

На правах рукописи

**Милушкин Владимир Михайлович**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КИПЯЩЕМ СЛОЕ  
ДОЛОМИТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
УЛЬТРАЗВУКА И РАЗРАБОТКА УСТАНОВКИ ДЛЯ  
ДООЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ**

Специальность 05.17.08 – Процессы и аппараты химических  
технологий

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Томск – 2009**

Работа выполнена в ОСП Научно-исследовательском институте высоких напряжений Томского политехнического университета.

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук,  
профессор  
Александр Петрович Ильин

**Официальные оппоненты:**

Доктор технических наук профессор	В.В. Коробочкин
Заслуженный деятель науки РФ, доктор химических наук, профессор	В.В. Вольхин

**Ведущая организация:** ОАО «Сибирский химический комбинат»  
Федерального Агентства по атомной энергии

Защита состоится «19» января 2010 г. в 14 час. на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.08 при Томском политехническом университете по адресу: 634050, г.Томск, пр.Ленина, 30, корп.2, ауд.117, т.(3822) 563169

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского Политехнического университета.

Автореферат разослан « 16 » декабря 2009 г.

Ученый секретарь  
диссертационного Совета,  
кандидат технических наук,  
доцент

Т.С. Петровская

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность исследований.** Существующие в Российской Федерации системы водоподготовки, в основном, не обеспечивают качества питьевой воды соответствующего стандартам ВОЗ. Кроме того, существует проблема аварийных сбросов различных загрязняющих веществ, которые из-за инерционности работы служб по надзору могут попасть в питьевую воду.

Выбор исследуемых примесей тяжелых металлов, таких как  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  связан с использованием в ряде регионов России подземных вод для водоснабжения населения. Даже после очистки на станциях водоподготовки эта вода содержит значительные количества вредных примесей.

Существует также проблема интенсивной коррозии в связи с использованием, водопроводных труб, изготовленных из низколегированных сталей. В результате этого в питьевую воду попадают примеси железа, никеля, марганца, дополнительно загрязняющие воду.

Анализ существующих систем водоочистки показал, что рационально очищать воду непосредственно у потребителя. Для этого необходимо использовать малогабаритные, автоматизированные установки для доочистки поступающей по городским сетям воды. Очищенная вода должна поступать потребителям по отдельной сети, изготовленной из современных материалов.

На основе ранее проведенных исследований и анализа литературы в качестве сорбента был выбран минерал доломит.

Для исследования процессов очистки воды в качестве предмета исследования были выбраны растворы, содержащие растворимые примеси следующих тяжелых металлов:  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . С точки зрения их химических свойств именно эти металлы при определенных условиях способны образовывать труднорастворимые карбонаты и гидроксиды. Актуальность очистки воды от этих примесей связана с отсутствием государственной системы утилизации ртути (ламп дневного света), автомобильных аккумуляторов ( $\text{Pb}^{2+}$ ), отходов гальванических производств ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) и отходов электроники

( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) и, как следствие, попаданием их в источники питьевой воды потребляемой населением.

**Предмет исследования** – модельные растворы, содержащие добавки солей тяжелых металлов, питьевая вода Томского водозабора.

**Объект исследований** – малогабаритная установка доочистки питьевой воды.

**Цель работы:** разработка установки для доочистки питьевой воды на основе исследований физико-химических процессов осаждения растворимых примесей тяжелых металлов в кипящем слое доломита.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи.

1. Исследовать изменение состава, структуры и свойств поверхности природного доломита при акустическом действии, сопровождающемся кавитационными процессами.
2. Исследовать зависимость концентрации примесей  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  от времени акустического действия, от массы загрузки доломита и определить истираемость доломита в кипящем слое под действием ультразвука (УЗ).
3. Исследовать состав и морфологию продуктов взаимодействия доломита с примесями  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в режиме кипящего слоя под действием УЗ и в статических условиях.
4. На основе анализа экспериментальных и теоретических данных предложить схему физико-химических процессов, протекающих в кипящем слое доломита.
5. Разработать технологическую схему и комплект технической документации для изготовления малогабаритной автоматизированной установки.
6. Изготовить установку для получения питьевой воды, удовлетворяющую санитарным нормам Российской Федерации и включающую в себя блок аэрации, блок ультразвуковой обработки в кипящем слое, осветлитель, сорбционный фильтр и пульт автоматики.

### **Научная новизна исследований.**

– установлена интенсификация физико-химических процессов сорбции при использовании ультразвукового воздействия на доломит путем создания кипящего слоя. Время удаления примесей тяжелых металлов сократилось с 1,4 до 12,1 раз за 5 с обработки.

- установлено, что взаимодействие ультразвуковых волн с частицами доломита приводит к образованию активной к сорбции мелкой фракции доломита, которая подвергается гидролизу с образованием фазы кальцита и менее растворимого гидроксида магния. В то же время поверхность частиц доломита непрерывно обновляется за счет ее разрушения ультразвуком.

- установлено, что при взаимодействии с водой протекают процессы растворения доломита, таким образом, что устанавливается равновесие, не приводящее к увеличению жесткости и рН воды. В процессе и после обработки ультразвуком доломита в кипящем слое устанавливается равновесие между доломитом, взвесью измельченного доломита, примесями и водой, способствующее сорбции растворимых примесей из воды.

### **Положения выносимые на защиту:**

1. процессы взаимодействия доломита с водой и растворимыми примесями тяжелых металлов, протекающие под действием ультразвука в кипящем слое доломита и при установлении равновесия в системе доломит-раствор;
2. обоснование ускорения процессов сорбции, растворения, кристаллизации, сокристаллизации, соосаждения, сокристаллизации растворимых примесей тяжелых металлов за счет увеличения площади активной к сорбции поверхности измельченного ультразвуком доломита;
3. при обработке воды в кипящем слое доломита происходит быстрое (5-10с) осаждение растворимых примесей тяжелых металлов, после чего поверхность исходного и измельченного доломита покрывается кремниевыми кислотами, и процесс очистки замедляется.

