

---

## ИЗ ОПЫТА РАБОТЫ

---

М.А. Гасанов, А.М. Гашимов, К.Б. Гурбанов, Р.Н. Мехтизаде

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КЛИНОПТИЛОЛИТА ПРИ ОБЕСФТОРИРОВАНИИ ВОДЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА

*Институт физики НАН Азербайджанской Республики,  
пр. Г. Джавида, 33, АЗ-1143, Баку, Республика Азербайджан*

Изучена очистка природных вод от фтора адсорбентом гранулированного клиноптилолита. Приведены результаты лабораторных исследований, на основе которых предложена технология очистки природных вод Апшеронского полуострова.

#### **Введение**

Фтор – чрезвычайно активный металлоид, он образует соединения с большинством элементов. Фтор широко распространен в природе. Используемые в настоящее время водоисточники некоторых регионов Азербайджана (особенно подземные) характеризуются повышенным содержанием ионов фтора. Поэтому разработка методов обесфторирования воды является актуальной и перспективной задачей для исследователей.

Содержание фтора в природной воде колеблется в широких пределах (от 0,01 до 12 мг/л). Избыток фтора в питьевой воде (более 1,5 мг/л) при длительном ее употреблении вызывает у населения флюороз – хроническое заболевание зубов. Поэтому, согласно требованиям ГОСТа 2874-73 «Вода питьевая», установлено предельно допустимое содержание фтора в питьевой воде – 1,5 мг/л. Оптимальной считается концентрация около 1 мг/л.

Существующие в настоящее время методы обесфторирования воды можно объединить в две основные группы. Первая включает в себя методы ионного обмена на селективных в отношении фтора ионитах – активированной окиси алюминия, гидроксилалатите, сильноосновных анионитах, а также магнезиальных сорбентах и активированных углях. Методы ионного обмена являются более эффективными при обесфторивании подземных вод, не нуждающихся в других видах очистки. Ко второй группе относятся сорбционные методы. Они основаны на сорбции фтора с осадками гидроокиси магния и алюминия и фосфата кальция. Сорбционные методы целесообразно применять для обесфторивания поверхностных вод, когда одновременно с ним требуются осветление и обесцвечивание воды [1, 3].

Авторами отмечено, что глубокое удаление фтора из воды получается при  $pH \leq 7$ .

Силье, Харт и Стандер [4] указывают, что для удаления фтора из воды может быть использован препарат под названием «Сайфос», полученный путем обработки суперфосфата 5% раствором NaOH.

Существующие методы обесфторивания воды в связи со своей сложностью и неэкономичностью не нашли применения в практике водоподготовки.

Цель работы – обоснование выбора в качестве специфического поглотителя фторид-ионов зернистого цеолита–клиноптилолита, предварительно обработанного электрическим разрядом.

В настоящее время в качестве зернистого фильтрующего материала при очистке питьевой воды и промышленных сточных вод от суспендированных частиц используется главным образом кварцевый песок. Однако дефицитность требуемых фракций последнего (0,5–2 мм), его высокая стоимость, стремление к увеличению грязеемкости фильтров вызывали необходимость поиска новых, более дешевых и широко распространенных материалов, характеризующихся достаточно высокой механической прочностью, химической устойчивостью и обладающих в то же время более развитой удельной поверхностью и большей пористостью по сравнению с кварцевым песком [5–9].

Проводились эксперименты по изучению возможности обесфторивания воды на различных адсорбентах: кварцевом песке, керамзите и клиноптилолите. Адсорбенты перед использованием подвергались термообработке при различных температурах в течение 5 часов. Клиноптилолит предварительно подвергался электрообработке, затем проводилось обесфторивание. Изменение концентрации ионов приведено на рис. 1. Результаты экспериментов показали несомненное преимущество использования в качестве адсорбента предварительно обработанного клиноптилолита.

