

На правах рукописи

Чипрякова Анастасия Павловна

**Гибридный реагентно-ультразвуковой
метод очистки воды**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2015

Работа выполнена в лаборатории теоретических основ химической технологии ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Кулов Николай Николаевич, главный научный сотрудник лаборатории теоретических основ химической технологии ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Официальные оппоненты: доктор технических наук, доцент
Воротынец Илья Владимирович, профессор кафедры Нанотехнологии и биотехнологии ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный технический университет имени Р.Е. Алексеева»

кандидат технических наук, доцент
Макаренков Дмитрий Анатольевич, заведующий лабораторией перспективных исследований ФГУП «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ»

Ведущая организация: **ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук**

Защита состоится «3» декабря 2015 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.03 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте <http://diss.muctr.ru>.

Автореферат диссертации разослан « » **2015** г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.03

Женса А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Ежегодно во всем мире фиксируется увеличение численности населения, увеличиваются мощности тяжелой и легкой индустрии, что ведет к росту водопотребления и водоотведения. Поэтому проблемы водоподготовки и водоочистки приобретают все большую актуальность. Для умягчения жесткой воды и удаления из нее ионов тяжелых металлов часто используют реагентные методы. Они основаны на переводе растворимых соединений металлов в труднорастворимые с последующей кристаллизацией и отделением твердой фазы в отстойниках, фильтрах и т.д. Недостатками этих методов являются низкие скорости спонтанного зарождения (нуклеации) и медленный рост кристаллов, особенно при небольших пересыщениях и пониженных температурах, а также повышенные остаточные концентрации и низкая эффективность очистки. Для ускорения процессов осаждения применяют как гетерогенную кристаллизацию на поверхности твердых частиц (гранул), так и ультразвуковые технологии.

Наряду с разработкой кристаллизационных технологий все больший интерес вызывает адсорбция. В последние годы проводятся обширные исследования по изучению эффективности применения дешевых адсорбентов. К наиболее перспективным природным адсорбентам относятся натуральные глины. Высокая сорбционная способность глины обусловлена развитой площадью поверхности и ионообменными свойствами. Поэтому глину можно использовать как на стадии доочистки, так и в качестве затравочных частиц в процессе кристаллизации.

В настоящей работе для интенсификации процессов кристаллизации, адсорбции и осаждения предлагается использовать комбинированный метод очистки (гибридный процесс). Основой этого способа является гетерогенная кристаллизация (на затравочных частицах). В качестве таких частиц используются как вещества с похожей кристаллической структурой (например, кристаллизуемое соединение), так и природные материалы (например, глина). Для повышения эффективности очистки воды от разных ионов затравочные частицы предварительно обрабатываются в ультразвуковом (УЗ) поле.

Работа выполнена в соответствии с планами НИР ИОНХ РАН по Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2008-2012 годы: направление 5.3. Научные основы экологически безопасных и ресурсосберегающих химико-технологических процессов, тема «Разработка научных основ гибридных про-

цессов разделения гомогенных и гетерогенных систем на примере каталитической дистиляции, совмещенной кристаллизации и ультразвуковых технологий очистки воды и переработки нефтесодержащих смесей», № государственной регистрации 01200955676 и гранту РФФИ 09-03-00842 на 2009–2011 гг. «Научные основы гибридных ультразвуковых технологий умягчения и очистки воды или извлечения нефтепродуктов из многофазных смесей».

Цель работы. Исследование предпринято с целью разработки научных основ ресурсосберегающей технологии очистки воды от ионов жесткости и тяжелых металлов, позволяющей повысить эффективность реагентных методов и снизить затраты на процесс очистки за счет применения небольших количеств мелкодисперсных добавок, активированных в ультразвуковом поле.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

– исследовано влияние природы и концентрации затравочных частиц на кинетику нуклеации и роста кристаллов карбоната кальция и гидроксида магния в водных растворах;

– исследовано влияния температуры и степени пересыщения на продолжительность индукционного периода при гомогенной и гетерогенной нуклеации карбоната кальция и гидроксида магния;

– определены энергетические характеристики процесса кристаллизации;

– изучены эффекты и механизм ультразвукового воздействия на вспомогательные добавки, используемые с целью интенсификации отдельных стадий гибридного (комбинированного) процесса очистки воды;

– исследована кинетика гетерогенной кристаллизации и адсорбции ионов тяжелых металлов на глинистых веществах, а также кинетика осаждения (седиментации) трудно-растворимых соединений тяжелых металлов из водных растворов;

– исследован кристаллизационно-адсорбционный процесс удаления соединений тяжелых металлов из воды;

– изучено влияние ультразвуковых волн на адсорбенты в гибридном процессе.

Методика исследования. Поставленные задачи решены путем проведения экспериментальных исследований с использованием кристаллизационного и ультразвукового оборудования, аналитических методов ионометрии, потенциометрии, фотоколоримет-

рии, титриметрии. В работе использованы теоретические положения кристаллизации, а также методы физического моделирования и математической обработки экспериментальных данных.

