

УДК 628.16.08:549.742.121:621.9.048.6

## РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ РАСТВОРИМЫХ ПРИМЕСЕЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

А.П. Ильин, В.М. Милушкин, О.Б. Назаренко, В.В. Смирнова

Томский политехнический университет

E-mail: genchem@mail.ru

*Исследованы состав и морфология продуктов взаимодействия доломита с водой в псевдокипящем слое под действием ультразвука. Предложена схема физико-химических процессов, протекающих в системе «доломит – вода» под действием ультразвука. Показано, что в системе «доломит – вода – ультразвук» происходит очистка воды от растворимых примесей тяжелых металлов.*

### Ключевые слова:

*Очистка воды, природные минералы, доломит, ультразвук.*

### Key words:

*Water purification, natural minerals, dolomite, ultrasound.*

Проблема очистки воды от избыточного количества тяжелых металлов не является новой, но в то же время поиск новых методов, технологий, а также материалов, пригодных для этих целей, является постоянным предметом изучения ученых разных стран [1].

Деятельность человека приводит к постоянному загрязнению поверхностных вод, что делает невозможным их применение в питьевых целях. Применение подземных вод для хозяйственно-питьевых целей также сталкивается с проблемами. Подземные воды характеризуются высоким содержанием растворимых соединений тяжелых металлов в связи с насыщением при соприкосновении воды с породами.

Более того, высокий рост степени индустриализации некоторых стран приводит к недостаточному использованию оборотных вод и попаданию отходов промышленных производств в почву и в природные водоемы. Наибольшее количество загрязнений связано с гальваническими производствами, сточные воды которых содержат высокие концентрации тяжелых металлов, таких как цинк, медь, хром, никель.

Снижение концентраций растворимых примесей тяжелых металлов в воде до значений, безопасных для использования человеком, а также снижение ущерба, наносимого человеком окружающей среде в процессе хозяйственной деятельности, является задачей выполняемого исследования. Для комплексного решения поставленной задачи необходимо было выбрать недорогой, но эффективный материал, пригодный для сорбционных процессов, а также использовать новый технологический метод для интенсификации сорбционных процессов.

Известно, что для водоочистки может быть использован минерал карбонатной породы – доломит, представляющий собой карбонатную породу с химической формулой –  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  [2].

Целью настоящей работы являлось исследование процессов осаждения примесей тяжелых металлов при использовании природного минерала доломита, измельченного при действии ультразвука.

### Результаты экспериментов и их обсуждение

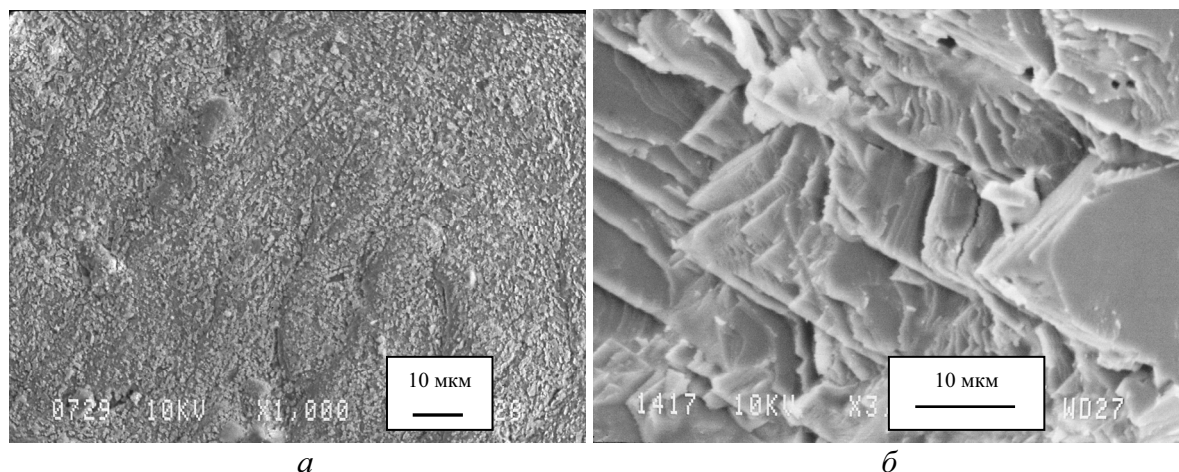
Использование псевдокипящего слоя, сформированного при действии потока воды [2], оказалось недостаточным для интенсификации процессов сорбции. Для наработки измельченного доломита и более эффективного воздействия на процессы сорбции в работе [3] был выбран ультразвук.

