

ХИМИЯ

CHEMISTRY

УДК 622.85

Светлана Владленовна Тютрина¹,
кандидат технических наук, доцент,
Национальный исследовательский университет
Московский энергетический институт
(107258, Россия, г. Москва, ул. Бульвар Рокоссовского, 30),
e-mail: lana-2001@yandex.ru

Надежда Сергеевна Кузнецова²,
кандидат биологических наук, доцент,
Забайкальский государственный университет
(672039, Россия, г. Чита, ул. Баргузинская, 49),
e-mail: kns2702@yandex.ru

Наталья Юрьевна Амелина³,
старший преподаватель,
Национальный исследовательский университет
Московский энергетический институт
(107258, Россия, г. Москва, ул. Красноказарменная, 14)
e-mail: universe@mpei.ac.ru

Использование физико-химических воздействий на природные водные объекты, содержащие коллоидные формы кремниевых кислот

Объектом исследования являются коллоидные растворимые формы метакремниевой (H_2SiO_3) кислоты и нерастворимые формы ортокремниевой кислоты (H_4SiO_4). Предметом исследования является изучение изменения физических параметров дисперсной системы, состоящей из коллоидных форм кремниевых кислот, в поле ультразвуковых стоячих волн. В работе научно обоснован выбор режима воздействия на мелкодисперсную систему, содержащую растворимые формы кремниевых кислот, ультразвуковых колебаний в режиме стоячей волны в течение 10 мин с интенсивностью $1 \cdot 10^4$ Вт/м². На основании данных термогравиметрии, кондуктометрии, измерений оптической плотности растворов были сделаны выводы о нарушении термодинамического равновесия под действием ультразвуковых колебаний в дисперсной системе, состоящей из метакремниевой кислоты, и приведении к выпадению осадка ортокремниевой кислоты. Переход растворимой мета-формы в нерастворимую орто-форму кремниевой кислоты под действием ультразвука способствует очищению воды от коллоидных частиц данной кислоты, что положительно сказывается на технологических свойствах природных вод. Предложенная методика очистки природной воды от кремниевых кислот является экологически чистой и экономически целесообразной. Данное направление физико-химического акустического воздействия на дисперсные системы является актуальным для разработки технических решений в вопросах очистки природных вод, используемых на предприятиях тепло- и электроэнергетики, а также в бытовой сфере.

Ключевые слова: дисперсная система, кремниевые кислоты, природные воды, ультразвуковые воздействия

¹ С. В. Тютрина – проведение экспериментального исследования, анализ полученных данных, формулирование выводов.

² Н. С. Кузнецова – обзор литературы и участие в проведении экспериментального исследования, оформление статьи.

³ Н. Ю. Амелина – обзор литературы, формулирование выводов, оформление статьи.

Svetlana V. Tyutrina¹,

*Candidate of Engineering Science, Associate Professor,
National Research University, Moscow Power Engineering Institute
(30 Bulvar Rokossovskogo st., Moscow, 107258, Russia),
e-mail: lana-2001@yandex.ru*

Nadezda S. Kuznetsova²,

*Candidate of Biology, Associate Professor,
Transbaikal State University
(49 Barguzinskaya st., Chita, 672039, Russia),
e-mail: kns2702@yandex.ru*

Natalia Yu. Amelina³,

*Senior Lecturer,
National Research University, Moscow Power Engineering Institute
(14 Krasnokazarmennaya st., Moscow, 107258, Russia),
e-mail: universe@mpei.ac.ru*

Use of Physical and Chemical Impacts on Natural Water Bodies Containing Colloidal Forms of Silicic Acid