Научная новизна. В результате проведения сравнительных исследований процессов кристаллизации:

– разработаны методы увеличения скорости кристаллизации солей жесткости (карбоната кальция и гидроксида магния);

– прояснен механизм ультразвуковой интенсификации гетерогенной кристаллизации;

– впервые получены энергетические характеристики процесса гетерогенной кристаллизации солей жесткости на обработанных ультразвуком частицах;

– разработан новый совмещенный кристаллизационно-адсорбционный процесс с применением ультразвука для интенсификации очистки воды от ионов тяжелых металлов;

– увеличены скорости адсорбции, коагуляции, седиментации в комбинированном методе очистки воды от ионов тяжелых металлов.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением различных методов измерений, основанных на разных физических принципах, методов анализа и использованием гостированных поверенных приборов. Измерительные приборы для экспериментальных исследований были сертифицированы и аттестованы согласно требованиям ГОСТ и техническим условиям. Обработка экспериментальных данных проведена на ЭВМ с помощью программ Mathcad 14, Microsoft Excel.

Практическая значимость. Полученные в работе результаты по кинетике кристаллизации могут быть использованы для создания научно обоснованных методов расчета процессов удаления ионов жесткости и ионов тяжелых металлов из природных и сточных вод. Понимание механизма ультразвуковой активации вспомогательных частиц дает возможность управлять ходом процессов выделения и осаждения соединений металлов. Ускорение этих процессов может быть использовано для интенсификации умягчения и очистки воды в промышленных масштабах.

На основании полученных значений межфазного натяжения и энергии активации разработана методика расчета процесса кристаллизации, предложена принципиальная

схема очистки воды от солей жесткости, ионов тяжелых металлов.

На защиту выносятся:

- результаты экспериментального исследования воздействия ультразвука на физико-химические процессы очистки воды от солей жесткости и катионов тяжелых металлов;
- результаты кинетического исследования нуклеации и кристаллизации, а также полученные на их основе количественные характеристики;
- результаты исследования воздействий добавок затравочных частиц и ультразвука на кинетику удаления ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} из воды и умягчения природной воды;
- результаты исследования воздействия добавок затравочных частиц и ультразвукового поля на кинетику удаления ионов тяжелых металлов;
- результаты исследования комбинированного метода.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на конференциях: VI Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании», Иваново, 2010 г; Симпозиум молодых ученых, аспирантов и студентов «Инженерные и технологические исследования для устойчивого развития», Москва, МГУИЭ, 2010 г; 2-ая Международная научно-техническая конференция «Нестационарные, энерго- и ресурсосберегающие процессы и оборудование в химической, нано- и биотехнологии (НЭРПО-2011)», Москва, МГОУ, 2011 г; Международная конференция по химической технологии ХТ`12, Москва, ИОНХ РАН, 2012.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 2 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ, и 13 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы из 135 наименований. Общий объем составляет 156 страниц машинописного текста, включая 63 рисунка и 7 таблиц.

Личный вклад автора заключается в выборе методов и объектов исследования с учетом их специфики, планировании и проведении экспериментов, освоении новых методик, анализе полученных результатов, подготовке и написании статей, автореферата, диссертации и докладов на научных конференциях, в постановке цели и задач исследования, планировании экспериментов. Интерпретация полученных результатов проведена

совместно с научным руководителем.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и основные задачи, изложена научная новизна и практическая значимость результатов.

В первой главе обсуждаются теоретические основы кристаллизации. Уделено внимание определению межфазного натяжения и энергии активации, а также проблемам, возникающим при их расчете. Описаны способы интенсификации процесса кристаллизации, часто применяемые методы очистки воды от ионов жесткости и тяжелых металлов, примеры воздействия ультразвука (УЗ) на процессы разделения с целью их интенсификации.

Во второй главе описана экспериментальная установка для проведения процессов: гомогенной и гетерогенной кристаллизации солей жесткости, удаления ионов тяжелых металлов и их адсорбции на глинистых веществах, а также седиментации полученных соединений. Представлены методики анализа растворов.

Процессы проводились в емкости с рубашкой с периодическим перемешиванием (мешалка лопастного или магнитного типа). Постоянная температура поддерживалась термостатом. Для косвенного измерения скорости процесса использовался рН-метр с комбинированным электродом, колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2МП1, кондуктометр Radelkis ОК 102/1. Прямые измерения концентрации ионов в растворе проводили с помощью ионоселективных электродов и иономера “Эксперт 001”.

Следует особо подчеркнуть принятый в работе способ обработки затравочных кристаллов в УЗ-поле. Затравочные частицы обрабатывались в небольшом объеме раствора, который затем вводился в весь раствор. Только такая организация процесса, которую можно реализовать в реакторах как периодического, так и непрерывного типа, целесообразна с точки зрения энергетических затрат, особенно учитывая большие объемы очищаемой воды.

