



УДК 541.16:182

Сорбционные процессы извлечения примесей тяжелых металлов из воды при действии ультразвука в кипящем слое доломита

Милушкин В.М., Ильин А.П.

НИИ высоких напряжений Томского Политехнического Университета, Томск

Поступила в редакцию 14.02.2009 г.

Аннотация

Изучено влияние ультразвука на сорбционную способность доломита растворимых в воде примесей в условиях кипящего слоя доломита. Содержание примесей снижается кратно после обработки в течение 5-10 с. Показано, что воздействие ультразвука на доломит позволяет повысить pH воды без увеличения общей жесткости.

Ключевые слова: кипящий слой, примеси, ультразвук, осаждение, питьевая вода, очистка воды, примеси тяжелых металлов, растворимые примеси, фотоколориметрия

Influence of Ultrasound on Sorption Capability of Dolomite Mineral of Soluble Impurities in Dolomite Boiling Layer Was Studied. Content of Admixtures after 5-10 Second in Some Times Was Decreased. It Was Shown, that the Action of Ultrasound on Dolomite Increased of Water pH with out of Sum Total Hard Water.

Keywords: Basic Words: Boiling Layer, Admixtures, Ultrasound, Precipitation, Water Drink, Cleaning Water Purification, Heavy Metal Admixtures, Soluble Impurities, Photocolorimetry

Введение

Загрязнение рек и озер привело к невозможности их использования в качестве источников питьевой воды. Поэтому в ряде регионов России стали использовать подземные воды. В процессе изучения состава подземных вод оказалось, что во многих регионах России водоносные горизонты характеризуются повышенным содержанием железа, фтора, меди, свинца и других нормируемых микроэлементов [1-5]. В последнее десятилетие в России были обстоятельно изучены причинно-следственные связи неинфекционной заболеваемости населения с природным и антропогенным загрязнением питьевой воды [6].

К стойким химическим загрязнителям кумулятивного действия со специфическими токсическими свойствами относятся и тяжелые металлы. Содержание тяжелых металлов в природных водах значительно превышает установленные нормативами СанПин [7] значения предельно-допустимых концентраций в питьевой воде.

Тяжелые металлы относятся к неорганическим компонентам воды, способным оказывать вредное влияние на здоровье человека.

Альтернативным методом оптимизации водообеспечения индивидуальных потребителей перспективным являются доочистка воды с использованием аппаратов малой и средней производительности с использованием природных сорбентов [8]. Их низкая себестоимость и распространенность по территории России позволяет расширить масштаб их применения для очистки воды. Наиболее перспективный в плане очистки воды согласно ранее проведенным исследованиям [9-12] является минерал доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$).

Вместе с тем проведенные исследования не позволили реализовать все его возможности в очистке воды от примесей тяжелых металлов. Было установлено, что природный доломит имеет высокие показатели сорбции растворимых примесей тяжелых металлов. Так же было отмечено, что механическое воздействие на доломит с частотой 50 Гц недостаточно [12] и, для увеличения скорости сорбции, следовательно, производительности, необходимо это воздействие усилить.

Целью настоящей работы являлось исследование процессов извлечения из воды примесей железа(II) и (III), меди(II), ртути(II) в кипящем слое доломита при действии ультразвука, а также исследование влияния продуктов истирания доломита на интенсификацию процесса сорбции.

Эксперимент

В работе в качестве сорбента использовали природный минерал – доломит Советского месторождения Республики Алтай, который предварительно был измельчен механическим способом в шаровой мельнице. Частицы минерала имели форму многогранников светло-серого цвета без блеска. Они имели следующие характеристики: насыпная плотность фракции (1-3мм) – 1460 кг/м^3 , водопоглощение – 2,8 %, пористость – 0,2 %, площадь удельная поверхности частиц – $0,17 \text{ м}^2/\text{г}$.

Химический состав был представлен основной фазой CaCO_3 и MgCO_3 .