### **Практическая значимость работы:**

Разработана и испытана малогабаритная установка производительностью  $0,1\text{ м}^3/\text{ч}$ , которая обеспечивает доочистку питьевой воды от следующих примесей: от железа(II) и (III); ртути(II); кадмия(II); свинца(II); меди(II); цинка(II); кремниевых кислот от 1,6 до 13,5 раз. На устройство для обработки воды в кипящем слое доломита под действием ультразвука получено положительное решение по заявке на патент Российской Федерации.

Применение ультразвука для создания кипящего слоя доломита позволяет повысить скорость отделения растворимых примесей от воды: время осаждения примесей составляет 5-10с.

Установка производительностью  $0,1\text{ м}^3/\text{час}$  позволяет доочистить  $72\text{ м}^3$  в месяц. Месячный расход доломита при непрерывной работе установки составляет не более 1,5 кг.

Автоматизирован процесс доочистки питьевой воды, позволяющий снизить затраты на обслуживание в процессе эксплуатации установки. Автоматизация выполнена на основе отечественной элементной базы.

Энергозатраты на доочистку  $1\text{ м}^3$  воды не превышают 5кВт. Конструкция установки предусматривает транспортирование воды в установке под действием сил гравитации (самотеком).

### **Личный вклад автора.**

Лично автором проведено планирование, проведение экспериментов и обработка полученных данных. При выполнении диссертационной работы основные эксперименты по действию ультразвука лично выполнены соискателем. Лично автором составлена проектная документация и разработана документация по автоматизации малогабаритной установки, а также проведена сборка и пуско-наладочные работы.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы и ее отдельные разделы были доложены и обсуждались: на Всероссийской заочной электронной научной конференции февраль 2009 г.; на VI Всероссийской научно-практической конференции «Экология человека: концепция факторов риска, экологической безопасности и управления

рисками», г. Пенза, январь 2009 г.; на 15-ой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых, г. Кемерово, март 2009 г.; VII Международной научно-практической конференции «Природноресурсный потенциал, экология и устойчивое развитие регионов России», г. Пенза, апрель 2009 г.; на XLVII Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», г. Новосибирск, апрель 2009 г.; на 4-ой Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Экологические проблемы промышленных городов», г. Саратов, апрель 2009 г.

**Публикации.** По результатам выполненных исследований опубликованы три статьи в журналах, рекомендуемых ВАК РФ, 6 тезисов докладов, получен патент РФ на «Устройство для очистки воды от растворимых примесей железа и марганца», №85470.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из пяти глав, заключения и выводов, изложенных на 132 страницах машинописного текста, содержит 15 рисунков, 20 таблиц, список литературы, включающей 110 наименований, и приложений №1 (чертежи на установку), №2 (акты об использовании результатов).

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** показана актуальность темы, рассмотрены проблемы очистки воды и возможные пути их решения, сформулирована цель и задачи исследований, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

**В первой главе** рассмотрено состояние и проблемы, связанные с обеспечением населения качественной водой. Приведено описание различных методов очистки питьевой воды, а также кратко рассмотрены проблемы влияния растворимых примесей тяжелых металлов на организм человека.

Приведен обзор достигнутых результатов по очистке воды от примесей при использовании доломита в различных устройствах, возможные пути модифицирования доломита с целью увеличения скорости сорбции и увеличения сорбционной емкости. Отмечено, что при

создании кипящего слоя посредством механического воздействия на доломит было достигнуто интенсифицирование процессов сорбции, но этого оказалось недостаточно, чтобы заметно увеличить производительность метода. Для дальнейшего увеличения скорости сорбции, а следовательно, и производительности предложено повысить мощность воздействия. На основе анализа литературных данных обоснованы цель и задачи диссертационной работы.

**Во второй главе** дано описание свойств, состава и структуры доломита, а также были выбраны материалы, допущенные для длительного контактирования с питьевой водой, с целью их использования в разрабатываемой установке. Для определения фазового состава проводили рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-3.0, излучение  $Cu_{K\alpha}$ ). Для изучения микроструктуры в работе использовали растровый электронный микроскоп Jeol-840. Элементный состав поверхности исследовали с помощью приставки Link (точность определения  $\pm 0,01$  %мас, глубина зондирования 5нм). В работе также использовался метод ИК-спектроскопии для исследования соединений, образующихся на поверхности осадков в процессе сорбции. Необходимость в использовании этого метода связана с рентгеноаморфностью осадков. ИК-спектры также записывали с помощью спектрофотометра М-80 в диапазоне частот излучения 400-4000  $cm^{-1}$ . Термогравиметрический анализ исследуемых образцов проводили с использованием термоанализатора Q-600 в режиме линейного нагрева в интервале от 20 °С до 1000 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин в атмосфере воздуха. Подготовку экспериментов начинали с механического измельчения доломита в шаровой мельнице с последующим фракции путем просеивания на калиброванных ситах, размер ячеек составлял 1,2,4,6,8 мм. Модельные растворы объемом 250мл обрабатывались порциями в течении определенного времени. Анализ содержания растворимых примесей тяжелых металлов проводили по стандартным методикам с использованием фотоколориметрии (фотометр КФК-3-01). Для определения рН использовали рН-метр- «рН-150М».



Мутность воды определяли фотометрически путем сравнения проб исследуемой воды со стандартными суспензиями. Мутность (в мг/дм<sup>3</sup>) определяли по соответствующему градуировочному графику.

Работа установки происходит следующим образом. Очищаемую воду из емкости с модельным раствором подавали в емкость, в которую засыпали сорбционную загрузку доломита в виде фракций 2,4,6 мм, к дну которой присоединен источник ультразвука ( $v=22\text{кГц}$ ,  $W=0,15\text{Вт/см}^2$ ). Под воздействием источника ультразвуковых колебаний частицы доломита создают кипящий слой, в котором частицы хаотически соударяются друг с другом, образуя мелкодисперсную сорбционно-активную взвесь, которая увеличивает скорость очистки загрязненной воды. Очищенная вода подается в осветлитель, далее вода поступает в приемную емкость.