В третьей главе представлены методики проведения экспериментов и экспериментальные данные по гомогенной и гетерогенной кристаллизации CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Исследование проводили с использованием методов, основанных на разных физических принципах (с помощью иономера, нефелометра, потенциометра). За время кристаллизации t_{cr} принималось время выхода измеряемой величины на постоянное или ми-

нимальное значение. Независимо от метода исследования t_{cr} составляло от 2 до 30 мин. Влияние затравочных частиц на кинетику кристаллизации CaCO_3 в растворе с начальной концентрацией ионов кальция $C_0 = 115$ мг/л при 25°C представлено на рис. 1. Самая низкая скорость кристаллизации наблюдалась при отсутствии добавок, $t_{cr} \approx 25$ мин. При добавлении частиц CaSiO_3 в концентрации 0.25 г/л скорость процесса повысилась примерно в 2 раза. Механическое измельчение и предварительная обработка в УЗ-поле частиц CaSiO_3 позволили дополнительно ускорить процесс. Самая высокая скорость кристаллизации достигнута в опыте с использованием механически измельченной и обработанной в УЗ-поле добавки CaSiO_3 : продолжительность процесса снизилась до 2 мин.

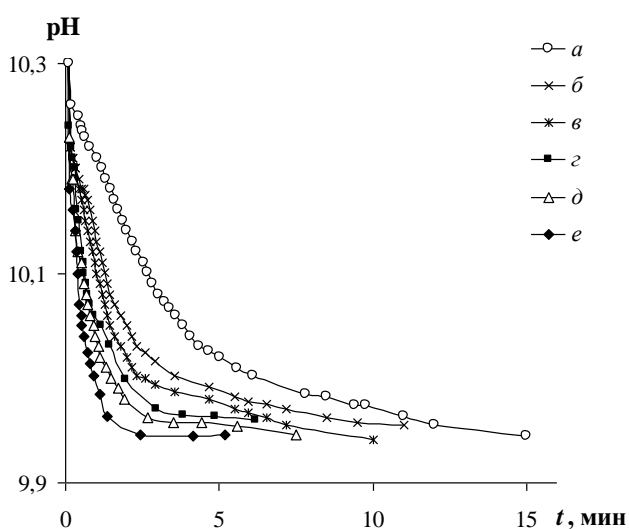


Рис. 1. Изменение pH раствора в процессе кристаллизации карбоната кальция: а – без добавок, б – CaSiO_3 , в – перетертый CaSiO_3 , г – CaSiO_3 +ультразвук, д – перетертый CaSiO_3 + мешалка 6000 об/мин, е – перетертый CaSiO_3 + ультразвук.

травочных кристаллов повышают их физико-химическую активность по сравнению с исходными. Сравнение данных (кривые в–е на рис. 1) подтверждает этот вывод: при одинаковом конечном размере частиц УЗ-воздействие более эффективно, чем простое механическое измельчение.

На фотографиях частиц, полученных при различных условиях проведения экспериментов, видно, что после проведения кристаллизации размер частиц, предварительно обработанных в УЗ-поле, больше, чем необработанных (т.е. скорость их роста была выше).

На скорость процесса кристаллизации влияет природа добавляемых частиц, их концентрация и время обработки в УЗ-поле. Оптимальная концентрация затравочных частиц составила около 0.5 – 1 г/л, а время обработки около 1 – 2 мин.

Важным вопросом является раскрытие механизма УЗ-воздействия на частицы. Замечено, что оно складывается из двух частей: измельчения затравочных частиц с увеличением поверхности и одновременной их активации. Образованные элементы содержат неравновесные поверхностные и объемные структурные дефекты. Такие изменения в структуре затравочных кристаллов повышают их физико-химическую активность по сравнению с исходными. Сравнение данных (кривые в–е на рис. 1) подтверждает этот вывод: при одинаковом конечном размере частиц УЗ-воздействие более эффективно, чем простое механическое измельчение.

Результаты прямого измерения концентрации ионов Ca^{2+} из раствора с $C_0 = 25$ мг/л показали, что кристаллизация CaCO_3 без добавления затравочных частиц проходит с минимальной скоростью: $t_{\text{cr}} = 25$ мин, а $C_f \approx 7$ мг/л. При добавлении CaSiO_3 и в процессе сонокристаллизации (УЗ обрабатывается весь раствор) скорость процесса возрастает почти в 2 раза. Наибольшая скорость удаления ионов Ca^{2+} была зафиксирована при введении обработанной ультразвуком добавки CaSiO_3 : значение $C_f = 2.5$ мг/л достигается уже к третьей минуте.

Похожие результаты были получены с помощью методики, основанной на измерении оптической плотности D_{op} раствора. В опытах без добавок максимальное значение D_{op} достигается только к 20-й минуте. Введение частиц CaCO_3 повышает начальную скорость процесса и снижает время достижения максимальных значений D_{op} до 9–10 мин. Нуклеация в УЗ-поле проходит очень быстро с образованием мелких кристаллов, которые способствуют быстрому и сильному помутнению раствора. Одновременно на ход кривых влияет процесс седиментации образующихся кристаллов, поэтому оптическая плотность суспензии начинает снижаться уже с седьмой минуты.

Процесс нуклеации и кристаллизации $\text{Mg}(\text{OH})_2$ проходит значительно быстрее, чем у CaCO_3 . Добавка силиката магния повышает скорость удаления катионов Mg^{2+} в начальный момент процесса. А применение частиц, предварительно активированных в УЗ-поле, позволяет за 3 мин снизить концентрацию ионов Mg^{2+} со 100 до 54 мг/л.

