

X-ray diffractometry analysis was conducted for determination of phase composition of Fe/Co nanotubes. As a result it was found, that tested samples are single-phase with BCC structure with lattice parameter different from reference value. It can be assumed, that observed phase is solid solution of cobalt substitution in iron, because obtained value of parameter was slightly higher than value of standard sample.

The average size of crystallite is calculated by Scherrer equation(1):

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

where $k = 0,9$ - dimensionless coefficient of particle shape (constant of Scherrer), $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ - wave length of X-ray, β - half-width of reflex at half-height (FWHM) and θ – the angle of diffraction (angle of Bragg).

According to literature data BCC structure is typical for arrays of Fe/Co nanotubes with Co content more than 90% [15] and films with cobalt content > 85% [16]. The smaller width at half of height (FWHM) of mail diffraction line (110) on X-ray pictures (0.722° for $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$, 0.706 for $\text{Fe}_{58}\text{Co}_{42}$, 0.702 for $\text{Fe}_{55}\text{Co}_{45}$ and 0.695 for $\text{Fe}_{49}\text{Co}_{51}$) indicates increasing degree of crystallinity with decreasing atomic content of iron in nanotubes. Parameters a of unit cell for tested samples were defined as a result of processing obtained X-ray pictures. Picture 5b shows graph of dependence of parameter of unit cell on cobalt concentration in nanotubes. During approximation of obtained dependence it was found, that parameter of unit cell is decreasing with increasing cobalt concentration practically linearly with coefficient $\partial a / \partial C = -0.0208 \pm 0.02 \text{ \AA}$. It is obvious, that decreasing parameter of cell unit is due to difference of r radii of Fe and Co atoms, which are equal to : $r(\text{Fe}) = 1.227 \text{ \AA}$, $r(\text{Co}) = 1.191 \text{ \AA}$.

References

1. J.C. Hulteen, C.R. Martin J. Mater. Chem. 1997, V.7, p.1075
2. S.K. Chakarvarti, J. Vetter. Radiation Measurements, 1998, V.29, p.149-159.
3. L.Piroux, S.Dubous, S.Demoustier-Champagne. Nuclear Instr. Meth. Phys. Res.1997, V.B 131, p.357
4. D. Fink, A.V. Petrov, V. Rao et al. Rad.Meas. 2003, v. 36, p 751.
5. Veena Gopalan E., Malini K.A., Santhoshkumar G. et. al. Nanoscale Res Lett. 2010, v5, p.889–897
6. A.M. Stortini, L.M. Moretto, A. Mardegan and etc, Sensors and Actuators B 207 (2015) 186–192
7. R. P. Chauhan, Pallavi Rana, J Radioanal Nucl Chem, DOI 10.1007/s10967-014-3262-3
8. D. Gehlawat, R.P. Chauhan / Materials Chemistry and Physics 145 (2014) 60 – 67
9. R.P. Chauhan et al., Journal of Experimental Nanoscience, 201 Vol. 9, No. 8, 871–876
10. Amandeep Kaur, R. P. Chauhan, J Mater Sci: Mater Electron (2013) 24:4302–4310
11. D. Gehlawat, R.P. Chauhan / Materials Research Bulletin 49 (2014) 454–461
12. J. Duan et al. / Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 267 (2009) 2567–2570
13. F. Nasirpouri et al. / Journal of Magnetism and Magnetic Materials 308 (2007) 35–39
14. A. Azarian et al. / Thin Solid Films 517 (2009) 1736–1739
15. Chen Z., Zhan Q., Xue D., Li F., Zhou X. Mössbauer study of Fe-Co nanowires. J. Phys. Condens. Matter. 2002. V.14. P.613–620.
16. Hunter D., Osborn W., Wang K., Kazantseva, N.. et al. Giant magnetostriction in annealed $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$ thin-films. Nat. Commun. 2011. V.2. P.518.

УДК 628.164-926.41

Микропузырьковая обработка как перспективный метод снижения жесткости воды

Маланова Н.В., Сечин А.И., Журавков С.П.

Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет, Томск, Россия

malanova.nat@yandex.ru

Актуальность работы обусловлена дефицитом пресной воды и созданием технологий для эффективного снижения солей жесткости в минерализованных водах.

Цель работы: обоснование выбора микропузырьковой обработки воды для интенсификации процессов удаления солей жесткости.