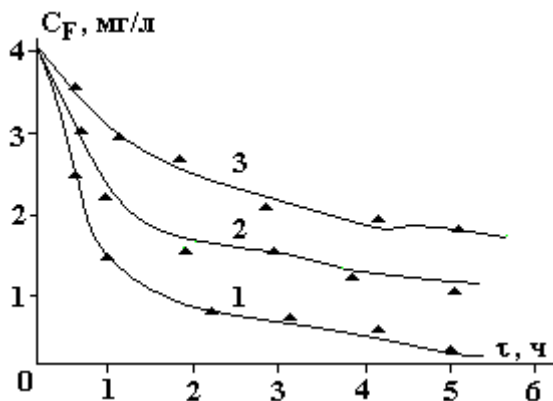


Рис.1. Изменение концентрации фторид-ионов  $C_F$  в очищенной воде в течение времени очистки  $\tau$  при использовании различных адсорбентов: 1 – клиноптилолит, 2 – кварцевый песок, 3 – керамзит

В работе изложены результаты исследований по использованию природного цеолита клиноптилолита в целях интенсификации процесса очистки, обеспечения гарантированного качества воды, снижения себестоимости и расхода реагента.

#### Методика эксперимента

Эксперименты проводились с использованием клиноптилолита (цеолит – природные молекулярные сита), большие запасы которого находятся на территории Азербайджанской республики (Айдагское месторождение, расположенное в Таузском районе).

Адсорбент предварительно подвергался терморегенерации при  $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 5 часов.

Исследования последних лет существенно расширили диапазон применения природного цеолита, открыв новые технические возможности этого минерала. Адсорбционные, ионообменные способности поглощать электрически заряженные частицы и другие свойства природного цеолита определяют масштаб его использования в научных, технических и технологических целях [3]. Установлено, что электроразрядная активация природных цеолитов способствует более эффективному поглощению примесей из углеводородных жидкостей [7; 10], цеолиты проявляют барьерную роль в отношении ряда веществ: нефти и нефтепродуктов. Указанные свойства цеолитов, активированных электрическими разрядами, позволяют использовать их для очистки природных сточных вод промышленных предприятий.

Воздействие электрического разряда осуществляли в специальном стеклянном реакторе со встроенной электродной системой, образующей в межэлектродном промежутке конфигурацию слабонеоднородного электрического поля с диэлектрическими барьерами. На рис. 2 представлена принципиальная электрическая схема. Воздействием барьерным разрядом проводилась электроразрядная обработка адсорбента при переменном напряжении 15 кВ, разрядном токе 60 мА, время обработки составляло 30 мин. Природный цеолит, предварительно обработанный барьерным электрическим разрядом, загружался в реактор. В опытах использовались электрически необработанные и обработанные образцы природного цеолита.

Очистку воды адсорбентом цеолит-клиноптилолит проводили на лабораторной установке, которая представлена на рис. 3. Фторсодержащая вода пропусклась через реактор с определенной постоянной скоростью. После очистки каждая проба воды вместе с пробой исходной (неочищенной) воды подвергалась химическому анализу на содержание в них различных примесей.

Полученные результаты анализа приведены в таблице.

Образцы  $N_1$  представляют исходную воду, образцы  $N_2$  – воду, очищенную с использованием клиноптилолита,  $N_3$  – очищенную с использованием клиноптилолита, предварительно подвергнутого воздействию электрического разряда барьерного вида. Из таблицы видно, что количество примесей в

очищенной воде существенно уменьшилось по сравнению с исходной. Количество фтора уменьшилось до значений, нормированных ГОСТом.

