

УДК 544.7:543.3

## УМЯГЧЕНИЕ ВОДЫ АДСОРБЦИЕЙ СОЛЕЙ ЖЕСТКОСТИ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМИ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ

© 2013 г. В.В. Юрченко<sup>2</sup>, А.В. Свиридов<sup>1</sup>, А.Ф. Никифоров<sup>2</sup>,  
В.В. Свиридов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Уральский государственный лесотехнический университет, г. Екатеринбург

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

**Ключевые слова:** водный объект, коагуляция, умягчение, адсорбция, алюмосиликаты, монтмориллонит, модификация, элементный анализ.

Изучены закономерности адсорбционного метода извлечения ионов кальция из модельных систем. Определены оптимальные условия процесса адсорбции. Установлен ионообменный характер взаимодействия кальция(2+) с модифицированными алюмосиликатами. Предложена технологическая схема умягчения воды.

Важнейшим методом защиты водных объектов от сброса промышленных сточных вод является создание оборотных циклов водоснабжения предприятий. При создании оборотных циклов водоснабжения одной из ключевых задач становится предотвращение отложений карбонатов кальция и магния в трубопроводных системах. Для снижения жесткости воды в технологических процессах широко распространен реагентный метод умягчения, основанный на ее обработке различными веществами, образующими с кальцием и магнием малорастворимые соединения с последующим их отделением в осветлителях, отстойниках и осветлительных фильтрах.

В настоящее время в качестве реагентов могут быть использованы известь, кальцинированная сода, гидроксиды натрия и бария, другие вещества. Умягчение воды известкованием применяют при ее высокой карбонатной и низкой некарбонатной жесткости. В качестве реагента используют известь, которую вводят в виде суспензии или раствора в предварительно подогретую обрабатываемую воду. Для ускорения удаления дисперсных и коллоидных примесей и снижения щелочности воды одновременно с известкованием применяют коагуляцию этих примесей сульфатом  $Fe^{2+}$ . Остаточная жесткость умягченной воды при декарбонизации может быть снижена до 0,8 мг-экв/л по карбонатной жесткости, а щелочность – до 0,8–1,2 мг-экв/л. Известково-содовый метод умягчения реализуется при совместном использовании извести и кальцинированной соды и позволяет снижать некарбонатную жесткость. По этому методу остаточная жесткость может

быть доведена до 0,5–1,0 мг-экв/л, а щелочность уменьшена с 7 до 0,8–1,2 мг-экв/л [1].

В последнее время для борьбы с карбонатными отложениями применяют также различные ингибиторы, позволяющие снизить накипеобразование на стенках водопроводящей и водопотребляющей аппаратуры. Однако использование ингибиторов не приводит к снижению содержания в водных растворах солей кальция и магния, а лишь создает условия, препятствующие укрупнению их агрегатов. В результате такой обработки воду из цикла приходится выводить и заменять на свежую с меньшим содержанием солей жесткости [2].

Альтернативным решением проблемы умягчения воды может стать применение высокодисперсных адсорбентов, извлекающих из оборотной воды соли жесткости и устраняющих саму причину карбонатных отложений. В качестве таких адсорбентов могут быть использованы модифицированные гидрозолы монтмориллонита (природного алюмосиликата) [3]. В ходе синтеза коллоидных адсорбентов их высокая адсорбционная емкость создается за счет модификации поверхности различными органическими и неорганическими соединениями, способными образовывать с катионами металлов малорастворимые или комплексные соединения. Наряду с адсорбционными процессами при определенных значениях pH и концентрации металла в растворе наблюдаются процессы гетерокоагуляции образующихся частиц гидроксидов металлов с частицами высокодисперсных алюмосиликатов [4].

В работе изложены результаты изучения процессов умягчения воды с помощью модифицированных гидрозолей монтмориллонита на примере концентрирования ионов кальция(2+). Предварительные исследования показали, что эффективность этих процессов зависит в первую очередь от количества модификаторов в адсорбенте и величины pH раствора.

Эксперименты по адсорбции ионов кальция из водных растворов на поверхности частиц дисперсной фазы адсорбента проводили по следующей методике. В модельный раствор хлорида кальция (жесткость 1,0–10,0 мг-экв/л) вносили адсорбент при интенсивном перемешивании (доза модифицированного монтмориллонита принималась в диапазоне 40–120 мг/л). Величина pH модельных растворов составляла 6,5–10,5 и корректировалась при помощи раствора NaOH. Концентрация хлорида натрия, используемого для создания солевого фона раствора, варьировалась в пределах 100–800 мг/л.