Результаты: микропузырьковая обработка воды позволяет достигнуть более глубокого умягчения при меньшем расходе реагента и без дополнительного подогрева воды вследствие получения гетерогенной газожидкостной среды.

Ключевые слова: Жесткость воды, реагентное умягчение, микропузырьковая обработка.

Дефицит пресной воды уже сейчас становится мировой проблемой [1]. Одним из направлений в решении этой проблемы является вовлечение в водопотребление новых источников пресных вод, например артезианских. Однако артезианские воды в большинстве случаев оказываются сильноминерализованными, т.е. не соответствуют нормам по жёсткости воды и по величине сухого остатка.

Из всех известных способов снижения жёсткости воды [2], наиболее часто применяют термические, реагентные, ионного обмена и комбинированные, представляющие собой различные их сочетания [3-5]. Целесообразность применения того или иного метода умягчения определяется химическим составом исходной воды, требованиями к качеству очищенной воды, надежностью, технологичностью, экономическими затратами и экологической безопасностью.

Термический способ умягчения воды [6,7] основан на смещении углекислотного равновесия при нагревании воды в сторону образования карбоната кальция и гидроксида магния, устраняет только карбонатную жёсткость. Термический метод обработки применяется в случаях, когда не требуется глубокого умягчения воды и когда в исходной воде содержится в основном гидрокарбонат кальция, так как образование гидроксида магния и выпадение его в осадок происходит очень медленно. Содержание органических веществ в исходной воде замедляет процесс кристаллизации и выпадения шлама, что также значительно снижает эффективность термического метода. Кроме этого, термический метод обработки является энергозатратным, что делает его малоприменимым для практической реализации.

Умягчение воды реагентными методами основано на обработке ее реагентами, образующими с кальцием и магнием малорастворимые соединения, такие как карбонат кальция, гидроксид магния, ортофосфаты кальция и магния с последующим их отделением в осветлителях, тонкослойных отстойниках и осветлительных фильтрах. В качестве реагентов используют известь, кальцинированную соду, гидроксиды натрия и бария, ортофосфаты натрия. Устранение временной жесткости нейтрализацией гидрокарбонатов гашеной известью применяется редко [8], вследствие образования мелкодисперсного осадка, медленной агрегации, что требует дополнительных реагентов для укрупнения частиц. Кроме того, высокое содержание мелкодисперсных органических веществ препятствует образованию осадка. Фосфатный способ обычно используют для более глубокого умягчения, предварительно умягченной известью и содой воды, но из-за высокой стоимости фосфата натрия практически реализуется мало [9,10]. Недостатками бариевого метода являются токсичность бариевых солей и значительные экономические затраты. Бариевый способ [11] чаще применяют при частичном обессоливании воды для извлечения сульфатов, недостатками данного метода являются токсичность бариевых солей и значительные экономические затраты.

Сущность ионного обмена [12] заключается в способности ионообменных материалов поглощать из воды положительные катионы кальция и магния или отрицательные ионы в обмен на эквивалентное количество ионов натрия или водорода. Недостатками катионирования являются предварительная подготовка очищаемой воды, большой расход реагентов и воды для отмывки ионита от регенерационного раствора, большое количество сточных вод, качество которых не соответствует нормативам.

Как следует из вышеизложенного, рассмотренные методы умягчения воды хотя и используются, но имеют ряд недостатков, связанных с высокими энергозатратами, необходимостью предварительной подготовки воды, большим расходом реагентов, утилизацией продуктов очистки. Поэтому вопрос поиска комплексных, эффективных и экономически выгодных технологий снижения жесткости воды остается открытым.

Известным способом интенсифицирования технологических процессов является увеличение степени дисперсности систем и поверхности контакта фаз. Одним из способов диспергирования является получение микропузырьковых газожидкостных сред. Такие среды были получены академиком Струминским В.В. в 1984 г. и далее были исследованы в работах Бошнякова Б.В., Попова В.В. [13]. Пузырьковые газожидкостные реакторы и установки в виду их высокой экономичности и надежности получили широкое распространение в химической, атомной, микробиологической, пищевой отраслях промышленности. Поэтому, одним из перспективных направлений решения проблемы снижения жесткости воды может являться использование микропузырьковой обработки воды.

