

УДК 541.183:628.515

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЛАУКОНИТА И КАОЛИНА В КАЧЕСТВЕ ФИЛЬТРУЮЩЕЙ ЗАГРУЗКИ В БЫТОВЫХ ФИЛЬТРАХ ДООЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ**

Ю.И. Сухарев, Т.Г. Крупнова, Е.А. Григорьева,  
Е.Н. Титова, Е.Л. Антонова, Т.Н. Чернавина  
e-mail: such@susu.ac.ru

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 19 июля 2005 г.

### **Введение**

Как показано нами ранее [1—3] глауконит Багарякского месторождения является перспективным сорбционным материалом. Гранулированный материал на основе каолина — ФГМ-7, выпускаемый на Кыштымском каолино-керамическом комбинате «КСАНТА» является ионообменником, который можно использовать в качестве фильтрующей загрузки [4]. Данные сорбенты в естественном виде пригодны для использования в сорбционных технологиях, но при специфической модификации они приобретают ряд уникальных свойств, которые не только увеличивают их сорбционные характеристики, но и повышают механическую прочность и улучшают технологические показатели.

В данной работе разработана методика модификации ФГМ-7 оксигидратом марганца, произведено определение технологических параметров фильтрующих материалов до и после модификации. Изучена динамика изменения показателей качества водопроводной воды (жесткости, окисляемости и содержания ионов железа), после фильтрации через загрузку из модифицированных сорбентов глауконита и ФГМ-7.

### **1. Экспериментальная часть**

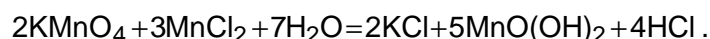
Для модификации навеску глауконита выдерживали в 1%-ном растворе соляной кислоты в течение суток для удаления глинистых включений. Затем промывали глауконит дистиллированной водой до нейтральной среды, помещали в ионообменную колонку диаметром 30 мм и высотой 1000 мм. В ходе предварительных экспериментов было обнаружено, что при пропускании водопроводной воды через загрузку из модифицированного глауконита в воду переходит большое количество железа.

Для отмывки глауконита от железа через колонку пропускали 0,1 Н раствор соляной кислоты до отрицательной реакции на ионы железа. Концентрацию железа в фильтрате контролировали фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой через каждый литр пропущенной кислоты. Для полного удаления железа через загрузку глауконита пропустили 90 л 0,1 Н соляной кислоты со скоростью 100 мл/7 мин, при этом концентрация железа снизилась с 7,8 до 0,8 мг/л. Избыточное количество кислоты отмывали дистиллированной водой. При пропускании 50 л дистиллированной воды концентрация железа снизилась с 0,8 до 0,09 мг/л, а pH увеличилась с 4,0 до 6,06.

Затем для унификации сорбционных процессов перевели ионит в Na-форму, пропуская через колонку глауконита 85 л 0,1 Н раствор хлорида натрия до нейтральной реакции.

Далее переходили к непосредственной модификации глауконита пленкой из оксигидрата марганца (крептомелана)  $MnO(OH)_2 \cdot nH_2O$ . Было испробовано два метода нанесения оксидной пленки. Первый метод заключался в последовательном пропускании растворов перманганата калия и перекиси водорода через колонку с глауконитом. В этом случае покрытие зерен глауконита пленкой не происходило, так как реакция шла во внутренних слоях материала.

Второй метод заключался в нанесении пленки двуокиси марганца путем последовательного пропускания через колонку с сорбентом растворов 0,25 %-го раствора перманганата калия, а затем 0,3 %-го раствора хлорида марганца (II). При этом реакция образования крептомелана происходила прямо на поверхности зерен глауконита. Пленку получали по реакции:



Затем промывали водой до отрицательной реакции на ион марганца (при кипячении с персульфатом аммония).

Каолин не требует предварительной обработки. Поэтому сразу приступали к нанесению модифицирующей пленки в специальном реакторе, в качестве которого использовали эксикатор. Нанесение пленки в ионообменной колонке было неэффективно, так как не происходило перемешивание сорбента во взвешенном слое как в случае с глауконитом.

