

УДК 542.06;544.77

УДАЛЕНИЕ КОЛЛОИДНОГО ЖЕЛЕЗА ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

К.И. Мачехина, Л.Н. Шиян, В.В. Коробочкин, А.П. Смирнов, Д.А. Войно*

Томский политехнический университет

E-mail: lab024@yandex.ru

*ООО «Газпром трансгаз Томск»

E-mail: Voids@gtt.gazprom.ru

Разработан метод разрушения устойчивого коллоида, состоящего из гидроксида железа (III), соединений кремния и органических веществ гумусового происхождения, путем временного снижения pH раствора до значения 4,5. Указанное значение pH достигается растворением CO_2 в воде с образованием угольной кислоты в неравновесных условиях. Гидроксид железа (III), образующийся после разрушения коллоида удаляется на фильтрах, а углекислый газ возвращается в цикл. Предложен механизм деградации коллоидов железа, представленный химическими реакциями, протекание которых подтверждено расчетами констант равновесия и энергий Гиббса.

Ключевые слова:

Коллоиды железа, подземные воды, углекислый газ, снижение pH, модельный раствор.

Key words:

Iron colloids, groundwater, carbon dioxide, pH decrease, model solution.

В России пятая часть населения не имеет доступа к централизованным источникам водоснабжения, и потребляют воду без предварительной очистки [1, 2]. Например, в Западно-Сибирском регионе, активно развивающимся в промышленном отношении, поверхностные воды являются экологически незащищенными от антропогенного воздействия. Единственным доступным источником водоснабжения являются подземные воды, содержащие повышенную концентрацию ионов железа. Обогащение подземных вод железом происходит вследствие выщелачивания и растворения железистых минералов, запасы которых обнаружены на территории Западной Сибири. Кроме ионов железа в подземных водах содержатся соединения кремния и органические вещества гумусового происхождения, способствующие образованию коллоидной системы, обладающей устойчивостью к физико-химическим воздействиям, что снижает эффективность работы установок водоподготовки [3]. Классическая технология, включающая аэрацию, отстаивание и фильтрование, малоэффективна и наибольшая степень очистки воды достигается при использовании ультра- и нанофильтрационных мембран [4], что приводит к увлечению стоимости технологий водоподготовки.

Целью данной работы является разработка метода удаления коллоидов железа из подземных вод, ориентированного на возможность практической реализации.

Методика эксперимента

Объектами исследований в данной работе являлись как природные коллоидные растворы железа, так и модельные растворы, синтезированные в лабораторных условиях. Для синтеза коллоидных растворов, содержащих ионы железа (III), кремния и органические вещества гумусового происхождения в мольном соотношении 1:7:2, использовали

методику, описанную в работе [3]. Для оценки устойчивости коллоидных растворов железа в процессе снижения pH измеряли концентрацию железа, кремния и органических веществ.

Содержание железа и кремния в растворе определяли на плазменном оптическом эмиссионном спектрометре ICP-OES фирмы Varian. Диапазон определения концентраций составляет от десятых долей до десятков процентов.

Содержание органических веществ измеряли с помощью анализатора общего органического углерода «Sievers 820». Метод основан на сжигании образца до углекислого газа при температуре 680 °C в присутствии катализатора. Концентрация общего органического углерода в образце пропорциональна площади под кривой зависимости интенсивности сигнала от времени.

Контроль pH раствора осуществляли с помощью многофункционального аппарата WTW Multi-line P4.

Изменение pH коллоидных растворов осуществляли путем ввода CO_2 . Блок-схема экспериментальной установки показана на рисунке.

Для более эффективного растворения CO_2 в воде, процесс смешения проводили с помощью эжектора под давлением $3 \cdot 10^5$ Па. Образующаяся угольная кислота приводит к деградации коллоидов железа, коагуляции и формированию осадка в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$, который удаляется на фильтре. Для восстановления pH раствора до нормативных значений в экспериментальной установке предусмотрено удаление CO_2 . Для повышения эффективности использования CO_2 возможен возврат CO_2 в цикл. В этом случае достигаются 2 цели: снижение временной кислотности обработанной воды до нормативных значений и многократное использование CO_2 . Концентрацию углекислого газа в растворе контролировали согласно методике ОСТ 34-70-953.21-91.