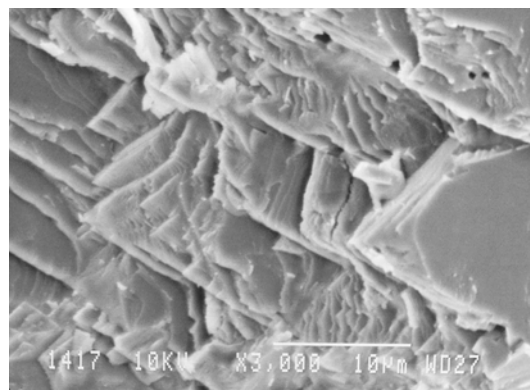
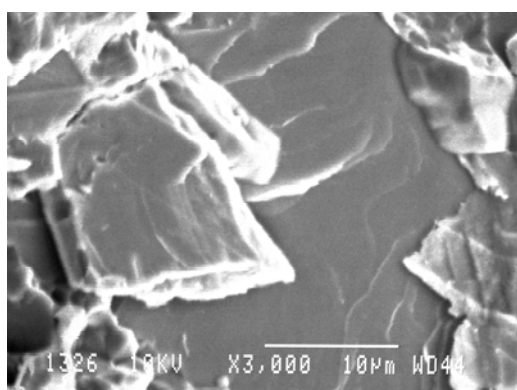
**В третьей главе** экспериментально показано что при действии ультразвука ( $0,15\text{ Вт/см}^2$ ) на доломит (размер частиц 2,4,6мм) его истираемость (расход) составляет – 0,53 мас.% в час, что позволяет отнести предлагаемый метод очистки воды к квазибезреагентному. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии состав поверхности доломита представлен следующими элементами (табл.1).

*Таблица 1. Состав поверхности доломита (по РФЭС).*

Элемент	Al	Si	P	Ca	Mg	Fe	Mn
Содержание элемента, % мас.	0,0	0,3	0,1	97,0	2,5	0,1	0,0

Согласно микрофотографиям поверхность доломита в процессе обработки ультразвуком разрушается, при этом видимые продукты адсорбции примесей не наблюдали (рис.1).

Содержание всех примесей в модельном растворе за время действия ультразвука снижается: цинка(II) в 1,4 раза; кадмия(II) в 3,3 раза; свинца(II) в 2,6 раза; меди(II) в 2,6 раза (рис.3). Необходимо отметить, что медь(II) лучше сорбируется из ее индивидуального модельного раствора (уменьшение в 4,9 раза), чем из смеси примесей: уменьшение составило только 2,6 раза.

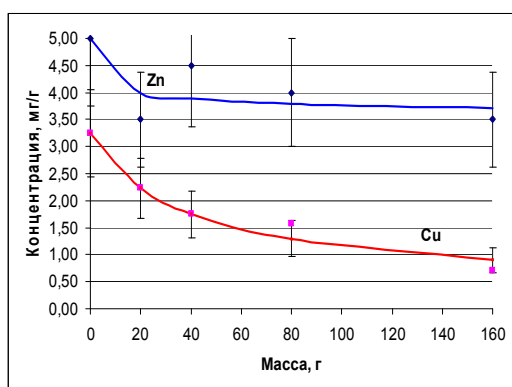


а) примеси железа (II) и (III)

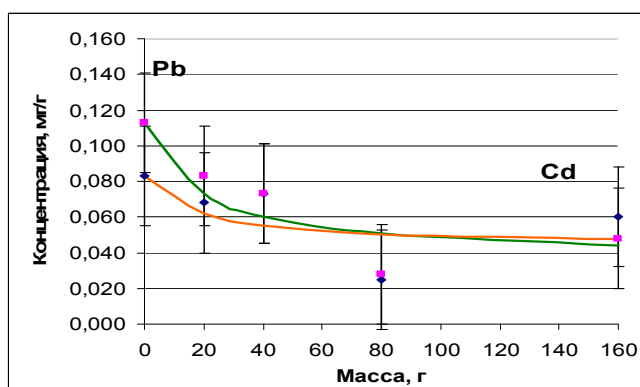
б) примеси Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II)

Рис.1. Микрофотографии поверхности доломита после его обработки в модельных растворах.

Результаты обработки ультразвуком раствора, содержащего одновременно примеси цинка(II), кадмия(II), свинца(II), меди(II), представлены на (рис.2).



а) Cu(II), Zn(II)



б) Cd(II), Pb(II)

Рис.2. Зависимость концентраций растворимых примесей от времени обработки в кипящем слое доломита под действием ультразвука (масса загрузки 20 г).

Увеличение времени воздействия ультразвука при постоянной массе доломита (20г) привело к снижению содержания примесей. При времени обработки 40с - цинка(II) в 1,7 раза. При времени обработки 80с: железа(II) и (III) в 12,1 раз; ртути(II) в 2,8 раз; кадмия(II) в 2,5 раза; меди(II) в 4,9 раза. При времени обработки 160с концентрация свинца(II) снизилась в 4,0 раза.

Увеличение массы доломита при постоянном времени воздействия (10с) ультразвука также привело к снижению содержания примесей. При массе доломита 160 г уменьшение составило: железа(II) и (III) в 13,5 раз;

цинка(II) в 1,4 раза; меди (II) в 4,6 раза. При массе доломита 80 г концентрация снизилась: кадмия (II) в 3,3 раза; свинца (II) в 4,0 раза.

Результаты определения содержания элементов в осадке в зависимости от способа создания кипящего слоя (наработки сорбционной взвеси) представлены в табл. 2.