В опытах по совместному удалению ионов кальция и магния в качестве затравочных частиц использовали силикат кальция. Добавка CaSiO_3 повлияла только на удаление ионов Ca^{2+} и не повлияла на удаление ионов Mg^{2+} . Большой эффект был достигнут с применением частиц, обработанных в УЗ-поле. Кальциевая жесткость снизилась с 2 до 0.6 мг-экв/л.

Действие частиц-затравок на процесс удаления ионов жесткости также изучали на образцах воды из артезианской скважины с общей жесткостью $J_o = 6$ мг-экв/л. Анализ выполняли методом титрования. Применение сонокристаллизации (без частиц-затравок, но с обработкой всего объема пробы) и гетерогенной кристаллизации на предварительно активированных УЗ частицах позволяет за 1.5 мин снизить жесткость до 3 мг-экв/л.

В четвертой главе представлены расчеты энергетических характеристик (межфазное натяжение, энергия активации) процесса кристаллизации карбоната кальция и

гидроксида магния.

Для нахождения межфазного натяжения были проведены эксперименты по кристаллизации CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при различных пересыщениях S раствора. Пересыщение S рассчитывали по формуле:

$$S = \left(\frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_{SP}^0} \right)^{1/2}. \quad (1)$$

Экспериментальные данные обрабатывали с помощью линейной зависимости между временем индукции t_{ind} и пересыщением S ($\lg t_{ind}$ от $(\lg S)^{-2}$). В зависимости от пересыщения S нуклеация CaCO_3 может начинаться как в объеме раствора (гомогенная нуклеация при больших пересыщениях), так и на поверхности раздела раствор – воздух (гетерогенная нуклеация при $t_{ind} = 1-1.5$ мин). Об изменении характера нуклеации свидетельствует изменение характера зависимости. Замечено, что линии, построенные по экспериментальным точкам для различных участков с гетерогенным механизмом зарождения кристаллов (на поверхности раздела раствор – воздух и с использованием затравочных частиц CaSiO_3), идут практически параллельно друг другу.

По разным моделям гомогенной нуклеации возможны три случая отношения скорости нуклеации t_n к скорости роста кристаллов t_g : когда время нуклеации t_n много меньше, больше или одного порядка со временем роста t_g (до детектируемого размера).

В случае карбоната кальция гомогенная нуклеация сопровождается диффузионным ростом. Величина межфазного натяжения σ может быть определена по тангенсу угла наклона линейной зависимости (2) [1]:

$$\lg t_{ind} = A(\lg S)^{-2} - B, \quad (2)$$

$$\text{где } A = \frac{2\beta\sigma^3(V_m)^2}{5\nu^2(k_B T \ln 10)^3}. \quad (3)$$

Подставляя известные значения в (3), получим при $T = 282$ К формулу для определения межфазного натяжения $\sigma = 274.4 (4A/V_m^2)^{1/3}$ мДж/м². Тангенс угла наклона прямой, построенной для области гомогенной нуклеации, равен $A = 10.59$. Следовательно, $\sigma = 86$ мДж/м², что попадает в диапазон наиболее достоверных значений $\sigma = 60-100$ мДж/м², полученный в результате анализа литературных данных.

При гетерогенной нуклеации значения σ (поверхностной энергии) снижаются до 58

мДж/м². Эксперименты с добавкой частиц, обработанных ультразвуком, не проводили из-за слишком короткого индукционного периода, недостаточного для приемлемой точности измерений.

По той же причине эксперименты по осаждению Mg(OH)₂ проводили при меньших пересыщениях и без использования добавок. Несмотря на это, в диапазоне пересыщений $S = 2-5.1$ охвачена область гомогенной и гетерогенной нуклеации. Условиям нуклеации, сопровождающейся поликристаллическим ростом, соответствуют умеренные пересыщения и слабое перемешивание раствора. Поэтому для расчета межфазного натяжения использовали модель полинуклеационного роста [1]:

$$t_{ind} = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/4} \left(\frac{V_m^{5/3}}{N_A^{8/3} D^4 C^*}\right)^{1/4} \left(\frac{S}{(S-1)^2}\right)^{1/4} \cdot \exp\left(\frac{\beta V_m^2 \sigma^3 N_A}{4\nu^2 (RT)^3 \ln^2 S} + \frac{\beta' V_m^{4/3} \sigma^2 N_A^{2/3}}{4\nu (RT)^2 \ln S}\right). \quad (4)$$

Значения межфазного натяжения для гомогенной нуклеации составили 115–121 мДж/м² (в зависимости от величины S). При гетерогенной нуклеации σ падает до 30 мДж/м².

Температура раствора также оказывает влияние на продолжительность индукционного периода. Экспериментальные данные по влиянию температуры на величину t_{ind} во время кристаллизации Mg(OH)₂ представлены на рис.2. Для обработки полученных зависимостей использовано эмпирическое уравнение:

$$-\lg t_{ind} = \lg\left(\frac{1}{t_{ind}}\right) = A' - \frac{E_a}{2.3RT}. \quad (5)$$

По тангенсу угла наклона линий были найдены значения E_a для гомогенной и гетерогенной нуклеации Mg(OH)₂, которые составили соответственно 76 и 27 кДж/моль.