После тридцатиминутного перемешивания (при установлении динамического равновесия в системе) твердую фазу отделяли от раствора фильтрованием. В фильтрате определяли жесткость воды методом титрования с Трилоном Б. Эксперименты проводились при температуре 22–25 °С.

В работе было использовано два адсорбента: «5/0.5М» и «3/1.7» с содержаниями модификатора 50 % и 37,5 % соответственно.

Величину удельной адсорбции определяли по формуле

$$A = C_{\text{изв}} \cdot V_{\text{раствора}} / m_{\text{сорбента}}$$

где  $A$  – величина удельной адсорбции, мг-экв/г;

$C_{\text{изв}}$  – концентрация сорбированного катиона кальция, мг-экв/л;

$m_{\text{сорбента}}$  – масса сорбента по монтмориллониту, г;

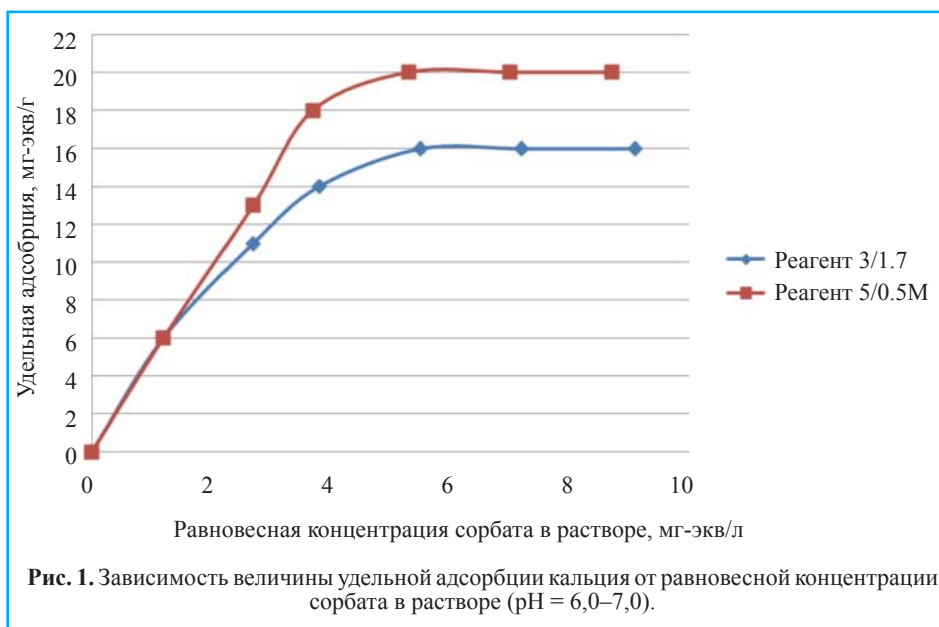
$V_{\text{раствора}}$  – объем модельного раствора, л.

Получены изотермы адсорбции кальция модифицированными алюмосиликатами (рис. 1). Вид зависимостей соответствует Ленгмюровским изотермам мономолекулярной адсорбции.

Рассчитанная по адсорбционному уравнению Ленгмюра предельная адсорбционная емкость исследуемых образцов по кальцию составила –  $15 \pm 2$  мг-экв/г и  $19 \pm 2$  мг-экв/г для сорбентов «3/1.7» и «5/0.5M» соответственно.

Влияние концентрации кальция в растворе на его удельную адсорбцию модифицированным алюмосиликатом в зависимости от величины рН приведено на рис. 2.

Адсорбционное извлечение кальция интенсифицируется с увеличением величины рН. При этом максимальная адсорбция наблюдается при значениях рН = 11,0–11,5. По нашему мнению, в этой области значений рН меняется механизм извлечения кальция из раствора. Помимо адсорбции катионных форм  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CaOH}^+$  на поверхности адсорбента, в модельном растворе происходит образование гидроксида кальция и дальнейшая гетерокоагуляция свежеобразованного гидроксида с частицами модифицированного



