

На правах рукописи

Годымчук Анна Юрьевна

**ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СИЛИКАТНО-КАРБОНАТНЫХ
СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ КАТИОНОВ
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск 2003 г.

Работа выполнена в лаборатории №14 ГНУ "НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете".

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
профессор

Ильин А.П.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Козик В.В.

доктор геолого-минералогических наук,
профессор

Рихванов Л.П.

Ведущая организация:

Научно-исследовательский и Конструкторский Институт Минатома РФ,
г. Северск.

Защита состоится «___» ноября 2003 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при Томском политехническом университете по адресу: 634034 г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан _____ октября 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета,
кандидат технических наук, доцент

Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы связана с проблемой поиска эффективных сорбентов среди природных минералов для извлечения растворимых примесей тяжелых металлов из воды.

Существует большое количество природных сорбентов-минералов, которые недостаточно изучены и поэтому не нашли широкого промышленного применения. Между тем, относительно высокие сорбционные свойства, дешевизна и широкая распространенность в природе обуславливают целесообразность их использования в технологиях водоподготовки. На современных станциях по очистке питьевой воды используются следующие материалы: кварцевый песок, «горелые породы», альбитофиры и др. Кварц имеет низкие сорбционные свойства по отношению к тяжелым металлам, а сложный состав альбитофиров и «горелых пород» создает ряд проблем в процессе водоподготовки.

Для исследования были выбраны природные силикатные и карбонатные минералы сибирских месторождений: кварц, волластонит, диопсид, тремолит, доломит и мрамор. Основаниями для такого выбора являются образование труднорастворимых соединений катионов тяжелых металлов при ионном обмене с растворимыми карбонатами и силикатами, а также низкая степень гидролиза образующихся соединений. Известно также, что пресная вода природных источников, контактирующая с карбонатными и силикатными породами, практически не содержит примесей тяжелых металлов. Таким образом, широкое распространение выбранных минералов в природе и их повышенное химическое сродство к катионам тяжелых металлов позволяют сделать предположение о возможности их использования в качестве сорбентов-ионообменников для очистки воды, в частности, от примесей железа и марганца.

Цель работы. Разработка технологии изготовления сорбентов на основе природных минералов с повышенными сорбционными характеристиками по отношению к катионам тяжелых металлов.

Задачи исследования.

1. Исследовать влияние состава, структуры и свойств поверхности природных кальций-магниево-силикатных минералов и карбонатных пород на их сорбционные свойства по отношению к катионам железа (II) и марганца (II).
2. Исследовать влияние предварительного прокаливания природных минералов в интервале 500-800⁰С на состав, структуру и сорбционную активность поверхности полученных сорбентов.
3. Установить стадии сорбционного процесса и трансформирования поверхности минералов при удерживании катионов железа (II) и

марганца (II), а также исследовать состав и морфологию продуктов взаимодействия сорбентов с примесями.

4. Исследовать микроструктурное состояние поверхности сорбентов после сорбции примесей из воды в статических условиях и в режиме «кипящего слоя».
5. Провести оценку технических характеристик сорбентов и возможности их использования в режиме «кипящего слоя» (интенсивного перемешивания воды и сорбента) как ступени очистки воды.

Научная новизна.

1. Установлено, что за счет термодиффузии при относительно низких температурах прокаливании (500-600⁰С) происходит изменение элементного состава поверхности исследуемых минералов.
2. Установлено, что существенно ниже температур начала разложения минералов при прокаливании до 500-600⁰С происходят микроструктурные изменения поверхности.
3. Установлено, что с усложнением состава силикатных минералов в ряду кварц-волластонит-диопсид и с увеличением содержания карбонатной составляющей в ряду тремолит-мрамор-доломит сорбционная активность исследуемых природных минералов возрастает.
4. Предложен механизм удерживания катионов железа (II) и марганца (II) поверхностью минералов в статических условиях и в условиях «кипящего слоя», учитывающий адсорбцию, соосаждение, сокристаллизацию и ионный обмен.

Практическая значимость работы.

1. Установлено, что исходные и модифицированные природные минералы ряда кварц-волластонит-диопсид-тремолит-доломит-мрамор могут использоваться в процессах очистки воды от катионов железа (II) и марганца (II).
2. Предложено использование режима «кипящего слоя» для интенсификации процессов очистки воды с помощью полученных сорбентов (патент РФ №2199384, приор. от 11.07.2000г).
3. Рекомендовано в процессах извлечения катионов железа (II) и марганца (II) из воды использовать сорбенты – доломит и тремолит, предварительно термообработанные при 700⁰С.
4. Разработан предварительный технологический регламент на производство сорбента ДЛТ-700 на основе доломита для очистки воды от катионов тяжелых металлов.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на:

1. Южно-Сибирской международной научной конференции студентов и молодых ученых «Экология Южной Сибири» / г. Абакан. 1-4 ноября 2000 г.;
2. региональной научно-практической конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» / г. Томск, 9-10 ноября 2000г.;

3. 6-ой Всероссийской научно-технической конференции «Энергетика: экология, надежность, безопасность» / г. Томск, 6-8 декабря 2000 г.;
4. V международном научном симпозиуме им. ак. М.А. Усова. Проблемы геологии и освоения недр. Томск. 15-19 апреля 2001 г.
5. 4-ой Всероссийской научно-практической конференции «Окружающая среда», Тюмень, 5-6 июня 2001 г.;
6. VIII международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: Современная техника и технологии, "СТТ'2002"/ г. Томск, 8 - 12 марта 2002 г.;
7. VII международном научном симпозиуме им. ак. М.А. Усова. Проблемы геологии и освоения недр. Томск. 14-18 апреля 2003 г.;
8. IX международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: Современная техника и технологии, "СТТ'2003"/ г. Томск, 7-11 апреля 2003 г..