Для гомогенной и гетерогенной нуклеации CaCO₃ на частицах CaSiO₃ значения E_a

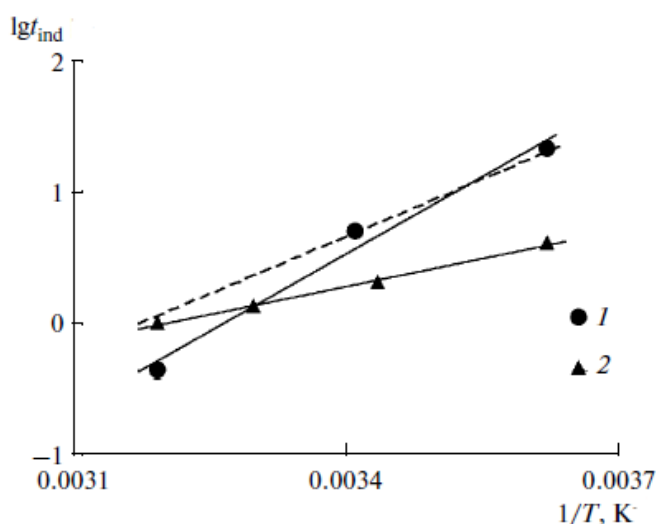


Рис. 2. Зависимость продолжительности индукционного периода от температуры раствора при гомогенной (1) и гетерогенной (2) кристаллизации гидроксида магния; пунктирная линия – скорректированная линия 1 с учетом зависимости растворимости и пересыщения от температуры.

снижаются с 80 до 54 кДж/моль. Обработка затравочных частиц в УЗ-поле ведет к снижению t_{ind} и, соответственно, энергетических характеристик. Величина t_{ind} при этом сокращается до секунд, а точность ее измерения снижается. Поэтому оценить значения E_a удалось только для CaCO_3 . Величина E_a в этом случае составила 36 кДж/моль.

Такая методика часто применяется для определения E_a . Однако в ней не учитывается зависимость растворимости (пересыщения) от температуры, т.к. эксперименты проводятся с раствором постоянной концентрации. Поэтому была проведена корректировка каждой экспериментальной точки для гомогенной нуклеации CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ с использованием полученных зависимостей t_{ind} и литературных данных о зависимости растворимости от температуры (рис. 2, пунктирная линия). Значения E_a составили: для CaCO_3 – 57-58 кДж/моль; для $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – 7 кДж/моль.

В пятой главе представлены результаты экспериментов по очистке воды от катионов тяжелых металлов (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}) и аниона (F^-).

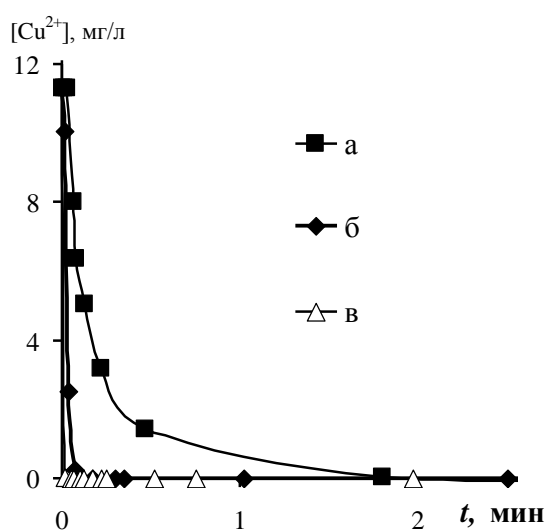


Рис. 3. Кинетика кристаллизации гидроксида меди: а – без добавок, б – сонокристаллизация, в – $\text{CuCO}_3 + \text{УЗ}$.

Результаты измерения кинетики кристаллизации $\text{Cu}(\text{OH})_2$, полученные с помощью иономера, представлены на рис. 3. Концентрация ионов в растворе при гомогенной сонокристаллизации и гетерогенной кристаллизации на обработанных в УЗ-поле частицах карбоната меди снизилась до значения меньшего ПДК = 0.1 мг/л уже на первой минуте процесса.

В качестве затравочных частиц можно использовать и дешевые глинистые мате-

Эксперименты по кристаллизации карбоната никеля при различных условиях показали, что медленнее всего идет процесс без применения затравочных частиц. Если в раствор добавить частицы карбоната никеля, то процесс кристаллизации ускоряется в 2 раза. Применение кристаллов силиката никеля, предварительно активированных УЗ, увеличило скорость процесса в 3 раза.

Аналогичные результаты были получены для катионов меди, свинца и фтора.

риалы, позволяющие совместить несколько процессов. Исследования сорбционной емкости q_e глинистых сорбентов (каолин, бентонит) показали, что для разных ионов тяжелых металлов емкость этих глин составляет от 6 до 49 мг/г. Это позволяет использовать их на стадии сорбционной доочистки, после реагентной обработки сточных вод с большим содержанием тяжелых металлов.