Навеску каолина помещали на сутки в 0,3 %-ый раствор перманганата калия для заполнения им порового пространства сорбента. Затем заливали 0,25 %-ым раствором хлорида марганца (II). Затем промывали водой до отрицательной реакции на ион марганца.

Технологические характеристики сорбционных материалов определяли по стандартным методикам [5].

## 2. Результаты и их обсуждение

Для исследуемых материалов, как для фильтрующих загрузок, были определены следующие технологические параметры:  $\rho$  — плотность;  $\varepsilon_{\min}$ ,  $\varepsilon_{\max}$  — минимальная и максимальная пористость;  $\sigma$  — измельчаемость;  $\tau$  — истираемость, которые представлены в табл. 1.

Таблица 1

Технологические параметры сорбционных материалов

Материал	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\varepsilon_{\min}$	$\varepsilon_{\max}$	$\sigma$ , масс. %	$\tau$ , масс. %
Естественный глауконит	1,80	0,13	0,25	31,00	69,00
Модифицированный глауконит	2,20	0,33	0,40	4,00	0,35
Модифициров. глауконит, после фильтрации через него ~100 л водопроводной воды	1,61	0,05	0,13	8,97	1,26
Немодифицированный каолин	1,30	0,34	0,44	3,50	1,50
Модифицированный каолин	2,15	0,61	0,67	2,80	0,08

Немодифицированный глауконит по основным показателям (истираемость, измельчаемость) не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к сорбционным материалам. Истираемость модифицированного глауконита не превышает 0,5%, а измельчаемость — 4% [5]. Следовательно, модифицированный глауконит можно считать механически прочным и по данным параметрам может быть применен в качестве фильтрующего материала. После использования глауконита в качестве фильтрующей загрузки его механическая прочность ухудшается, а плотность уменьшается, что свидетельствует о разрушении сорбента и невозможности его дальнейшего использования. Каолин, удовлетворяет требованиям, предъявляемым к сорбционным материалам, считается механически прочным сорбционным материалом и может быть использован в качестве фильтрующего материала.

Определение химической стойкости исследуемых материалов проводилось по ряду параметров (плотный остаток, окисляемость, концентрацию кремнекислоты и окислов трехвалентного железа), результаты представлены в табл. 2 для глауконита и табл. 3 для каолина. Удовлетворительный по химической стойкости фильтрующий материал в результате испытаний может

иметь прирост следующих показателей (не выше), мг/л: сухого остатка — 20, окисляемости — 10 по  $O_2$ , кремнекислоты — 10, окислов трехвалентных металлов — 2 [5].

Таблица 2

## Химическая стойкость глауконита

Название параметра	Экспериментальные данные							
	для естественного глауконита				для модифицированного глауконита			
	NaCl	NaOH	HCl	H <sub>2</sub> O	NaCl	NaOH	HCl	H <sub>2</sub> O
	Исходные растворы							
Окисляемость, мг $O_2$ /л	0,60	0,32	0,26	3,90	0,60	0,32	0,26	3,90
Концентрация кремнекислоты, мг/л	0	0	0	0,03	0	0	0	0,03
Концентрация железа, мг/л	0	0	0	0,05	0	0	0	0,05
Отфильтрованные растворы								
Сухой остаток, мг/л	0,67	0,16	0,73	0,14	1,82	0,23	1,08	0,19
Окисляемость, мг $O_2$ /л	6,08	8,00	6,08	8,00	4,48	4,96	4,48	6,08
Концентрация кремнекислоты, мг/л	4,20	8,10	4,00	2,70	9,50	21,20	9,90	10,00
Концентрация железа, мг/л	0,5	2,17	0,10	0,45	0,95	11,10	1,55	0,45

Значения сухого остатка для отфильтрованных растворов получились незначительными, поэтому данный показатель для исходных растворов не определяли.

Как видно из табл. 2 после модифицирования химическая прочность глауконита несколько ухудшается. Это связано с разрушением материала в процессе предварительной обработки (отмывки железа соляной кислотой). Однако, в кислой и нейтральной средах прирост показателей остается в пределах допустимых значений. В щелочной среде происходит растворение силикатов. Поэтому данный сорбент, как и большинство силикатов не подлежит использованию в щелочных средах.