Публикации. По результатам исследований опубликовано 17 печатных работ, в том числе три статьи в журналах, получен патент РФ.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов по работе, списка использованной литературы. Работа изложена на 189 страницах машинописного текста, содержит 28 таблиц и 44 иллюстрации, 3 приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность использования природных минералов для очистки воды, сформулированы задачи, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе проведен анализ сорбционных свойств ряда широко распространенных сорбентов минерального происхождения, включая имеющиеся литературные данные об исследуемых минералах. Также рассмотрены экологические проблемы применения подземных вод для питьевого водоснабжения и широко используемые методы очистки подземных вод от соединений железа и марганца. Описаны возможные механизмы извлечения примесей тяжелых металлов из водных растворов с использованием природных сорбентов. Сформулированы цель и задачи исследований.

Алгоритм экспериментов, необходимых для решения этих задач и достижения цели диссертационной работы, представлен в виде блок-схемы (рис. 1).

Во второй главе рассмотрены методики, использованные для изучения состава и структуры поверхности минералов, а также для исследования сорбционных свойств поверхности минералов в статических условиях и в режиме «кипящего слоя» (рис.1). Для количественного определения ионов железа (II) и марганца (II) в воде использовался фотокolorиметрический

анализ. Модифицирование поверхности минералов заключалось в прокаливании образцов при 500, 600, 700 и 800⁰С в течение 2-х часов с последующим охлаждением в присутствии водопоглотителя. Перед проведением инструментальных анализов (электронная микроскопия и др.) поверхность образцов сорбента тщательно отмывали в дистиллированной воде. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) определяли элементный состав поверхностных слоев сорбентов на глубину 5 нм.



Рис. 1. Блок-схема выполнения исследований.

В третьей главе приведены результаты исследования состава, а также данные о структуре и свойствах поверхности исследуемых природных минералов (табл.1).

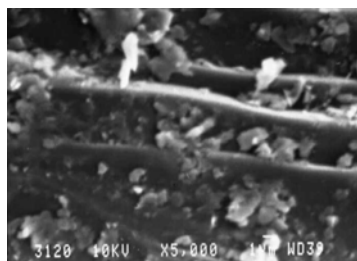
В результате проведенных исследований установлено, что при нагревании (10⁰/мин) минералов чисто силикатного состава в интервале 20-1000⁰С для диопсида и волластонита наблюдается постоянство фазового и химического состава, для кварца характерен обратимый фазовый переход: β-

кварц $\leftrightarrow$ α -кварц при 575°C . При этом для всех трех минералов характерно нарушение первоначальной структуры поверхности (рис.2-4) и неоднозначное изменение величины удельной площади поверхности (табл.2).

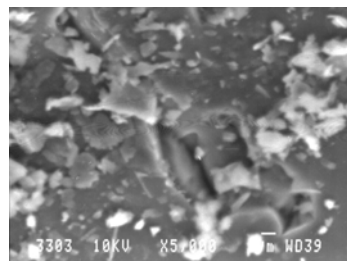
Таблица 1

Характеристика исследуемых минералов

Минерал (Месторождение)	Основная фаза	Примесь (фаза)	Насыпная плотность, кг/м^3 ($d=1\div 3$ мм)
Кварц (Волгоградское Волгоградской обл.)	SiO_2	---	1350
Волластонит (Синюхинское респ. Алтай)	CaSiO_3	SiO_2	1410
Диопсид (Слюдянское Иркутской обл.)	$\text{CaSiO}_3 \cdot \text{MgSiO}_3$	SiO_2	1370
Тремолит (Алгуйское Кемеровской обл.)	$2\text{CaSiO}_3 \cdot 5\text{MgSiO}_3 \cdot$ $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	CaCO_3	1260
Доломит (Советское Алтайского края)	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	---	1460
Мрамор (г. Саяногорск)	CaCO_3	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	1340

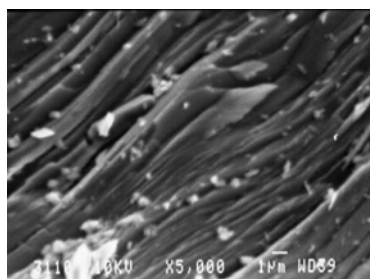


а

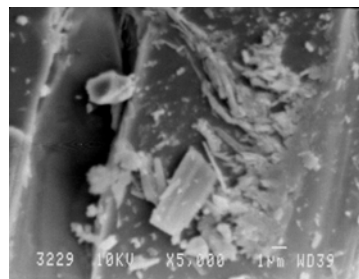


б

Рис.2. Микрофотографии поверхности (увеличение 5000 раз):
а) исходного кварца; б) кварца, прокаленного при 500°C .

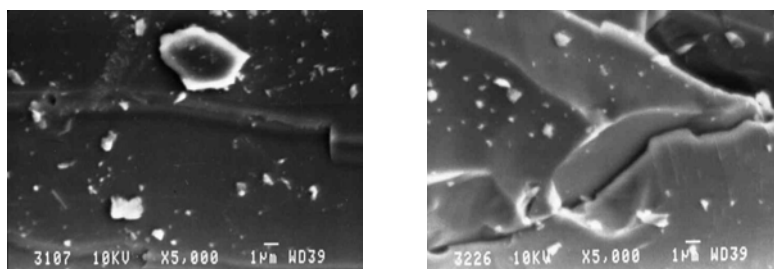


а



б

Рис. 3. Микрофотографии поверхности ($\times 5000$):
а) исходного волластонита; б) волластонита, прокаленного при 500°C .



а

б

Рис.4. Микрофотографии поверхности (×5000):
а) исходного диопсида; б) диопсида, прокаленного при 500⁰С.