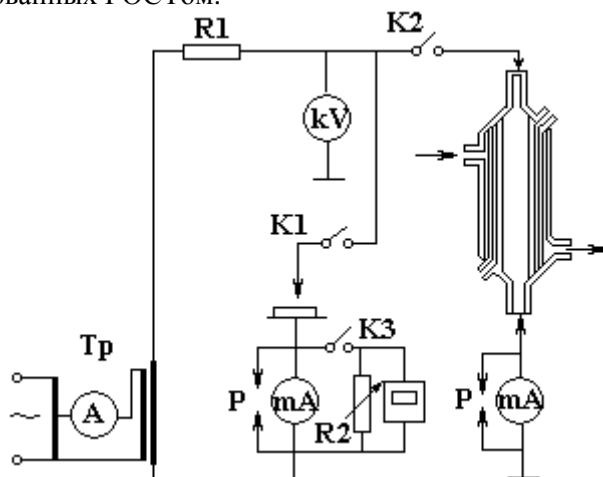


Рис 2. Принципиальная электрическая схема

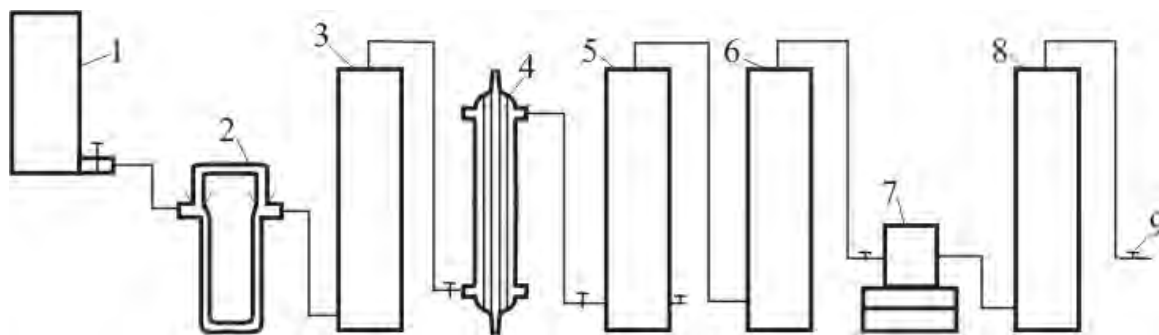


Рис. 3. Технологическая установка для обезфторивания воды. 1 – объем для воды; 2 – реометр; 3, 8 – отстойник; 4 – озонатор; 5, 6 – реактор; 7 – насос; 9 – вентили

Таким образом, в работе установлено, что под воздействием сильных электрических полей и разрядов в образцах адсорбента образуется электрический заряд [8–11].

Предположено, что причиной увеличения адсорбционной способности пористых адсорбентов под влиянием электрического разряда является возникновение заряженного состояния на их поверхности или в объеме. Для выявления заряженного состояния в материале адсорбента и для измерения плотности заряда был использован метод термостимулированной релаксации (ТСР).

Метод ТСР состоит в том, что исследуемый образец заряжают в электрическом поле (с помощью поляризации, коронного разряда, электронной бомбардировки и т.д.), а затем разряжают путем закорачивания на токорегирующий прибор, одновременно нагревая с постоянной скоростью. По полученной кривой тока разряда в функции времени или температуры судят о состоянии материала образца.

В качестве образца в экспериментах использовался природный пористый клиноптилолит марки  $(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  в виде тонкооскольчатой стекловатой массы, в которую погружены реликтовые (кластогены) минералы. Основная масса – мелкозернистый стекловатый минерал, представленный регульчатými и серповидными формами.

Перед использованием клиноптилолит измельчается в порошок, высушивается и используется в виде таблеток, цилиндра или же сферы. Для получения гранул в виде таблеток и цилиндров в качестве связующего в увлажненный цеолитовый порошок добавляют глину, главным образом аморфный каолин. В некоторых случаях связующим служат и металлические порошки. Установлено, что под влиянием высоких температур и давлений порошок природного клиноптилолита может прессоваться в таблетки, которые после прокалки обладают достаточно высокой механической прочностью и активностью.

