

Вейсгейм Анастасия Сергеевна, магистрант кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности Института неразрушающего контроля ТПУ.

E-mail: veis@t-sk.ru

Область научных интересов: очистка воды на природных сорбентах.

Назаренко Ольга Брониславовна, д-р техн. наук, профессор кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности Института неразрушающего контроля ТПУ.

E-mail: olganaz@tpu.ru

Область научных интересов: очистка воды на природных сорбентах, физико-химические свойства нанопорошков.

Зарубина Раиса Федоровна, канд. хим. наук, старший научный сотрудник Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии кафедры гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Института природных ресурсов ТПУ.

E-mail: gige_ignd@mail.ru

Область научных интересов: анализ и улучшение качества природных вод.

УДК 628.16.081.312:546.72

УДАЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ИЗ СКВАЖИННОЙ ВОДЫ НА ФИЛЬТРЕ С ЗАГРУЗКОЙ ИЗ БАДИНСКОГО ЦЕОЛИТА

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

Томский политехнический университет

E-mail: obnaz@mail.ru

Исследованы физико-химические свойства природного цеолита Бадинского месторождения. Показана возможность его использования для улучшения качества воды питьевого назначения в динамических условиях. Определены полная и рабочая обменные емкости цеолита по ионам Fe^{2+} . Эффективность очистки скважинной воды Кожевниковского района Томской области от $Fe_{общ}$ составила 100 %.

Ключевые слова:

Целит, очистка, вода, обезжелезивание.

Введение

В настоящее время наблюдается сильное загрязнение речных вод Томской области в результате сбросов неочищенных стоков промышленных и сельскохозяйственных предприятий, что делает невозможным использование поверхностных водоисточников для организации питьевого и хозяйственного водоснабжения. Для питьевых целей применяются, в основном, подземные воды. Качество подземных вод Томской области по ряду таких показателей как содержание железа, марганца, кремния, а в отдельных случаях – фенолов, азотсодержащих веществ, нефтепродуктов, сероводорода, метана, не отвечает требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества» [1].

Основная проблема использования подземных вод в Томской области заключается в высоком содержании в них растворенных соединений железа, что в значительной мере связано с влиянием природных факторов, особую роль среди которых играет сильная заболоченность территории области. Железо в подземной воде содержится в виде двухвалентного иона Fe^{2+} . Использование воды такого состава требует специальной водоподготовки, включающей 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, а на одиночных эксплуатационных скважинах вообще отсутствует.

Решением проблемы удаления железа и других элементов из подземных вод могут стать цеолитовые фильтры. Природные цеолиты являются широко распространенным и дешевым минеральным сырьем, обладают уникальным спектром физико-химических, адсорбционных и ионообменных свойств, благодаря чему они нашли широкое применение в технологиях очистки сточных вод и подготовки питьевой воды [2–9].

Цеолиты относятся к группе каркасных алюмосиликатов, кристаллическая решетка которых образуется тетраэдрами $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$, объединенными общими вершинами в трехмерный каркас [10]. Наличие полостей и каналов в микроструктуре цеолитов, а также достаточно большая свобода движения катионов и молекул воды определяет уникальные свойства цеолитов. В водной среде цеолиты легко обменивают свои катионы (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и др.) на другие катионы, находящиеся в растворе. В процессах адсорбции и ионного обмена цеолиты проявляют тенденцию к избирательному поглощению одних ионов или молекул перед другими (молекулярно-ситовые свойства).

В России цеолитовые породы широко распространены, причем более 70 % всего объема разведанных запасов природных цеолитов сосредоточено в Забайкалье. Бадинское месторождение является одним из наиболее крупных [11]. Бадинское месторождение расположено в Читинской области, в 7 км северо-восточнее железнодорожной станции Бада. Площадь развития потенциально цеолитизированных пород оценивается в 9 км². Предварительно оцененные запасы полезного ископаемого составляют 95 млн. т.

Химический состав цеолитовой породы Бадинского месторождения представлен следующими оксидами, мас. %: SiO_2 – 68,0...72,0; Al_2O_3 – 11,4...12,0; Fe_2O_3 – 0,6...0,8; TiO_2 – 0,16; MnO – 0,05; CaO – 2,1...3,7; MgO – 0,6...1,7; K_2O – 2,6...4,8; Na_2O – 0,4...1,5; H_2O – до 10 [12]. По химическому составу цеолитовая порода Бадинского месторождения относится к высоко кремнеземистой, характеризуется высоким отношением Si/Al. Оценка сорбционных свойств бадинского цеолита [13] по отношению к цветным металлам показала, что для него характерна высокая динамическая емкость.