Для определения рН брали образец измельченного доломита массой 20 г и помещали в стеклянную емкость, куда затем заливали водопроводную воду в объеме 250 мл. После этого емкость с водой и доломитом помещали в устройство ультразвуковой обработки, где воздействовали ультразвуком определенный период времени, после чего проводили измерение рН воды.

Для изучения влияния доломита на содержание примесей ионов кальция и магния в качестве модельного раствора использовали водопроводную воду. Общую жесткость модельного раствора определялась по ГОСТ Р52407-2005. Параллельно определяли карбонатную жесткость модельного раствора по РД 52.24.403-2007.

Анализ элементного состава осадка взвеси проводили с помощью микроанализатора «Link», установленного на микроскопе JSM-840. Элементный состав поверхностного и приповерхностного слоев осадка взвеси толщиной 5 нм определяли с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, начиная с элемента фосфора.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) основана на анализе с помощью электронного спектрометра энергетического распределения фотоэлектронов, покидающих поверхность образца при его облучении монохроматическим рентгеновским излучением. Статистическая обработка экспериментальных данных проводилась по стандартной схеме [13]. Средняя квадратичная ошибка среднего арифметического измерения составляла не более 5%.

Определение массовой концентрации железа(II) и (III) проводили путем колориметрирования окрашенного соединения сульфата железа(II) (ГОСТ 4148) с сульфосалициловой кислотой. Оптическую плотность измеряли в диапазоне длин волн 400-430 нм (фотоколориметр КФК-3). Для определения концентрации примесей железа использовали калибровочный график. Суммарная погрешность измерений составляла $0,02 \pm 0,01$ мг/дм³ [14].

Для определения содержания примесей меди (II) использовали колориметрирование желто-коричневого комплекса меди(II) с диэтилдитиокарбаматом натрия. Для устранения мешающего влияния железа и солей жесткости в анализируемый раствор ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) ГОСТ 4165 добавляли раствор сегнетовой соли. Для определения концентрации меди(II) также использовали метод калибровочного графика [15].

Содержание примесей ртути (II) в модельном растворе определяли по методике, основанной на методе инверсионной вольтамперметрии (ИВ), которая была разработана в Томском политехническом университете [16]. Процесс измерений в методе ИВ состоит из двух основных стадий: электронакопления ртути $\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}^0$ на поверхности золотографитового индикаторного электрода и затем электрорастворения примеси ртути. Измерительная ячейка представляла собой трехэлектродную систему с хлоридсеребряным электродом сравнения. Фоновый электролит - это раствор, содержащий азотную кислоту концентрацией 0,12 моль/л и раствор соли золота концентрацией (по Au^{3+}) 100 мг/л. Процесс электрорастворения ртути с поверхности электрода и регистрацию аналитического сигнала на вольтамперограмме выполняли при линейно меняющемся потенциале (от 0,00В до +0,85). Регистрируемая при электрорастворении вольтамперограмма имеет один максимум при $E = 0,60\text{В}$. Потенциал максимума (тока пика) характеризует природу анализируемого элемента, а величина максимального тока пропорциональна концентрации ртути. Концентрацию ртути в испытуемых растворах определяли по методу добавок государственных стандартных образцов (ГСО).

Обработку воды проводили на экспериментальной установке, блок схема которой представлена на рис. 1.

