

Интенсификация кристаллизационно-осадительных методов очистки воды

А.П. Чипрякова, С.К. Мясников, Н.Н. Кулов

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Лаборатория теоретических основ химической технологии

Проблемы водоподготовки и водоочистки постоянно остаются в центре внимания ученых и инженеров в связи с развитием и модернизацией промышленности, ухудшением экологической ситуации и истощением ресурсов пресной воды в некоторых регионах. Многие проблемы, возникающие при промышленном и коммунальном использовании воды, связаны с присутствием в ней ионов жесткости и тяжелых металлов. Выбор способа очистки (умягчения) воды определяется ее качеством, необходимой глубиной очистки и технико-экономическими соображениями. В промышленности широко распространены методы, основанные на обработке воды реагентами, образующими с соответствующими ионами металлов малорастворимые соединения, отделяемые после осаждения. Недостатком таких методов является низкая скорость гомогенного зарождения (нуклеации) и роста кристаллов, особенно при небольших пересыщениях и пониженных температурах, а также недостаточно высокая степень очистки [1-3].

Цель настоящей работы – интенсификация процесса очистки за счет использования гетерогенной кристаллизации на поверхности мелких затравочных частиц, в том числе предварительно обработанных в ультразвуковом поле. Подросшие частицы могут быть отделены микрофильтрацией или фильтрацией и часть их возвращена в процесс [2, 3].

Проведено сравнительное исследование кинетики гомогенной и гетерогенной кристаллизации карбоната кальция и гидроксида магния из модельных растворов и образцов артезианской воды. Значительное внимание уделено определению индукционного периода до видимого начала кристаллизации, поскольку его вклад в общую продолжительность процесса при гомогенной нуклеации может быть весьма значительным. Эксперименты проводили в лабораторном стеклянном кристаллизаторе объемом 0.5 л. Исследовали влияние температуры и пересыщения на индукционный период при гомогенном и гетерогенном зарождении кристаллов из пересыщенных растворов. Кинетику снятия пересыщения и образования новой фазы отслеживали с использованием методов потенциометрии, нефелометрии и кондуктометрии. Экспериментальные данные были использованы для расчета значений поверхностной энергии σ (межфазного натяжения) и энергии активации E для нуклеации. Значения E для гомогенной нуклеации и гетерогенной кристаллизации карбоната кальция на частицах необработанного и обработанного в ультразвуковом поле силиката кальция, составили соответственно 142.3; 95.7 и 63.2 кДж/моль. Для гомогенной и гетерогенной кристаллизации CaCO_3 получены величины $\sigma = 84$ мДж/м² и 56,5 мДж/м². При гомогенной нуклеации гидроксида магния значения $\sigma = 143$ мДж/м² и $E = 75.5$ кДж/моль, а при гетерогенной кристаллизации на затравочных частицах Mg(OH)_2 соответственно 53 мДж/м² и 34 кДж/моль.

Изучено влияние природы и концентрации добавляемых мелкодисперсных частиц на скорость процесса [4, 5]. При кристаллизации CaCO_3 в качестве затравочных частиц использовали измельченный песок, глину, кристаллы природного (волластонит) и свежесажженного силиката кальция, алюмосиликата и карбоната кальция, в том числе подвергнутые кратковременной кавитационной активации в ультразвуковом поле. Все

использованные добавки ускоряли процесс кристаллизации, но в разной степени. Максимальная скорость достигнута с силикатом кальция (рис. 1): общая продолжительность процесса при использовании неактивированного и активированного CaSiO_3 снизилась с 25-30 мин до 4-5 мин и 1-2 мин соответственно. Таким образом, предложенный вариант комбинированной интенсификации процесса за счет применения мелкодисперсных частиц и ультразвукового воздействия позволяет повысить скорость удаления ионов жесткости из раствора примерно в 20 раз.

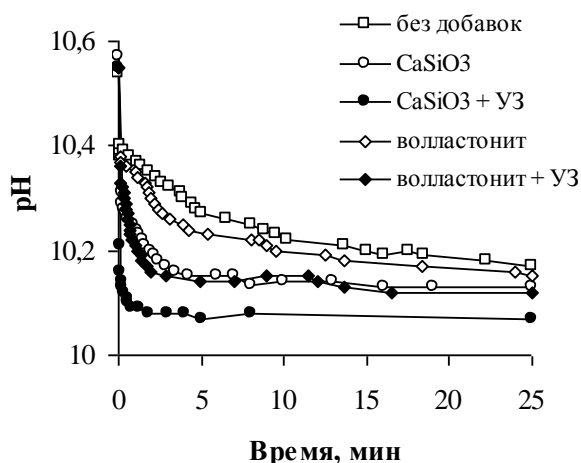


Рис. 1. Изменение рН раствора при гомогенной кристаллизации карбоната кальция и гетерогенной кристаллизации на частицах природного и свежесозданного силиката кальция, в том числе прошедшего ультразвуковую обработку.