Целью данной статьи является обоснование выбора микропузырьковой обработки воды для интенсифицирования процессов удаления солей жесткости.

Методы исследований

Для обработки воды применяли гидродинамический генератор (рис. 1), представляющий собой вертикальный аппарат с решеткой, имеющей значение проходного сечения, равное 5 %, и диаметр отверстий 400 мкм. Длина канала отверстий L выбиралась из условия $L \geq 10d$, где d – диаметр одного отверстия.

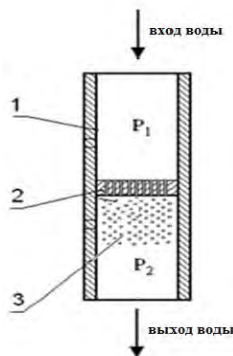


Рис. 1. Схема гидродинамического генератора: P_1 – давление на входе; P_2 – давление на выходе; 1 – корпус установки; 2 – решетка; 3 – микропузырьковая газожидкостная среда

Для формирования микропузырьковой газожидкостной среды воду пропускали через решетку при избыточном давлении в водопроводной сети 0,25 МПа. В обработанную воду вводили раствор гидроксида аммония с содержанием 25 % мас. в количестве 0,12–1,00 см³ на 1 дм³ воды. В результате происходило образование карбоната кальция из содержащегося в воде гидрокарбоната кальция. Полученную суспензию отфильтровывали.

Измерение общей жесткости проводили методом трилонометрического титрования в соответствии с ГОСТ 31954-2012 «Метод определения общей жесткости».

Результаты и их обсуждение

Ранее полученные результаты [14] подтверждают, что микропузырьковая обработка водных растворов в гидродинамическом генераторе приводит к созданию гетерогенной системы вода–газ. При прохождении водных растворов через отверстия в решетке гидродинамического генератора образуются зоны пониженного давления и происходит дегазация воды, сопровождающаяся удалением растворенных газов и образованием парообразной воды вследствие разрыва водородных связей. В результате чего в растворе образуются пузырьки, заполненные парогазовой смесью, и газовая фаза движется в жидкой среде в виде дискретных пузырьков. Для подземных вод Западной Сибири характерно содержание углекислого газа [15], и при создании микропузырьковой газожидкостной среды происходит его концентрирование в микропузырьках и удаление из раствора, что способствует повышению pH и смещению углекислотного равновесия в направлении образования карбонат-ионов. Генерируемые микропузырьки служат центрами зародышеобразования кристаллического карбоната кальция, кристаллизация которого начинается на границе раздела фаз. Т.е. микропузырьковая обработка водных растворов обеспечивает решение нескольких задач:

1. Дегазации обрабатываемой воды;
2. Повышения pH среды и смещения углекислотного равновесия в сторону разрушения гидрокарбонат-ионов с образованием карбонат-ионов;
3. Получения границы раздела фаз и образования центров зародышеобразования кристаллов;

Существенным является тот факт, что равномерное распределение микропузырьков в объеме воды обеспечивает наиболее эффективный процесс кристаллизации нерастворимых солей жесткости на границе раздела фаз, что исключает инкрустацию нерастворимого осадка на стенках оборудования из-за создания центров кристаллизации нерастворимых солей на поверхности микропузырьков. Несмотря на это, применение микропузырьковой обработки не обеспечивает снижение общей жесткости воды до нормативных значений.

Как было указано ранее, одним из наиболее часто используемых способов умягчения воды является реагентный метод, к недостаткам которого можно отнести высокую стоимость используемых реагентов и необходимость нагрева воды, что также приводит к дополнительным энергозатратам. Микропузырьковая обработка воды позволит достигнуть более глубокого умягчения воды при меньшем расходе реагента и без дополнительного подогрева воды вследствие увеличения дисперсности системы вода–газ и получения гетерогенной газожидкостной среды. Так, микропузырьковая обработка повышает эффективность при использовании аммиачного метода умягчения воды [14,16]. В таблице 1 представлены значения общей жесткости водопроводной воды после добавления гидроксида аммония. Как следует из данных таблицы 1, жесткость воды уменьшается с увеличением количества вводимого гидроксида аммония и ростом температуры воды.

Аналогичные эксперименты были выполнены на воде, предварительно обработанной в гидродинамическом генераторе, при температуре воды 15 °С. Результаты представлены в таблице 2.

