

УДК 628.16.081:549.67

ПРИМЕНЕНИЕ САХАПТИНСКОГО ЦЕОЛИТА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ ПИТЬЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

О.Б. Назаренко, Р.Ф. Зарубина, А.С. Вейсгейм

Томский политехнический университет
E-mail: olganaz@tpu.ru

Исследованы физико-химические свойства природного цеолита Сахаптинского месторождения Красноярского края и возможность его использования для улучшения качества воды питьевого назначения в динамических условиях. Эффективность очистки скважинной воды Кожевниковского района Томской области составила по $Fe_{общ}$ – 96...100 %, Ca^{2+} – 62,9...100 % в зависимости от исходной концентрации примесей.

Ключевые слова:

Природный цеолит, природная вода, очистка воды, обезжелезивание, жесткость.

Key words:

Natural zeolite, natural water, water purification, removal of iron, hardness.

Поверхностные воды Томской области достаточно сильно загрязнены в результате сбросов сточных вод промышленных и сельскохозяйственных предприятий, нефтегазодобывающего комплекса [1]. Поэтому источником хозяйственно-питьевого водоснабжения населения Томской области являются, в основном, подземные воды. Качество подземных вод в естественных природных условиях по ряду показателей не отвечает требованиям СанПиН 2.1.4.1074–01. Например, содержание железа в скважинных водах достигает 30 ПДК, марганца – 4, аммиака – 2, кремния – 1,8 [2].

Железо в подземной воде содержится в виде двухвалентного иона Fe^{2+} . Использование воды такого состава требует специальной водоподготовки, включающей, как правило, аэрацию для перевода Fe^{2+} в трехвалентное железо Fe^{3+} , отстаивание и фильтрование. В мелких населенных пунктах Томской области водоподготовка, как правило, примитивна и включает только стадию отстаивания. Употребление подземных вод для питьевых целей без предварительной их подготовки создает угрозу здоровью населения, вызывая различные заболевания, поэтому обеспечение населения Томской области качественной питьевой водой является острой проблемой.

Одним из наиболее простых и дешевых способов очистки воды является фильтрование воды через природные сорбенты [3]. Перспективным фильтровальным материалом для повышения качества воды являются природные цеолиты, которые представляют собой широко распространенное и дешевое минеральное сырье, обладают уникальным спектром физико-химических, адсорбционных и ионообменных свойств, благодаря чему находят широкое применение в практике очистки сточных вод [4–6]. Цеолиты относятся к группе каркасных алюмосиликатов, бесконечный алюмосиликатный каркас которых образуется при сочленении через общие вершины тетраэдров $[AlO_4]^{5-}$ и $[SiO_4]^{4-}$ [7]. Каркасы имеют регулярную систему полостей, сообщающихся между собой каналами, в которых находятся катионы металлов и молеку-

лы воды, способные свободно удаляться и поглощаться структурой, благодаря чему происходит ионный обмен. Структурная формула цеолита может быть представлена следующим образом: $M_{m/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$, где $x+y$ – сумма тетраэдров в элементарной ячейке, m – число катионов M (калия, натрия, кальция, магния), n – валентность катиона.

В России цеолитовые породы широко распространены. В южных районах Красноярского края находятся месторождения: Пашенское, Сахаптинское, Сырьское, Пашкино. Минеральный состав залежей глинисто-полевошпат-цеолит-кварцевый. Цеолитовые минералы представлены гейландитом и клиноптилолитом. Содержание цеолита колеблется от 10 до 60 % и более.

Некоторые свойства сахаптинского цеолита были изучены при исследовании возможности использования цеолитового сырья в технологии цеолитосодержащих вяжущих и производства изделий на их основе [8]. Химический состав цеолитовой породы Сахаптинского месторождения представлен следующими оксидами, мас. %: SiO_2 – 66,01; Al_2O_3 – 12,51; Fe_2O_3 – 2,36; TiO_2 – 0,34; CaO – 2,27; MgO – 1,66; K_2O – 3,24; Na_2O – 1,04. По химическому составу цеолитовая порода Сахаптинского месторождения относится к высококремнеземистой, характеризуется высоким отношением Si/Al – 4,4; общее содержание SiO_2 и Al_2O_3 составляет 78,52 %; мольное отношение SiO_2/Al_2O_3 – 8,94.