Таблица 2. Содержание элементов в осадке (по данным РФЭС)

Способ создания кипящего слоя для обработки водопроводной воды	Модельный раствор	Содержание элементов в осадке*, % мас		
		Ca	Fe	Si
под действием потока воды	водопроводная вода	100	-	-
под действием ультразвука	водопроводная вода	96,7	0,83	2,46

\* Содержание магния(II) не определяли.

Данные рентгенофазового анализа показали, что основная фаза в составе осадка – кальцит.

Положительным является результат осаждения примеси кремниевых кислот вследствие истирания доломита в кипящем слое под действием ультразвука: образующаяся взвесь является активной. С увеличением времени обработки доломита ультразвуком концентрация кремниевых кислот медленно снижается. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на поверхности осадка после обработки водопроводной воды в течение 10 с наряду с Ca (95,08 %) и Fe (1,06 %), был обнаружен Si (3,86 %) (табл. 2).

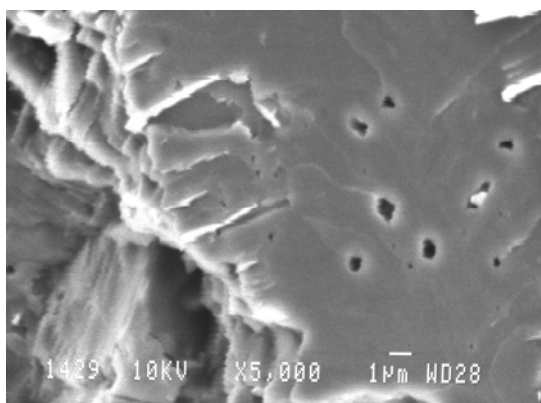
**В четвертой главе** представлены результаты исследования процессов, протекающих при взаимодействии акустических волн с водой и с измельченным доломитом.

Ультразвуковое воздействие приводит к интенсивному перемешиванию воды и других компонентов системы. В воде, не насыщенной газами, акустические колебания в объеме перемещают воду путем знакопеременных колебаний, амплитуда которых, в первую

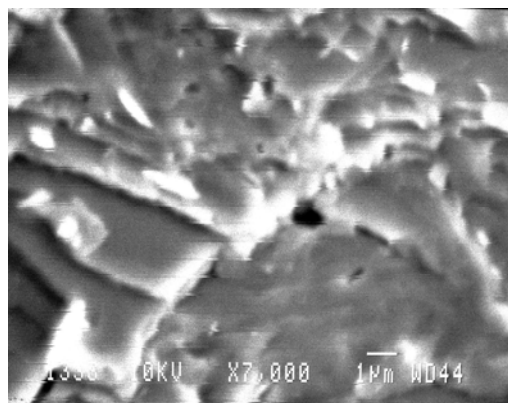
очередь, зависит от мощности излучателя. Частота 22 кГц соответствует длине акустической волны  $\lambda=45$  мкм. Молекулы  $H_2O$  лишь колеблются около положения равновесия. При этом линейная скорость перемещения акустической волны  $V$ (бегущей волны) в пространстве равна скорости распространения звука в исследуемой среде. В локальном объеме пространства с интервалом  $\sim 45$  мкм в  $H_2O$  образуются зоны повышенного и пониженного давления. При этом существенных изменений в составе раствора не происходит.

При достаточной мощности  $E$  акустического поля давление в акустической волне может превышать или быть ниже атмосферного в тысячи раз. Если мощность ультразвука высока, то понижение давления происходит быстро, наблюдается быстрый разрыв сплошности среды (воды) и образование газовых пузырьков, т.е. возникает кавитация. Акустическая кавитация характеризуется малыми размерами образующихся пузырьков (диаметр  $10^{-3} - 10^{-2}$  см) и происходит под действием энергии высокой плотности ( $j \geq 10^{14}$  Дж/с·м<sup>2</sup>).

При наличии частиц доломита в воде наблюдаются процессы отражения, преломления ультразвуковых волн, кавитация происходит и на поверхности доломита, что приводит к образованию кипящего слоя. Согласно электронномикроскопическим снимкам (рис.3) поверхность частиц доломита характеризуется сколами.



*а) время обработки 320 с*



*б) время обработки 20 с*

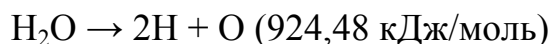
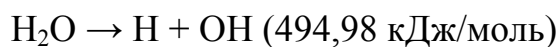
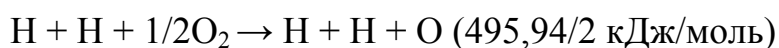
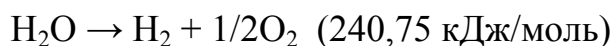
Рис.3. Микрофотографии поверхности доломита после обработки модельных растворов.

На ней практически отсутствуют осажденные примеси и не образуются кристаллы, как это имеет место на доломите в условиях механического

воздействия. В условиях кавитации на доломите образуются отверстия. Размеры отверстий, составляют  $\sim 1$  мкм, что соответствует размерам кавитационного пузырька в момент его схлопывания. При этом давление в кавитационном пузырьке достигает  $10^3$  атм.

Изучаемые в работе примеси катионов тяжелых металлов делятся на окисляющиеся ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) и устойчивые к окислению ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), поэтому влияние продуктов деструкции воды при кавитации возможно лишь на  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и в меньшей степени – на  $\text{Pb}^{2+}$ .