По полученным экспериментальным данным были построены изотермы сорбции. Результаты сорбции ионов хорошо описываются уравнениями Лэнгмюра и Фрейндлиха.

Обработка экспериментальных данных (на примере сорбции ионов меди) с использованием уравнения Дубинина–Радускевича позволила вычислить значения энергии адсорбции. В случае использования необработанной и обработанной в УЗ-поле глины характеристическая энергия адсорбции составила 1.99 и 1.37 кДж/моль. Понижение характеристической энергии адсорбции, вероятнее всего, связано с образованием макропор на частицах сорбента.

На основе проведенных исследований был разработан совмещенный кристаллизационно-сорбционный процесс очистки воды. На рис. 4 показаны кривые удаления ионов Ni^{2+} с использованием бентонитовой глины. Конечная концентрация ионов Ni^{2+} после очистки без добавок составила 16-17 мг/л. Совмещенный процесс проводили при различных способах УЗ-обработки глины. В случае УЗ-воздействия на весь раствор с ионами Ni^{2+} , добавкой суспензии глины и гидроксида натрия конечный результат очистки

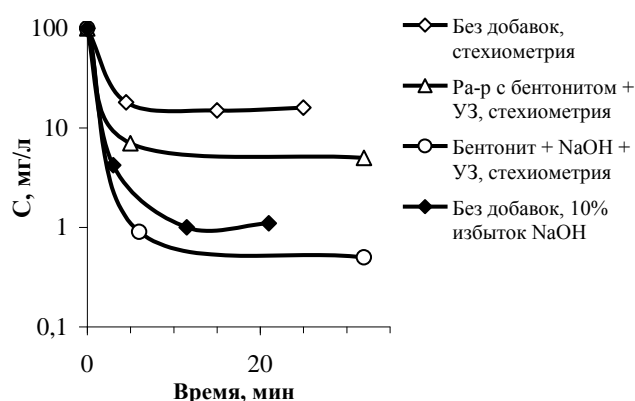


Рис. 4. Кинетика очистки воды от ионов никеля при кристаллизации без добавок и в совмещенном процессе с использованием бентонита и ультразвуковой обработки.

составил 5 мг/л. Если обрабатывать ультразвуком только суспензию бентонита в 40 мл раствора NaOH, которую добавляли в основной раствор с ионами Ni^{2+} , то за то же время достигнут значительно лучший результат – 0.5 мг/л. К тому же второй вариант энергетически более экономичен.

Предварительная УЗ-обработка в щелочном растворе активизирует бентонит в результате увеличения и обновления поверхности и за счет ионообменных процессов при

введении в его состав ионов натрия и поверхностных гидроксильных групп. Для сравнения был проведен опыт по гомогенной кристаллизации гидроксида никеля с 10 %-ым избытком NaOH. Даже в этом случае результат оказался хуже: остаточное содержание ионов никеля 1-1.1 мг/л.

Похожие результаты были получены и в случае кристаллизации гидроксидных соединений меди на частицах каолина. Конечная концентрация катионов Cu^{2+} после очистки раствора, содержащего 100 мг/л Cu^{2+} , в случае кристаллизации без добавок составила 12 мг/л. Совмещенный процесс проводили при различных способах введения глины. В опыте без обработки ультразвуком через 30 секунд после введения в раствор NaOH добавляли суспензию глины (см. табл. 1, стадия доочистки с применением глины). Затем провели гибридный процесс: к раствору с ионами меди добавляли каолин, смешанный с реагентом. Конечная концентрация снизилась с 7 до 3 мг/л. Это объясняется тем, что при перемешивании глины со щелочью происходит ее активация, т.е. на поверхность каолина могут садиться дополнительные группы OH^- , что приводит к образованию гидроксида меди на глине, частицы которой являются центрами кристаллизации.

Предварительная УЗ-обработка всего раствора (до введения реагента) с ионами меди не дала значительного снижения концентрации. Эксперимент, в котором после гомогенной кристаллизации для доочистки добавили обработанную УЗ водную суспензию глины, показал, что конечная концентрация снизилась до 1 мг/л (табл. 1). Максимальное снижение концентрации ионов меди было зафиксировано в ходе совмещенного процесса с использованием суспензии глины, активированной ультразвуковой обработкой в щелочной среде. Концентрация катионов меди снизилась до 0.1 мг/л.

Таблица 1. Конечная концентрация ионов меди при разных методах очистки воды.

Метод обработки каолина	Конечная концентрация ионов меди, мг/л		
	Гомогенная кристаллизация	Дополнительная стадия доочистки с применением глины	Кристаллизационно-сорбционный процесс
Без ультразвука	12	7	3
С ультразвуком	10	0.9 - 1	0.1

При изучении кристаллизационно-сорбционного процесса на глинах было установлено, что кратковременная УЗ-обработка частиц глины способствует коагуляции и укрупнению осаждаемых частиц, что повышает скорость последующего процесса осаждения (седиментации) образовавшихся соединений. Так, гидравлическая крупность,

характеризующая скорость осаждения, при переходе от гомогенной к гетерогенной кристаллизации гидроксида никеля повысилась с 0.02 до 0.06 мм/с. А при использовании в качестве добавки частиц бентонита, предварительно обработанных в УЗ-поле, скорость осаждения повысилась с 0.11 до 0.5 мм/с. Интенсификация процесса коагуляции происходит за счет оксидов алюминия и железа, входящих в состав бентонита.