Сорбционные свойства сахаптинского цеолита изучены недостаточно, в отличие от цеолитов других месторождений. Перспективность использования природного цеолита Сахаптинского месторождения для обеспечения безопасности продуктов питания показана в работе [9], где подтверждены сорбционные свойства сахаптинского цеолита в отношении ряда тяжелых металлов, микроорганизмов, ионов жесткости. Исследованы процессы извлечения нефтепродуктов из вод, загрязненных нефтью, бензином и маслами [10], на сахаптинском цеолите. Высокая эффективность использования цеолита для

удаления из модельных растворов ионов аммония и возможность его использования для очистки коммунальных сточных вод установлена в работе [11].

Целью данной работы является изучение возможности улучшения качества скважинной воды Томской области с помощью природного цеолита Сахаптинского месторождения Красноярского края в динамических условиях.

Материалы и методики экспериментов

Для исследований свойств сахаптинского цеолита и использованы методы анализа: рентгенофазовый (РФА), дифрактометр ДРОН-3.0; термический с помощью термоанализатора SDT Q600; инфракрасная (ИК) спектроскопия (спектрометр Nicolet 5700); электронно-микроскопический анализ (электронный микроскоп JSM-7500FA); химический анализ. Химический состав скважинной воды определен титриметрическим и фотоколориметрическими методами (фотоколориметр КФК-2). Анализы выполнены в ТПУ на базе Научно-аналитического центра, Наноцентра и УНПЦ «Вода».

Для анализа сорбционных свойств образец цеолита был измельчен в щековой дробилке и разделен на фракции с помощью механического сита. В экспериментах использованы фракции размером 1,0...2,0 и 0,5...1,0 мм. В стеклянную колонку было помещено 70 мл цеолита. Перед экспериментом была проведена предварительная активация цеолита 10 % водным раствором NaCl в течение 1 ч, затем образец цеолита был промыт дистиллированной водой и высушен при температуре 20 °С. Скорость фильтрования природной воды составляла 7...8 мл/мин. Для анализа осуществлялся отбор каждые 100 мл фильтрата.

Эксперименты по очистке проводили с использованием двух проб природной воды из с. Батурино Кожевниковского района Томской области. Первая проба – водопроводная вода, это скважинная вода, прошедшая стадию отстаивания. В связи с тем, что концентрация $Fe_{\text{общ}}$ в этой пробе относительно невелика, перед экспериментом в нее был добавлен ГСО Fe(III) так, что концентрация $Fe_{\text{общ}}$ составила 2,3 мг/л. Вторая проба воды была взята из скважины

на ул. Набережная с. Батурино, которая для питьевых нужд не используется. Химический состав взятых проб приведен в таблице, в соответствии с которой скважинная вода Кожевниковского района характеризуется как гидрокарбонатная кальциевая, слабощелочная, умеренно-жесткая (5,2...6,5 мг-экв/л).

Таблица. Характеристики скважинной воды Кожевниковского района Томской области

pH	Концентрация, мг/л									
	CO ₂	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Fe _{общ}	M*
7,7	48,4	335,5	<2	3,8	87	10,2	6,1	1,1	0,3	443,6
6,7	105,6	439,2	<2	1,3	206	13,2	23,5	1,9	1,5	688,6

M* – общая минерализация.

Результаты и их обсуждение

Согласно данным электронно-микроскопического исследования частицы цеолита имеют брусковидную (рис. 1, а) и пластинчатую (рис. 1, б) форму, характерную для клиноптилолита, с размерами 2...15 мкм.

С помощью РФА определен минералогический состав цеолитовой породы (рис. 2). Исследуемый образец содержит в своем составе клиноптилолит, гейландит, а также примесные породы – кварц, монтмориллонит, полевои шпат и кристобалит. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными для соответствующих цеолитов других месторождений [4, 5].

Клиноптилолит является термически устойчивой модификацией цеолита. Термическая устойчивость сахаптинского цеолита была исследована с помощью термогравиметрического анализа. На термограмме образца цеолита (рис. 3) регистрируется слабый эндотермический эффект с максимумом 77,9 °С, типичный для данного минерала и обусловленный его дегидратацией. Установлено, что кривая дегидратации как функция температуры является плавной, что характерно для фазы клиноптилолита [5]. Уменьшение массы образца при нагревании до 1000 °С составило 9,22 %, причем максимальная потеря адсорбированной воды ~6 % наблюдалась в температурном диапазоне от 80 до 300 °С.