В работе использован природный минерал доломит Советского месторождения (Алтайский край, Россия). Насыпная плотность фракции (1...3 мм) составляет  $1460 \text{ кг/м}^3$ , водопоглощение – 2,8 %, пористость – 0,2 %, площадь удельной поверхности частиц –  $0,17 \text{ м}^2/\text{г}$ . Рентгенограмма доломита, полученная с помощью дифрактометра ДРОН-3,0, соответствует хорошо окристаллизованному двойному карбонату  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . В состав поверхности изученного доломита входят примеси железа, кремния, магния, фосфора, а также следы алюминия и марганца [3]. Поверхность обогащена кальцием в связи с вымыванием магния.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осадка при обработке модельного раствора марганца(II) позволил определить, что основной фазой осадка является  $\text{CaCO}_3$  (кальцит).

Режим псевдокипящего слоя создавался путем воздействия на находящиеся в воде частицы доломита массой 20 г ультразвуковых колебаний с частотой 22 кГц и потоком излучения  $0,15 \text{ Вт/см}^2$ .

Образцы осадка отработанного доломита были исследованы с помощью рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Элементный состав поверхности определяли с помощью приставки Link, установленной на микроскопе Jeol-840 (точность определения  $\pm 0,01 \text{ мас. \%}$ , глубина зондирования 5 нм). Образцы представляли собой осадки, полученные при обработке модельных растворов в кипящем слое доломита под действием потока воды и под действием ультразвука. Установлено, что поверхность осадка, полученного под действием потока воды, состоит на 100 мас. % из кальция (более легкие элементы не анализировали), а поверхность осадка, полученного под действием ультразвука, наряду с кальцием содержит также железо (0,83 мас. %) и кремний (2,46 мас. %).



**Рис. 1.** Микрофотографии поверхности измельченного доломита после обработки в дистиллированной воде в псевдокипящем слое под действием: а) потока воды; б) ультразвука

На рис. 1 представлены микрофотографии поверхности доломита, обработанного в дистиллированной воде в псевдокипящем слое под действием потока воды (рис. 1, а) и под действием ультразвука (рис. 1, б). На фотографии (рис. 1, а) видно отсутствие сколов, поверхность сглажена под действием потока воды. Это связано с вымыванием магния с поверхности доломита.

На фотографии (рис. 1, б) видны характерные следы микроразрушений доломита, вызванных ультразвуком: сколы и микроотверстия.

Доломит относится к карбонатам, воздействие ультразвука на которые сопровождается процессами растворения и гидролиза, в результате содержание ионов кальция и магния в воде может повышаться, также возможно изменение рН воды. Поэтому была исследована зависимость содержания солей жесткости и рН воды от времени обработки в кипящем слое в водопроводной воде. Общую жесткость модельного раствора определяли по [4]. Измерения рН воды проводили с помощью рН-метра рН-150М. Результаты измерений представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Зависимость содержания солей жесткости от времени обработки ультразвуком

Время обработки, с	Жесткость общая, мг-экв/л	Концентрация ионов кальция, мг/л	рН
0	5,97±0,91	95,06±4,41	7,40
5	5,86±0,92	92,70±4,36	7,48
10	5,88±0,93	93,10±4,35	7,49
20	5,94±0,91	92,70±4,36	7,52
40	5,91±0,92	92,90±4,34	7,53
80	6,00±0,91	93,10±4,35	7,63

Установлено, что общая жесткость исследуемых растворов при обработке ультразвуком в течение 80 с практически не изменилась, содержание ионов кальция уменьшилось, а содержание ионов магния – возросло.

При длительной обработке ультразвуком до 640 с наблюдался рост рН в диапазоне до 7,81.