The object of research is colloidal soluble forms of metasilicic (H_2SiO_3) acid and insoluble forms of orthosilicic acid (H_4SiO_4). The subject of research is the study of changes in the physical parameters of the disperse system consisting of a colloidal form of silica, in the field of ultrasonic standing waves. The operation mode selection is proved effect on finely dispersed system containing soluble forms of silicas, ultrasonic oscillations in the standing wave mode for 10 minutes with an intensity of $1 \cdot 10^4$ W/m². On the basis of thermogravimetric data, conductivity, measurement findings of a violation of thermodynamic equilibrium we made a conclusion on the optical density of the solutions under the influence of ultrasonic vibrations in a dispersed system consisting of metasilicic acid. That leads to orthosilicic acid which helps to cleanse the water from the colloidal particles of the acid and has a positive effect on the technological properties of natural waters. The method is environmentally friendly and economically viable. This area of physical and chemical effects is important for the development of technical solutions in matters of purification of natural water used in enterprises of heat and electricity, as well as in domestic sphere.

Keywords: disperse system, silicic acid, natural water, ultrasonic treatment

Введение. Одним из основных путей поступления соединений кремния в природные водные объекты является постоянный процесс вымывания кремниевой кислоты из различных минералов, особенно алюмосиликатов, разложение биомассы наземных и водных растительных организмов, атмосферные осадки. Также кремний может попасть со сточными водами предприятий, производящих керамические, цементные, стекольные изделия, силикатные краски, вяжущие материалы, кремнийорганический каучук и т. д. [3]. Большинство природных вод содержат коллоидные формы метакремниевой кислоты, не выпадающей в осадок [4]. Для очистки природных водных объектов от мелкодисперсных фракций чаще всего используют различные химические реагенты, такие как флокулянты или коагулянты [2]. Однако метод химической очистки не является экологически безопасным и обработанная данным методом вода нуждается в последующем очищении от оставшегося количества химического компонента. Использование же катионообменных фильтров является достаточно дорогим методом для удаления метакремниевой кислоты. В связи с этим **целью** данного исследования была разработка методов физического воздействия на дисперсные природные системы, которые являются экологически безопасными и простыми в применении.

Материалы и методы исследования. Наиболее простым и экономически выгодным методом является использование ультразвуковых колебаний в режиме стоячей волны. Для решения проблемы очистки как технологической, так и природной воды от дисперсных кремниевых кислот, необходимо перевести коллоидные формы метакремниевой кислоты в плохо растворимые формы ортокремниевой кислоты с последующим фильтрованием осадка [5]. Для подтверждения перехода метакремниевой формы в ортокремниевую нами использовался метод термогравиметрии. Состояние перехода фиксируется уменьшением оптической

¹ S. V. Tyutrina – a pilot study, data analysis, conclusions.

² N. S. Kuznetsova – a review of literature and participation in pilot studies, the formulation of the article.

³ N. Y. Amelina – a literature review, formulation of conclusions, the formulation of the article.

плотности растворов, изменением электропроводности системы, уменьшением реальной плотности и выпадением осадка комплекса кремниевых кислот. Для решения поставленной задачи на первом этапе исследований нами были получены модельные системы водных дисперсий кремниевых кислот, с концентрацией намного выше предельно допустимой по СанПиН 2.1.5.980-00. Согласно данному документу максимальная концентрация растворённой кремниевой кислоты в воде не должна превышать 10 мг/л [8].

В качестве источника ультразвуковых колебаний нами использовался ультразвуковой генератор сигналов ГЗ–112/1 и магнитострикционный преобразователь с ферритовым стержнем. Интенсивность ультразвуковых колебаний плавно изменялась от 0 до $8 \cdot 10^4$ Вт/м² с помощью устройства независимого возбуждения, находящегося на генераторе, и составила $1 \cdot 10^4$ Вт/м². Параметры ультразвуковой волны фиксировались на осциллографе, работающем в режиме ждущей развёрстки, в качестве рабочей камеры был взят цилиндр, т. к. конусообразный сосуд практически не искажает создаваемые акустические параметры в системе [1]. Время воздействия на систему акустическими колебаниями составило 10 мин. Меньшее время воздействия на коллоидные формы не позволяет дисперсным частицам кремниевых кислот коагулировать в поле ультразвуковой волны полностью. После озвучивания системы в течение 10 мин наблюдалось максимальное выпадение осадка (по массе), поэтому большее время воздействия на модельную систему ультразвуковыми колебаниями является нецелесообразным. В дальнейшем все эксперименты проводились в выбранном нами оптимальном режиме: время ультразвукового воздействия составляло 10 мин, интенсивность ультразвука бралась $1 \cdot 10^4$ Вт/м², частота ультразвуковых колебаний для получения стоячей волны составила 17 кГц.