Ранее проведенные исследования по улучшению качества скважинной воды Кожевниковского района Томской области с помощью сахаптинского цеолита [14] показали высокую эффективность, которая в зависимости от исходной концентрации примесей составила для $\text{Fe}_{\text{общ}}$ – 96...100 %, для Ca^{2+} – 62,9...100 %. В то же время в процессе обработки воды наблюдалось механическое разрушение сахаптинского цеолита, что вызвало необходимость проведения дополнительной очистки от взвешенных частиц. Поэтому для дальнейших исследований с целью разработки рекомендаций по изготовлению фильтров для подготовки питьевой воды было принято решение использовать бадинский цеолит.

Целью данной работы является изучение возможности использования природного цеолита Бадинского месторождения для очистки подземной воды от железа в динамических условиях.

Материалы и методики экспериментов

Для исследований свойств бадинского цеолита проведены следующие методы анализа: рентгенофазовый анализ (РФА) на дифрактометре ДРОН-3.0, термический анализ с помощью термоанализатора SDT Q600, инфракрасная (ИК) спектроскопия (спектрометр Nicolet 5700), электронно-микроскопический анализ (электронный микроскоп JSM-7500FA), химический анализ. Анализы выполнены в Научно-аналитическом центре ТПУ и Научно-образовательном инновационном центре «Наноматериалы и нанотехнологии» ТПУ.

В экспериментах использована предварительно отсепарированная на сите фракция цеолита размером 1,0...2,0 мм. В стеклянную колонку было помещено 25 мл цеолита. Перед экспериментом по очистке воды была проведена предварительная активация цеолита раствором хлористого натрия. После пропускания природной воды через фильтр со скоростью 8 мл/мин осуществлялся отбор каждые 100 мл фильтрата, и определялась концентрация $\text{Fe}_{\text{общ}}$ на спектрофотометре КФК-2. Анализы выполнены в Научно-учебно-производственном центре «Вода» ТПУ.

Эксперименты по очистке проводили с использованием скважинной воды Кожевниковского района Томской области (с. Батурино), которая характеризуется как гидрокарбонатная, кальциевая, нейтральная, умеренно-жесткая (5,2...6,4 мг-экв/дм³), пресная, с минерализацией 588,6 мг/дм³. Химический состав воды, определенный титриметрическим, потенциометрическим и фотоколориметрическим методами, приведен в таблице. Изучение состава природной воды показало, что одной из основных проблем является повышенное

содержание в ней железа, ПДК которого в воде для хозяйственно-питьевых нужд согласно требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 составляет 0,3 мг/дм³.

Таблица. Химический состав скважинной воды

рН	Концентрация, мг/дм ³									
	CO ₂	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Fe _{общ.}	Минер.
6,7	105,6	439,2	< 2,0	1,35	108,0	13,2	23,5	1,9	1,5	588,6

Определение полной ионообменной емкости по Fe²⁺ Бадинского цеолита проводилось по формуле

$$g = \frac{(C_{\text{исх}} - \tilde{C}) \cdot V \cdot 1000}{28 \cdot 0,025},$$

где g – обменная емкость цеолита, мг-экв/м³; $C_{\text{исх}}$ – начальная концентрация Fe²⁺ в модельном растворе, мг/дм³; $\tilde{C}$ – постоянная равновесная концентрация ионов железа, которая была достигнута в процессе фильтрации, мг/дм³; V – объем фильтрата, в котором достигнуто постоянное равновесное содержание ионов железа, дм³; 1000 – коэффициент пересчёта дм³ в м³; 28 – эквивалент Fe²⁺; 0,025 – объём цеолита, дм³.

Для определения полной емкости бадинского цеолита приготовлены модельные растворы из дистиллированной воды и FeSO₄·7H₂O с концентрацией двухвалентного железа 140 и 280 мг/л. После пропускания модельного раствора через фильтр с цеолитовой загрузкой последовательно осуществлялся отбор каждые 50 мл фильтрата, и проводился анализ на спектрофотометре КФК-2.

Результаты и обсуждение

Согласно результатам РФА исследуемый образец цеолитсодержащей породы состоит из клиноптилолита, а также примесных пород – кварца, монтмориллонита, полевого шпата и кристобалита (рис. 1). Среди структурных видов природных цеолитов клиноптилолит является одним из самых распространенных, в то же время он обладает уникальным комплексом молекулярных и каталитических свойств. Большие размеры кристаллов клиноптилолита благоприятствуют повышенной сорбционной активности [2–4, 10, 15].