После модифицирования каолина химическая стойкость сорбента улучшилась (табл. 3), лишь в щелочной среде происходит его разрушение за счет растворения оксида кремния, поэтому материал не рекомендуется использовать в щелочных средах.

Таблица 3

## Химическая стойкость каолина

Название параметра	Экспериментальные данные							
	для немодифицированного каолина				для модифицированного каолина			
	NaCl	NaOH	HCl	H <sub>2</sub> O	NaCl	NaOH	HCl	H <sub>2</sub> O
	Исходные растворы							
Окисляемость, мг $O_2$ /л	0,60	0,32	0,26	3,90	0,60	0,32	0,26	3,90
Концентрация кремнекислоты, мг/л	0	0	0	0,03	0	0	0	0,03
Концентрация железа, мг/л	0	0	0	0,05	0	0	0	0,05
Отфильтрованные растворы								
Плотный остаток, мг/л	0,61	7,21	1,84	0,31	1,01	0,37	0,84	0,26
Окисляемость, мг $O_2$ /л	4,61	5,14	4,24	4,41	2,88	4,32	2,48	7,44
Концентрация кремнекислоты, мг/л	7,20	16,40	6,50	10,50	7,00	14,5	8,20	4,5
Концентрация железа, мг/л	0,20	1,10	0,70	1,90	0,5	1,2	0,2	0,1

Для определения возможности использования исследуемых сорбционных материалов в качестве фильтрующей загрузки в бытовых фильтрах для доочистки питьевой воды были изготовлены фильтрующие колонны, заполненные модифицированными фильтрационными материалами. Результаты фильтрования водопроводной воды через модифицированную загрузку, изменение анализируемых показателей качества приведены на рис. 1—3. В соответствии с [6] концентрация железа не должна превышать 0,3 мг/л, жесткость воды 7 ммоль/л, окисляемость 5 мг $O_2$ /л.

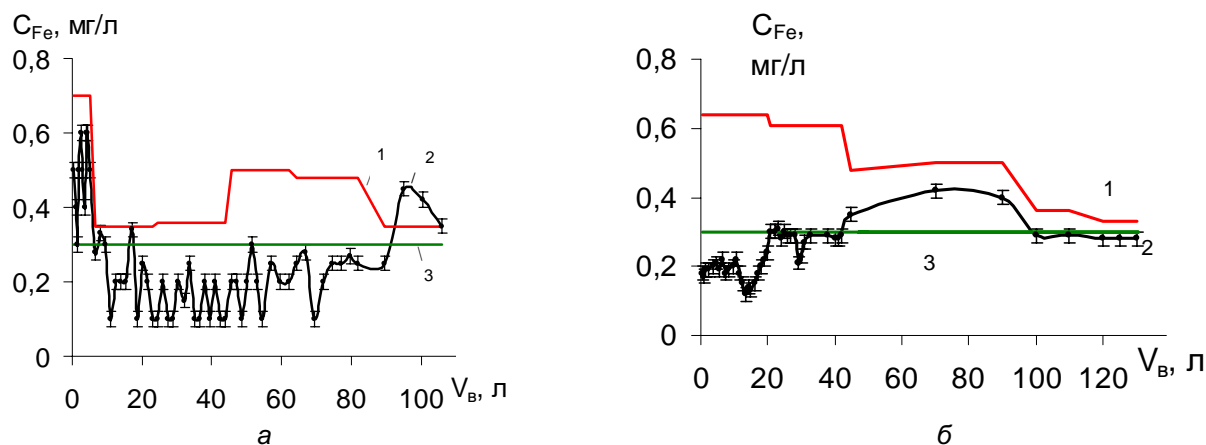


Рис. 1. Зависимость концентрации ионов железа в фильтрате от объема профильтрованной водопроводной воды через модифицированный:

*a* — глауконит; *б* — каолин, 1 — исходная вода; 2 — фильтрат; 3 — нормативный показатель качества воды