*Выведение системы из равновесия: вынужденные процессы при действии ультразвука на доломит в воде  $\Delta G^\circ > 0$ .* При действии ультразвука происходило кавитационное разрушение доломита и механическое взаимодействие между частицами доломита и последующее взаимодействие с примесями в растворе. Эти процессы в работе предлагается рассматривать как вынужденные процессы – первую стадию взаимодействия ультразвука с системой: доломит-  $\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом, при действии ультразвука происходит интенсивное перемешивание воды, доломита, воды и доломита. В акустической волне эти процессы протекают за счет сжатий и разрежений, различия в плотности воды и доломита, соударения частиц доломита. При этом наблюдается деструкция воды с образованием следующих продуктов, при соответствующих энергозатратах:



Таким образом, энергетически наиболее выгоден процесс гомолитического разрыва химических связей в молекуле воды с образованием кислорода и водорода, что отражает двойственные окислительные и восстановительные свойства продуктов деструкции воды под действием ультразвука. Процесс образования ОН-радикалов, димеризация которых дает пероксид водорода, требует энергозатрат в 2 раза больше, что снижает вероятность их образования.

*Самопроизвольные процессы*  $\Delta G^{\circ} < 0$ . В условиях кипящего слоя и интенсивного перемешивания на поверхности измельченного доломита, находящегося не в зоне действия ультразвука протекают процессы адсорбции, соосаждения, сокристаллизации примесей с продуктами гидратации и гидролиза доломита. Согласно результатам РФА диспергированный в воде доломит под действием ультразвука и после химического взаимодействия преимущественно состоит из фазы кальцита  $\text{CaCO}_3$ .

В тоже время его анализ с помощью РФЭС показал, что в поверхностных слоях (5нм) содержится 1,1%мас. железа, имеющегося в исходном доломите и извлеченного из воды. При этом общая жесткость воды практически не изменилась, а значение рН воды возросло с 7,4 до 7,6. Повышение рН также способствует осаждению примесей в виде гидроксидов. На основе экспериментальных результатов и литературных данных предложена схема процессов, протекающих при очистке воды (рис.4). На схеме показаны процессы, протекающие при доочистке питьевой воды в разработанной установке, которые включают адсорбцию, растворение, кристаллизацию, сокристаллизацию, соосаждение, реакции обмена растворимых примесей, а также коагулирования нерастворимых в воде примесей, частиц доломита.

Сорбция примесей согласно схеме протекает в процессе фазового перехода: доломит-кальцит(соосаждение карбонатов) и при гидролизе карбоната магния и при образовании  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (соосаждение гидроксидов). Согласно значениям ПР конечными продуктами растворения и гидролиза доломита являются кальцит  $\text{CaCO}_3$  и гидроксид магния  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

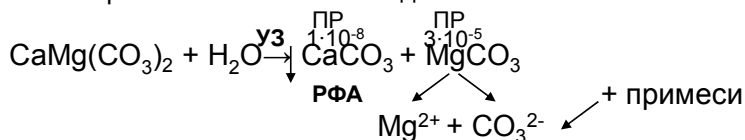
**В пятой главе** представлены результаты изучения процесса очистки воды с помощью разработанной установки.

Эффективное отделение растворимых примесей с помощью доломита под действием ультразвука в целом не решает техническую задачу доочистки питьевой воды. Нарботанная взвесь должна быть также удалена из воды.

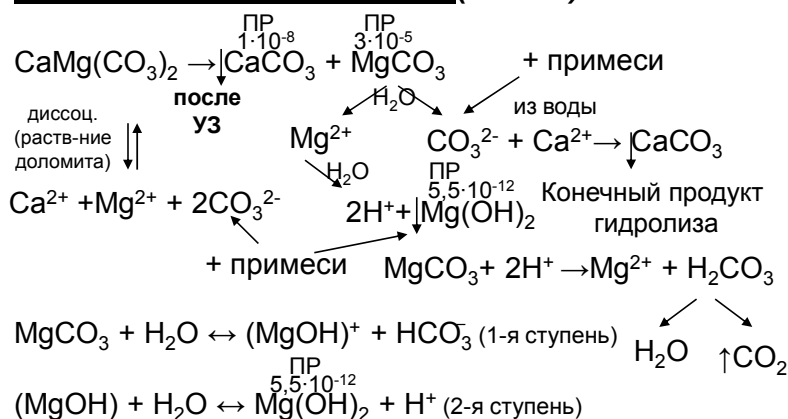
## СХЕМА ПРОЦЕССОВ

### Под действием ультразвука ( $\Delta G^\circ > 0$ )

На поверхности измельченного доломита:



### Установление равновесий ( $\Delta G^\circ < 0$ )



Примеси
Mg
Ca
Cu
Mn
Fe
Cd
Zn
Pb
Hg
Ni

Рис.4. Схема процессов, протекающих при очистке воды от растворимых примесей тяжелых металлов.

На микрофотографиях продуктов разрушения доломита видно, что они представляют собой частицы размером от 1 до 100 мкм. Для частиц менее 20 мкм осветление путем седиментации, а также центрифугированием для практических целей не пригодно. Поэтому в работе были изучены другие виды действия на скорость осаждения взвеси: действие электрического поля в условиях работы электрокоагулятора с нерастворимым анодом. При его работе ( $U=20$  В,  $I=3$  А) в течение 0,29 ч наблюдалось снижение концентрации взвеси на 53,6 %, что недостаточно для получения доочищенной питьевой воды.

В установке применен осветлитель лабиринтного типа, в первой секции которого протекает заключительная стадия сорбционных процессов и устанавливается равновесие в суспензии доломита. Количество секций в осветлителе 10, ширина каналов 61 мм и высота каналов лабиринта 352 мм были рассчитаны в соответствии с условиями прохождения осветляемой суспензии 0,03 л/с. Длина пути воды в осадителе составляет 3,6 метра. Осветлитель содержит 8 фильтров,

выполненных из нетканого полиакриламидного полотна (диаметр нитей 100 мкм) и установленных последовательно в каждом канале кроме первого и десятого каналов. Наличие крутых (90°) поворотов, соединяющих каналы между собой в верхней и нижней части осветлителя, создает неоднородное (турбулентное) гидродинамическое поле, способствующее коагулированию и выпадению частиц в осадок. Мелкие частицы доломита (<20 мкм) с адсорбированными примесями тяжелых металлов осаждаются на фильтрах из нетканого полотна за счет сорбционной активности функциональных групп на поверхности нитей фильтра. Результаты экспериментов представлены в табл.3.