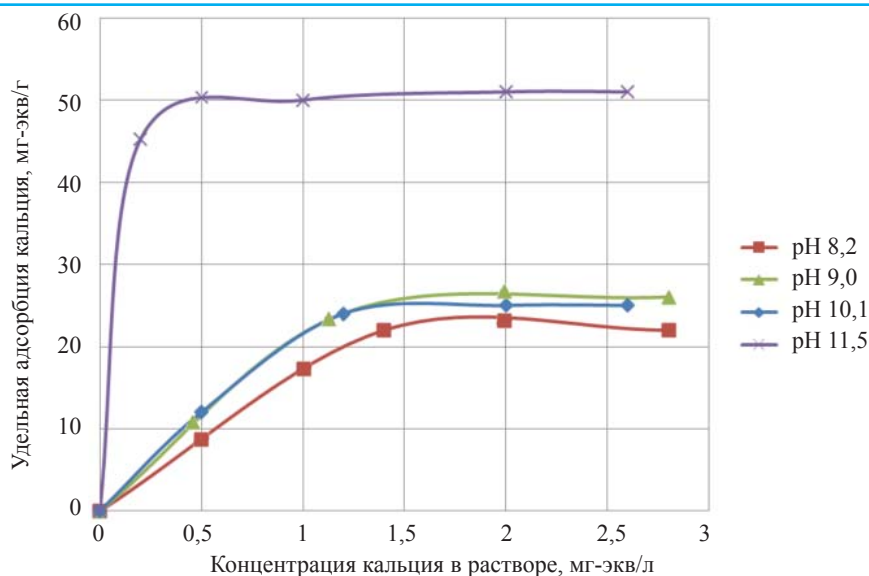


Рис. 2. Зависимость удельной адсорбции кальция от его концентрации в растворе при различных значениях pH.

монтмориллонита. Это приводит к существенному снижению жесткости раствора и практически полному выделению кальция. Степень очистки от кальция в этих условиях составляет 96 %, а остаточная жесткость раствора – 0,2 мг-экв/л. Значения максимальной емкости адсорбента «3/1.7» по отношению к ионам кальция(2+) в диапазоне pH = 8,0–10,5 приведены на рис. 3.

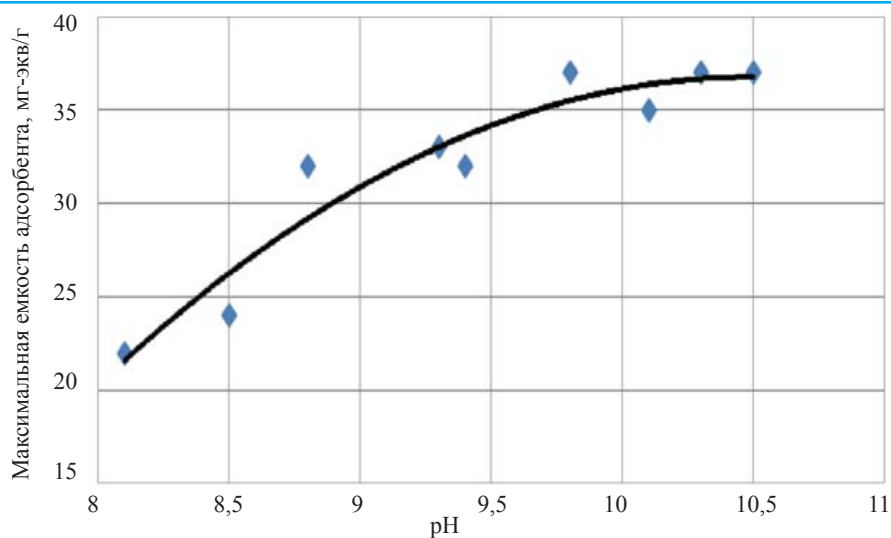


Рис. 3. Зависимость максимальной емкости модифицированного алюмосиликата от pH раствора.

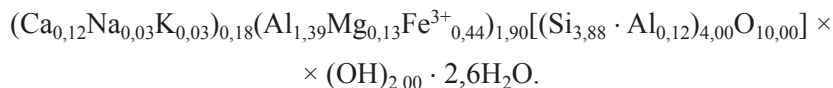
Таблица 1. Элементный состав монтмориллонита

Элементный состав	Массовая доля, %	Погрешность, %
SiO <sub>2</sub>	56,11	0,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,21	0,22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,43	0,15
MgO	4,08	0,42
CaO	1,25	0,06
TiO <sub>2</sub>	1,19	0,05
K <sub>2</sub> O	0,92	0,046
MnO	0,09	0,014
ZrO <sub>2</sub>	0,0558	0,003
BaO	0,04	0,008
SrO	0,0237	0,001
Rb <sub>2</sub> O	0,018	0,001

Полученные модифицированные алюмосиликатные адсорбенты были подвергнуты элементному анализу. Измерения выполнены на рентгеновском энергодисперсионном спектрометре ARL QUANT'X компании Thermo Scientific с использованием программы безэталоного определения всех элементов UnQuant.