Опыты с природным и свежесозданным силикатом кальция показали, что состояние поверхности частиц затравки играет существенную роль в ее способности интенсифицировать кристаллизацию. Это обстоятельство позволяет предположить, что механизм ультразвукового воздействия складывается из двух составляющих: увеличения удельной поверхности затравочных частиц в результате их измельчения и одновременной активации этой поверхности. Представленные на рис. 2 фотографии частиц силиката кальция, полученные с помощью электронного микроскопа, свидетельствуют о значительном (в 2-3 раза) снижении их среднего размера при ультразвуковой обработке и соответствующем увеличении удельной поверхности.

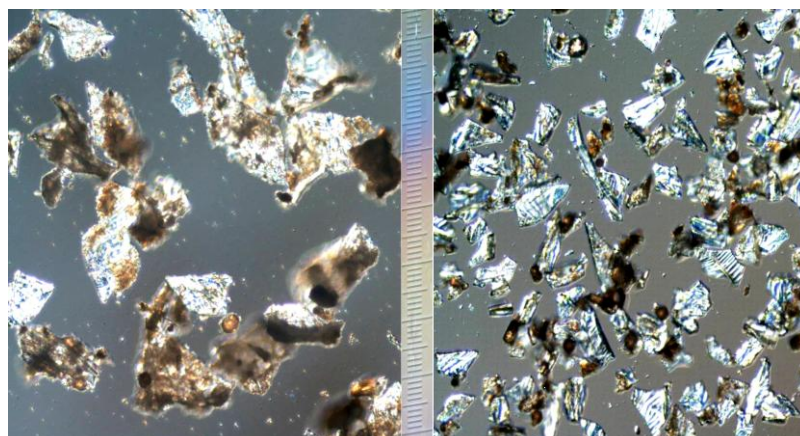


Рис. 2. Микрофотографии затравочных частиц силиката кальция до (слева) и после (справа) ультразвуковой обработки. Масштаб всей шкалы на фотографии – 75 мкм.

Для получения дополнительной информации о механизме ультразвуковой интенсификации были проведены эксперименты по кристаллизации карбоната кальция при низкой температуре 7°C в присутствии частиц обычного песка, предварительно обработанного ультразвуком песка того же типа, механически измельченного (перетертого) песка и песка, активированного уже после такого измельчения [5]. Показано, что механическое измельчение песка, сопровождающееся увеличением и обновлением его поверхности, значительно повышает скорость кристаллизации. Примерно такой же эффект дает и ультразвуковая обработка обычного песка, хотя она в меньшей степени снижает размер кварцевых частиц, чем перетирание в ступке. Еще большую скорость осаждения обеспечивает введение в раствор механически измельченных и затем обработанных ультразвуком частиц. Таким образом, ультразвуковое воздействие на частицы-затравки не только увеличивает их удельную поверхность, но и активирует эту поверхность, снижая энергетический барьер для нуклеации. Микрофотография на рис. 3 демонстрирует частицы силиката кальция после проведения на них процесса кристаллизации. Хорошо видно, что активированные частицы силиката кальция обрастают слоем карбоната кальция, а их форма приобретает более округлые очертания. В то же время видны и мелкие кристаллики карбоната, не агрегированные с частицами силиката. Вероятнее всего, процесс кристаллизации при достаточно больших пересыщениях имеет смешанный гетерогенно-гомогенный характер: большая часть новой фазы образуется и растет на поверхности частиц затравки, а меньшая – в объеме пересыщенного раствора.