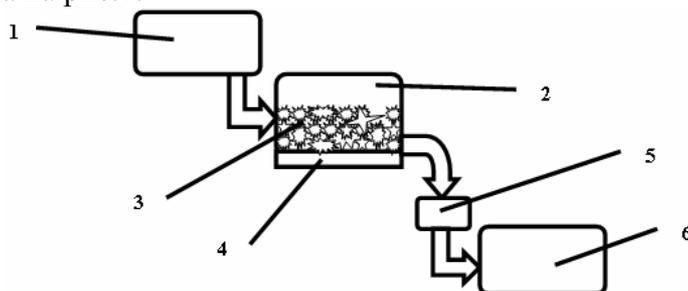


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки

Экспериментальная установка построена таким образом, что вода проходит через ее емкости самотеком, т.е. под действием сил гравитации. Очищаемый модельный раствор из стеклянной емкости 1 подавали в металлическую емкость 2, в которую предварительно засыпали сорбционную загрузку 3 доломита (фракции 2; 4; 6; мм), к дну которой присоединены источники ультразвука 4 (мощность - 15 Вт/см², частота - 22кГц). Под воздействием источника ультразвуковых колебаний частицы доломита находятся в состоянии хаотического движения (циркуляции) и соударении, создают кипящий слой. При механическом действии поверхность доломита обновляется, что было визуально отмечено по появлению сначала опалесценции, а затем и по помутнению раствора. Продукты механического измельчения переходят в

активную к сорбции взвесь. Таким образом, в условиях кипящего слоя из воды осаждаются растворимые примеси. Очищенная вода самотеком подается в осветлитель 5, откуда она далее поступает в накопитель очищенной воды 6.

Обсуждение результатов

В табл.1 приведены результаты определения pH от времени обработки воды в кипящем слое доломита под действием ультразвука.

Таблица 1. Зависимость pH воды от времени обработки в присутствии доломита водопроводной воды ультразвуком

Время воздействия ультразвуком, с	0	5	10	20	40	80	160	320	640
pH воды	7,4	7,48	7,49	7,52	7,53	7,63	7,7	7,73	7,81

В результате воздействия ультразвука на воду с доломитом происходит увеличение pH, в первые 5 секунд на 1%, в последующие 60 с на 3%, а за 600 с на 5,5%.

В табл.2 представлены результаты изменения жесткости модельного раствора в кипящем слое доломита под действием ультразвука.

Таблица 2. Жесткости воды от времени ее при обработки в кипящем слое доломита при действии ультразвука

Время обработки, с	Определяемый элемент	Полученный результат анализа	ПДК
0	Жесткость общая	$5,97 \pm 0,90$ °Ж	7,0 °Ж
5		$5,86 \pm 0,88$ °Ж	
10		$5,88 \pm 0,88$ °Ж	
20		$5,94 \pm 0,89$ °Ж	
40		$5,91 \pm 0,89$ °Ж	
80		$6,00 \pm 0,90$ °Ж	
0	Кальций	$95,06 \pm 4,38$ мг/л	180 мг/л
5		$92,70 \pm 4,29$ мг/л	
10		$93,10 \pm 4,30$ мг/л	
20		$92,70 \pm 4,29$ мг/л	
40		$92,90 \pm 4,29$ мг/л	
80		$93,10 \pm 4,30$ мг/л	

Влияние ультразвука на интенсификацию сорбции посредством осаждения на активную сорбционную взвесь изучали с использованием водопроводной воды В табл.3. приведены данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) осадка взвеси после обработки водопроводной воды в кипящем слое доломита при действии ультразвука

В результате воздействия ультразвука на доломит происходит интенсификация сорбции растворимых в воде примесей железа и кремния.

Таблица 3. Результаты анализа содержания химических элементов в осадке

Содержание элемента, % мас.	Ca	Fe	Si
Осадок взвеси после обработки водопроводной воды в кипящем слое доломита без действия ультразвука	100	-	-
Осадок взвеси после обработки водопроводной воды в кипящем слое доломита под действием ультразвука	95,08	1,06	3,86
Осадок взвеси после обработки модельного раствора с примесью никеля в кипящем слое доломита под действием ультразвука	98,83	1,17	-
Осадок взвеси после обработки модельного раствора с примесью меди (II) в кипящем слое доломита под действием ультразвука	98,93	0,25	0,82

В табл.4 представлены значения экспериментальных концентраций примесей тяжелых металлов железа(II) и (III), меди(II) и ртути(II) до и после обработки в кипящем слое доломита при действии ультразвука.