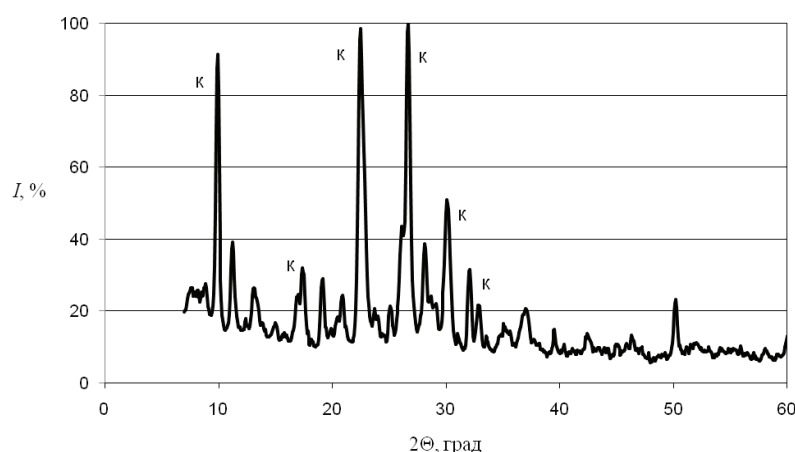


Рис. 1. Дифрактограмма образца бадинского цеолита: к – клиноптилолит

Термическая устойчивость цеолита была исследована с помощью термогравиметрического анализа. На дифференциальной термической (ДТА) кривой образца бадинского цеолита регистрируется эндотермический эффект с максимумом 77,9 °С, типичный для данного минерала и обусловленный его дегидратацией (рис. 2). Установлено, что кривая

дегидратации как функция температуры является плавной, что характерно для фазы клиноптилолита [4]. Потеря веса при нагревании образца природного цеолита до 1000 °С составила 10,0 %, причем максимальная потеря адсорбированной воды ~6 % наблюдалась в температурном диапазоне от 80 до 300 °С.

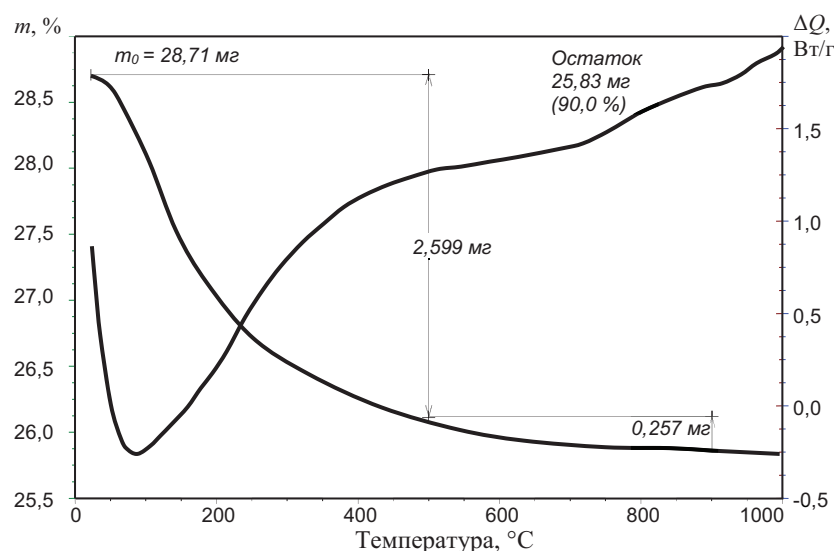


Рис. 2. Термограмма образца бадинского цеолита, скорость нагрева 10 град/мин, среда – воздух

Наличие характерных для фазы клиноптилолита [10] структурных групп в образце бадинского цеолита установлено методом инфракрасной спектроскопии (рис. 3). Наиболее интенсивная полоса поглощения наблюдается при 1040 см^{-1} и соответствует асимметричным валентным колебаниям связи Si–O–Si. Полосы поглощения $800,5$ и $780,5\text{ см}^{-1}$ связаны с валентными колебаниями связи Al–O, а $473,2\text{ см}^{-1}$ – с деформационными колебаниями Al–O₄. С наличием цеолитной воды связаны полосы поглощения в диапазоне $3233\ldots 3732\text{ см}^{-1}$: $3637,5\text{ см}^{-1}$ – полоса связанных водородной связью с кислородом каркаса OH-групп; $3618,2$; $3398,4$; $3233,8\text{ см}^{-1}$ – полосы антисимметричных и симметричных валентных колебаний изолированных OH-групп; $1626,1\text{ см}^{-1}$ – полоса деформационных колебаний молекул воды. На ИК-спектре образца цеолита после фильтрации через него природной воды наблюдаются дополнительные полосы поглощения $1464,3$; $1816,6$; $2154,1$; $2524,8$; $2628,1$; $2901,2$; $3025,1\text{ см}^{-1}$, которые объясняются присутствием карбонатов кальция и натрия.