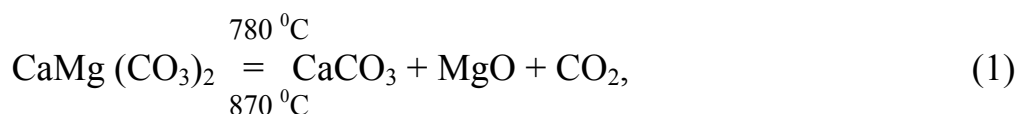
Таблица 2

Значения удельной площади поверхности сорбентов

Сорбент	$S_{уд}, м^2/кг^*$		
	Исходный образец	Образец, прокаленный при 600 °С	Образец, прокаленный при 800 °С
Кварц	51	240	180
Волластонит	72	85	99
Диопсид	130	91	110
Тремолит	100	57	69
Доломит	170	290	7500
Мрамор	110	150	790

* - Ошибка измерения $S_{уд}$ составляет 10%.

При прокаливании карбонатсодержащих минералов происходит их термическое разложение: для образцов доломита характерна двухстадийная декарбонизация:



Кальцит в составе мрамора разлагается при 880⁰С, в составе тремолита примесь кальцита (~ 25%мас.) полностью разлагается при 830⁰С.

Прокаливание образцов мрамора и доломита при 600-800⁰С сопровождается усилением процессов деструкции и перекристаллизации поверхностных слоев (рис.5-6), увеличением удельной площади поверхности (табл.2).

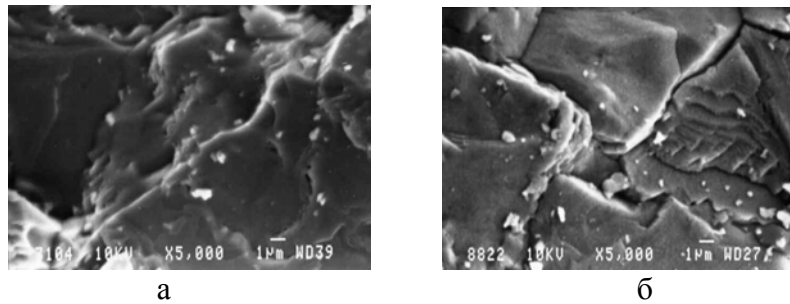


Рис.5. Микрофотографии поверхности ($\times 5000$):
а) исходного доломита; б) доломита, прокаленного при 800°C .

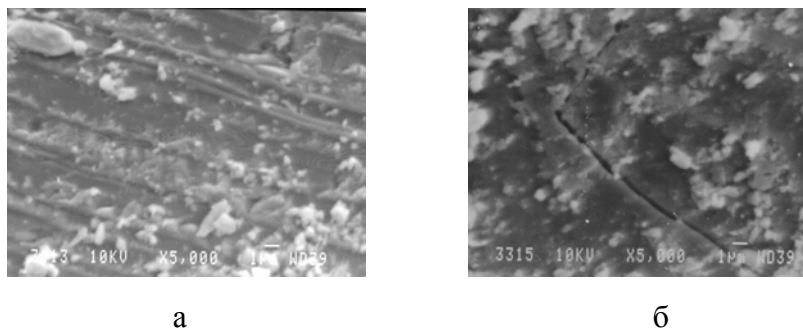


Рис. 6. Микрофотографии поверхности ($\times 5000$):
а) исходного мрамора; б) мрамора, прокаленного при 600°C .

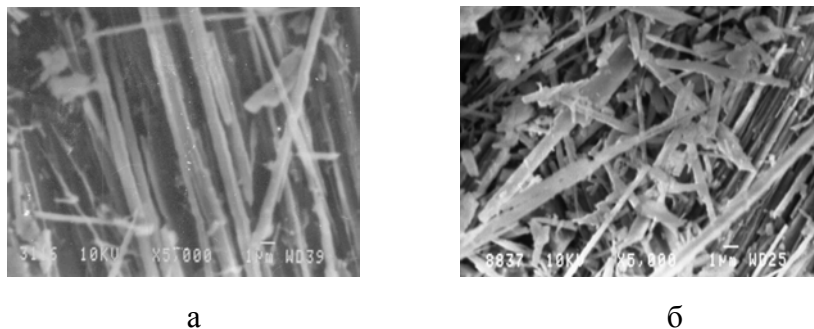


Рис.7. Микрофотографии поверхности ($\times 5000$):
а) исходного тремолита; б) тремолита, прокаленного при 700°C .

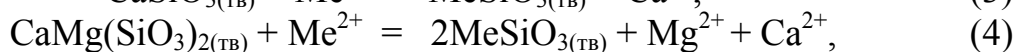
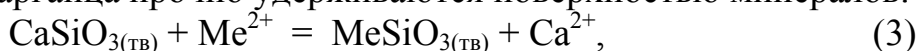
Прокаливание образцов тремолита приводит, в общем, к сохранению характерной для тремолита игольчатой структуры поверхности, но с увеличением температуры обработки наблюдается фрагментация иголок (рис.7).

Экспериментально установлено, что прокаливание изучаемых минералов уже при 500°C приводит к перераспределению примесных компонентов между поверхностными и приповерхностными слоями. Для диоксида, содержащего примесь $\beta\text{-SiO}_2$, характерно обогащение поверхностных слоев кремнием, для тремолита, содержащего примесь CaCO_3 , - кальцием. Для кварца, как и для тремолита, наблюдается уменьшение содержания различных микропримесей (железа, марганца, фосфора, калия и др.) в поверхностных слоях образцов.

Результаты проведенных экспериментов показали целесообразность проведения термической обработки образцов минералов (размер частиц 1÷3 мм) в атмосфере воздуха при 500, 600, 700 и 800⁰С в течение двух часов. Изучение адсорбционных свойств образцов, прокаленных при более высоких температурах, затруднено ввиду химической и механической нестойкости карбонатных минералов и потери сорбционного эффекта на силикатных минералах.

В четвертой главе представлены результаты исследования сорбционных свойств природных минералов в статических условиях при контакте с модельными сульфатными растворами Fe²⁺ и Mn²⁺. Показано, что на кварце извлечение примесей протекает по принципу физической адсорбции: путем осаждения примесей на активных центрах поверхности, при этом примеси поверхностью не удерживаются и удаляются при промывании в дистиллированной воде.