В псевдокипящем слое доломита под действием ультразвука могут протекать процессы, для которых без действия ультразвука изобарно-изотермический потенциал  $\Delta G^\circ > 0$ , т. е. реакции термодинамически запрещены. Эти процессы рассматриваются как вынужденные и представляют первую стадию взаимодействия ультразвука с системой «доломит-вода». На поверхности измельченного доломита происходят реакции разложения и гидролиза доломита с образованием карбонатов кальция и магния, последний из которых, в свою очередь, растворяется и гидролизуется с образованием ионов магния и карбонат-ионов.

После прекращения действия ультразвука и установления равновесия в воде происходит растворение доломита с образованием ионов магния и карбонат-ионов – вторая стадия процессов взаимодействия доломита с водой, самопроизвольные процессы,  $\Delta G^\circ < 0$ . В условиях равновесия с водой вероятны процессы растворения доломита с одновременным гидролизом продуктов, образующихся при действии ультразвука. Учитывая, что карбонат магния обладает высокой растворимостью, можно предположить, что именно карбонат магния будет растворяться с образованием ионов магния и карбонат-ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Карбонат-ионы связываются с ионами кальция, которые содержатся в водопроводной воде, образуя кальцит. Конечными продуктами гидролиза доломита в соответствии с предложенной схемой являются гидроксид магния и карбонат кальция (наличие карбоната кальция установлено с помощью РФА), а гидроксид магния, очевидно, является рентгеноаморфным продуктом.

При гидролизе ионов магния образуются протоны, которые, согласно значениям произведения растворимости (ПР), вероятнее всего взаимодействуют с карбонатом магния, таким образом, рН воды не понижается, что установлено экспериментально.