Таблица 3. Результаты очистки воды от взвеси в лабиринтном осветлителе

	До осадителя	После осадителя
Оптическая плотность раствора	0,3313	0,0028
Концентрация, мг/л	19,41	0,0164

При производительности осветлителя 0,1 м<sup>3</sup> в час достигается практически полное удаление взвешенных примесей из очищаемой воды.

После бака-накопителя в установке смонтирован фильтр с осажденным серебром на поверхности активированного угля, роль которого состоит в улавливании примесей в случае аварийного их попадания в очищенную воду.

Взаимодействие ультразвука с доломитом не является чисто механическим и сопровождается процессами растворения и гидролиза, в результате чего может повыситься жесткость очищаемой воды. Для проверки этого предположения были проведены измерения концентрации солей жесткости и рН после обработки доломита ультразвуком. Результаты этих измерений показаны в табл.4.

После обработки жесткость воды практически не меняется, а содержание ионов кальция даже уменьшается на 2-3 % (табл.4). Кальций из доломита в небольших количествах переходит в растворимое состояние на уровне ионных равновесий в растворе.



Таблица 4. Зависимость жесткости, концентрации ионов кальция и рН от времени обработки водопроводной воды в кипящем слое доломита под действие ультразвука.

Время обработки, с	Водопроводная вода		
	рН	Жесткость общая, мг-экв/л	Содержания кальция, мг/л
0	7,40	5,97± 0,9	95,06±4,4
5	7,48	5,86± 0,9	92,70± 4,3
10	7,49	5,88± 0,9	93,10± 4,3
20	7,52	5,94± 0,9	92,70± 4,3
40	7,53	5,91± 0,9	92,90± 4,3
80	7,63	6,00± 0,9	93,10± 4,3
ПДК	6 - 9	7,0	180

При работе малогабаритной установки в штатном режиме объем поступающей и доочищаемой воды постоянен и равен 0,1 м<sup>3</sup>/час , скорость прохождения воды через установку составляет 0,03 л/с.(рис.5).

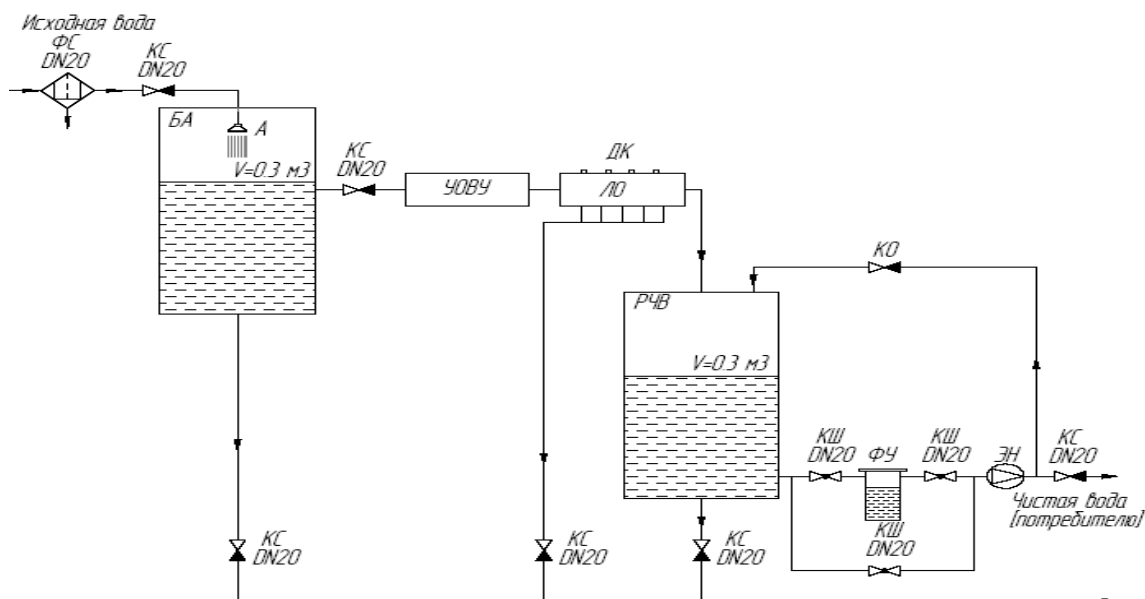


Рис.5. Принципиальная схема установки

В случае выхода установки из штатного режима работы: при прекращении отбора очищенной воды и при повышенном отборе включается система автоматического регулирования. При прекращении водоразбора потребителями на установке предусмотрена система непрерывного циркулирования доочищенной воды через пружинный

клапан. В результате этого доочищенная вода постоянно находится в системе подачи потребителям, постоянно циркулируя через резервуар чистой водой. При повышенном водоразборе включается система ограниченной подачи воды.

Результаты расчетов стоимости энергозатрат, используемых материалов, стоимости обслуживания, а так же расчет максимально возможного количества потребителей и плата за потребление 1м<sup>3</sup> доочищенной воды в ценах 2009 года представлены в табл.5.

Таблица 5.Обобщенная таблица основных технико-экономических показателей

Объем доочищенной воды, м <sup>3</sup>	1
Потребляемая мощность, кВт	5
Стоимость 1 кВт, руб.	1,26
Стоимость электроэнергии для доочистки 1 м <sup>3</sup> воды, руб.	6,3
Объем доочищенной воды в месяц, м <sup>3</sup>	72
Стоимость электроэнергии для доочистки воды в месяц, руб.	453,6
Стоимость обслуживания в месяц, руб.	476,2
Общая стоимость доломита на месяц, руб.	0,26
Общая стоимость доочистки воды в месяц, руб.	930,1
Потребность человека в питьевой воде в месяц, л	90
Объем поставляемой доочищенной воды, л/месяц	72000
Максимальное возможное количество потребителей, человек	800
Плата 1 чел. за доочистку 90л воды, руб./месяц	1,16

Для автоматизации процесса доочистки питьевой воды разработан алгоритм (рис.6.), который позволяет проводить регулирование процесса в ручном и автоматическом режимах. Основные элементы блока автоматизации разработаны и произведены в России (компания «ОВЕН», г. Москва). Данные элементы являются относительно простыми и надежными, что позволяет настраивать, эксплуатировать и реализовать любой алгоритм работы автоматики.