На поверхности волластонита, диопсида, тремолита и доломита процесс извлечения примесей протекает посредством ионного обмена. При этом соединения железа и марганца прочно удерживаются поверхностью минералов:

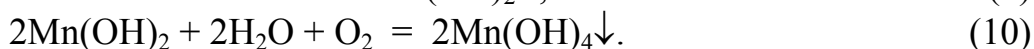
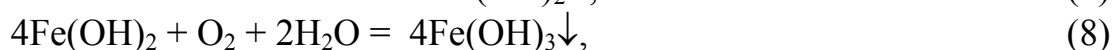


где Me²⁺: Fe²⁺, Mn²⁺.

Ионный обмен на доломите и диопсиде, предположительно, сопровождается соосаждением сульфатов кальция и железа:



Извлечение катионов Fe²⁺ и Mn²⁺ с помощью мрамора протекает при увеличении pH среды за счет осаждения гидроксидов:



Экспериментально установлено, что соединения железа и марганца, образующиеся в виде гидроксидов, не удерживаются на поверхности мрамора.

В этой же главе приведены данные по влиянию предварительного прокаливания на сорбционную активность природных минералов. Сорбционную емкость исходных и термомодифицированных образцов определяли в статических условиях. Образцы сорбента (m≈0,2 г, размер частиц 1÷3 мм) выдерживали в течение 24 часов в 50 мл модельных сульфатных растворов с исходной концентрацией катионов железа и марганца по 15 мг/л, значение статической сорбционной емкости (CCE) рассчитывали по формуле:

$$\text{CCE} = [(\text{C}_{\text{нач}} - \text{C}_{\text{кон}}) / 20] / m_{\text{нав}}, [\text{мг/г}] \quad (11)$$

где $C_{\text{нач}}$, $C_{\text{кон}}$ – соответственно начальная и конечная концентрации катионов металлов в растворе, мг/л; $m_{\text{нав}}$ – масса навески образца, г.

Установлено, что наибольшее значение статической сорбционной емкости достигается на диопсиде среди минералов силикатного состава и на доломите в ряду карбонатных минералов (табл.3).

Экспериментально установлено, что термическое модифицирование поверхности при 500-800⁰С неоднозначно влияет на сорбционные характеристики исследуемых природных минералов. Степень извлечения катионов железа (II) и марганца (II) сорбентами чисто силикатных пород (кварц, волластонит, диопсид) уменьшается с ростом температуры обработки, что объясняется: для кварца и волластонита – сглаживанием рельефа поверхности при прокаливании (рис.2,3), для диопсида – обогащением при прокаливании поверхностных слоев примесью диоксида кремния, который препятствует ионному обмену.

Таблица 3

**Значения статической сорбционной емкости сорбентов
по ионам Fe(II) и Mn(II)**

Сорбент		Статическая сорбционная емкость, мг/г, CCE _{Fe} – емкость по катионам железа (II); CCE _{Mn} – емкость по катионам марганца (II).				
		Исходные образцы	Образцы, прокаленные при температуре, ⁰ С			
			500	600	700	800
кварц	CCE _{Fe}	0,48	0,25	0,04	0,04	0,02
	CCE _{Mn}	0,03	0,07	0,03	0,01	0,01
волластонит	CCE _{Fe}	0,65	0,65	0,28	0,20	0,03
	CCE _{Mn}	0,29	0,21	0,01	0,00	0,00
диопсид	CCE _{Fe}	1,34	1,12	1,03	0,18	0,03
	CCE _{Mn}	0,69	0,56	0,12	0,00	0,01
тремолит	CCE _{Fe}	0,53	0,58	1,06	1,33	2,50
	CCE _{Mn}	0,01	0,06	0,20	1,83	3,00
доломит	CCE _{Fe}	1,57	1,91	2,11	2,50	4,00
	CCE _{Mn}	1,27	2,60	2,65	3,00	3,50
мрамор	CCE _{Fe}	0,84	1,30	1,54	2,56	2,72
	CCE _{Mn}	0,95	1,25	1,27	1,80	2,03

Повышенная сорбционная активность термообработанного тремолита связана с химическими изменениями: при 500-600⁰С на поверхности образцов высвобождается примесь карбоната кальция, и при 700-800⁰С в небольших количествах образуется оксид кальция, который легко гидролизуется в водной среде с образованием активных ОН-групп с дальнейшим связыванием катионов железа (II) и марганца (II) в гидроксиды (уравн.7-10). При этом образующиеся труднорастворимые соединения частично удерживаются поверхностью термообработанного тремолита.

При прокаливании доломита и мрамора при 700-800⁰С на поверхности в небольших количествах образуются СаО и MgO (уравн.1,2), которые также активно гидролизуются в водной среде с увеличением рН, приводящим к связыванию ионов железа (II) и марганца (II) (уравн.7-10), что объясняет значительное увеличение ССЕ для мрамора и доломита с ростом температуры прокаливания.

Экспериментально установлено, что образующиеся при сорбции соединения марганца прочно удерживаются поверхностью термообработанных образцов доломита и мрамора.

Изучение различных участков поверхности на примере мрамора, предварительно прокаленного при 800⁰С и обработанного раствором MnSO₄, показало, что адсорбция примесей сопровождается их кристаллизацией (рис.8а). На смежных участках поверхности кристаллы примеси марганца кристаллизуются одновременно по трем направлениям: на участке размером 110×110 мкм (рис.8а) часть участка (29%) покрыта аморфными соединениями (рис.9а), другая часть образца (20%) – кристаллическими соединениями полиэдрической формы (рис.9б), и на оставшейся части (48%) формируются кристаллы в виде сросшихся щеткообразных друз (рис.9в).