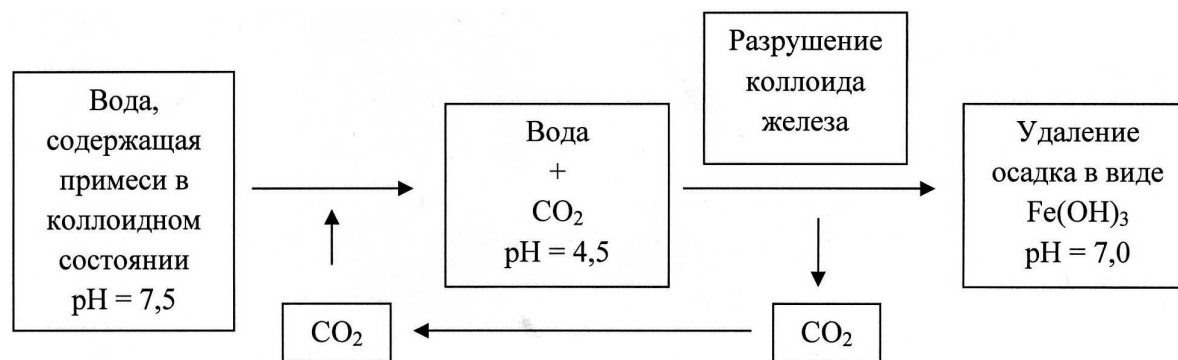


Рисунок. Блок-схема удаления коллоидов железа из раствора с использованием CO_2

Результаты и их обсуждение

В работе [4] установлены факторы, влияющие на устойчивость коллоидной системы, состоящей из гидроксида железа (III), соединений кремния и органических веществ гумусового происхождения. Основными факторами являются: 1 – соотношение компонент коллоидной системы; 2 – присутствие электролита; 3 – pH среды; 4 – значение электрокинетического потенциала. Для определения электрокинетического потенциала коллоидной системы использовали уравнение Гельмгольца–Смолуховского:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta U}{\varepsilon H}, \quad (1)$$

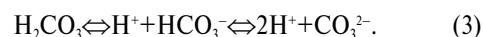
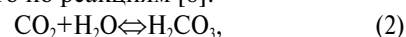
где η – вязкость среды; ε – диэлектрическая проницаемость среды; U – линейная скорость перемещения частиц; H – потенциал внешнего электрического поля. По значению линейной скорости перемещения частиц определяли значение дзета-потенциала, которое составило $-(21...32)$ мВ, что позволило составить формулу мицеллы:

$$\{[m\text{Fe}(\text{OH})_3]_n[\text{FeOH}^{2+}, z\text{R}^-, 2y\text{SiO}_3^{2-}, 4(y-x)\text{Na}^+]\}^{-4x+2n-z} \times \times (4x+z)\text{Na}^+, 2n\text{OH}^-,$$

где $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – ядро мицеллы; FeOH^{2+} , R^- , SiO_3^{2-} – потенциалопределяющие ионы; Na^+ и OH^- – противоионы. С учетом значения дзета-потенциала и на основании предложенной формулы мицеллы можно предположить, что наличие положительно заряженных ионов в растворе будет нейтрализовать заряд коллоидной частицы и согласно теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека [5] привести к сжатию двойного электрического слоя с последующей деструкцией коллоида.

Из перечисленных факторов [4], влияющих на устойчивость коллоидной системы, в работе рассматривается один – изменение pH среды. Известны различные способы обработки воды, приводящие к снижению pH раствора, такие как введение реагентов [6], использование импульсного электрического разряда [7]. Данные методы требуют дополнительных стадий удаления реагентов или являются достаточно энергозатратными. В настоящей работе проводили исследования по снижению pH раствора с использованием диоксида углерода.

Обработку скважинной воды углекислым газом можно отнести к реагентным способам очистки, однако, поглощение CO_2 водой наблюдается и в природе для создания углекислотного равновесия, осуществляемого по реакциям [8]:



Количественное соотношение отдельных форм углекислотных соединений (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) в воде, как это видно из уравнений, зависит от концентрации водородных ионов. Используя закон действующих масс, можно подсчитать соотношение отдельных форм углекислотных соединений при различных значениях pH среды:

$$[\text{H}^+] * [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = K_1 = 3,04 \cdot 10^{-7} \quad (4)$$

и

$$[\text{H}^+]^2 * [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = K_2 = 4,01 \cdot 10^{-11} \quad (5)$$

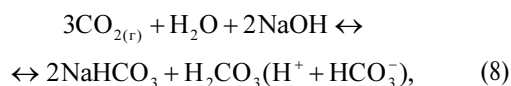
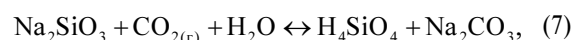
Расчетные соотношения форм углекислотных соединений от pH среды приведены в табл. 1.