Аналогичные результаты были получены при осаждении солей меди. Если в раствор вводить глину, обработанную ультразвуком в воде, то осадок начинает оседать только по истечении 15 мин. Если глину предварительно обработать УЗ в щелочи, то процессы кристаллизации, коагуляции и седиментации полностью завершаются к концу второй минуты. При этом раствор становится практически прозрачным.

С помощью нефелометрического метода сравнили время осаждения взвеси $\text{Cu}(\text{OH})_2$. При использовании в качестве затравочных частиц карбоната меди время процесса (выход на постоянную величину D_{op}) сокращается в 2 раза.

Повышение скорости осаждения связано с увеличением размеров осаждаемых частиц, что влияет на дальнейшие стадии технологического процесса. Так, укрупнение частиц позволяет использовать для разделения взвеси обычное фильтрование.

При реагентной очистке воды от ионов свинца и фтора образуется мелкодисперсная гелеобразная взвесь, которая трудно осаждается. Оптическая плотность раствора при кристаллизации без добавок начинает падать только через час после начала реакции. В случае осаждения ионов Pb^{2+} при добавлении затравочных кристаллов карбоната свинца (обработанного и необработанного в УЗ-ванне) или черной глины увеличивается скорость оседания частиц.

Было показано, что при добавлении черной глины, обработанной вместе с реагентом в УЗ-поле, в раствор, содержащий ионы свинца и фтора, время кристаллизации уменьшается, а скорости коагуляции и оседания частиц увеличиваются. При этом эффективность очистки повышается: конечная концентрация ионов и оптическая плотность раствора в 3 раза ниже, чем при кристаллизации без добавок.

Были получены фотографии исходных частиц и веществ, образующихся при гомогенной кристаллизации и кристаллизации на различных добавках. Во всех случаях видно, что при использовании добавок, предварительно обработанных в УЗ-поле, размер получаемых частиц в несколько раз больше, чем при гомогенной и обычной гетероген-

ной кристаллизации.

В 6 главе обсуждаются полученные результаты, их практическое применение и рекомендации по использованию. На основании проведенных исследований предложен алгоритм расчета основных характеристик процесса, представлено описание аппаратурно-технологического оформления предлагаемого метода очистки воды.

Предложенный способ обладает рядом преимуществ:

- обеспечивает очистку до необходимой степени чистоты за меньшее время;
- снижает расходы реагентов (коагулянтов, флокулянтов) за счет проведения совмещенного процесса в одном аппарате;
- снижает капитальные и эксплуатационные затраты за счет проведения процесса в одном аппарате;
- является экологически чистым производством.

Схема позволяет провести реконструкцию существующих производств на малых площадях, обеспечить экологическую и производственную безопасность. А проведенное экономическое сравнение обычного реагентного осаждения и комбинированного метода очистки показало, что затраты во втором случае снижаются до 40 % при одинаковой производительности установки за счет уменьшения количества аппаратов, что свидетельствует о целесообразности предлагаемого способа.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Изучены различные способы интенсификации процесса кристаллизации карбоната кальция. Получены и сопоставлены кинетические кривые для гомогенной кристаллизации, сонокристаллизации, гетерогенной кристаллизации с применением различных частиц-затравок, в том числе активированных ультразвуковой обработкой. Показано, что использование активированных ультразвуком частиц позволяет получить максимальное увеличение скорости в 10 – 20 раз по сравнению с гомогенной кристаллизацией.

2. Исследовано влияние природы и концентрации добавляемых частиц на кинетику кристаллизации карбоната кальция. Показано, что максимальную интенсификацию процесса обеспечивает гетерогенная кристаллизация на частицах силиката кальция при их концентрации 0.5–1 г/л.

3. Проведено умягчение образцов артезианской, водопроводной и колодезной воды с общей жесткостью от 4.5 до 20 мг-экв/л. Во всех образцах в процессе гетерогенной

кристаллизации на активированных частицах общая жесткость в течение нескольких минут снижена до 1.5-2 мг-экв/л.

4. Показано, что механизм ультразвукового воздействия на частицы-затравки не сводится только к увеличению их удельной поверхности, а также связан с активацией этой поверхности и снижением энергетического барьера для нуклеации.

5. Определены энергетические характеристики для кристаллизации карбоната кальция и гидроксида магния. За счет применения затравочных частиц, предварительно обработанных ультразвуком, удалось снизить поверхностное натяжение σ и энергию активации E_a в случае CaCO_3 – в 1.48 раза, а в случае Mg(OH)_2 – величину σ в 3.17 раза, а E_a – в 2.8 раза.

6. Исследована кинетика удаления ионов тяжелых металлов. Показано, что способы интенсификации, использованные при умягчении воды, также применимы для ее очистки от ионов тяжелых металлов (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}) и аниона F^- , ускоряя процесс их осаждения примерно в 5 раз.