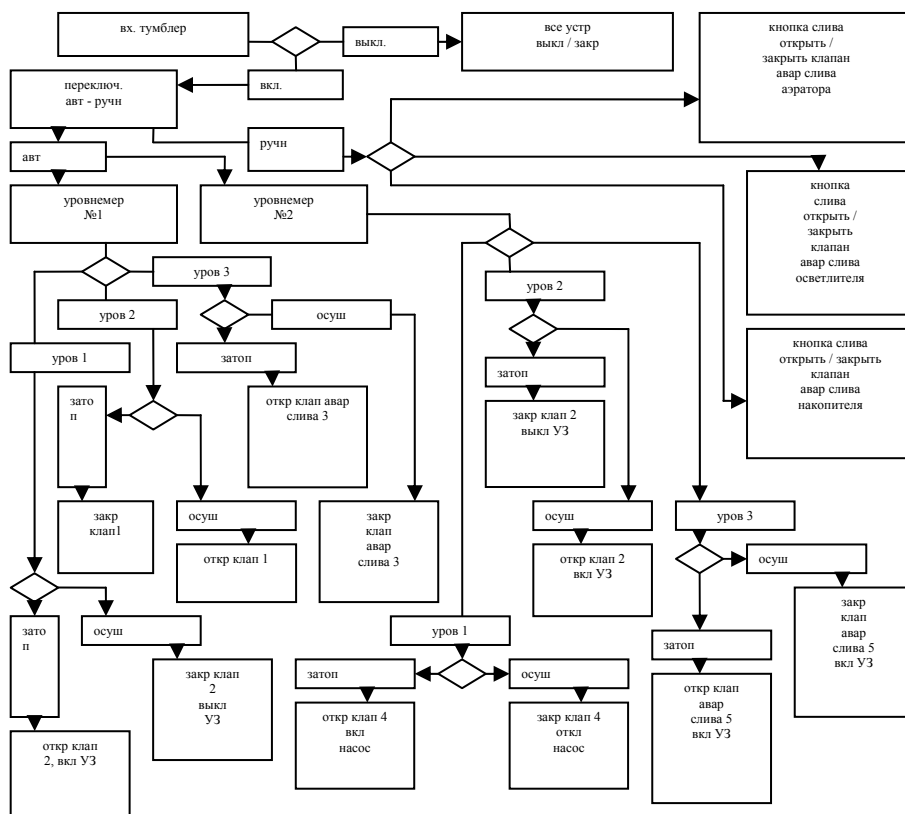


Рис.6. Блок-схема системы автоматизации установки.

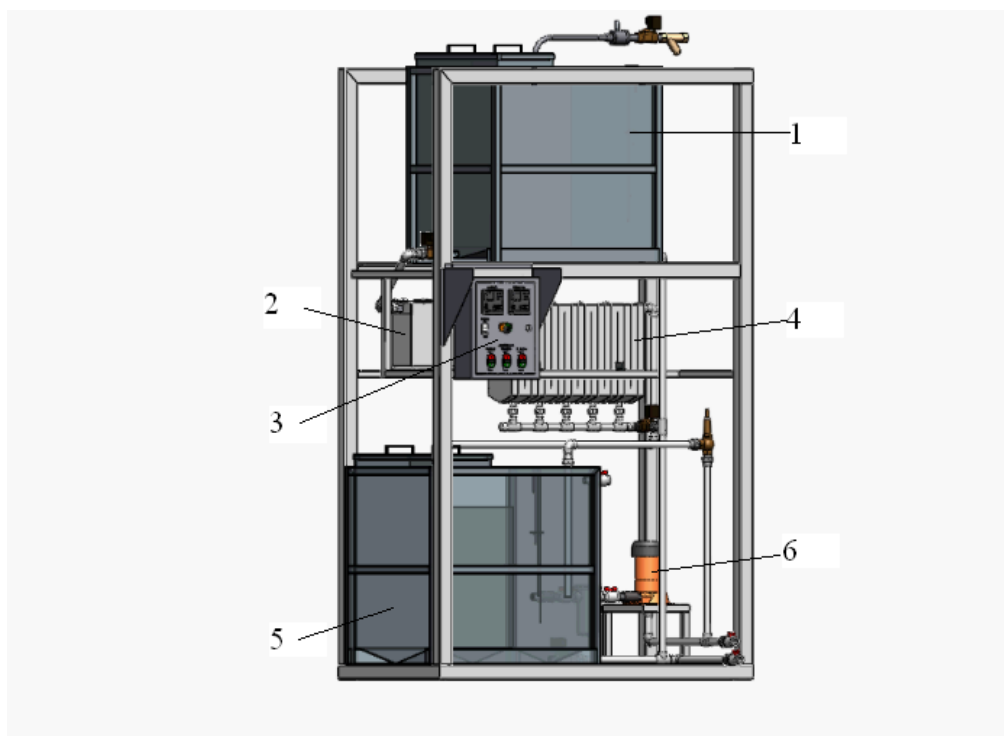


Рис.8. Фотография малогабаритной установки для доочистки питьевой воды

1-бак аэрации; 2-блок УЗ обработки; 3-пульт автоматизации; 4-осветлитель; 5-бак накопитель; 6-насос

**Параметры малогабаритной установки доочистки питьевой воды (рис.7).** По устойчивости к климатическим воздействиям установка соответствует исполнению УХЛ 2.2 по ГОСТ 15150-69. Рабочие условия эксплуатации: рабочий диапазон температур, от +2 до +40 °С; малогабаритная установка позволяет обеспечить доочищенной питьевой водой 800 человек в месяц, из расчета потребления 3 л/чел. в сутки.