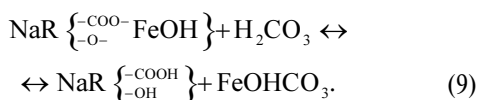
Таблица 1. Соотношение форм производных угольной кислоты в зависимости от pH воды, мол. %

Формы	pH				
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
$[\text{H}_2\text{CO}_3]$	99,7	97,0	76,7	24,99	3,22
$[\text{HCO}_3^-]$	0,3	3,0	23,3	74,98	96,7
$[\text{CO}_3^{2-}]$	–	–	–	0,03	0,08

Можно предположить, что при содержании угольной кислоты в воде на уровне 98 %, pH раствора будет соответствовать значению 4,5, что приведет к необратимым реакциям с образованием осадка.

Процесс удаления коллоидов железа в работе представлен двумя стадиями. Первая стадия связана с поглощением CO_2 раствором, образованием угольной кислоты, разрушением коллоидной частицы и описывается реакциями (6)–(9).





Рассчитанные значения констант равновесия и энергия Гиббса для реакций (6)–(8) приведены в табл. 2.

Таблица 2. Константы равновесия и энергия Гиббса для реакций (6)–(8)

Реакция	K^0	$\Delta_r G^0$, кДж/моль
6	$10^{5,41}$	–28,7
7	$10^{16,71}$	–88,6
8	$10^{6,60}$	–35,0

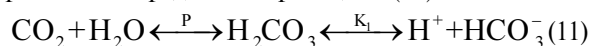
Из табл. 2 видно, что реакция (8) вносит основной вклад в образование гидрокарбонатного буфера. Согласно уравнению Хендерсона–Хассельбалха [8]: $\text{pH}=6,4+\lg [\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2]$ и для раствора pH определяется отношением $[\text{HCO}_3^-]:[\text{CO}_2]$. При соотношении $[\text{HCO}_3^-]:[\text{CO}_2]$ равном 1:100 значение водородного показателя раствора соответствует величине 4,5. Следовательно, основной задачей настоящей работы является создание условий для максимального поглощения CO_2 исследуемым раствором с образованием гидрокарбонатного буфера с pH 4,5.

Смещение равновесия и деструкцию коллоидной системы можно описать реакцией (9), в которой происходит разделение коллоидной системы на гумат натрия и основной карбонат железа.

В виду отсутствия литературных данных о термодинамических константах веществ, образующихся по реакции (9), расчет проводили с помощью константы гидролиза, ионное произведение воды и константы диссоциации. Константу равновесия для реакции (9) можно записать следующим образом:

$$K_9^0 = \frac{[\text{NaRCOOHONH}][\text{FeOH}^{2+}]}{[\text{NaRCOOOFeOH}][\text{H}^+]^2}. \quad (10)$$

При подаче CO_2 в исследуемый раствор и образования H_2CO_3 устанавливается равновесие, которое можно представить реакцией (11):



Используя уравнение (11), выражаем концентрацию $[\text{H}^+]$ через константу диссоциации H_2CO_3 (K_1) по первой ступени и, подставив ее в ур. (10), получаем следующее выражение для константы равновесия реакции (9):

$$K_9^0 = \frac{[\text{NaRCOOHONH}][\text{FeOH}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{NaRCOOOFeOH}]K_1^2 P_{\text{CO}_2}^2 K_{\text{растCO}_2}^2}. \quad (12)$$

Концентрации $[\text{FeOH}^{2+}]$ и $[\text{HCO}_3^-]$, входящие в уравнение (12), можно выразить через соответствующие константы гидролиза и ионное произведение воды:

$$K_9^0 = \frac{\left\{ \frac{[\text{NaRCOOHONH}] \times}{\times [\text{Fe}^{3+}][\text{H}^+][\text{CO}_3]^{2+}} \right\} K_{r(\text{Fe}^{3+})} K_{r(\text{CO}_3^{2-})}^2}{[\text{NaRCOOOFeOH}]K_1^2 P_{\text{CO}_2}^2 K_{\text{растCO}_2}^2 K_w^2}, \quad (13)$$

где K_9^0 – константа равновесия реакции (9).

Константа равновесия для реакции (9) рассчитана по уравнению (13) значительно отличается от констант равновесия реакций (6), (7), (9) и составляет $3,4 \cdot 10^{21}$. используя константу равновесия K_9^0 для реакции (9), была рассчитана энергия Гиббса, значение которой равно –52 кДж. Полученное значение энергии Гиббса подтверждает вероятность протекания реакции (9), показывающей деструкцию коллоидной частицы железа.