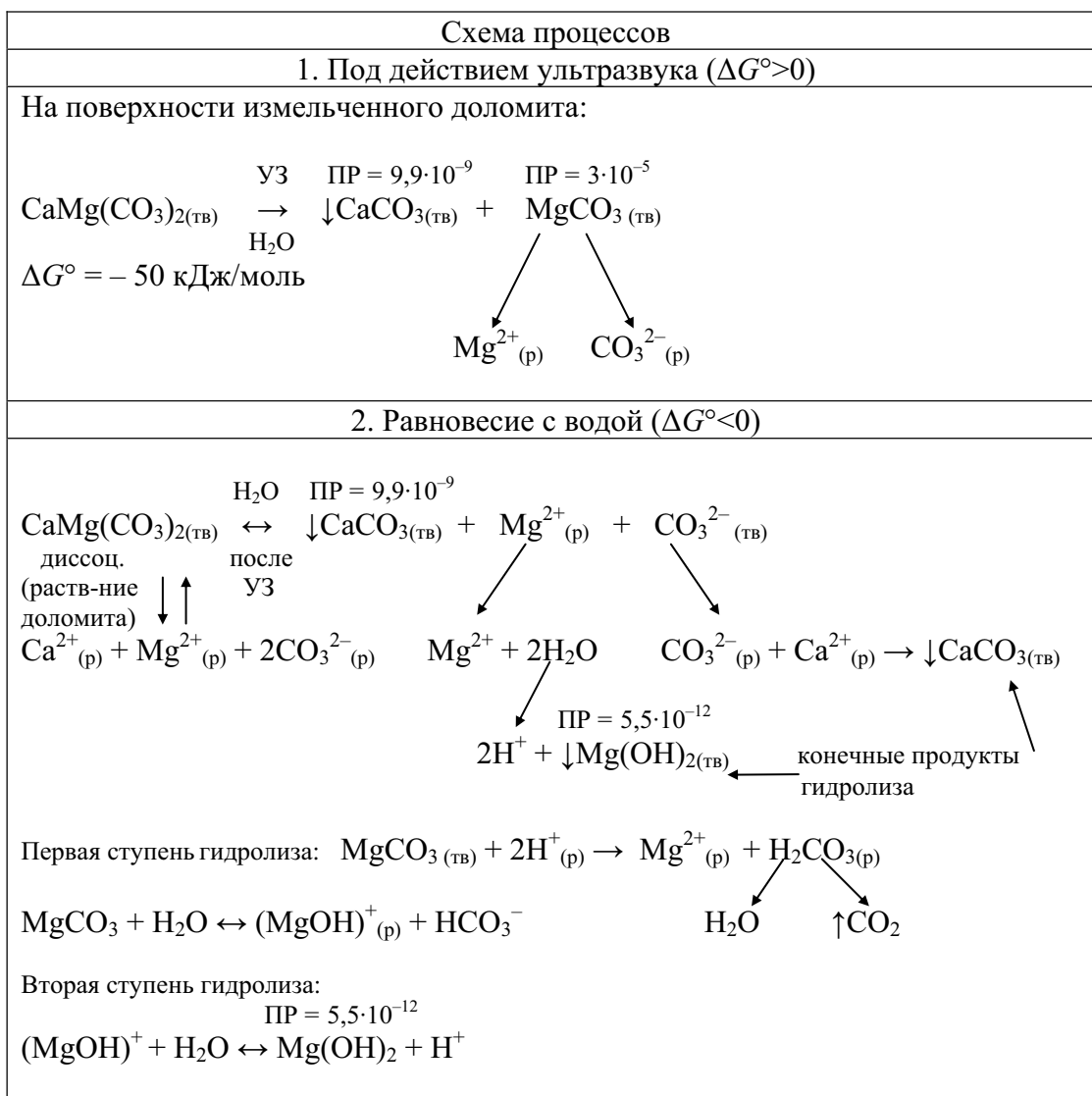


Схема процессов взаимодействия доломита с водой: 1) под действием ультразвука; 2) после действия ультразвука

Согласно произведению растворимости гидроксидов, которые образуют растворимые примеси тяжелых металлов и их карбонаты, видно, что они могут участвовать в связывании гидроксид-ионов, карбонат-ионов путем соосаждения, сокристаллизации с продуктами диссоциации доломита, кальцита и карбоната магния.

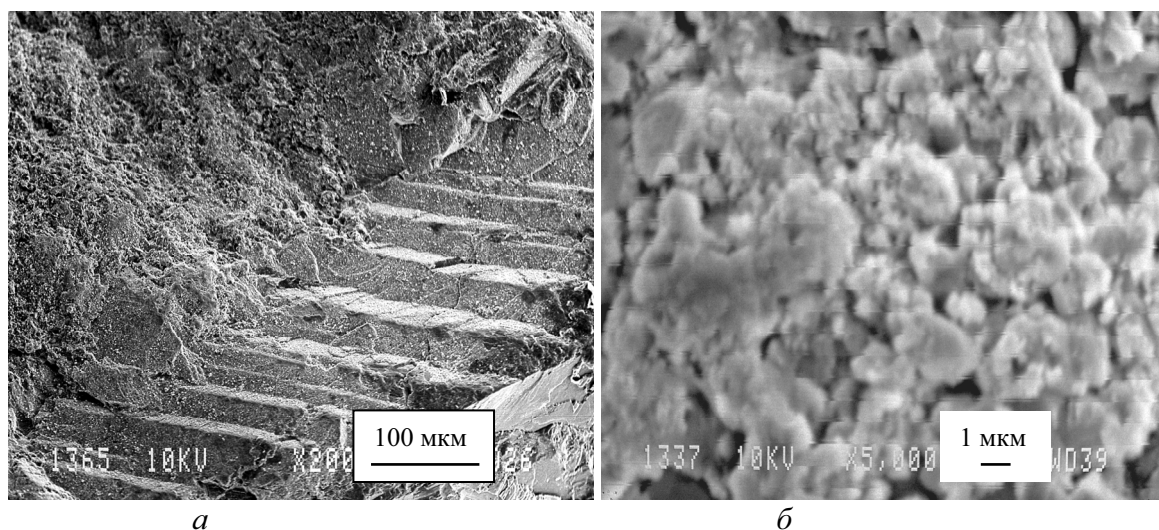
Таким образом, основной фазой мелкодисперсных продуктов измельчения доломита, согласно данным РФА, является кальцит  $\text{CaCO}_3$ , другим продуктом разрушения доломита под действием ультразвука, вероятно, является аморфизированный гидроксид магния. После обработки ультразвуком по данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии поверхность доломита обогащена атомами кальция, что может быть связано с более высокой устойчивостью кальцита к гидролизу в сравнении с устойчивостью карбоната магния к воде.

После обработки водопроводной воды в кипящем слое доломита при воздействии ультразвука на

поверхности минерала электронно-микроскопическими исследованиями были обнаружены участки с осадками, предположительно, примесей железа(III) и кремниевых кислот ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), при этом распределение примесей по поверхности доломита не равномерное, видны различные участки (рис. 2).