Результаты химического анализа проб воды

№ п\п	Наименование показателей	Ед. измерения	ГОСТ 2874-82	Состав		
				N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>3</sub>
1	Температура	°С		0	0	0
2	Запах при 20 °С	бал	0	0	0	0
3	Запах при 60 °С	бал	2	0	0	0
4	Привкус	бал	2	0	0	0
5	Цветность	градус	20(35)	9	9	5
6	Взвешенные частицы	мг/л	1,5(2,0)	3,94	2,2	0,73
7	рН	-	6–9	7,95	7	6
8	Соли аммония	мг/л	2,0	0	0	0
9	Гидрокарбонат	-	-	158,6	110	70
10	Железо	-	0,3(1)	0	0	0
11	Кальций	-		60	5,04	5
12	Магний	-		18,2	18,2	17,6
13	Фтор		1,5	4	3	0,3
14	Минерализация	-		448,6	426,6	422,6
15	Натрий+Калий	-	200(Na)	56,8	52,1	48,5
16	Нитраты	-	45	0,95	0,95	0,63
17	Нитриды	-	3	0,029	0,0125	0,0035
18	Жесткость	-	7(10)	4,02	4	3,95
19	Жесткость карбоната	ммол/л		2,6	2,6	0,5
20	Сульфиды	-	500	127,3	110,5	100
21	Сухой остаток	-	1000(1500)	368	346	342
22	Хлориды	мг/л	350	47,8	36,9	34

Перед использованием клиноптилолит предварительно подвергался термообработке при  $T = 400\text{ °C}$  (с одновременным вакуумированием в течение 5 часов) и обработке электрическим разрядом коронного или барьерного типа. Затем на поверхности таблетки клиноптилолита с двух противоположных сторон методом вакуумного термического напыления наносились алюминиевые электроды  $\varnothing 3\text{ мм}$ , толщиной напыленного слоя  $\Delta = (4-5)\text{ мкм}$ . Образец устанавливался в специальном нагревательном устройстве между пружинящими токосъемными элементами из нержавеющей стали.

Эксперимент методом ТСР осуществлялся путем нагрева образца от комнатной температуры до  $600\text{ °C}$  при постоянной скорости  $2\text{ град/мин}$  с одновременной записью кривой тока релаксации в функции температуры (и времени) на двухкоординатном самописце с усилителем. Линейность нагрева обеспечивалась специальным электронным устройством.

#### Результаты и их обсуждение

На рис. 4 представлена установка для электризации образцов. Перед началом каждого эксперимента образец закорачивался на 5–10 с, после чего включалась измерительная установка и снималась кривая тока ТСР.

На рис. 5 представлена типичная кривая тока ТСР в функции температуры для образцов клиноптилолита, обработанных коронным разрядом на постоянном напряжении (при положительной полярности коронирующего электрода). Аналогичные кривые получены для образцов, поляризованных в электрическом поле, а также коронным, барьерным и факельным разрядами на переменном напряжении. Наличие двух пиков на кривой тока ТСР свидетельствует о низко- ( $\sim 100\text{ °C}$ ) и высокотемпературных ( $\sim 400\text{ °C}$ ) релаксациях электрического заряда в образце. Площадь, заключенная под кривой тока ТСР в функции времени, соответствует суммарному заряду, релаксируемому в образце. С целью выяснения структурных изменений образцы клиноптилолита (как обработанные электрическими воздействиями, так и необработанные) были подвергнуты рентгеноструктурному анализу. Рентгеноструктурный анализ выполняли на дифрактометре ДРОН-3, никелевый фильтр  $\lambda = 1.54.05\text{ \AA}$ .

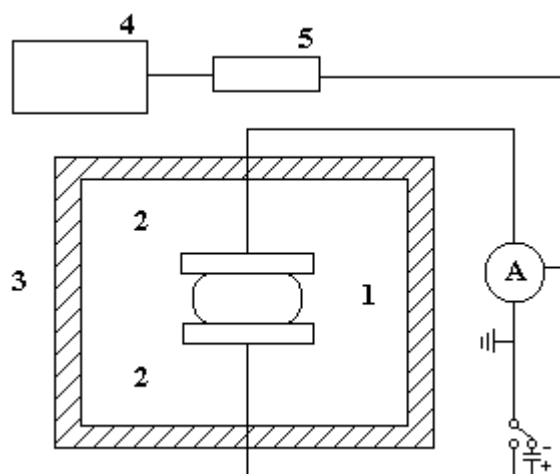


Рис. 4. Установка для электризации и разряда образца. 1 – образец; 2 – электроды; 3 – термостат; 4 – регулятор температуры; 5 – двухкоординатный самописец