Результаты и их обсуждение. Одним из методов количественного определения содержания коллоидных форм кремниевых кислот в природных объектах является колориметрический метод. Он основан на переводе бесцветного раствора метакремниевой кислоты, в кремнемолибденовую кислоту, образующую коллоидные формы, имеющие жёлтый цвет. Чувствительность определения по жёлтой кремнемолибденовой кислоте, получаемой при действии восстановителей, достаточно высока, поэтому был выбран метод определения оптической плотности изучаемых соединений по жёлтому комплексу по стандартной методике [5]. Для расчёта содержания коллоидных форм кремниевых кислот в исследуемых модельных образцах нами был построен градуировочный график (табл. 1, 2).

Таблица 1

Результаты определения зависимости оптической плотности растворов от изменения концентрации проб с учётом контрольных значений

	Контрольный раствор (Ак)	Концентрация растворов (А), мкг/дм ³				
		20	50	100	150	200
Среднее значение оптической плотности	0,115	0,172	0,273	0,476	0,584	0,706

Таблица 2

Результаты определения оптической плотности растворов от изменения концентрации проб без учёта контрольных значений

	Концентрация растворов (А-Ак), мкг/дм ³				
	20	50	100	150	200
Среднее значение оптической плотности	0,057	0,158	0,361	0,469	0,591

По полученным экспериментальным данным строится градуировочный график, позволяющий в дальнейшем рассчитывать по изменению оптической плотности раствора остаточную концентрацию метакремниевой кислоты, находящейся в коллоидной форме. По оси абсцисс откладывают количество находящейся в модельной системе кремниевой кислоты, мкг, а по оси ординат – соответствующие этим количествам кремниевой кислоты значения оптической плотности (А) минус контрольные значения (Ак), т. е. величины (А-Ак).

Для доказательства эффективности ультразвукового воздействия на модельную систему, с целью перевода растворимой коллоидной формы метакремниевой кислоты в нерастворимую форму ортокремниевой кислоты, использовался метод термогравиметрии. Анализ исследуемого образца проводился на синхронном термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter (рис. 2) в лаборатории минералогии и геохимии ландшафта ИПРЭК СО РАН.

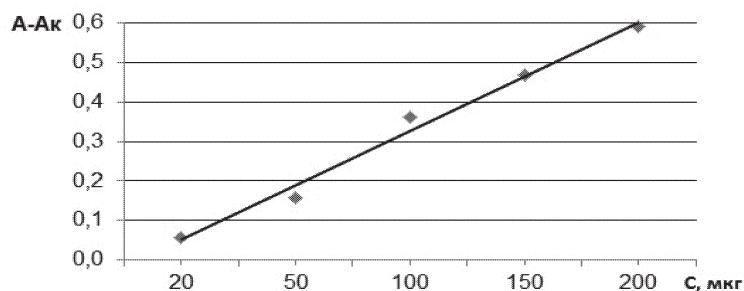


Рис. 1. Графическая зависимость оптической плотности от концентрации по жёлтому комплексу

Fig. 1. Graphical dependence of optical density on the concentration of yellow complex

На рис. 2 приведены ТГ, ДТГ, ДСК результаты измерения исследуемого соединения в диапазоне температур 0–650 °С в атмосфере воздуха. Из графика видно, что максимальная скорость потери веса достигается при 105,3 °С, наблюдается сильный эндотермический скачок, по которому можно сказать, что вся вода разом отщепляется.