Сравнивая результаты, приведенные в таблицах 1 и 2, можно сделать вывод: обработка воды реагентным способом с использованием гидроксида аммония 0,025 мас.% при температуре воды 40 °С приводит к снижению жесткости до 3,05 °Ж, в то время как в воде, предварительно

обработанной в гидродинамическом генераторе, значение общей жесткости снижается до 1,60 °Ж уже при температуре воды 15 °С и концентрации гидроксида аммония 0,012 мас. %.

Таблица 1. Зависимость изменения общей жесткости водопроводной воды от содержания гидроксида аммония

Содержание NH_4OH в воде, % мас.	Общая жесткость, (°Ж)	
	15 °С	40 °С
0	5,60	5,50
0,003	5,30	5,00
0,006	4,80	4,50
0,012	4,40	4,00
0,025	3,20	3,05

Таблица 2. Зависимость изменения общей жесткости водопроводной воды от содержания гидроксида аммония с предварительной обработкой в гидродинамическом генераторе

Содержание NH_4OH в воде, % мас.	Общая жесткость, (°Ж)
0	5,60
0,003	4,70
0,006	3,60
0,012	1,60
0,025	1,60

Предлагаемый способ обработки воды легко вписывается в существующие технологические схемы умягчения воды. Микропузырьковую обработку воды рекомендуется использовать как предварительную стадию при реализации ряда химических методов умягчения воды для снижения расхода реагентов и исключения нагрева воды, что приведет к уменьшению экономических и энергетических затрат. Предпосылками успешной реализации данного метода являются отсутствие энергозатрат, высокая экологичность метода, возможность комплексного решения проблемы качественного приготовления воды. Применение микропузырьковой обработки в качестве предварительной стадии водоподготовки позволит решить актуальную проблему снижения жесткой воды для регионов, испытывающих дефицит пресной воды.

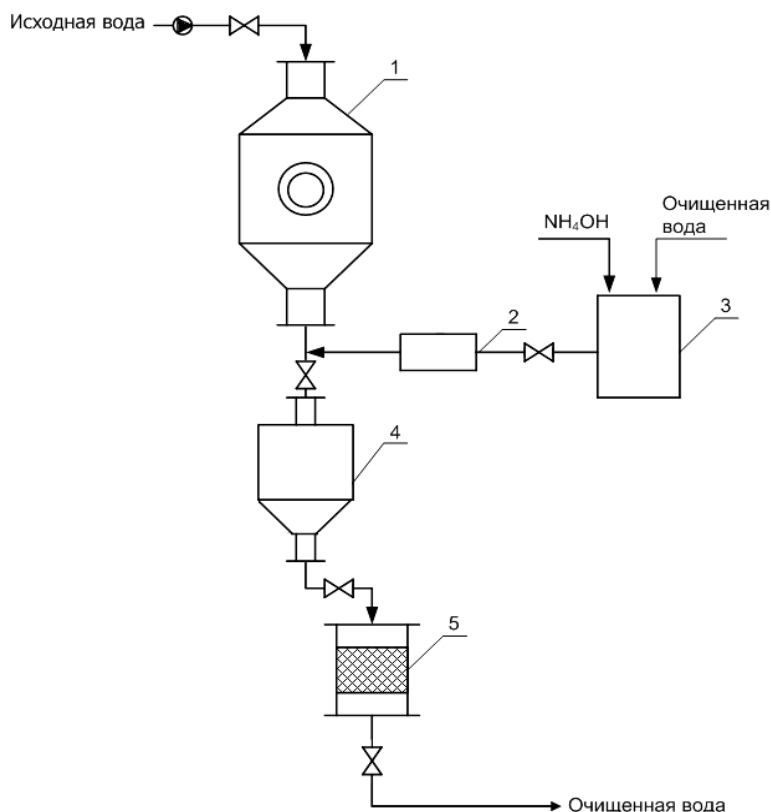


Рис.2. Аппаратурно-технологическая схема удаления гидрокарбоната кальция из подземных вод: 1 – микропузырьковая камера; 2 – дозатор гидроксида аммония; 3 – ёмкость с раствором гидроксида аммония; 4 – бак-реактор образования карбоната кальция; 5 – патронный фильтр

Учитывая очередность технологических операций по очистке воды от ионов кальция, определенную на основании проведенных исследований [14, 16], была предложена аппаратурно-технологическая схема удаления гидрокарбоната кальция из подземных вод, представленная на рисунке 2.