Таблица 4. Зависимость концентрации растворимых примесей железа(II) и (III), меди(II), ртути(II) модельных растворов от времени обработки в присутствии доломита ультразвуком

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	1,95	0,00055
	10	0,22	0,95	0,00039
	20	0,23	1,10	0,00037
	40	0,19	1,85	0,00037

Модельный раствор Fe^{2+} был приготовлен из сульфата железа (II). Согласно полученным результатам (табл.4) ультразвуковое воздействие на доломит приводит к тому, что основной технический эффект - снижение содержания примеси железа (II) и (III) достигается уже после 10с обработки ультразвуком. При дальнейшей увеличении времени обработки до 40с наблюдается постоянство оптической плотности раствора и, соответственно, содержания железа (0,19 - 0,32мг/л).

Для оценки влияния массы доломита на эффективность обработки воды ультразвуком была проведена обработка воды в присутствии образцов доломита различной массы (рис.2).

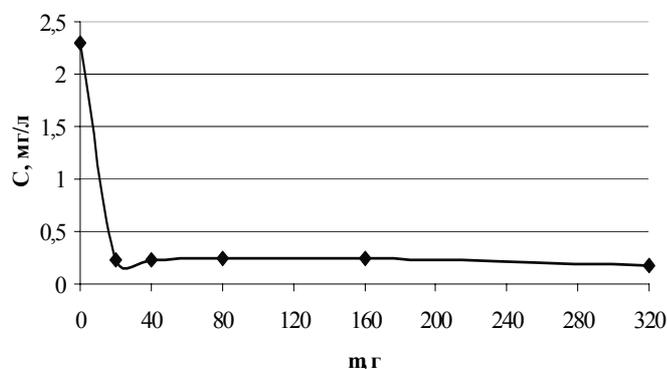


Рис.2. Зависимость концентрации растворимых примесей железа(II) и (III) после обработки воды ультразвуком от массы загрузки доломита

Таким образом, после обработки воды УЗ в течение 10с концентрация железа в воде снижается \approx в 10 раз и затем остается практически постоянной $\approx 0,2$ мг/л.

Осаждение растворимых примесей меди (II) изучали с использованием модельного раствора, приготовленного из сульфата меди. За первые 5с произошло снижение концентрации примеси меди(II) в 2,4 раза, а за следующие 10 с – еще в 2,0 раза. С увеличением времени обработки наблюдались колебания концентрации примеси Cu(II) в очищаемой воде, тем не менее, за 20-40с обработки достигалось устойчивое снижение концентрации \approx в 4 раза.

Для изучения влияния ультразвука на осаждение ионов ртути(II) был приготовлен модельный раствор с концентрацией 0,001мг ртути(II) в 1л раствора. Под действием ультразвука в течении 5 с концентрация примеси ртути (II) снизилась в $\approx 1,8$ раза, а после 20 с – в 2,7 раза.

Заключение

- При воздействии ультразвука на доломит возможно увеличение рН, что дает возможность более полного осаждения гидроксидов тяжелых металлов.

- Установлено, что общая жесткость обработанной водопроводной воды не изменяется и остается в пределах погрешности, а карбонатная жесткость уменьшается на 1,1 %.

- Примесь кремния, содержащаяся в водопроводной воде (10,68 мг/л), в процессе обработки воды в кипящем слое под действием ультразвука соосаждается с примесями на активной к сорбции взвеси (3,86 мг/л), и уменьшается на 27,7 %.

- Показано, что применение ультразвукового воздействия на доломит многократно повышает активность доломита к сорбции примесей тяжелых металлов из воды. За 5-10 с ультразвукового воздействия концентрация железа(II) и железа(III) снизилась \sim в 10 раз, меди(II) – в 4,4 раза, ртути (II) - \sim в 2 раза. Примеси тяжелых металлов удаляются из воды путем соосаждения на механически активированной поверхности доломита и на дисперсных продуктах измельчения доломита под действием ультразвука.