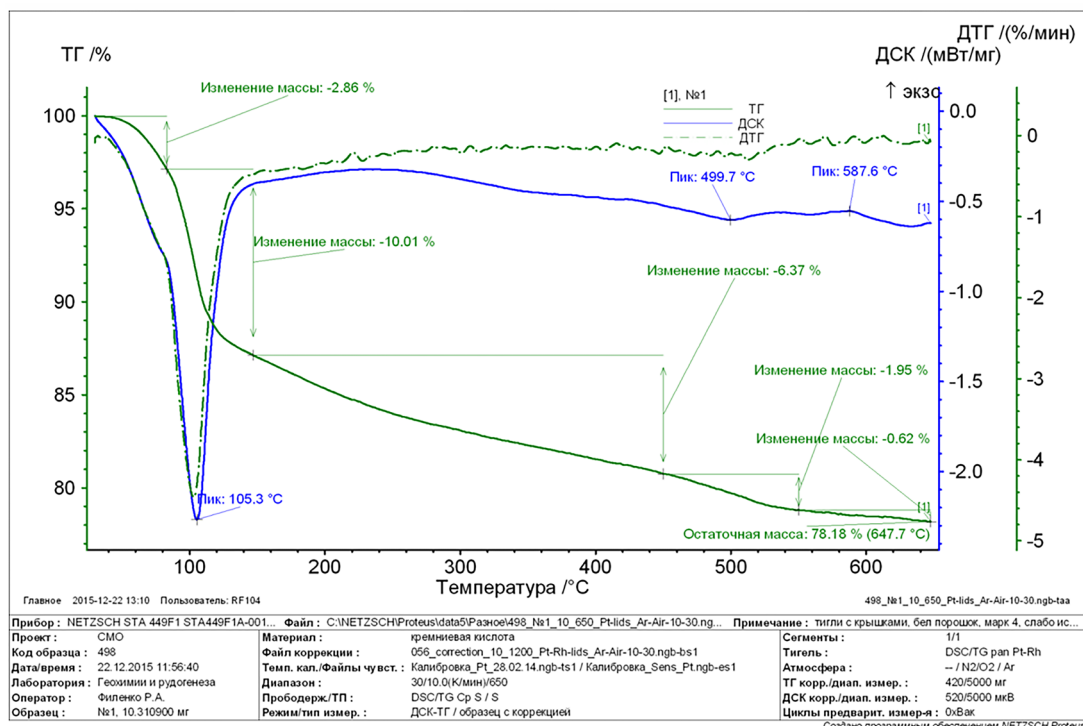


Рис. 2. Термограмма коллоидных форм кремниевых кислот

Fig. 2. Thermogram of the colloidal silicic acid forms

При температурах 100–200 °С происходит максимальная потеря веса – 12,87 %. Далее наблюдаются два кварцевых пика в интервале 499–580 °С, с общей потерей массы до 1,95 %. Эти пики соответствуют ортокремниевой кислоте, которая при более интенсивном нагревании характеризуется ярко выраженным экзоэффектом на кривой ДСК. Наличие такого экзоэффекта соответствует переходу ортокремниевой кислоты в кремнезём (или ксерогель). Количество связанной воды удаляется с заметным слабым эндотермическим эффектом при 499,7 °С. Остаточная масса после сжигания – 78,18 %. Летучие продукты реакции: CO, CO₂, H₂O. На основании полученных результатов мы предполагаем, что в исследуемой нами модельной системе после обработки её ультразвуком произошёл переход метакремниевой формы кис-

лоты в форму ортокремниевой кислоты. Ортокремниевая кислота плохо растворима в воде, может со временем отстаиваться или отфильтровываться, что способствует значительному уменьшению ее концентрации в исследуемой воде [6; 7].

Следующим этапом стало изучение изменения электропроводности системы после воздействия на неё акустическими колебаниями. Для проведения исследования готовились растворы модельной системы с разными концентрациями, согласно стандартной методике [10]. Эксперимент проводили в двух режимах: без воздействия на модельную систему акустических волн и с использованием ультразвуковых колебаний в режиме стоячей волны. Измерение сопротивления проводили на кондуктометре К1–4 УПК УПИ, по полученным данным вычисляли значение электропроводности (табл. 3).