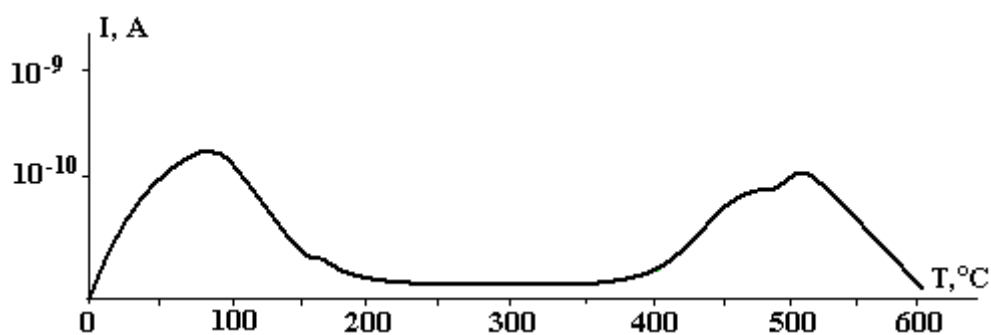


Рис. 5. Кривая термостимулированного тока

На дифрактограммах образцов отчетливо наблюдаются максимумы, соответствующие кварцу и клиноптилолиту (рис. 6, 7). При этом следует отметить, что воздействие электрических разрядов не приводит к существенным изменениям в структуре образцов, однако увеличивается интенсивность рассеяния рентгеновых лучей. Рост интенсивности в данном случае свидетельствует о перераспределении некоторых природных примесных компонентов, входящих в состав клиноптилолита, и об увеличении электронной плотности образцов, подвергнутых электрическим воздействиям. Последний факт еще раз свидетельствует о накоплении заряженных частиц в образцах, подвергнутых электрическим воздействиям.