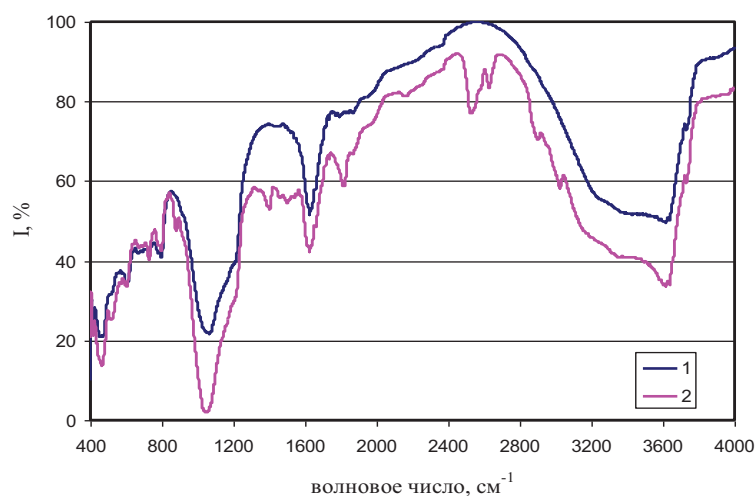


Рис. 3. ИК-спектры образцов бадинского цеолита: 1) исходного; 2) после фильтрации природной воды

Результаты экспериментов по очистке скважинной воды Кожевниковского района Томской области на фильтре с загрузкой из бадинского цеолита представлены на рис. 4. В соответствии с полученными данными эффективность удаления $Fe_{общ}$ в условиях проведенного эксперимента составила 100 % после пропускания через колонку 300...500 мл воды.

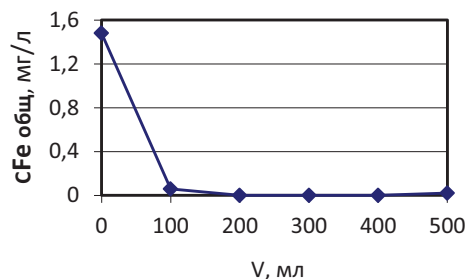


Рис. 4. Зависимость концентрации $Fe_{общ}$ в фильтрате от объема отфильтрованной скважинной воды

Основной обменный ион при очистке воды на бадинском цеолите – это ион натрия. На рис. 5, а показана зависимость изменения концентрации ионов натрия в фильтрате после фильтрования через цеолит скважинной воды, а на рис. 5, б – после фильтрования модельных растворов с различными концентрациями ионов железа двухвалентного, приготовленных на дистиллированной воде. В процессе фильтрования происходит замещение ионов Na^+ в цеолите на катионы железа и другие катионы, присутствующие в воде, например кальция. Снижение концентрации ионов натрия в фильтрате после пропускания 200...250 мл обрабатываемой воды обусловлено взаимодействием натрия и карбонат-ионов с образованием карбоната натрия, что подтверждается результатами ИК-спектроскопии (рис. 3). Концентрация ионов натрия в воде после очистки на цеолите не превышала ПДК (200 мг/л).

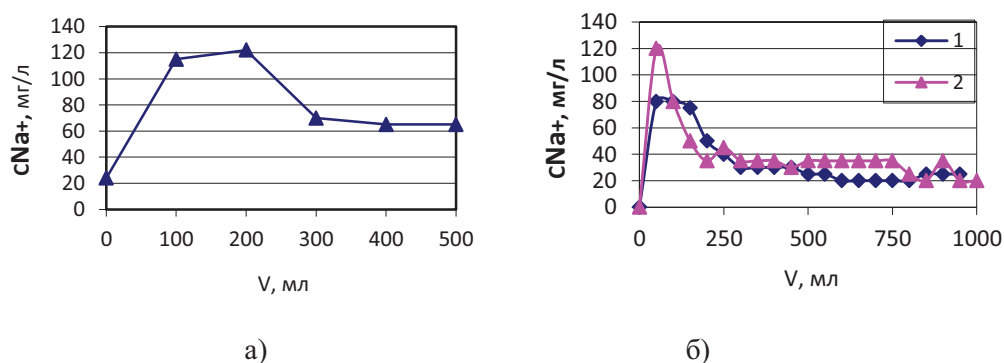


Рис. 5. Зависимость концентрации ионов натрия в фильтрате от объема отфильтрованной воды а) скважинной; б) модельных растворов с концентрацией Fe^{2+} 140 мг/л (1) и 280 мг/л (2)

Предварительная обработка цеолита 10 % водным раствором NaCl перед проведением экспериментов 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.