Таблица 3

Показатели измерения электрической проводимости растворов

Без воздействия УЗ					
№	1	2	3	4	5
C, моль/л	0,001	0,005	0,010	0,030	0,050
R, Ом	1000	1000	900	800	600
$\kappa \cdot 10^{-4}$, См/см	5,20	5,20	5,72	6,76	8,84
λ , См*см ² /моль	520,00	104,00	57,20	22,53	17,68
При воздействии УЗ					
№	1	2	3	4	5
C, моль/л	0,001	0,005	0,010	0,030	0,050
R, Ом	500	500	300	100	100
$\kappa \cdot 10^{-4}$, См/см	10,4	10,4	15,6	52,0	52,0
λ , См*см ² /моль	1040,0	208,0	156,0	173,3	104,0

Использование ультразвуковых колебаний в режиме стоячей волны усиливает электролитические свойства метакремниевой кислоты на начальных стадиях диссоциации, что определяется изменением её концентрации в растворе, при этом наблюдается увеличение скорости выпадения осадка. Образовавшийся осадок является ортокремниевой кислотой и может быть отфильтрован из раствора (рис. 3).

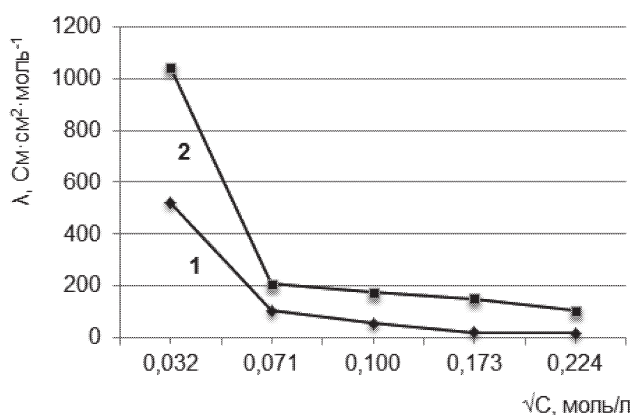


Рис. 3. Зависимость молярной электропроводности от молярной концентрации: 1 – без ультразвукового воздействия; 2 – с ультразвуковым воздействием

Fig. 3. Dependence of molar conductivity on molar concentration: 1 – without ultrasonic influence; 2 – ultrasonic impact

Заключение. Проведя сравнительный анализ изменения плотностей дисперсных систем, их электропроводности и оптической плотности до обработки ультразвуком и после ультразвукового воздействия, мы видим, что акустические воздействия смещают химическое

равновесие в системе и приводят к выпадению осадка ортокремниевой кислоты, т. е. ультразвуковые колебания в режиме стоячей волны действительно оказывают физико-химическое воздействие на изучаемую дисперсную систему. Переход растворимой мета-формы в нерастворимую орто-форму кремниевой кислоты под действием ультразвука способствует очищению воды от коллоидных частиц данной кислоты, что положительно сказывается на технологических свойствах природных вод [9]. Предложенная методика очистки природной воды от кремниевых кислот является экологически чистой и экономически целесообразной. Данное направление физико-химического акустического воздействия на дисперсные системы является актуальным направлением исследования для разработки технических решений в вопросах очистки природных вод, используемых на предприятиях тепло- и электроэнергетики, а также в бытовой сфере.