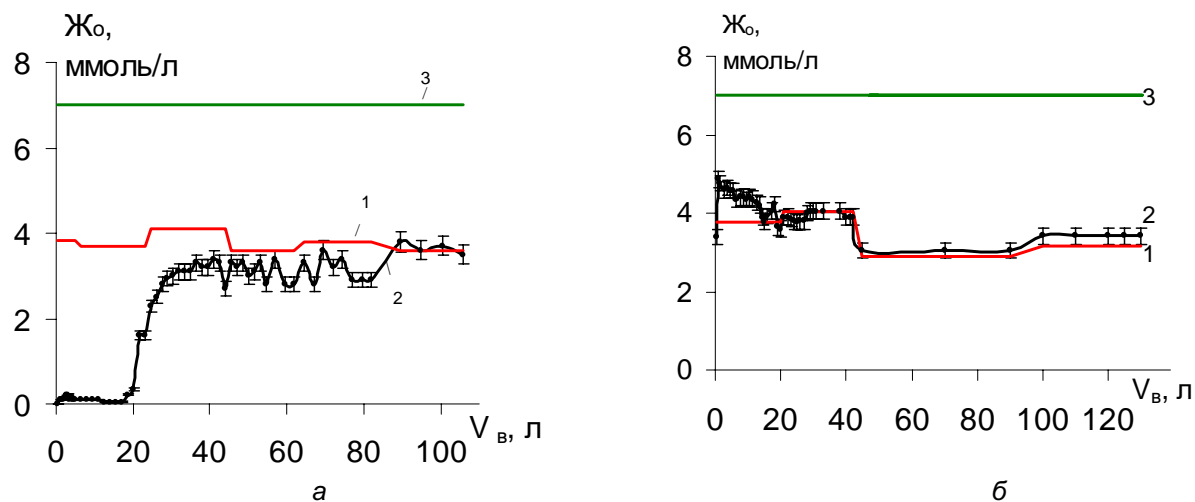


Рис. 2. Зависимость общей жесткости фильтрата от объема профильтрованной водопроводной воды через модифицированный:

*a* — глауконит; *б* — каолин, 1 — исходная вода, 2 — фильтрат, 3 — нормативный показатель качества воды

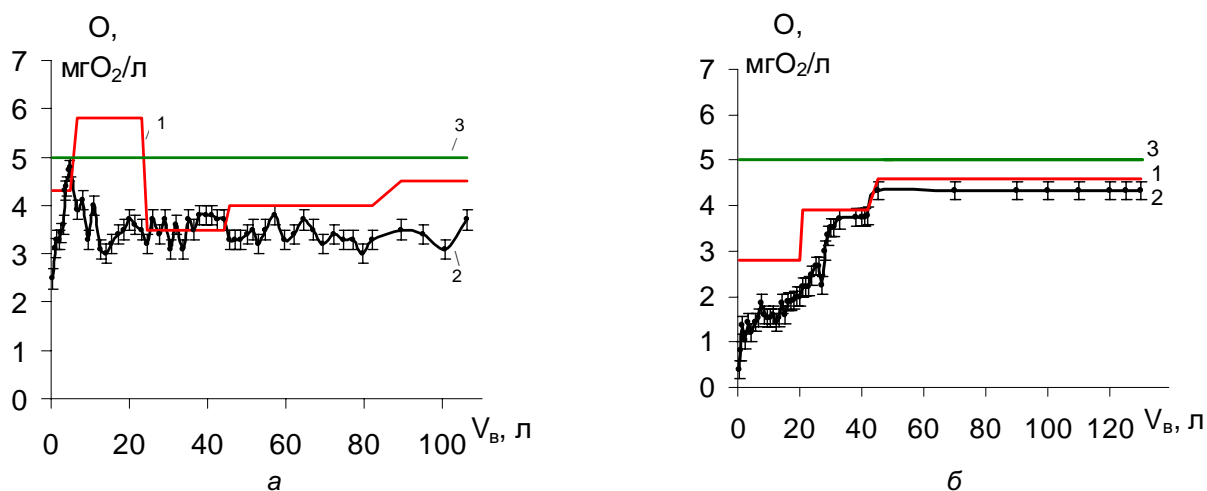


Рис. 3. Зависимость окисляемости фильтрата от объема профильтрованной водопроводной воды через модифицированный:

*a* — глауконит; *б* — каолин, 1 — исходная вода; 2 — фильтрат; 3 — нормативный показатель качества воды