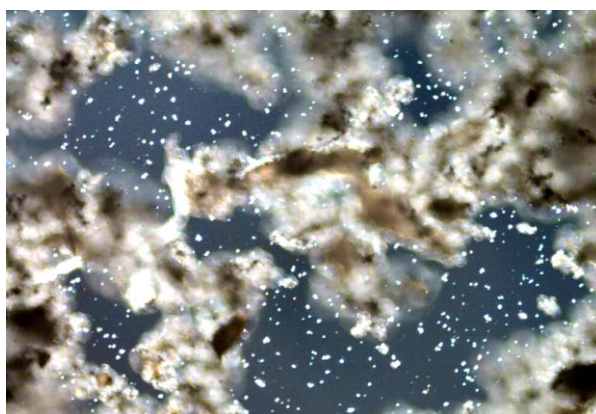


Рис. 3. Микрофотографии частиц силиката кальция после осаждения на них карбоната кальция.

Опыты по умягчению жесткой природной воды проводили с использованием активированных ультразвуком частиц. При температуре 25°C суммарная концентрация ионов кальция и магния в образцах, полученных из артезианской скважины, за 5-6 мин была снижена с 150-200 мг/л до 20-30 мг/л.

Установлено, что аналогичный процесс можно использовать для очистки воды от ионов тяжелых металлов [3, 4]. Проведены эксперименты по кристаллизации гидроксидов никеля и меди. Кинетику снятия пересыщения отслеживали для меди – ионометрическим, а для никеля – титриметрическим методом. Результаты, представленные на рис. 4, показывают, что использование затравочных частиц позволило повысить скорость и глубину очистки. Так, достигнутая по истечении 6 минут концентрация ионов никеля при гетерогенной кристаллизации на частицах гидроксида никеля в 3.5 раза меньше, чем при гомогенном осаждении без добавок.

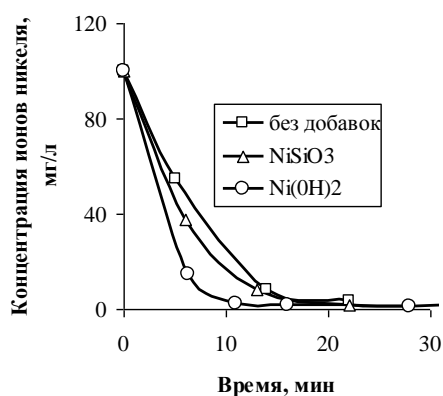


Рис. 4. Кинетика удаления ионов никеля из водного раствора при осаждении гидроксида никеля (слева) и фотографии этого процесса на 10 минуте (справа): без добавок (2), с неактивированной (3) и активированной (4) добавкой NiSiO₃.

Применение активированных ультразвуком затравочных частиц позволило не только повысить эффективность кристаллизации, но и увеличить скорость седиментации образовавшегося соединения с 0.02 до 0.06 мм/с (рис. 4, стакан 4), что облегчает выделение твердой фазы из очищенной воды как при обычном осаждении, так и при фильтровании (за счет замены микрофильтров на обычные фильтры).

При осаждении ионов меди с использованием обработанных ультразвуком частиц CuCO₃ удалось в течение 1-2 мин снизить концентрацию с 30 мг/л ниже ПДК (1 мг/л).

Таким образом, проведенное исследование подтвердило эффективность применения гетерогенной кристаллизации на предварительно обработанных ультразвуком мелкодисперсных частицах для интенсификации процессов умягчения и очистки воды. Использование активированных частиц в малой концентрации (~1 г/л воды) сокращает индукционный период до секунд даже в холодной воде и позволяет за несколько минут снизить конечную концентрацию до требуемого уровня. Небольшая масса и низкая стоимость добавляемых частиц, малое время ультразвуковой активации (не более 1 мин) и соответственно низкие энергозатраты открывают хорошие перспективы для практического применения предлагаемого метода интенсификации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 09-03-00842.

Литература

1. The Nalco Water Handbook. ed. Frank N. Kremmer. 2nd Edition. New York : McGraw-Hill Book. 1988. 1120 p.
2. Verdoes D., Van der Meer H., Nienoord M. Filtration Assisted Crystallization Technology: Heterogeneous seeds enable fast crystallization and easy filtration // VDI Berichte, 2005, V. 1901 (2). P. 787–792.
3. Чипрякова А.П., Мясников С.К., Кулов Н.Н. Интенсификация реагентного осаждения ионов магния, меди и никеля при очистке воды // Сб. тезисов II Международной конференции РХО им. Д.И. Менделеева «Инновационные химические технологии и биотехнологии материалов и продуктов», 2010, с.85-87.
4. Мясников С.К., Чипрякова А.П. Интенсификация кристаллизационных процессов удаления ионов жесткости и тяжелых металлов из воды // Сб. тезисов VI Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании», 2010, с. 129.
5. 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.