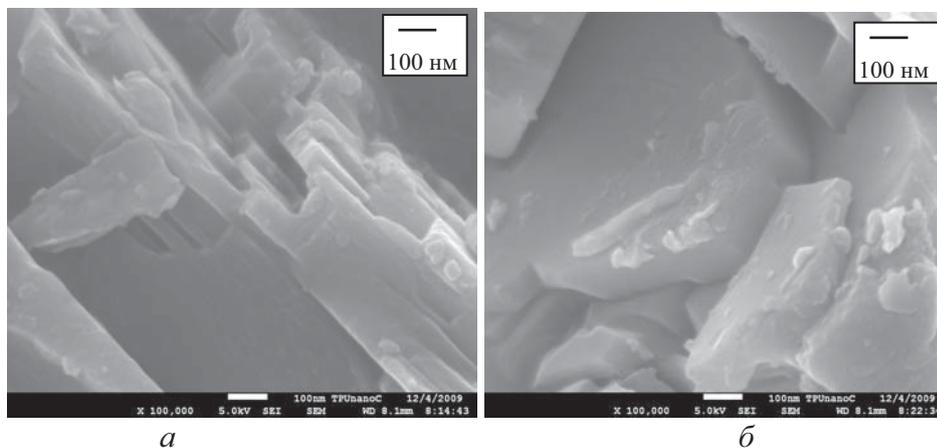


Рис. 1. Микрофотографии сахаптинского цеолита

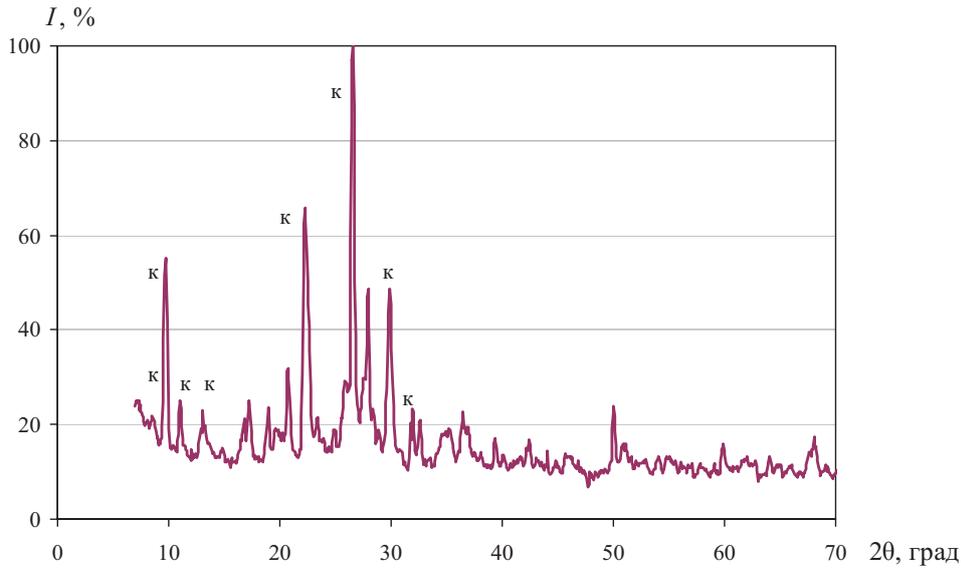


Рис. 2. Дифрактограмма образца сахалинского цеолита: к – клиноптилолит

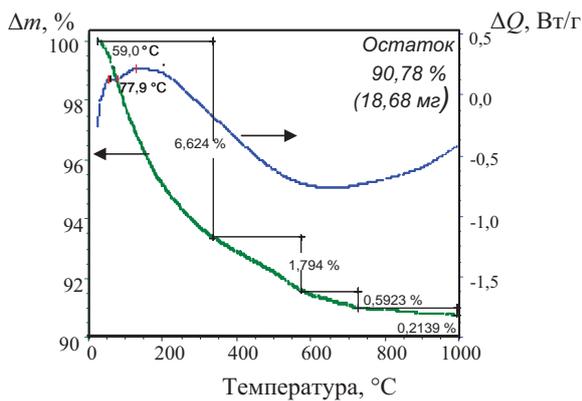


Рис. 3. Термограмма образца сахалинского цеолита, скорость нагрева 10 град/мин, среда – воздух