- Метод обработки воды ультразвуком в кипящем слое доломита рекомендуется для доочистки питьевой воды и доведения ее показателей до международных стандартов.

Список литературы

1. Зуев В.А., Картавых О.В., Шварцев С.Л. Химический состав подземных вод Томского водозабора // Обской вестник, 1994. Т.3,4. С.69-77.

2. Дюкарев А.Г., Львов Ю.А., Хмелев В.А. и др. Природные ресурсы Томской области. Новосибирск: Наука. Сиб.Отд-ние. 1991. 176 с.

3. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., Тропинина Е.А. К вопросу о безреагентной очистке подземных вод Западной Сибири // Материалы IV международной научно-практической конференции «Хозяйственно-питьевая и сточные воды: проблемы очистки и использования», май 2002г. Пенза: Изд-во «Приволжский Дом знаний», 2002. С.69-71.

4. Кузьмина Э.М., Смирнова Т.А. Роль соединений фтора в предупреждении стоматологических заболеваний // Профилактика и укрепление здоровья. 2001. Т.3.- С.17-22.
5. Агафонова Н.И., Тихановская Г.А., Лебедева Е.А. // Проблемы экологии на пути к устойчивому развитию регионов. Материалы Междунар. Науч.-техн. конф. (Вологда, 17-19 мая 2001г.) Вологда: ВоГТУ. 2001. С.216-158.
6. Волкотруб Л.П., Егоров И.М. Питьевая вода Томска гигиенический аспект. Томск. Изд-во Науч.тех.литер. 2003. 184 с.
7. Санитарно - эпидемиологические правила и нормативы СанПин- 21.4.1074-01. М.: Минздрав России. 2002. 101 с.
8. Кац Б.М., Стрикаленко Т.В., Длубовская Р.М. Доочистка Днестровской водопроводной воды с помощью бытового фильтра // Химия и технология воды. 1993. Т.15. Вып 11-12. С.772-776.
9. Казанцева Н.М., Ильина Л.А., Золотова Т.П. Использование доломита в очистке сточных вод // Химия и технология воды. 1996. Т.18. Вып 5. С. 555-557.
10. Мамченко А.В., Кий Н.Н., Чернова Л.Г.. Исследование влияния способов модификации природного доломита на деманганацию воды. // Химия и технология воды. 2008. Т.30. Вып 4. С 347-357.
11. Никифоров А.Ю. Ильина Л.А., Сударушкин А.Т. Использование природного доломита и его термомодифицированных форм для очистки сточных вод от катионов тяжелых металлов // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 1999. Т.42. Вып 4. С 138-140.
12. Годымчук А.Ю. Технология изготовления силикатно-карбонатных сорбентов для очистки воды от катионов тяжелых металлов // Дисс. на соискание уч. степ. к.т.н. Томск. 2003. 141 с.
13. Дерфель К. Статистика в аналитической химии.- М.: Изд-во Мир, 1969, - 242 с.
14. ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая» концентрация железа – М.: ИПК Изд-во стандартов. 1999. 15 с.
15. ГОСТ 4388-72. Методы определения массовой концентрации меди. - М.: ИПК Издательство стандартов. 2001. 10 с.
16. МУ 08-47/162. Воды природные, питьевые и очищенные сточные. Вольтамперометрический метод измерения массовой концентрации ртути. Томск Изд-во ТПУ. 2005. 10 с.

Милушкин Владимир Михайлович – аспирант особого структурного подразделения «НИИ высоких напряжений» Томского Политехнического Университета, Томск, тел: (3822) 56-46-33

Ильин Александр Петрович – д.х.н., проф., зав.кафедрой общей и неорганической химии ЕНМФ ТПУ, Томск, тел. (3822) 56-46-33

Milushkin Vladimir M. – Post Graduate of the Scientific Research Institute of High Voltages Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: mvmih@rambler.ru

Ilyin Alexander P. – Professor, Head of General and Inorganic Chemistry Department of Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: ilyin@tpu.ru