7. Предложен совмещенный кристаллизационно-сорбционный процесс очистки воды от ионов тяжелых металлов (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}) и аниона F^- , который позволяет ускорить седиментацию твердой фазы в 3-5 раз и повысить эффективность очистки в 10-30 раз.

8. Сравнение эксплуатационных, приведенных и капитальных затрат показало, что использование гибридного (комбинированного) метода очистки воды с применением активированных добавок снижает затраты до 40 % по сравнению с обычным реагентным осаждением.

Условные обозначения

J_0 – общая жесткость, мг-экв/л; $УЗ$ – ультразвук; A , B – постоянные в формуле (2); A' – постоянная в формуле (5); a – текущая активность иона в растворе, моль/л; a^* – равновесная активность иона в насыщенном растворе, моль/л; C_0 – начальная концентрация иона, мг/л; C_e – равновесная концентрация компонента в растворе, мг/л; C_f – конечная концентрация иона, мг/л; C^* – равновесная концентрация иона в растворе, мг/л; D – коэффициент диффузии компонента в разбавленном растворе, $\text{м}^2/\text{с}$; D_{op} – оптическая плотность; E_a – энергия активации процесса образования зародышей кристаллов, кДж/моль; K_{sp} – термодинамическое произведение растворимости, рассчитанное по равновесным активностям ионов в насыщенном растворе; k – константа равновесия; k_B – константа Больцмана, 1.38×10^{-23} Дж/К; K_f – безразмерная константа; n – безразмерная константа; N_A – число Авогадро, 6.022×10^{23} моль $^{-1}$; R – универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж/(моль К); S – пересыщение; T – температура, К; t_{cr} – время кристаллизации, мин; t_g – время роста

кристаллов, мин; t_{ind} – индукционное время, мин; t_n – время нуклеации, мин; V_m – молярный объем для твердого тела, см³/моль; β, β' – фактор геометрической формы; ν – количество ионов в формуле электролита; σ – межфазное натяжение, мДж/м².

Список литературы:

1. Jones A.G. *Crystallization Process Systems*. Oxford: Butterworth-Heinemann. 2002.

Основные результаты диссертации опубликованы:

а) в изданиях, рекомендованных ВАК России

1. Мясников С.К., Чипрякова А.П., Кулов Н.Н. Интенсификация реагентного умягчения воды с использованием гетерогенной кристаллизации и ультразвукового воздействия // *Вода: химия и экология*. 2010. №2. С. 11-17.

2. Мясников С.К., Чипрякова А.П., Кулов Н.Н. Кинетика, энергетические характеристики и интенсификация кристаллизационных процессов при химическом осаждении ионов жесткости // *Теоретические основы химической технологии*. Москва, 2013. Т. 47, № 5. С. 1-20.

б) в прочих изданиях (наиболее значимые работы)

1. Мясников С.К., Чипрякова А.П. Интенсификация кристаллизационных процессов удаления ионов жесткости и тяжелых металлов из воды // *Тезисы VI Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании»*. Иваново, 2010. С. 129.

2. Чипрякова А.П., Мясников С.К., Кулов Н.Н. Интенсификация реагентного осаждения ионов магния, меди и никеля при очистке воды // *Тезисы 2-ой Международной конференции РХО им. Д.И. Менделеева «Инновационные химические технологии и биотехнологии материалов и продуктов» / РХТУ им. Д.И. Менделеева*. Москва, 2010. С. 85-87.

3. Чипрякова А.П., Мясников С.К. Интенсификация реагентного метода умягчения и очистки воды // *Труды X Международного симпозиума молодых ученых, аспирантов и студентов «Инженерные и технологические исследования для устойчивого развития» / МГУИЭ*. Москва, 2010. С. 153-162.

4. Чипрякова А.П., Мясников С.К., Кулов Н.Н. Интенсификация кристаллизационно-осадительных методов очистки воды // *Сборник тезисов / ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН*. Москва, 2010. С.100-102.

5. Чипрякова А.П., Нигматуллина А.А., Мясников С.К. Применение бентонита при очистке воды в совмещенном кристаллизационно-адсорбционном процессе с ультразвуковой интенсификацией // *Успехи в химии и химической технологии: Сб. науч. тр. [под ред. П.Д. Саркисова и В.Б. Сажина] / РХТУ им. Д.И. Менделеева*. Москва, 2011. Т. XXV. №1 (108). С. 102-107.

6. Чипрякова А.П., Мясников С.К., Кулов Н.Н. Комбинированные методы очистки воды от ионов тяжелых металлов и фтора // *Тезисы 4-ой Международной конференции РХО им. Д.И. Менделеева «Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов» / РХТУ им. Д.И. Менделеева*. Москва, 2012. С. 99-101.

7. Чипрякова А.П., Мясников С.К., Кулов Н.Н. Реагентное осаждение ионов жесткости и тяжелых металлов с использованием активированных добавок // *Химическая технология (Сборник тезисов докладов), IV Всероссийская конференция по химической технологии*. Москва, 2012. Т. 2. С.196-198.