После фильтрования водопроводной воды через загрузку из глауконита, покрытого пленкой из оксигидрата марганца, значительно снижается жесткость и окисляемость воды (рис. 2, а, рис. 3, а). Модифицированный глауконит удовлетворительно очищает воду от железа (рис. 1, а), что объясняется вымыванием образовавшихся гидроксидов железа вместе с фильтратом. Значения концентрации ионов железа полученные после пропускания через колонку с глауконитом ниже нормативных показателей. С учетом того, что исходная вода содержала  $\sim 0,7$  мг/л ионов железа, емкость модифицированного глауконита по железу составляет  $74,2$  мг/дм<sup>3</sup>.

Фильтрование водопроводной воды через загрузку из модифицированного каолина привело к снижению концентрации ионов железа (рис. 1, б) и уменьшению окисляемости (рис. 3, б). С учетом того, что исходная вода содержала  $\sim 0,5$  мг/л ионов железа, емкость модифицированного каолина по железу составляет  $65$  мг/дм<sup>3</sup>. Таким образом, модифицированные глауконит и каолин можно использовать в бытовых фильтрах для доочистки питьевой воды.

Модифицированные материалы были также использованы при создании совместной каолино–глауконитовой загрузки. Показатели качества исходной водопроводной воды улучшились, однако, ожидаемого снижения жесткости не наблюдалось. По–видимому, это связано со вторичным переходом ионов кальция из каолина в фильтрат, которое обнаруживалось при фильтровании воды через индивидуальный сорбент. Следует рекомендовать разделение очищаемой воды на два потока и параллельное их пропускание через каолин и глауконит с последующим смешением.

Для исследуемых сорбционных материалов была произведена регенерация растворами перманганата калия и хлорида марганца, после чего сорбенты вновь помещали в ионообменные колонны и производили фильтрацию новой партии воды. После стадии регенерации загрузка на основе каолина еще продолжала снижать показатели качества воды, а загрузка на основе глауконита значительно потеряла механическую прочность. Таким образом, регенерация модифицированного глауконита не целесообразна.

## Заключение

Установлено, что модификация оксигидратом марганца глауконита и гранулированного материала ФГМ–7 приводит к улучшению технологических параметров, таких как плотность, пористость, механическая прочность. Показано, что модифицированный глауконит хорошо снижает жесткость воды и окисляемость, а модифицированный каолин удаляет из воды ионы железа и более эффективно снижает окисляемость. Определены сорбционные емкости модифицированных глауконита и каолина по железу, которые составили  $74,2$  и  $65$  мг/дм<sup>3</sup> соответственно. Обнаружено, что регенерация загрузки на глауконитовой основе нецелесообразна. Рекомендовано использование каолина и глауконита, модифицированных пленкой из оксигидратов марганца в качестве загрузок для бытовых фильтров доочистки воды.

Работа выполнена по гранту Губернатора Челябинской области (проект урчел\_04–03–96059).

## Список литературы

1. Григорьева Е.А. Сорбционные свойства глауконита Каринского месторождения: Дис. ... канд. хим. наук. Южно–Уральский гос. ун–т. Челябинск, 2004. 150 с.
2. Сухарев Ю.И., Кувыкина Е.А. Использование глауконита Уральского месторождения в процессах очистки воды от железа (II, III) // Изв. Челябинского науч. центра УрО РАН, 2002. № 1. С. 62–66.
3. Сухарев Ю.И., Ходоровская Н.И., Кувыкина Е.А. Использование глауконита в процессах водоподготовки // Сборник докладов научно–практической конференции. Челябинск: Изд–во ЧДУ, 2002. С. 95–99.
4. Сухарев Ю.И., Крупнова Т.Г., Титова Е.Н. и др. Алюмосиликатные сорбционные материалы для бытовых фильтров доочистки питьевой воды // Доклады международной научно–практической конф. Пенза: РИО ПГСХА, 2005. С. 199–201.
5. Аюкаев Р.И., Мельцер В.З. Производство и применение фильтрующих материалов для очистки воды. Л.: Стройиздат, 1985. 89 с.
6. СанПиН 2.1.4.1074–01 Вода питьевая. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.