## **ВЫВОДЫ**

1. Впервые предложено использовать ультразвуковое воздействие на доломит в кипящем слое для очистки питьевой воды. Экспериментально показано, что отделение растворимых примесей тяжелых металлов при обработке воды в кипящем слое под действием ультразвука происходит за короткое время: 5-10 с.
2. При действии ультразвуковых волн наблюдаются процессы скола кристаллитов с поверхности доломита, соударение частиц доломита, кавитация и наработка дисперсного сорбента. Диспергированный доломит имеет высокую сорбционную активность за счет свежееобразованной поверхности. Поверхность доломита непрерывно обновляется, поэтому примеси осаждаются в основном на продукте диспергирования.
3. Изучена зависимость концентрации примесей от времени воздействия на кипящий слой доломита, при увеличении времени воздействия ультразвука до 160 с содержание примесей максимально снижается: цинка(II) в 1,7 раза; железа(II) и (III) в 12,1 раза, ртути(II) в 2,8 раз, кадмия(II) в 2,5 раза, меди(II) в 4,9 раза; свинца(II) в 4 раза. При увеличении массы обрабатываемого ультразвуком доломита с 20 г до 160 г содержание примесей снижается- железа(II) и (III) более, чем в 13,5 раза, цинка(II) в 1,4 раза, кадмия(II) в 3,3 раза, свинца(II) в 4 раза, меди(II) в 4,6 раза.
4. Изучен состав и морфология продуктов взаимодействия доломита с водой и примесями в различных условиях. В процессе растворения доломита и его гидролиза образуются более труднорастворимые  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . При этом адсорбируются и соосаждаются с осадком примеси тяжелых металлов, и процесс сорбции замедляется.

5. Предложена схема физико-химических процессов, протекающих под действием ультразвука (вынужденные процессы,  $\Delta G^\circ > 0$ ), и процессов протекающих, в условиях установления равновесия (самопроизвольные процессы  $\Delta G^\circ < 0$ ). В основу схемы положены процессы гидролиза, растворения, осаждения с учетом произведений растворимости веществ: концентрация солей жесткости не увеличивалась, роста рН не наблюдалось, в тоже время снижалось содержание кремниевых кислот в воде. Низкий расход доломита 0,53 %мас./час позволяет отнести предлагаемый метод очистки воды к квазибезреагентному способу.

6. Изготовлена и испытана автоматическая малогабаритная установка для доочистки питьевой воды производительностью 0,1 м<sup>3</sup>/ч, состоящая из блока аэрации; блока ультразвуковой обработки; блока осветления; блока накопления очищенной воды; угольного фильтра и блока подачи воды потребителям. Средства автоматизации установки изготовлены основе отечественной элементной базы. На устройство для очистки воды в условиях кипящего слоя под действием ультразвука от растворимых примесей тяжелых металлов получено положительное решение по заявке на полезную модель.

7. Разработанный метод обработки воды ультразвуком в кипящем слое доломита может быть рекомендован для очистки воды от растворимых примесей и других тяжелых металлов, образующих труднорастворимые осадки гидроксидов и карбонатов.

### **СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Милушкин В.М., Ильин А.П. Повышение сорбционной активности доломита в кипящем слое при действии ультразвука. // Успехи современного естествознания. 2009. №4. С.46-47.
2. Милушкин В.М. , Ильин А.П. Применение природного доломита для очистки питьевой воды от растворимых примесей тяжелых металлов. // Материалы VI Всероссийская научно-практическая конференции Экология человека: концепция факторов риска, экологической безопасности и управления рисками (ВК-2-9) Пенза. январь 2009г.

3. Милушкин В.М. , Ильин А.П. Физико-химические процессы отделения от воды растворимых примесей тяжелых металлов в кипящем слое измельченного доломита. // Материалы VII Международная научно-практическая конференция Природноресурсный потенциал, экология и устойчивое развитие регионов России (МК-4-9). Пенза. январь 2009г.
4. Милушкин В.М., Силицкая Е.С. Оценка эффективности очистки воды от примесей цинка(II), кадмия(II), свинца(II), меди(II) и ртути(II) в условиях кипящего слоя доломита.// Материалы Международной научно-студенческой конференции (МНСК-47), г. Новосибирск. апрель 2009г.
5. Милушкин В.М., Назаренко С.Ю. Процессы сорбции примесей железа(II) и (III), меди(II) и ртути(II) в условиях кипящего слоя доломита под действием ультразвука. // Экологические проблемы промышленных городов. Сборник научных трудов. Часть 1.г.Саратов. 2009 г.
6. Патент № 85470 РФ МПК СО2F 1/36 Устройство для очистки воды от растворимых примесей железа и марганца/Ильин А.П., Милушкин В.М.-опубл. 10.08.2009. Бюлл. №22.

#### ИЗДАНИЯ РЕКОМЕНДОВАННЫЕ ВАК РФ

7. Милушкин В.М., Ильин А.П. Доочистка питьевой воды в кипящем слое доломита под действием ультразвука.// М.: Журнал «Экология и промышленность России», № 3, апрель, 2009г.
8. Милушкин В.М., Ильин А.П. Сорбционные процессы извлечения примесей тяжелых металлов из воды при действии ультразвука в кипящем слое доломита. // Журнал «Сорбционные и хроматографические процессы», Воронеж.2009, Т. 9, Вып. 02, с. 308-314.
9. Милушкин В.М., Ильин А.П. Интенсификация процессов извлечения примесей тяжелых металлов из воды при действии ультразвука в кипящем слое доломит// Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 8. Вып. 09. С. 103-105.