При исследовании элементного состава монтмориллонита получены результаты, представленные в табл. 1.

Элементный состав монтмориллонита соответствует алюмосиликатам с соотношением Si:Al равным 2:1, а его общая формула может быть представлена в виде [5]



Элементный состав модифицированного образца представлен в табл. 2.

После введения модификатора массовая доля элементов, входящих в состав алюмосиликата, уменьшилась в два раза. Установлен эффект появления в модифицированном адсорбенте натрия. Данный элемент внесен в адсорбент в процессе его модификации.

В табл. 3 приведен элементный состав адсорбента после процесса извлечения кальция.

В результате адсорбции произошел обмен ионов Na<sup>+</sup> на ионы Ca<sup>2+</sup>, что хорошо подтверждается результатами анализа элементного состава. В элементном составе адсорбционного материала после адсорбции отсутствует Na, в то время как содержание кальция увеличилось почти в 25 раз. Стоит отметить, что данный обмен является сверхстехиометрическим, это можно объяснить увеличением степени агрегации кальция на поверхности адсорбента. Косвенно данный эффект подтверждает появление в составе алю-

Таблица 2. Элементный состав модифицированного монтмориллонита

Элементный состав	Массовая доля, %	Погрешность, %
модификатор	29,75	0,29
SiO <sub>2</sub>	27,45	0,31
Na <sub>2</sub> O	20,37	1,13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,26	0,68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,66	0,12
TiO <sub>2</sub>	0,762	0,04
CaO	0,674	0,03
K <sub>2</sub> O	0,616	0,03
MnO	0,057	0,01
ZrO <sub>2</sub>	0,0401	0,00
SrO	0,0191	0,001
Rb <sub>2</sub> O	0,0134	0,001

мосиликата хлора, который, по-видимому, входит в структуру агрегатов из малорастворимых соединений кальция.

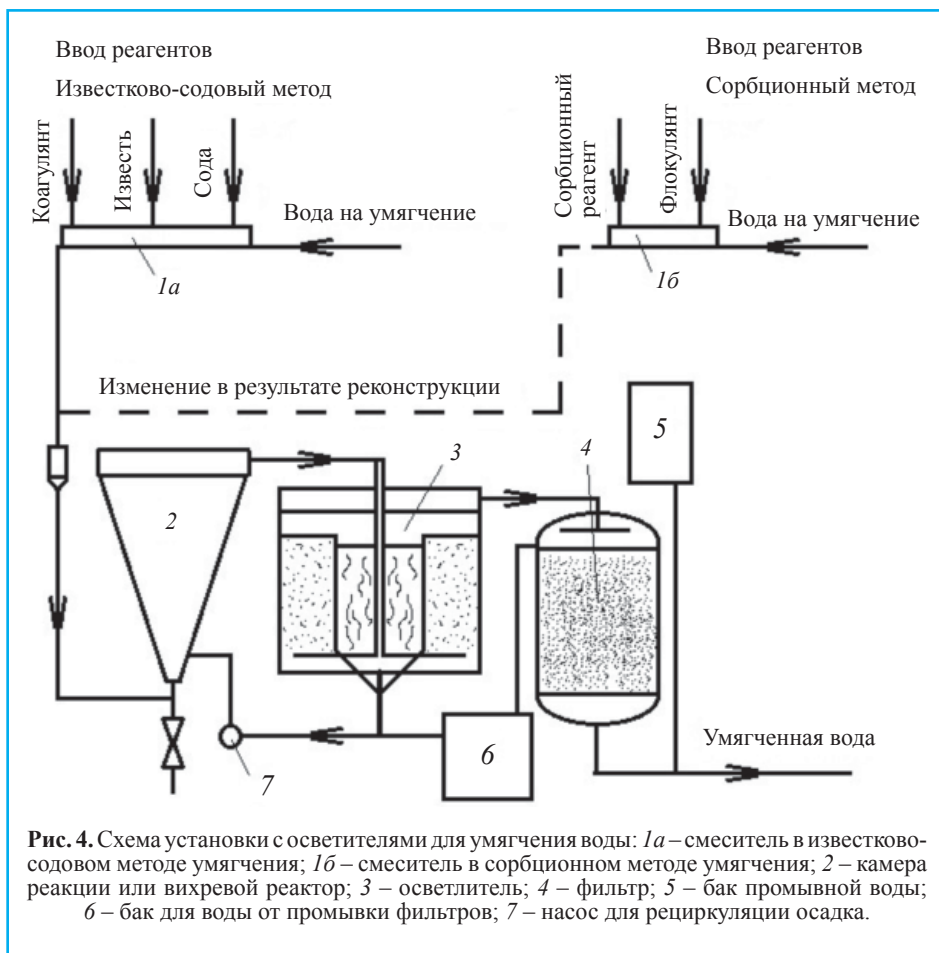
Опираясь на данные элементного анализа, можно сделать вывод о том, что адсорбция на модифицированном монтмориллоните имеет химическую природу, в частности, ионообменный характер взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом.