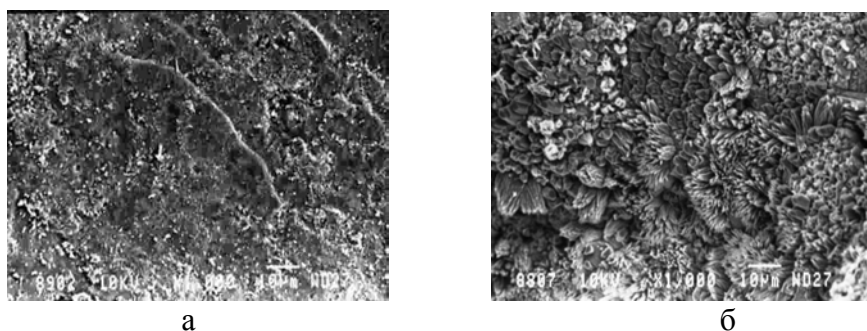


Рис.8. Микрофотографии поверхности мрамора, прокаленного при 800⁰С (×1000): а) исходный образец; б) образец, обработанный раствором Mn²⁺.

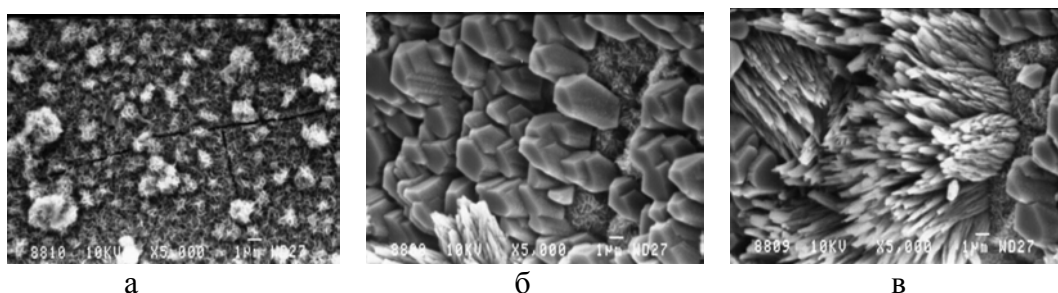


Рис.9. Микрофотографии поверхности мрамора, прокаленного при 800⁰С и обработанного раствором Mn²⁺ (×5000).

Осаждение примесей с образованием кристаллов разного размера и морфологии на столь малом участке поверхности (110×110 мкм) свидетельствует о том, что при прокаливании поверхность мрамора на

микроуровне становится неоднородной и сама обуславливает условия кристаллизации. С помощью метода ИК-спектроскопии была проанализирована осажденная на поверхности примесь. Установлено, что кристаллизующееся на поверхности сорбентов соединение после сорбции катионов Mn^{2+} , наиболее вероятно, соответствует химической формуле MnO_2 .

Пятая глава посвящена изучению процессов сорбции катионов Fe^{2+} и Mn^{2+} на природных и термообработанных минералах в режиме «кипящего слоя».

Обработку воды проводили на установке, схема которой представлена на рис.10. Модельный раствор с концентрацией катиона (Fe^{2+} или Mn^{2+}) 15 мг/л со скоростью $0,05 \text{ м/с}$ из емкости 1 поступал в реакционную емкость 3, в которой раствор контактировал с сорбентом (10 г) в режиме «кипящего слоя» (интенсивного перемешивания жидкой и твердой фаз), создаваемом встряхиванием ($\nu=50 \text{ Гц}$) емкости 3 на вибростоле 4, после чего раствор поступал в бак 2. Степень извлечения ионов из раствора оценивалась как разность исходной и конечной концентраций, отнесенная к исходной концентрации.

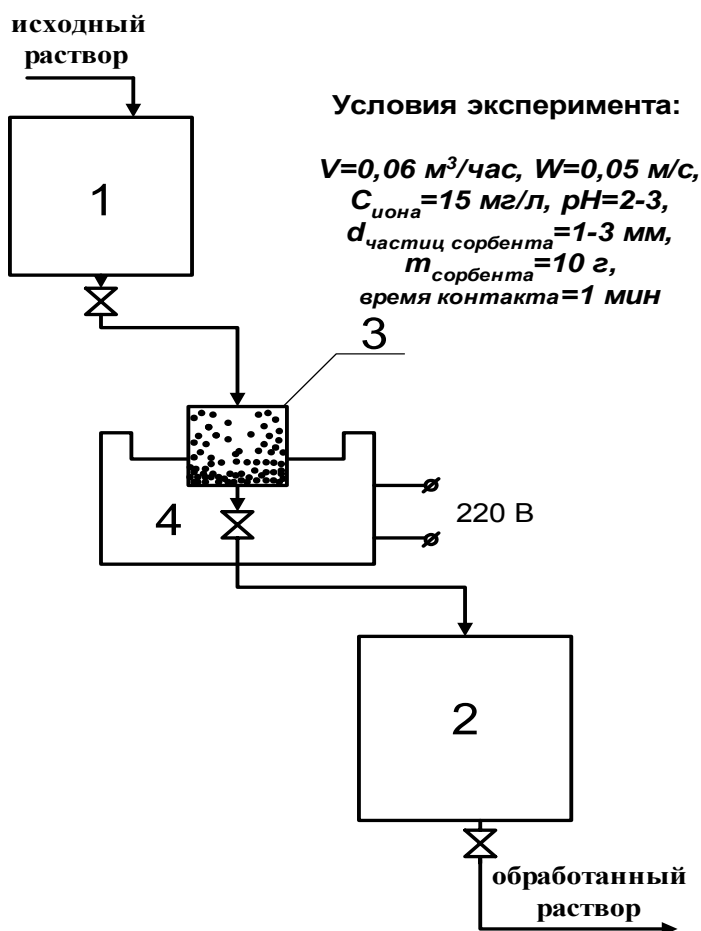


Рис.10. Схема установки для проведения процессов сорбции в «кипящем слое».