Механизм разрушения коллоидного железа, представленный реакциями (6)–(9), был подтвержден экспериментальными результатами по изменению концентрации ионов железа в растворе (табл. 3).

Таблица 3. Экспериментальные результаты оценки степени удаления коллоидного железа от концентрации CO_2 в растворе

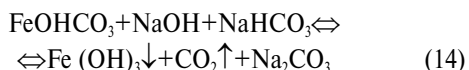
Вводимая концентрация CO_2 в раствор, мг/л	Концентрация CO_2 в растворе, мг/л	pH раствора после обработки CO_2	Концентрация железа после обработки, мг/л	Степень очистки по Fe, %
393	198	5,3	0,84	44,4
600	280	4,8	0,68	54,9
1178	356	4,6	0,24	84,8
1300	386	4,2	0,15	90,0

Из данных табл. 3 следует, что по мере увеличения концентрации CO_2 в растворе и достижения pH, равном 4,2, степень очистки от железа достигает 90 %, что соответствует концентрации 0,15 мг/л. Степень очистки 90 % была достигнута при лабораторных испытаниях, когда температура воды, содержащая коллоидное железо, составляла 25 °С. В реальных условиях температура скважинной воды не превышает 7 °С, поэтому растворимость диоксида углерода увеличивается, что приведет к увеличению степени очистки. Зависимость растворимости диоксида углерода в воде от температуры представлена в табл. 4.

Таблица 4. Зависимость растворимости диоксида углерода в воде от температуры

t, °C	1,5	10	20	30	40
C, мг/кг	1,52	1,26	0,76	0,57	0,44

Вторая стадия заключается в десорбции CO_2 из раствора, восстановлении pH раствора и возврате CO_2 в цикл. Этот процесс можно описать следующим уравнением реакции:



Рассчитанная константа равновесия для реакции (14) составляет $10^{32,14}$ и значение энергии Гиббса соответствует $\Delta_r G^0 = -17,05$ кДж, что подтверждает необратимость протекания данной реакции.

Химические процессы, связанные с реакциями (6), (9), (10) и (11), значения констант равновесия и энергии Гиббса, явились основанием для моделирования структуры и процесса разрушения коллоидов железа. Значение рН растворов и энергия Гиббса, рассчитанных на основе экспериментальных результатов, позволяют моделировать процесс разрушения коллоидов в природных водах с целью получения качественной питьевой воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Басаргин В.Ф. Проблемы водоснабжения и водоотведения в Российской Федерации и пути их решения // Водоснабжение и санитарная техника. — 2011. — № 5. — С. 10–13.
2. Храменков С.В. Задачи развития водной отрасли для обеспечения населения России чистой водой // Водоснабжение и санитарная техника. — 2011. — № 5. — С. 15–22.
3. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., Тропина Е.А., Хряпов П.А., Савельев Г.Г., Метревели Г., Делай М. Коллоидно-химические свойства соединений железа в природных водах // Известия Томского политехнического университета. — 2010. — Т. 316. — № 3. — С. 28–33.
4. Мачехина К.И., Шиян Л.Н., Тропина Е.А., Клупфель А. Изучение процессов ультра- и нанофильтрации коллоидных рас-

Выводы

1. Изучены стадии процесса очистки воды, содержащей коллоидное железо и органические вещества гумусового происхождения, на основе чего разработан метод удаления коллоидного железа из подземных вод с использованием экологически безопасного диоксида углерода.
2. Рассчитаны константы равновесия и энергии Гиббса процессов, протекающих при деструкции коллоидов железа, предложен механизм деструкции, связанный с влиянием ионов водорода на двойной электрический слой коллоидной частицы.

Работа выполнена в рамках Государственного задания «Наука» 3.3734.2011 и ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007–2013 годы» (ГК № 11.519.11.5025 от 12.03.2012 г.).

створов железа // Известия Томского политехнического университета. — 2011. — Т. 318. — № 3. — С. 27–30.

5. Шелудко А. Коллоидная химия. — М.: Мир, 1984. — 320 с.
6. Способ очистки воды от гумусовых веществ и железа: пат. 2158231 Рос. Федерация. № 9811867/12; заявл. 01.10.98; опубл. 27.10.00, Бюл. № 21. — 5 с.
7. Яворовский Н.А., Соколов В.Д., Сколупович Ю.Л., Ли И.С. Очистка воды с применением электроразрядной обработки // Водоснабжение и санитарная техника. — 2000. — № 1. — С. 12–14.
8. Шиян Л.Н. Свойства и химия воды. Водоподготовка. — Томск: Изд-во ТПУ, 2004. — 72 с.

Поступила 03.04.2012 г.