Установлено, что адсорбенты могут применяться для умягчения воды в традиционных технологических схемах реагентной обработки воды в виде 3–5 % гидрозолей. При этом происходит замена известных реагентов, дозируемых в камеры реакции (флокуляторы или вихревые реакторы).

Таблица 3. Элементный состав модифицированного монтмориллонита после адсорбции кальция

Элементный состав	Массовая доля, %	Погрешность, %
SiO <sub>2</sub>	38,99	0,26
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,59	0,68
CaO	17,57	0,56
модификатор	10,48	0,62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,99	0,12
MgO	2,92	0,09
Cl	1,83	0,12
TiO <sub>2</sub>	0,766	0,024
K <sub>2</sub> O	0,545	0,054
MnO	0,058	0,008
ZrO <sub>2</sub>	0,0399	0,002
SrO	0,0184	0,001
Rb <sub>2</sub> O	0,0109	0,001

Сущность предлагаемой технологии очистки водных систем заключается в следующем (рис. 4). При интенсивном перемешивании с градиентом  $G = 200\text{--}300\text{ с}^{-1}$  в поток обрабатываемой воды вводится адсорбент в виде тонкодисперсного гидрозоля (доза адсорбента составляет  $60\text{--}100\text{ мг/л}$  по основному веществу, время смешения  $2\text{ мин}$ ) и катионный флокулянт ВПК-402 (доза  $1,0\text{--}1,5\text{ мг/л}$ , время смешения  $0,5\text{--}1,0\text{ мин}$ ). Адсорбент дозируется в обрабатываемую воду в виде  $3\text{--}5\%$  суспензии. Добавка органического катионного флокулянта дополнительно интенсифицирует процесс хлопьеобразования и осаждения. Далее следует стадия флокуляции, где при градиенте  $G = 20\text{--}30\text{ с}^{-1}$  (в течение  $15\text{--}20\text{ мин}$ ) происходит процесс формирования грубодисперсных хлопьев с гидравлической крупностью  $0,2\text{--}0,3\text{ мм/с}$ . После осаждения взвеси в отстойнике осветленная вода фильтруется через зернистую загрузку и направляется в обратную систему водоснабжения.



В процессе умягчения воды адсорбционным методом в результате связывания ионов кальция(2+) и магния(2+) модификаторами поверхности частиц осадка происходит накопление свободной углекислоты и повышение коррозионной активности воды.

Для устранения этого недостатка (повышения термостабилизации воды после адсорбционной обработки) в технологии используют мраморно-песчаные фильтры. Такие фильтры обладают как фильтрующими свойствами, так и способностью связывать находящуюся в воде избыточную агрессивную углекислоту. При этом индекс Ланжелье после фильтрации воды через мраморно-песчаную загрузку приближается к нулю. Благодаря тому что плотность и измельченность мрамора и кварцевого песка близки между собой, нормальная работа фильтра не нарушается ни при фильтровании воды, ни при его промывке [6].

Адсорбционные реагенты возможно использовать в уже существующих известковых или известково-содовых схемах умягчения воды. Сопоставление адсорбционного и известного реагентного метода умягчения воды позволило выявить преимущества предлагаемого метода обработки воды.

Для выделения из воды солей жесткости известково-содовым методом необходимо создавать высокую степень пересыщения, что приводит к большому расходу извести и соды. При этом способе обработки воды карбонат кальция и гидроксид магния образуются в высокодисперсном состоянии. Их переход в грубодисперсный шлам длителен, особенно при низких температурах и при наличии в воде органических примесей (при большом количестве таких примесей эффективность известково-содового метода резко уменьшается, степень умягчения составляет 15–20 %). Исходя из этого процесс умягчения обычно проводят в две стадии: на первой стадии из воды удаляют органические примеси и значительную часть карбонатной жесткости, используя соли алюминия или железа с известью, а на второй стадии вводят соду и остальную часть извести и доумягчают воду. Также стоит отметить, что остаточная жесткость, близкая к теоретически возможной, может быть получена только при подогреве воды до 35–40 °С.