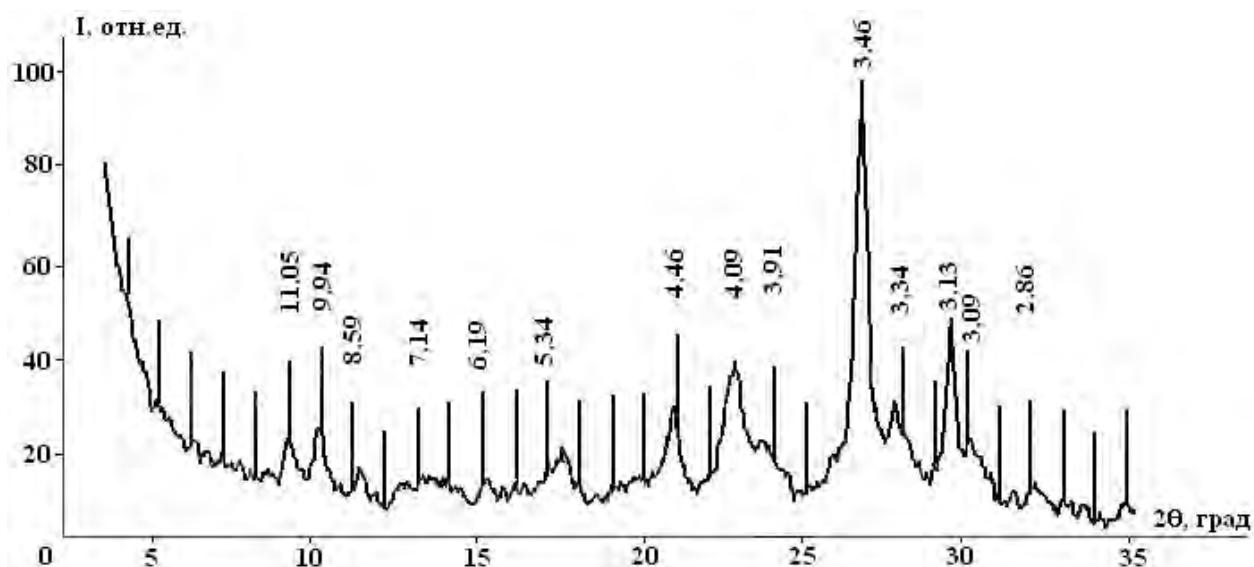


Рис. 6. Дифрактограмма исходного клиноптилолита

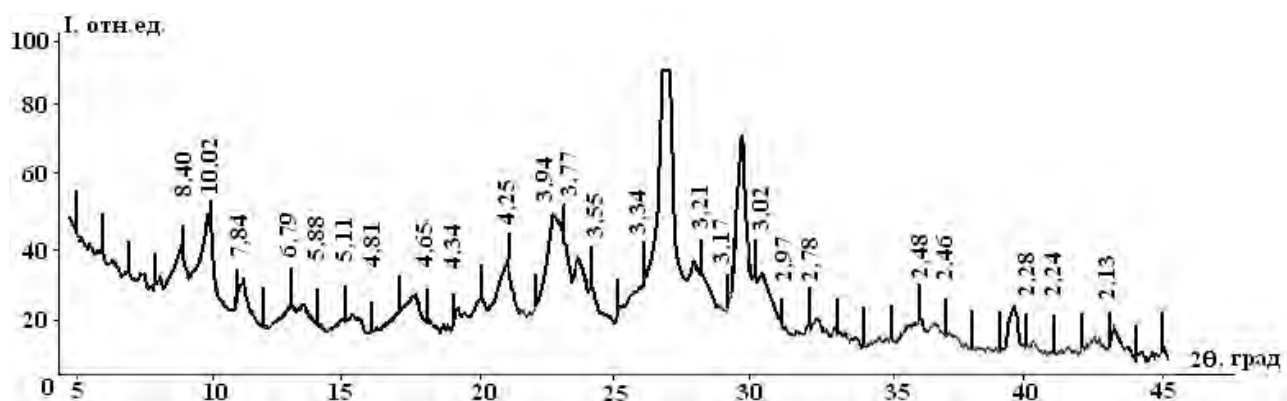


Рис. 7. Дифрактограмма электрообработанного клиноптилолита

### Заключение

Результаты проведенных исследований показали, что воздействие электрического разряда на адсорбенты значительно повышает их адсорбционную способность и тем самым способствует повышению эффективности очистки природных вод. Указанный эффект связан с образованием заряженного состояния в адсорбенте.

Таким образом, методом термостимулированной релаксации показано, что при воздействии электрических полей и разрядов на природный пористый адсорбент–клиноптилолит типа  $(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  в нем появляется заряженное состояние. Электрообработка адсорбентов расширяет область применения клиноптилолита в различных технологических процессах.

Выявлены физические механизмы улучшения адсорбционной способности клиноптилолита.

Разработанная методика позволила экспериментально установить факт интенсификации адсорбционных процессов при указанных выше условиях, проявляющейся в изменении избирательности адсорбентов по отношению к разным компонентам и их максимальной адсорбционной способности.

Предложенный метод представляет собой перспективную технологию очистки природных вод от примесей.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Золотова Е.Ф., Асс Г.Ю. Очистка воды от железа, фтора, марганца и сероводорода. Москва: Стройздат, 1975. С. 105–145.
2. Кравченко В.А., Кравченко Н.Д., Руденко Г.Г., Тарасевич Ю.И. Обесфторивание природных вод с использованием клиноптилолита // Химия и технология воды. 1990. Т. 12. № 7. С. 647–649.
3. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Применение природных сорбентов для очистки нефтепродуктов и вод. Адсорбент, их получение, свойства и применение / Под ред. М.М. Дубинина, 1976.
4. Cillie G.G., Hart O.O., Stander G.J. Defluoridation of Water Supplies – Jouru of the Institution of Water Engeineers. 1958. 12. № 13.
5. Гасанов М.А. Адсорбционная очистка артезианской воды от железа и марганца с использованием воздействий электрических разрядов. Ползуновский Альманах. Алтайский государственный технический университет им. И.Н. Ползунова. 2004. С. 221–223.
6. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. Москва: Химия, 1924.
7. Халилов Э.В., Багиров Р.А. Природные цеолиты, их свойства, производство и применение. Баку-Берлин, 2002.
8. Гасанов М.А. Третичная очистка сточных вод при воздействии электрическим разрядом. Проблемы энергетики. 2004. № 3. С. 58–61.
9. Гашимов А.М., Гурбанов К.Б., Мехтизаде Р.Н., Гасанов М.А. Физико-химический метод очистки сточных вод кожевенного производства с применением электрических воздействий // Электронная обработка материалов. 2004. № 5. С. 84–86.
10. Гашимов А.М., Гурбанов К.Б., Гасанов М.А., Закиева И.Г. Применение новых электрофизических методов в процессах очистки промышленных сточных вод // Изв. НАН Азербайджана. Сер. физ.-мат. и техн. наук. Физика и Астрономия. 2003. № 2. С. 81–83.