Использование минералов в режиме «кипящего слоя» привело к интенсификации процесса очистки воды. В результате постоянного соударения частиц минерала образующиеся в процессе сорбции соединения, содержащие ионы железа (II) и марганца (II), удаляются с поверхности частиц в виде взвесей, а обновленная поверхность вновь активно участвует в процессе извлечения примесей из воды. Такая механическая активация поверхности может заменять регенерацию сорбента в течение всего периода его эксплуатации.

Таблица 4

Сорбционные характеристики минералов и их истираемость при работе в «кипящем слое»

Минерал	Степень извлечения, % отн.		Истираемость, % мас.	
	по железу (II)	по марганцу (II)	pH=6÷7	pH=2÷3
Кварц	1,58	22,55	0,03	0,05
Тремолит	15,75	69,61	1,02	2,39
Доломит	25,20	99,99	0,81	0,83

В результате изучения этих процессов установлено, что эффективность и срок службы сорбента в режиме «кипящего слоя» определяется как его сорбционными, так и механическими характеристиками. Важнейшей из них является истираемость сорбента - масса образца, уносимого с поверхности при соударении частиц, %мас..

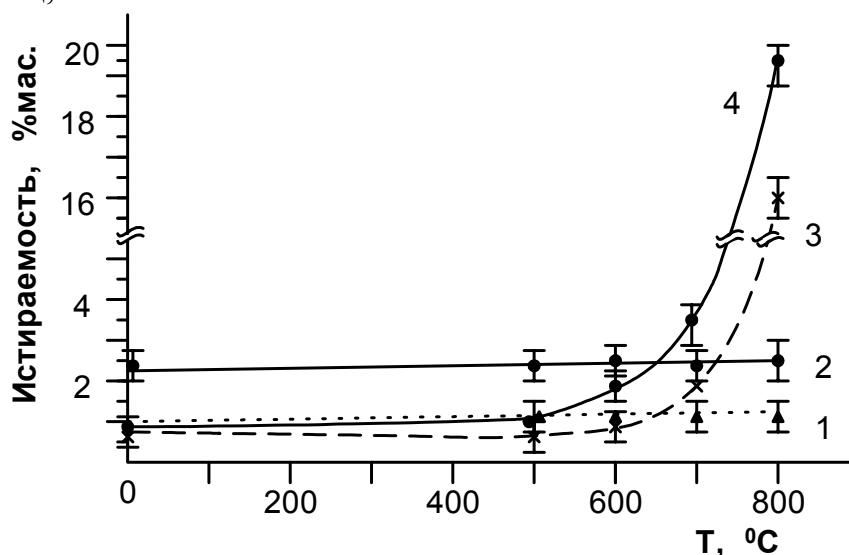


Рис. 11. Зависимость истираемости сорбента в условиях «кипящего слоя» от температуры предварительного прокаливания
тремолита: 1 – при pH = 6÷7, 2 – при pH = 2÷3;
доломита: 3 – при pH = 6÷7, 4 – при pH = 2÷3.

Исследование процессов извлечения примесей в «кипящем слое» на природных минералах ряда кварц-тремолит-доломит (табл.4) показало, что тремолит, благодаря относительно высокому значению истираемости, имеет небольшой срок службы.

Создание режима «кипящего слоя» при сорбции на кварце, которому практически не свойственно истираться, не привело к большому эффекту. В ряду изученных минералов установлен некоторый оптимум: на образцах доломита при относительно невысоком значении истираемости наблюдалась высокая эффективность очистки воды в «кипящем слое».

На основе проведенного анализа значений истираемости в режиме «кипящего слоя» (рис.11) и величин ССЕ (табл.3) было предложено для очистки воды от катионов железа (II) и марганца (II) в «кипящем слое» использовать образцы минералов доломита и тремолита, прокаленных при 700⁰С.

Таблица 5

Элементный состав поверхности сорбентов до и после сорбции, а также поверхности осадка, полученного после сорбции в «кипящем слое»

Исследуемый сорбент		Содержание элемента*, %мас.					
		Ca	Si	Fe	Mn	S	Остальное (Al, P, K)
Доломит, прокаленный при 700 ⁰ С	Исходный сорбент	98,8	0,7	0,1	0,0	0,0	0,5
	Сорбент, обраб. FeSO ₄	98,6	0,3	0,2	0,0	0,0	0,3
	Осадок	87,6	0,0	9,0	0,0	3,4	0,0
Мрамор, прокаленный при 800 ⁰ С	Исходный сорбент	97,9	1,5	0,0	0,0	0,0	0,7
	Сорбент, обраб. MnSO ₄	85,4	0,3	0,0	12,1	1,8	0,3
	Осадок	37,5	0,1	0,0	58,9	2,6	0,1
Тремолит, прокаленный при 700 ⁰ С	Исходный сорбент	60,7	37,7	0,6	0,3	0,0	0,0
	Сорбент, обраб. FeSO ₄	60,2	38,9	0,6	0,2	0,0	0,0
	Осадок	44,4	48,6	1,6	0,2	6,9	0,0

* - элементы с зарядом ядра < 13 методом РФЭС не анализировались.

Результаты химического анализа осадков, уносимых с поверхности сорбентов при истирании в «кипящем слое» (табл.5) с учетом химического состава среды (водного раствора и твердой фазы – термообработанных минералов), в которой происходило перемешивание модельного раствора и

сорбента, подтвердили механизм, по которому протекает процесс извлечения примесей железа (II) и марганца (II) в статических условиях (уравн.7-10).

Полученные экспериментальные данные позволили установить, что в состав осадков, образовавшихся после сорбции в «кипящем слое» катионов марганца, входит MnO_2 , после сорбции катионов железа – FeOOH (Fe_2O_3). Результаты РФЭС и ИК-спектроскопии позволили предположить, что процесс извлечения катионов Fe^{2+} и Mn^{2+} поверхностью термообработанных образцов доломита, мрамора и тремолита сопровождается соосаждением сульфатов $\text{Ca}(\text{Fe})\text{SO}_4$ и $\text{Ca}(\text{Mn})\text{SO}_4$.