При использовании реагентов «5/0.5М» и «3/1.7» многие из вышеприведенных недостатков устраняются. Процесс умягчения возможно проводить в одну стадию, снижается доза используемых реагентов, возрастает скорость осветления, адсорбция солей жесткости из водных растворов осуществляется при обычных и низких температурах 8–10 °С.

Указанные преимущества достигаются за счет того, что процесс адсорбции кальция и магния протекает на высокоразвитой поверхности модифицированного монтмориллонита. При этом в процессе адсорбции происходит самопроизвольное снижение отрицательного заряда поверхности высокодисперсных частиц сорбента вплоть до изоэлектрического состояния.



Следствием этого является активная взаимная коагуляция и гетерокоагуляция наночастиц с компонентами воды коллоидной степени дисперсности (взвешенные вещества, нефтепродукты, частицы гидроксидов металлов и их основных соединений, гуминовые и фульвокислоты, а также их комплексы с металлами). Формирующиеся при этом крупные хлопья, включающие загрязняющие компоненты воды, легко удаляются из системы методом отстаивания.

Для получения максимальной эффективности умягчения воды известково-содовым методом необходимо осуществлять точный контроль дозы извести. В случае отклонения от оптимальной дозы этого реагента резко увеличивается остаточная жесткость либо происходит перерасход соды, что приводит к повышению стоимости умягчения воды и увеличению гидратной щелочности. При использовании адсорбционного метода передозировка реагента не оказывает негативных последствий на химический состав воды.

С использованием адсорбционного метода умягчения снижается объем используемых реагентов, что приводит к уменьшению объемов образующегося шлама. При этом также существенно возрастает время фильтроциклов, происходит увеличение межпромывочного периода работы напорных фильтров. Полученный в результате адсорбционной обработки осадок можно утилизировать в цементной промышленности за счет схожести химического состава основы высокодисперсных сорбентов и цементного клинкера [4].

### Выводы

Установлена принципиальная возможность применения модифицированных алюмосиликатов в процессах умягчения воды. Предельная емкость адсорбентов по кальцию в диапазоне рН = 6–7 составляет 15–19 мг-экв/г.

Показано, что адсорбционное концентрирование кальция растет с увеличением рН водных систем. Элементный состав адсорбента соответствует алюмосиликатам состава 2:1. Взаимодействие модифицированного алюмосиликата с кальцием имеет ионообменный характер.

Предложена адсорбционная технология умягчения воды. В отличие от известково-содового метода процесс умягчения воды адсорбцией проходит в одну стадию при меньшей дозе реагента с последующей утилизацией осадка в цементной промышленности.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николадзе Г.И. Технология очистки природных вод: Учеб. для вузов. М.: Высш. шк., 1987. 479 с.
2. Технический справочник по обработке воды: в 2 т. Т. 1: пер. с фр. СПб.: Новый журнал, 2007. 878 с.

3. Свиридов А.В., Никифоров А.Ф., Ганебных Е.В., Елизаров В.А. Очистка сточных вод от меди природным и модифицированным монтмориллонитом // Водное хозяйство России. 2011. № 1. С. 58–65.
4. Свиридов А.В., Ганебных Е.В., Елизаров В.А. Алюмосиликатные сорбенты в технологиях очистки воды // Экология и промышленность России. 2009. № 3. С. 28–30.
5. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 352 с.
6. Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды: 3-е изд., перераб. и доп. Киев: Наукова думка, 1980. 564 с.

**Сведения об авторах:**

Юрченко Владимир Васильевич, аспирант кафедры водного хозяйства и технологии воды, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ), 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 17; e-mail: asv1972@mail.ru

Свиридов Алексей Владиславович, к. т. н., доцент, кафедра физической, органической химии и нанодисперсных технологий, Уральский государственный лесотехнический университет (УГЛТУ), 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, д. 37; e-mail: asv1972@mail.ru

Никифоров Александр Федорович, д. х. н., профессор кафедры водного хозяйства и технологии воды, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ), 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 17; e-mail: vyyper@ Rambler.ru

Свиридов Владислав Владимирович, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой физической, органической химии и нанодисперсных технологий, Уральский государственный лесотехнический университет (УГЛТУ), 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, д. 37; e-mail: asv1972@mail.ru