Для определения ионообменной емкости бадинского цеолита проводили фильтрование через колонку с цеолитом модельных растворов из дистиллированной воды и $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ с концентрацией двухвалентного железа 140 и 280 мг/л. Результаты анализа концентрации ионов Fe^{2+} в фильтрате представлены на рис. 6.

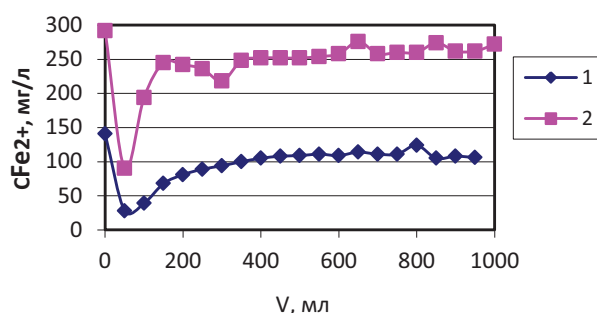


Рис. 6. Зависимость концентрации ионов Fe^{2+} в фильтрате от объема отфильтрованной воды при исходной концентрации Fe^{2+} 140 мг/л (1) и 280 мг/л (2)

Полная ионообменная емкость бадинского цеолита по ионам Fe^{2+} составила в среднем – 18,2 г-экв/м³.

Выводы

Изучен минералогический состав и термическая устойчивость природного цеолита Бадинского месторождения. Основным компонентом цеолитсодержащей породы является клиноптилолит. Показана возможность использования бадинского цеолита для очистки скважинной воды от железа в динамических условиях. При исходной концентрации $Fe_{\text{общ}}$ 1,5 мг/л эффективность удаления составила 100 % после пропускания через фильтр 300...500 мл воды. Изучены ионообменные свойства бадинского цеолита по ионам Fe^{2+} : полная ионообменная емкость по Fe^{2+} – 18,2 г-экв/м³.

Таким образом, выполненные исследования показали, что бадинский цеолит является хорошим сорбционным материалом и может быть рекомендован для дальнейших исследований с целью разработки фильтров для обработки скважинной воды, предназначенной для хозяйственно-питьевых целей населения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Экологический мониторинг: Состояние окружающей среды Томской области в 2008 году / Гл. ред. А.М. Адам; Департамент природн. ресурсов и охраны окружающ. среды Том. обл., ОГУ «Облкомприрода» Администрации Том. обл. – Томск: Издательство «Оптимум», 2009. – 144 с.
2. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – Киев: Наукова думка, 1981. – 207 с.
3. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты. – М.: Химия, 1985. – 224 с.
4. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. – М.: Наука, 1988. – 128 с.
5. Очистка природных и сточных вод минеральными цеолитами / С.Б. Леонов, А.С. Черняк, Т.М. Мартынова, В.М. Салов. – Иркутск: Изд-во Иркутского университета, 1994. – 56 с.
6. Беляев Р.А. Цеолиты – «минерал XXI века» // Экология и промышленность России. – 1996. – № 8. – С. 23–25.
7. 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.
8. Doula M.K. Removal of Mn^{2+} ions from drinking water by using clinoptilolite and a clinoptilolite–Fe oxide system // Water Research. – 2006. – V. 40. – № 17. – S. 3167–3176.
9. Wang S., Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment // Chemical Engineering Journal. – 2010. – Т. 156. – № 1. – S. 11–24.

10. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 781 с.
11. Тарасов А.Г., Ларичкин В.А. Государственный баланс запасов полезных ископаемых РФ на 1 января 2008 года: Цеолиты. – М.: Росгеолфонд, 2008. – В. 41. – 32 с.
12. Урханова Л.А., Лхасаранов С.А., Галданов С.Б. Нетрадиционные сырьевые материалы в производстве алюмосиликатных отделочных материалов // Вестник Восточно-Сибирского государственного технологического университета. – 2009. – № 3. – С. 66–71.
13. Размахнин К.К., Хатькова А.Н. Модификация свойств цеолитов с целью расширения областей их применения // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2011. – № 4. – С. 246–252.
14. Назаренко О.Б., Зарубина Р.Ф., Вейсгейм А.С. Применение сахаптинского цеолита для улучшения качества воды питьевого назначения // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 28–32.
15. Павленко Ю.В. Промышленная цеолитонность орогенно-активизированных структур Восточного Забайкалья: автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. – Чита, 2000. – 45 с.

Поступила 22.05.2012 г.