Раствор реагента (NH_4OH) предварительно готовится в емкости 3, в которой кристаллический гидроксид аммония растворяется в очищенной воде до концентрации, равной 25 мас. %.

Исходная вода под давлением, создаваемым насосом, поступает в микропузырьковую камеру 1, где проходит обработку в гидродинамическом генераторе для получения микропузырьковой газожидкостной среды. Полученная микропузырьковая газожидкостная среда перемещается в бак-реактор 4, предварительно смешиваясь с гидроксидом аммония, который подается через дозатор 2 из емкости 3. На этом участке схемы происходит интенсивное образование зародышей твердой фазы. Расход реагента составляет $0,5 \text{ дм}^3$ на 1 м^3 обрабатываемой воды. Этим достигается введение в систему очистки воды гидроксида аммония до его содержания, равного 0,012 мас. %, что соответствует снижению жесткости воды до значения $1,6 \text{ }^\circ\text{Ж}$. В баке-реакторе 4 протекает процесс кристаллизации карбоната кальция. Образующаяся суспензия разделяется в патронном фильтре 5. Наиболее подходящим для этой цели является патронный фильтр марки «ФМО». При необходимости патронный фильтр 5 регенерируют обратным током очищенной воды. Периодичность регенерации зависит от производительности установки и содержания солей жесткости в очищаемой воде.

Выводы

1. Микропузырьковая обработка позволяет получать гетерогенную газожидкостную систему, за счет чего достигается более глубокое умягчение при меньшем расходе реагента и без дополнительного подогрева воды;

2. Применение микропузырьковой обработки решает следующие задачи: повышает pH водных растворов, формирует границу раздела фаз и центры кристаллизации, обеспечивает дегазацию обрабатываемой воды;

3. Применение микропузырьковой обработки как предварительной стадии умягчения увеличивает эффективность процесса и снижает экономические и энергетические затраты.

Работа выполнена по теме ГЗ «Наука» 7.1504.2015.

Список литературы

1. Глобальная экологическая перспектива 3. – М.: ИнтерДиалект, 2002. – 479 с.
2. Водоподготовка: Справочник /Под ред. С.Е. Беликова. – М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.
3. Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. – Киев: Наукова думка, 1980. – 253 с.
4. Рябчиков Б. Е. Современная водоподготовка – Москва: ДеЛи плюс, 2013. – 680 с.
5. Присяжнюк В.А. Жесткость воды: способы умягчения и технологические схемы // Сантехника. Кондиционирование. Отопление. – 2004. - № 11. – С. 26–30.
6. Громогласов А.А., Копылов А.С., Пильшиков А.П. Водоподготовка: процессы и аппараты. – М.: Энергоатомиздат, 1990 – 272с.
7. Лифшиц О.В. Справочник по водоподготовке котельных установок. – М.: Энергия, 1976. – 288 с.
8. Николадзе Г.И. Улучшение качества подземных вод. – М.: Стройиздат, 1987. – 126 с.
9. Фрог Б.Н. Водоподготовка. – М.: Изд-во МГУ, 2001. – 680 с.
10. Стерман. Л.С., Покровский В.Н. Химические и термические методы обработки воды на ТЭС. – М.: Энергия, 1981. – 232 с.
11. Сомов М.И. Водоснабжение. – М.: Инфра-М, 2007. – 287с.
12. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. – Л.: Химия, 1980. – 152 с.
13. Бошнятов Б.В. О перспективах применения микропузырьковых газожидкостных сред в технологических процессах // Изв. ВУЗ. Физика. – 2005. –Т.48. № 11– С. 49-54.
14. Маланова Н.В., Коробочкин В.В., Косинцев В.И. Применение микропузырьковой обработки для снижения жесткости воды // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 324. – №3. – С. 108–111.
15. Волкотруб Л.П., Егоров И.М. Питьевая вода Томска. Гигиенический аспект. – Томск: Изд-во НТЛ, 2003. – 195 с.
16. Маланова Н.В., Косинцев В.И., Коробочкин В.В. Микрогетерогенные процессы в технологии умягчения подземных вод Западной Сибири // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2014.– Т.57.– № 1. – С.39-42.