На поверхности частиц доломита видна кристаллическая, ступенчатая структура доломита, а другой участок уже покрыт осадком примесей, и структура доломита не просматривается (рис. 2, а). На поверхности ступенчатой структуры виден относительно тонкий слой отложений, который придает поверхности негладкость. Участок поверхности доломита с примесями покрыт рыхлым осадком, на отдельных участках полностью закрывающий поверхность и кристаллиты доломита (рис. 2, б).

В результате исследования были установлены зависимости концентраций исследуемых примесей от времени обработки воды ультразвуком в псевдокипящем слое доломита [5]. Эти зависимости но-



**Рис. 2.** Микрофотографии поверхности измельченного доломита после обработки водопроводной воды с примесью железа(II) и (III) под действием ультразвука в течение 5 с. Участок поверхности: а) с кристаллической структурой доломита; б) покрытый рыхлым осадком

сят одинаковый характер, а именно, в течение короткого времени (5...10 с) концентрация примесей резко уменьшается, а затем процесс их удаления замедляется (табл. 2). В результате воздействия ультразвука при постоянной массе доломита (20 г) достигнут следующий эффект по снижению содержания примесей: свинца более чем в 2,4 раза; ртути в 2,7 раза; цинка в 1,7 раза; меди в 4,9 раза; кадмия свыше 2,5 раза; железа общего свыше 10 раз.

**Таблица 2.** Зависимость концентрации растворимых примесей железа(II) и (III), меди(II), ртути(II) в модельных растворах от времени обработки ультразвуком в присутствии доломита

Примесь в воде, мг/л	Железо(II) и (III)	Медь(II)	Ртуть(II)
Исходная концентрация, мг/л	2,30	4,70	0,00100
Время обработки ультразвуком, с	5	0,23	0,00055
	10	0,22	0,00039
	20	0,23	0,00037
	40	0,19	0,00037

Результаты исследования позволяют использовать данный способ для интенсификации процессов сорбции в псевдокипящем слое твердых неорганических веществ (на примере доломита) под действием ультразвука. В то же время использование доломита в качестве сорбента связано с необходимостью тестирования исходного сырья; в процессе обработки воды не происходит снижения содержания солей жесткости (табл. 1). Для снижения их содержания необходим поиск новых сорбентов, которые, как ионообменники, уменьшали бы концентрацию ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

#### Выводы

1. Экспериментально исследован способ интенсификации процессов сорбции в псевдокипя-

щем слое твердых неорганических веществ (на примере доломита) при действии ультразвука частотой 22 кГц, потоком излучения 0,15 Вт/см<sup>2</sup>. Установлено, что отделение растворимых примесей тяжелых металлов при обработке воды в псевдокипящем слое происходит за короткое время 5...10 с.

- При действии ультразвуковых волн наблюдаются процессы скола кристаллитов с поверхности доломита, соударение частиц доломита, кавитация и наработка дисперсного сорбента. Диспергированный доломит имеет высокую сорбционную активность за счет свежееобразованной поверхности. Поверхность доломита непрерывно обновляется, поэтому примеси осаждаются на продукте диспергирования.
- Изучены состав и морфология продуктов взаимодействия дисперсного доломита с водой и примесями в различных условиях. В процессе растворения доломита и его гидролиза образуются кальцит и гидроксид магния. Установлено, что поверхность доломита подвержена вымыванию ионов магния, таким образом, поверхность обогащается кальцием. При этом адсорбированные на осадке примеси тяжелых металлов и поверхность блокируются примесями кремниевых кислот.
- Предложена схема физико-химических процессов, протекающих под действием ультразвука (вынужденные процессы,  $\Delta G^\circ > 0$ ) и процессов в условиях установления равновесия (самопроизвольные процессы,  $\Delta G^\circ < 0$ ). В основу положены процессы гидролиза, растворения, осаждения с учетом произведений растворимости веществ: концентрация солей жесткости незначительно увеличивалась, рост pH не наблюдался, содержание кремниевых кислот в воде снижалось.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богомолов М.В., Коверга А.В., Волков С.В. и др. Международный конгресс озоновых и ультрафиолетовых технологий в Лос-Анжелесе // Водоснабжение и санитарная техника. – 2008. – № 4. – С. 47–53.
2. Годымчук А.Ю. Технология изготовления силикатно-карбонатных сорбентов для очистки воды от катионов тяжелых металлов: дис. ... к.т.н. – Томск, 2003. – 141 с.
3. Милушкин В.М. Физико-химические процессы в кипящем слое доломита под действием ультразвука и разработка установки для доочистки питьевой воды: автореф. дис. ... к.т.н. – Томск, 2009. – 22 с.
4. ГОСТ Р 52407-2005. «Вода питьевая. Методы определения жесткости».
5. Милушкин В.М., Ильин А.П. Интенсификация процессов извлечения примесей тяжелых металлов из воды при действии ультразвука в кипящем слое доломита // Известия вузов. Сер. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – № 8. – С. 103–105.