Наличие характерных для фазы клиноптилолита [7] структурных групп в образце сахалинского цеолита установлено методом ИК-спектроскопии (рис. 4). Наиболее интенсивная полоса поглощения при 1052 см^{-1} соответствует асимметричным валентным колебаниям связи Si–O–Si. Полосы поглощения при 804 и 780 см^{-1} связаны с валентными колебаниями связи Al–O, а 473 см^{-1} – с деформационными колебаниями Al–O₄. С наличием цеолитной воды связаны полосы поглощения в диапазоне $3240\text{--}3734\text{ см}^{-1}$: $3638,6\text{ см}^{-1}$ – полоса связанных водородной связью с кислородом каркаса OH-групп; $3406, 3249\text{ см}^{-1}$ – полосы антисимметричных и симметричных валентных колебаний изолированных OH-групп; 1625 см^{-1} – полоса деформационных колебаний молекул воды.

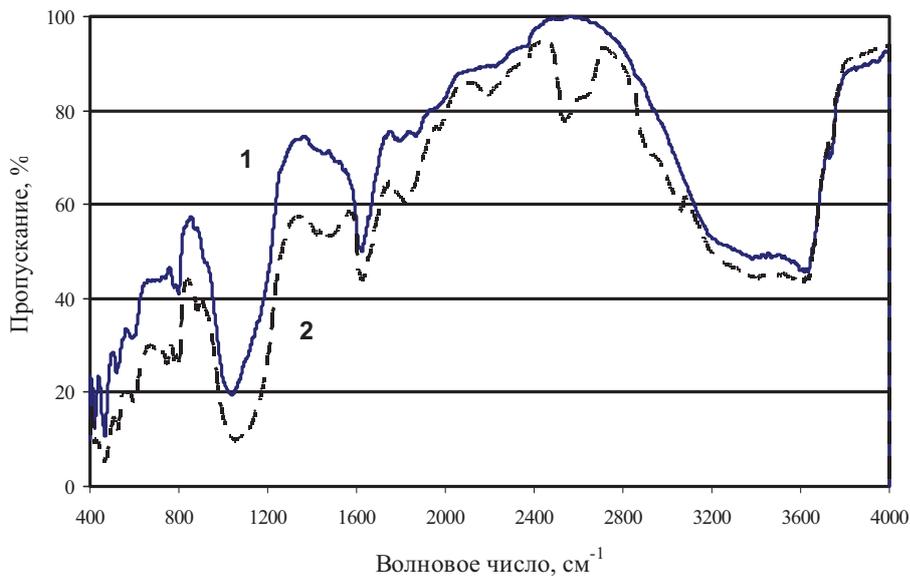


Рис. 4. ИК-спектры образцов цеолита исходного (1) и после фильтрования природной воды (2)

Результаты экспериментов по очистке скважинной воды Кожевниковского района Томской области с помощью сахаптинского цеолита представлены на рис. 5 и 6. В соответствии с полученными данными эффективность удаления $Fe_{\text{общ}}$ в условиях проведенных экспериментов составила 96 % после фильтрования через колонку 700 мл воды для первой пробы воды и 100 % после фильтрования 500 мл для второй пробы (рис. 5). Концентрация ионов железа в фильтрате становится меньше ПДК, величина которой согласно требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 в воде для хозяйственно-питьевых нужд составляет 0,3 мг/л. Обменная емкость цеолита по ионам железа составила 20...50 мг-экв/г.

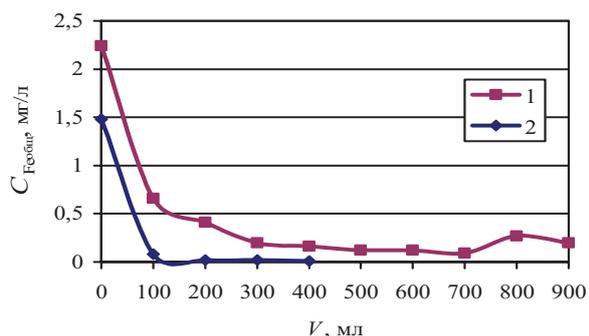


Рис. 5. Зависимость концентрации $Fe_{\text{общ}}$ в фильтрате от объема отфильтрованной воды

Наряду с обезжелезиванием, цеолиты могут успешно использоваться и для умягчения воды – удаления солей жесткости, в частности, ионов Ca^{2+} . Поэтому представляло интерес проверить эффективность сахаптинского цеолита по отношению к ионам Ca^{2+} . Для первой пробы воды эффективность удаления Ca^{2+} составила 100 % при прохождении через колонку 200...500 мл воды, а для второй пробы, в которой концентрация Ca^{2+} была значительно выше, эффективность составила 62,9 % (рис. 6).

