаря чему обеспечивается формирование грунта укрепленного техногенного, в виде которого он оседает на дне котлованов-накопителей, образуя дополнительный гидроизоляционный слой. В дальнейшем сформировавшийся осадок может быть использован при рекультивации территории [1].

Осветленная в результате седиментации твердой фазы очищенная вода соответствует нормативам допустимых концентраций загрязняющих веществ для сточных вод, принимаемых в системы канализации Санкт-Петербурга, и после прохождения участка контроля подлежит сбросу в коммунальную канализацию.

Ориентировочная стоимость очистки по ММ-технологии, включая стоимость сорбента и эксплуатационные расходы производственного комплекса, составляет примерно 1 \$ в расчете на 1 м³ загрязненной воды, что на порядок меньше по сравнению с технологиями, рассчитанными на применение дорогостоящих коагулянтов и флокулянтов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минерально-матричные технологии обезвреживания и утилизации отходов – новые направления в решении проблем защиты геологической среды / В.М.Кнатъко, Е.В.Щербакова, М.В.Кнатъко, И.С.Масленникова // Вестн. РАН: Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2005. № 4. С.326-337.
2. Пат. 2143316 РФ. Сорбент на основе соединений алюминия / В.М.Кнатъко, Е.В.Щербакова, М.В.Кнатъко // Офиц. бюл. Рос. агентства по патентам и тов. знакам. 1999. № 36. С.93.

3. Пат. 2096081 РФ. Способ производства сорбента тяжелых металлов и других загрязнителей на основе глинистых пород / В.М.Кнатъко, Е.В.Щербакова // Офиц. бюл. Рос. агентства по патентам и тов. знакам. 1997. № 32. С.169.

4. Пат. 2143404 РФ. Способ очистки промышленных стоков / В.М.Кнатъко, Е.В.Щербакова, М.В.Кнатъко // Офиц. бюл. Рос. агентства по патентам и тов. знакам. 1999. № 36. С.130.

5. Пат. 2143403 РФ. Способ очистки загрязненных вод поверхностных водоемов / В.М.Кнатъко, Е.В.Щербакова, М.В.Кнатъко // Офиц. бюл. Рос. агентства по патентам и тов. знакам. 1999. № 36. С.130.

6. Щербакова Е.В. Минерально-матричная технология очистки загрязненных вод / Международ. акад. наук экологии, безопасн. человека и природы. СПб, 2006. 146 с.