Список литературы

1. Балдев Р., Раджендран В., Паланичами П. Применение ультразвука. М.: Техно-сфера, 2011. 579 с.
2. Дисперсные системы [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.festival.1september.ru/articles/581350/> (дата обращения: 23.08.2016).
3. Кремниевая кислота и её соли [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.ido.tsu.ru/schools/chem/data/res/neorg/uchpos/text/g3_9_6.html (дата обращения: 23.08.2016).
4. Обескремнивание воды [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.aqua-therm.ru/articles/articles_35.html (дата обращения: 23.08.2016).
5. Определение кремния в природных объектах [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.activestudy.info/opredelenie-kremniya-v-prirodnykh-obektakh/> (дата обращения: 23.08.2016).
6. Пименова Л. Н. Термография. Томск: Томск. архит.-строит. ун-т, 2005. 19 с.
7. Страшко А. Н. Термический анализ. Томск: Томск. политехн. ун-т, 2014. 16 с.
8. СанПиН 2.1.5.980–00. Гигиенические требования к охране поверхностных вод. М.: Федер. центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2000. 15 с.
9. Тютрина С. В., Хохрякова А. А. Использование ультразвуковых колебаний в процессе очистки технологических вод ТЭС от ионов кремниевых кислот // Энергетика в современном мире: сб. материалов VII Междунар. науч.-практ. конф. Чита: ЗабГУ, 2015. С. 145–156.
10. Удельная электропроводность растворов электролитов соединения [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/PCC/Solutions_4.htm (дата обращения: 23.08.2016).

References

1. Baldev R., Radzhendran V., Palanichami P. Primenenie ul'trazvuka. M.: Tekhno-sfera, 2011. 579 s.
2. Dispersnye sistemy [Elektronnyi resurs]. Rezhim dostupa: <http://www.festival.1september.ru/articles/581350/> (data obrashcheniya: 23.08.2016).
3. Kremnievaya kislota i ee soli [Elektronnyi resurs]. Rezhim dostupa: http://www.ido.tsu.ru/schools/chem/data/res/neorg/uchpos/text/g3_9_6.html (data obrashcheniya: 23.08.2016).
4. Obeskremnivanie vody [Elektronnyi resurs]. Rezhim dostupa: http://www.aqua-therm.ru/articles/articles_35.html (data obrashcheniya: 23.08.2016).
5. Opredelenie kremniya v prirodnykh ob'ektakh [Elektronnyi resurs]. Rezhim dostupa: <http://www.activestudy.info/opredelenie-kremniya-v-prirodnykh-obektakh/> (data obrashcheniya: 23.08.2016).
6. Pimenova L. N. Termografiya. Tomsk: Tomsk. arkhит.-stroit. un-t, 2005. 19 s.
7. Strashko A. N. Termicheskii analiz. Tomsk: Tomsk. politekhn. un-t, 2014. 16 s.
8. SanPiN 2.1.5.980–00. Gigienicheskie trebovaniya k okhrane poverkhnostnykh vod. M.: Feder. tsentr gossanepidnadzora Minzdrava Rossii, 2000. 15 s.
9. Tyutrina S. V., Khokhryakova A. A. Ispol'zovanie ul'trazvukovykh kolebanii v protsesse ochistki tekhnologicheskikh vod TES ot ionov kremnievykh kislot // Energetika v sovremennom mire: sb. materialov VII Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. Chita: ZabGU, 2015. S. 145–156.
10. Udel'naya elektroprovodnost' rastvorov elektrolitov soedineniya [Elektronnyi resurs]. Rezhim dostupa: http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/PCC/Solutions_4.htm (data obrashcheniya: 23.08.2016).

Статья поступила в редакцию 07.10.2016; принята к публикации 25.12.2016

Received: October 07, 2016; accepted for publication December 25, 2016

Библиографическое описание статьи

Тютрина С. В., Кузнецова Н. С., Амелина Н. Ю. Использование физико-химических воздействий на природные водные объекты, содержащие коллоидные формы кремниевых кислот // Ученые записки ЗабГУ. Сер. Биологические науки. 2017. Т. 12, № 1. С. 160–165.

Reference to the article

Tyutrina S. V., Kuznetsova N. S., Amelina N. Yu. Use of Physical and Chemical Impacts on Natural Water Bodies Containing Colloidal Forms of Silicic Acid // Scholarly Notes of Transbaikal State University. Series Biological sciences. 2017. Vol. 12, No. 1. PP. 160–165.