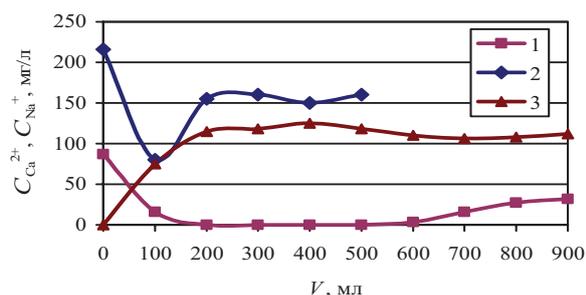


Рис. 6. Зависимость концентрации Ca^{2+} (кривые 1 и 2) и Na^{+} (кривая 3) в фильтрате от объема отфильтрованной воды

Основной обменный ион при очистке воды на сахаптинском цеолите – это ион натрия. На рис. 6 показана зависимость изменения концентрации ионов натрия в воде после фильтрования через цеолит. В процессе умягчения происходит замещение ионов Na^{+} в цеолите на катионы Ca^{2+} . В результате соли жесткости из воды удаляют-

ся, а в фильтрате появляются соли натрия. На ИК-спектре образца цеолита после фильтрования через него природной воды (рис. 4) наблюдаются дополнительные полосы поглощения 1446, 1481, 1822, 2215, 2560, 2650 cm^{-1} , которые связаны с присутствием карбонатов кальция и натрия.

Предварительная обработка цеолита 10 % водным раствором $NaCl$ перед экспериментами способствовала насыщению цеолита обменными ионами натрия. Это простой и недорогой способ подготовки цеолита к очистке воды и его регенерации, в результате которого эффективность удаления из воды загрязнителей существенно возрастает. Регенерация может проводиться многократно.

Сорбционная способность цеолитовых минералов при обработке природных вод зависит от размера фракций. С уменьшением размеров фракций увеличивается общая поверхность активных центров и число непосредственных контактов главных каналов с катионами железа [5, 12]. В связи с этим сорбционные свойства цеолитов увеличиваются. С другой стороны, в проведенных нами экспериментах установлено, что использование для обработки воды в динамических условиях цеолита фракции $\leq 1,0$ мм нецелесообразно из-за проблемы отделения тонкой дисперсной фазы от водной среды.

Оценка безвредности цеолита [12] для человека свидетельствует об отсутствии биохимических морфологических и гистохимических изменений в организме людей. Более того, применение цеолитов на водопроводных станциях показало [12], что мелкодисперсная фракция цеолитов со слоем загрузки фильтра до 50 см обладает высокой способностью очистки воды от кишечных вирусов, следовательно, способствует снижению вероятности передачи вирусных желудочно-кишечных заболеваний водным путем. Несмотря на отсутствие токсичности цеолита для человека, предлагается использовать для улучшения качества питьевой воды фракцию цеолита размером 1,0...2,0 мм, которая более устойчива к механическому истиранию в динамических условиях. Все представленные выше результаты экспериментов выполнены на фракции 1,0...2,0 мм.

Выполненные исследования показали, что сахаптинский цеолит является хорошим сорбционным материалом и может быть рекомендован для дальнейших исследований с целью изготовления фильтров и обработки скважинной воды, предназначенной для хозяйственно-питьевых целей населения.