11. Джуварлы Ч.М., Дмитриев Е.В., Курбанов К.Б., Мехтизаде Р.Н., Гасанов М.А. Образование заряженного состояния в силикагелях под воздействием электрических полей и разрядов // Электронная обработка материалов. 1991. № 4. С. 46–47.

Поступила 29.11.05

### Summary

In article researches of process of water treating from the fluorine at effect of the electric discharge barrier type are resulted. Processes of electrization of solid porous adsorbents are investigated. By the thermostimulated relaxations method it is revealed that accumulation of superficial and volumetric charge takes place in the specified materials. It is shown that electric discharge effect considerably increases the efficiency of adsorption treating of water. It is shown also that the roentgen-phase analysis method allows researching the processes occurring in the adsorbent structure.

С.А. Баранов<sup>\*, \*\*</sup>, Г.В. Каримова<sup>\*</sup>, Г.В. Ломаев<sup>\*</sup>

## ДВИЖЕНИЕ ДОМЕННОЙ СТЕНКИ В ЛИТОМ АМОРФНОМ МИКРОПРОВОДЕ

<sup>\*</sup>Ижевский государственный технический университет,  
ул. Студенческая, 7, г. Ижевск, 426069, Россия

<sup>\*\*</sup>Институт прикладной физики, АН РМ,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова

### Введение

Магнитные свойства литого в стеклянной изоляции аморфного микропровода (ЛАМСО) [1], полученного по технологии Улитовского–Тейлора, существенно отличаются от свойств микропроводов, полученных по технологии фирмы «Унитика» (подробнее о проводе по технологии фирмы «Унитика» см., например, [2] и ссылки в этой работе). Так, литой микропровод с положительной магнитострикцией (на основе Fe) обладает прямоугольной петлей гистерезиса, то есть он перемагничивается одним большим скачком Баркгаузена (БСБ).

В ходе экспериментальных исследований механизмов переключения в ЛАМСО обнаружено наличие двух механизмов: релаксационного и акселеративного. Ранее подобные механизмы были обнаружены в викаллое, подвергнутом пластической деформации скручиванием [3]. Импульсы ЭДС от БСБ, соответствующие этим механизмам, отличаются по форме, амплитуде и длительности. Релаксационный механизм характеризуется импульсом с крутым фронтом нарастания и пологим спадом, акселеративный – плавным нарастанием и резким спадом по второму фронту импульса (рис. 1). Установлено, что релаксационный механизм менее стабилен (флуктуации параметров релаксационного импульса могут достигать 5%, акселеративного – до 2%), хотя величина поля старта  $H_s$  меньше, чем в случае акселеративного механизма переключения. Исследование особенностей проявления этих механизмов и основных характеристик импульсов ЭДС ( $H_s$ , амплитуда, флуктуации  $H_s$ , длительность) позволило выявить факторы, влияющие на процесс переключения ЛАМСО. В качестве основных регистрируемых параметров были выбраны поле старта и его флуктуации. Было изучено влияние режимов перемагничивания и состояния стеклянного покрытия микропровода. Обнаружено, что полное снятие стеклянной оболочки с торца образца из ЛАМСО путем травливания плавиковой кислотой приводит к уменьшению  $H_s$  и его флуктуаций в 2–3 раза [4].

Эти результаты согласуются с теорией зарождения и движения доменной стенки в ЛАМСО, в основе которой лежит расчет остаточных напряжений для модели микропровода, предложенной в [5]. Рассмотрим эту теорию.