Поступила 06.09.2010 г.

УДК 628.1:658.265

## МАЛОГАБАРИТНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ХОЗЯЙСТВЕННО-ПИТЬЕВОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ

М.В. Куликова, В.И. Косинцев, А.И. Сечин, С.В. Бордунов, И.А. Прокудин, О.А. Кудрин\*

Томский политехнический университет

E-mail: auct-68@Yandex.ru

\*ЗАО «НПФ «НОРД», г. Кемерово

*Выполнен цикл экспериментов по обезжелезиванию воды на волокнистых сорбентах из полипропилена и изучению антимикробных свойств посеребренных цеолитов. Спроектированы, испытаны и сертифицированы установки хозяйственно-питьевого водоснабжения с производительностью 200...1000 л/ч, которые позволяют довести качество воды до показателей СанПиН 2.1.4.1074-01.*

### Ключевые слова:

*Фильтрация, волокнистые сорбенты, цеолит, очистка воды.*

### Key words:

*Filtration, fibrous sorbents, zeolite, water treatment.*

Вода является определяющим фактором состояния природной среды, определяет как состояние здоровья человека, так и надежность работы малотоннажных водонагревательных установок.

Главный загрязнитель воды, используемой для хозяйственно-питьевого водоснабжения по всей территории Западной Сибири – железо, а концентрация его соединений в воде превышает ПДК в 3...20 раз.

В подземных водах при отсутствии растворенного кислорода железо обычно находится в виде двухвалентных ионов. Для удаления из воды железа применяют безреагентные и реагентные методы. Известно [1], что при фильтровании воды после аэрирования через зернистые загрузки на поверхности зерен образуется каталитическая пленка, состоящая в основном из гидроксида железа(III), которая активно влияет на процесс окисления и выделения ионов железа из воды и в значительной степени его интенсифицирует. Удаление ионов железа из воды в загрузке представляет собой гетерогенный автокаталитический процесс, в результате которого пленка, выполняющая функцию катализатора, непрерывно обновляется при работе фильтра. Пленка образуется и действует только при наличии в воде кислорода. Для обеспечения окисления железа(II) необходимо, чтобы содержание кислорода в воде в 4...6 раз превышало его теоретиче-

ский расход. В начале работы фильтра одновременно с образованием пленки происходит зарядка загрузки. Продолжительность зарядки зависит от качества воды и скорости фильтрации, определяется экспериментально и составляет от 30...40 ч до нескольких суток. Только после зарядки загрузки достигается полный и стабильный эффект обезжелезивания.

Целью данной работы стояло создание типовой серии малогабаритных автоматизированных установок обезжелезивания и обеззараживания воды, позволяющие довести качество воды, поступающей потребителям до требуемых нормативных показателей.

Для обеспечения требований СанПиН 2.1.4.1074-01 к потребляемой воде, нами в качестве фильтрующих загрузок на первой стадии водоподготовки предлагается использовать волокнистые сорбенты из полипропилена по ТУ 9081-001-46632946-00 (Санитарно-эпидемиологическое заключение 70ТС03.515.П.000316.03.05) [2], которые являются хорошими сорбентами для углеводов, взвешенных веществ, применяются для обезжелезивания, имеют плотность в 3 раза меньшую, чем песчано-гравийные загрузки и высокую химическую стойкость. На второй стадии водоподготовки для доочистки и обеззараживания предлагается использовать модифицированные серебром цеоли-