Выводы

Показана возможность улучшения качества питьевой воды с помощью сахаптинского цеолита на примере скважинной воды Кожевниковского района Томской области. Эффективность очистки в зависимости от исходной концентрации примесей составила для $Fe_{\text{общ}}$ – 96...100 %, для Ca^{2+} – 62,9...100 %. Концентрации исследованных примесей в воде после фильтрования не превышали предельно допустимых значений согласно СанПиН 2.1.4.1074-01.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савичев О.Г. Реки Томской области: состояние, использование и охрана. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 202 с.
2. Экологический мониторинг: Состояние окружающей среды Томской области в 2008 году / гл. ред. А.М. Адам. – Томск: Оптимум, 2009. – 144 с.
3. Ильин А.П., Милушкин В.М., Назаренко О.Б., Смирнова В.В. Разработка новых методов очистки воды от растворимых примесей тяжелых металлов // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 40–44.
4. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – Киев: Наукова думка, 1981. – 207 с.
5. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. – М.: Наука, 1988. – 128 с.
6. Wang S., Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment // Chemical Engineering Journal. – 2010. – V. 156. – № 1. – P. 11–24.
7. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 781 с.
8. Смирнская В.Н. Цеолитсодержащие вяжущие повышенной водостойкости и изделия на их основе: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 1998. – 24 с.
9. Пушмина И.Н., Хорунжина С.И., Пермякова Л.В. Использование цеолитов Сибири в производстве напитков // Пиво и напитки. – 2009. – № 3. – С. 18–19.
10. Сироткина Е.Е., Новоселова Л.Ю. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13. – № 3. – С. 359–377.
11. Дуданова П.А., Назаренко О.Б., Зарубина Р.Ф. Исследование физико-химических характеристик сахаптинского цеолита // Энергетика: экология, надежность, безопасность: Матер. докл. XIV Всеросс. научно-техн. конф. – Томск: ТПУ, 2008. – С. 176–178.
12. Савченков М.Ф. Цеолиты Сибири и Дальнего Востока: эколого-гигиенические аспекты // Сибирский медицинский журнал. – 2009. – № 2. – С. 15–18.

Поступила 14.03.2011 г.

УДК 537.52;54.058

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ УДАЛЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

М.Б. Хаскельберг, Л.Н. Шиян, Я.И. Корнев, А.И. Галанов, Н.А. Титова, Д.С. Девянин

Томский политехнический университет

E-mail: lab024@yandex.ru

Предложен комплексный метод очистки воды от нефтепродуктов, состоящий в активации окислительных процессов на границе раздела фаз «газ-жидкость» под воздействием импульсного электрического разряда, после чего следует стадия фильтрования на зернистых природных загрузках или сорбентах. Метод позволил снизить содержание нефтепродуктов в воде с 2 до 0,07 мг/л, что приближается к нормативным требованиям для вод, сбрасываемых в водоемы рыбохозяйственного назначения.

Ключевые слова:

Сточные воды, очистка воды, импульсный электрический разряд, нефтепродукты.

Key words:

Waste water, water purification, pulsed electric discharge, oil and petroleum.

В настоящее время нефтепродукты являются широко распространенными антропогенными загрязнителями поверхностных водоёмов и различных водотоков, а в некоторых регионах они обнаруживаются и в подземных источниках питьевого водоснабжения. Нефтепродукты попадают в окружающую среду в результате техногенных аварий, сброса производственных неочищенных и недостаточно очищенных нефтесодержащих сточных вод и в значительном количестве вследствие стихийного отвода ливневого и талого стоков с территорий, загрязненных различными нефтепродуктами. В связи с этим, проблема эффективной очистки нефтесодержащих сточных вод является одной из наиболее актуальных. Удаление нефтепродуктов до значений соответствующих нормативным требованиям, которые установлены на уровне 0,05 мг/л для водоемов рыбохозяйственного назначения, является сложной методической и технической задачей.

В сточных водах нефтепродукты могут находиться в свободном, связанном и растворенном состояниях [1]. Крупнодисперсные, свободные нефтепродукты традиционно удаляются в результате отстаивания. Для удаления мелкодисперсных и связанных нефтепродуктов обычно используют флотационные способы очистки, методы электрокоагуляции и электрофлотации. Использование этих методов позволяет снизить концентрацию нефтепродуктов в техногенных водах до значений 20 мг/л. Более глубокая очистка от мелкодисперсных, а особенно эмульгированных нефтепродуктов до 10 мг/л достигается в процессах фильтрования.

Увеличить эффективность удаления нефтепродуктов из сточных вод можно при использовании метода фильтрования через природные зернистые загрузки после флотации с предварительной коагуляцией. Такая методика обработки приводит к снижению остаточной концентрации нефтепродуктов