При изучении микроструктуры кристаллизующихся примесей марганца, удерживаемых поверхностью сорбентов, было установлено, что в «кипящем слое» кристаллизация примесей протекает практически на всей поверхности образцов, чего не наблюдалось в статических условиях (рис.8-9). Такие данные позволили сделать вывод о том, что поверхностные характеристики сорбентов, по-видимому, изменяются и в процессе работы сорбента. Так значение удельной площади поверхности на участке формирования игольчатых кристаллов (рис.12) в 9-10 раз превышает значение $S_{\text{уд}}$ такого же участка исходного сорбента, что соответственно должно способствовать интенсификации процесса сорбции.

Следовательно, создание «кипящего слоя» приводит к значительному усилению сорбционного эффекта, связанному с механическим активированием и изменением активности поверхности за счет морфологии кристаллизующихся примесей.

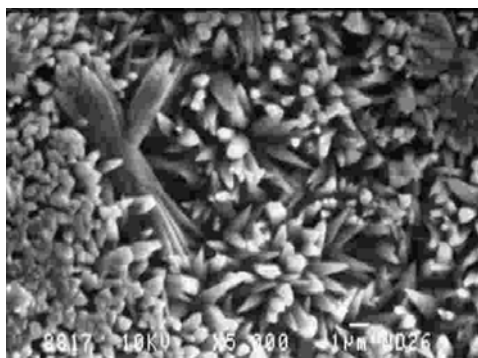


Рис.12. Микрофотография доломита, прокаленного при 800⁰С, после сорбции Mn^{2+} в «кипящем слое» (×5000).

Таким образом, согласно проведенным исследованиям измельченные природные минералы являются эффективными сорбентами для очистки воды от катионов железа (II) и марганца (II). Наиболее высокие сорбционные характеристики в статических условиях сорбции имеют природные минералы – диопсид, доломит и мрамор.

После термической обработки карбонатсодержащих минералов их сорбционная емкость в статических условиях увеличивается: для доломита и мрамора в 1,5-3,0 раза, для тремолита в 1,5-180 раз. В режиме «кипящего слоя» наиболее высокие скорости очистки воды от катионов железа (II) и марганца

(II) были достигнуты для сорбентов, полученных прокаливанием доломита и тремолита при 700⁰С.

На основе полученных данных разработан предварительный технологический регламент на производство сорбента, включающего измельчение, фракционирование и прокаливание при 700⁰С природного минерала доломита.

ВЫВОДЫ

1. Проведенные систематические исследования сорбционных свойств природных силикатных и карбонатных минералов кварц-волластонит-диопсид-тремолит-доломит-мрамор в статических условиях показали, что сорбционная активность по отношению к катионам железа (II) и марганца (II) повышается: с усложнением состава силикатных минералов в ряду кварц-волластонит-диопсид и с увеличением содержания карбонатной составляющей в ряду тремолит-мрамор-доломит. Наибольшую сорбционную емкость имеют природные минералы – диопсид, доломит и мрамор.
2. При нагревании в интервале 500-600⁰С происходит изменение соотношения элементов в поверхности минералов. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в поверхности (~5 нм) диопсида содержание кремния увеличивается на 10-12%мас., в поверхности тремолита содержание кальция увеличивается на 10-16%мас.. Одновременно при относительно низких температурах (500-600⁰С) до начала термораспада на поверхности силикатных и карбонатных минералов наблюдаются структурные изменения: появляются трещины, разрушается первоначальная микроструктура поверхности.
3. Предварительное прокаливание минералов в интервале 500-800⁰С оказывает влияние на их физико-химические свойства, в результате чего сорбционные свойства поверхности силикатных сорбентов ухудшаются, а сорбционные характеристики карбонатсодержащих сорбентов улучшаются. Термообработка последних приводит к значительному возрастанию сорбционной емкости, например, для тремолита – после его прокаливания при 700⁰С сорбционная емкость по марганцу (II) увеличивается в 180 раз.
4. В результате прогрева при 700-800⁰С поверхность карбонатных сорбентов становится неоднородной по отношению к процессам адсорбции, соосаждения и сокристаллизации в условиях взаимодействия с растворимыми примесями железа и марганца. В силу неоднородности свойств поверхности при участии осаждаемых из воды катионов марганца (II) образуются три вида конечных продуктов: аморфные соединения, кристаллы полиэдрической формы и сросшиеся щеткообразные друзы.
5. В процессе адсорбции примесей активность поверхности сорбентов снижается. Для повышения (более, чем в 50 раз) производительности

процесса очистки воды от растворимых примесей железа (II) и марганца (II) впервые предложен способ интенсивного перемешивания воды и измельченного минерала, протекающего в режиме «кипящего слоя». Вибрацией создаются условия соударения частиц сорбента, в результате чего поверхность обновляется и активируется, и одновременно нарабатывается взвесь, выполняющая роль сорбента-коагулянта.

6. При очистке воды в статических условиях и в условиях «кипящего слоя» согласно проведенным экспериментам механизм удержания катионов железа (II) и марганца (II) поверхностью исходных и прокаленных минералов может включать процессы адсорбции, соосаждения, сокристаллизации и ионного обмена. В результате этого катионы железа (II) в процессе сорбции могут образовывать следующие химические соединения – FeCO_3 , FeSiO_3 , Ca(Fe)SO_4 , Fe_2O_3 и FeOOH , а катионы марганца (II) – MnO_2 , MnCO_3 , MnSiO_3 и Ca(Mn)SO_4 .
7. Создание «кипящего слоя» приводит к изменениям характеристик поверхности сорбентов в процессе сорбции катионов марганца (II). Практически на всей поверхности сорбента происходит формирование микрокристаллов вытянутой перпендикулярно поверхности формы, в результате чего в процессе работы сорбента наблюдается увеличение удельной площади поверхности в 9-10 раз, что, по-видимому, является одним из факторов, повышающих скорость очистки воды в режиме «кипящего слоя».
8. Максимальная степень извлечения примесей из воды достигается при работе сорбентов в режиме «кипящего слоя». Использование сорбента, полученного прокаливанием доломита при 700°C , приводит к увеличению степени извлечения катионов железа (II) и марганца (II) в 5 и более раз по сравнению с исходным минералом при одинаковых условиях сорбции. Разработан предварительный технологический регламент на производство сорбента для очистки воды от катионов тяжелых металлов, включающий измельчение, фракционирование и прокаливание при 700°C природного минерала доломита.

Основные результаты работы отражены в следующих публикациях:

1. Годымчук А.Ю., Каратеева Е.А. Очистка воды от тяжелых металлов на природных минералах. // Материалы южно-сибирской международной научной конференции студентов и молодых ученых «Экология Южной Сибири – 2000 год». 1-4 ноября 2000г. Абакан: Изд-во КрасГУ, 2000. - Т.2. - С.13-14.
2. Годымчук А.Ю. Использование природных минералов для очистки воды от тяжелых металлов. // Материалы региональной научно-практической конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии». 9-10 ноября 2000г. Томск: Изд-во ТГУ, 2000. - С. 92-94.

3. Годымчук А.Ю., Ильин А.П. Исследование процессов очистки воды от тяжелых металлов на природных минералах. // Материалы 6-ой всероссийской научно-технической конференции «Энергетика: экология, надежность, безопасность». 6-8 декабря 2000г. Томск: Изд-во ТПУ, 2000. - Т. 1. - С. 119-120.
4. Годымчук А.Ю., Верещагин В.И., Сницерева И.А. Сорбционно-реагентный метод очистки воды. // Материалы 4-ой всероссийской научно-практической конференции «Окружающая среда». 5-6 июня 2001г. Тюмень: ООО «Тюмень сфера», 2001. - С. 228-229.
5. Годымчук А.Ю. Перспективы использования природных минералов для очистки воды. // Материалы научно-практической конференции «Проблемы водного хозяйства республики Башкортостан и пути их решения». 22 марта 2001г. Уфа: Изд-во НИИ БЖД РБ, 2001. - С. 66-68.
6. Годымчук А.Ю., Верещагин В.И. Использование силикатных и карбонатных материалов для очистки воды от растворимых примесей тяжелых металлов для очистки воды. // Материалы научно-практической конференции «Промышленная экология. Проблемы и перспективы». 21 ноября 2001г. Уфа: Инст-та нефтехимпереработки, 2001. - С. 206-209.
7. Годымчук А.Ю., Назаренко О.Б., Кисткина О. В. Природные сорбенты для очистки воды. // Труды пятого международного научного симпозиума им. ак. М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» 15-19 апреля 2001г. Томск: Изд-во ТПУ, 2001. - С. 202-204.
8. Годымчук А.Ю., А.П. Ильин, Че И.Ч. Проблемы применения природных минералов в процессах очистки воды. // Материалы научно-технической конференции «Экологическая безопасность Урала». 27-30 марта 2002г. Екатеринбург: Изд. Дом «Урал-Принт», 2002. - С. 119-120.
9. Годымчук А.Ю. Сорбенты для очистки воды на основе природных материалов. // Материалы южно-сибирской международной научной конференции студентов и молодых ученых «Экология Южной Сибири». 21-24 ноября 2001 г. Абакан: Изд-во КрасГУ, 2001. - Т.2. - С.16.
10. Godimchuk A. Yu., Vereshchagin V.I., Ilyin A. P. The Extraction Mechanism of Heavy Metals by Natural Minerals. // Proceedings of the 8th Int. Scientific and Practical Conference of Students, Post-graduates and Young Scientist «Modern Technique and Technologies. MTT'2002». April 8-12, 2002, Tomsk, Russia. Tomsk: TPU, 2002. - Vol.3. - P.126-128.
11. Годымчук А.Ю., Мамушкина Н.В. Экспериментальное исследование сорбционных процессов на природных минералах.// Электронный научно-информационный журнал «Вестник отделения наук о Земле РАН», Информационный бюллетень. Москва, 2002. - №1. - : http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1/geoecol-2.pdf.
12. Годымчук А.Ю., Верещагин В.И. Сорбция тяжелых металлов на природных минералах. // Материалы специализированной конференции

- «Промышленная экология. Международные стандарты качества ISO 9001 и 14000». 30-31 января 2002г. Уфа: Изд-во Инст-та нефтехимпереработки, 2002. - С. 38-40.
13. Мамушкина Н.В., Годымчук А.Ю. К вопросу о выборе методик определения примесей в воде. // Материалы III областной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Энергия молодых – экономике России». 21-22 апреля 2002г. Томск: Изд-во ТГУ, 2002. - Т.2. - С.216-217.
14. Годымчук А.Ю. Природные сорбенты для очистки воды // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Экологическая безопасность, сохранение окружающей среды и устойчивое развитие регионов Сибири и Забайкалья». – Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2002. – с. 22-25.
15. Годымчук А.Ю., Ильин А.П., Верещагин В.И.. Структурные и химические превращения в природных минералах при нагревании. // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2003. - Т.46. - вып.3. - С.139-143.
16. Годымчук А.Ю., Решетова А.А. Изучение процессов извлечения тяжелых металлов на природных минералах. // Электронный научно-информационный журнал «Вестник отделения наук о Земле РАН». Москва, 2003. - №1(21). – URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/hydroterm-17.pdf.
17. Годымчук А.Ю., Ильин А.П.. Исследование сорбционных процессов на природных минералах и их термомодифицированных формах // Химия и технология воды, 2003, №6, С.621-632.
18. Патент РФ № 2199384. Способ сорбционной очистки воды от тяжелых металлов. Годымчук А.Ю., Ильин А.П., Каратеева Е.А. МПК⁷ В 01 J 20/04, С 02F 1/28. Приоритет от 11.07.2000.