

ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ШУНГИТОВ, КОНТАКТИРУЮЩИХ С ВОДОЙ

Г. А. Скоробогатов, А. В. Бахтиаров, Ю. А. Ашмарова

*Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетский пр. 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия
e-mail: skorgera@mail.ru*

Поступило в редакцию 11 мая 2012 г.

Измерено содержание различных элементов в твердых осадках, выпавших из водопроводной воды, подававшейся в г. Старый Петергоф в период с 01.09.2004 по 31.08.2005. Изучены ионообменные свойства карельских шунгитов (1 и 3 типов), используемых для доочистки и кондиционирования водопроводной воды.

Ключевые слова: водопроводная вода, Карельские шунгиты, рентгено-флуоресцентный анализ, выщелачивание водой.

В период с 1 сентября 2004 г. по 31 августа 2005 г. ГУП «Водоканал СПб» в качестве эксперимента перевел Старый Петергоф на снабжение очень жесткой водопроводной водой из подземных источников. Жесткость воды была так велика, что невооруженным глазом на ее поверхности была видна белесая пленка то ли карбонатов, то ли талька (что само по себе нарушает требования СанПиНа [1]). Уже через полгода все нагревательные приборы были покрыты 5-миллиметровым слоем накипи.

В течение всего эксперимента Водоканала мы ежедневно отбирали по 3 л водопроводной воды, доводили ее до кипения в эмалированной емкости, после чего оставляли в стеклянной посуде для охлаждения до 25°C и осаждения твердых частиц. Отстоявшуюся воду удаляли декантацией, а осадки суммировали в течение 30 сут. Так были собраны пробы твердых осадков, каждая из 90 л прокипяченной водопроводной воды. Влажные осадки были высушены при 100°C, взвешены, после чего был найден их элементный состав методом рентгено-флуоресцентного анализа (РФА) на полупроводниковом спектрометре TRACOR. Погрешность измерений $\pm 30\%$. Результаты измерения содержания неорганических примесей в осадках были опубликованы ранее [2].

В настоящей работе, также методом РФА, был выполнен химический анализ накипи, образовавшейся из водопроводной воды Старого Петергофа в период с 01.09.2004 по 31.08.2005. Результаты представлены в табл. 1. Там же для сравнения дан состав химических примесей в водопроводной воде того же периода времени по данным [2].

Из данных 4 столбца табл. 1 видно, что сумма минеральных примесей в водопроводной воде Старого Петергофа превышала ПДК в 4–5 раз. Особенно велика загрязненность водопроводной воды алюминием, содержание которого превышает ПДК почти в два раза. Это является следствием порочной технологии, применяемой Водоканалом в процессе осветления воды осадком гидроксида алюминия. Действительно, согласно СанПиНу [1], водопроводная вода должна иметь рН в пределах от 6 до 9, а прямые измерения дают $\text{pH} = 5.0 \pm 0.5$. В столь кислой среде, естественно, гидроксид алюминия имеет высокую растворимость, превышающую его ПДК. Таким образом, продукция Водоканала (питьевая вода) нарушает стандарт [1] сразу по трем параметрам – по S, рН и $[\text{Al}^{+3}]$, что подпадает под действие статьи 238 УК РФ.

Из последнего столбца табл. 1 следует, что при кипячении жесткой водопроводной воды в осадок в виде твердой накипи, помимо карбоната кальция,

Таблица 1. Химический состав накипи, образовавшейся из водопроводной воды, подававшейся в г. Старый Петергоф в период с 01.09.2004 по 31.08.2005 гг.

Оксид, <i>i</i>	ПДК _{<i>i</i>} ^а , мг/л	А: содержание в воде ^б , $\frac{C_i}{\text{мг/л}}$	$\frac{C_i}{\text{ПДК}_i}$	Б: содержание в накипи, %	Отношение Б/А, нормированное по кальцию
SO ₃	417	0.4 ± 0.1	0.001	0.078	0.4 ± 0.1
CaO	392- <i>x</i>	125 ± 15	0.36	67.2	1
MgO	<i>x</i>	15 ± 5		3.45	0.4 ± 0.1
SiO ₂	10	0.25±0.05	0.025	0.65	4.3 ± 1.5
SrO	8.3	0.13±0.05	0.02	0.08	1.0 ± 0.4
ZnO	6.3	0.06±0.01	0.01	0.009	0.25 ± 0.1
P ₂ O ₅	2.6	1.0 ± 0.05	0.4	0.56	1.0 ± 0.5
NiO·Al ₂ O ₃	1.3	0.005±0.001	0.004	0.005	1.7 ± 0.6
Fe ₂ O ₃	0.8	1.3 ± 0.2	1.6	0.027	0.035±0.015
TiO ₂	0.43	0.43±0.08	1.0	0.081	0.3 ± 0.1
	0.17	0.17±0.05	1.0	0.047	0.5 ± 0.2
$S = \sum_i (C_i/\text{ПДК}_i)$			4.6±0.7		

^а По данным [1]. ^б По данным [2].

эффективно уходят также силикаты, фосфаты, никель и стронций. Но вот такие элементы, как цинк, железо, титан и, особенно, алюминий, концентрируются в растворе. То есть водопроводная вода после кипячения становится токсичнее, чем исходная «вода из крана». В этой связи актуально разрабатывать способы доочистки и кондиционирования водопроводной воды в домашних условиях. Для этих целей рядом авторов [3–6] были предложены технические устройства на основе природных шунгитов Карелии.

Шунгиты – специфические углеродсодержащие породы [7], в которых углеродная составляющая тесно связана с алюмосиликатами и другими минералами. Шунгит отличается от графита отсутствием кристаллической решетки, от углей и битумов – двухмерной структурой и малым содержанием летучих компонентов. Шунгитовые породы подразделяют на разновидности в зависимости от содержания в них углерода: ≥98% и 35–75% – высокоуглеродистые породы, или собственно шунгитовые (тип I и II, соответственно); 20–35% – среднеуглеродистые, или шунгитистые (тип III); 10–20% и менее 10% – малоуглеродистые, или шунгитосодержащие (тип IV и V).

Ионообменные свойства различных типов шунгитов при их контакте с водой были изучены ранее [5, 6, 8]. Тем не менее, остаются невыясненными многие особенности поведения шунгитов в водных системах. Так, водные растворы органических микропримесей после обработки шунгитом на воздухе приобретают

кислую реакцию (см. рис. 71 в [7]). Такой эффект почти очевиден, поскольку шунгит является и катализатором окисления, и твердой кислотой [9]. Далее, кинетика элюирования из шунгита-III различных элементов была количественно определена в [8] масс-спектрометрическим методом, однако остается неясным, что происходит с самим шунгитом после воздействия на него кислот, щелочей и нейтральной воды.

В настоящей работе изучены шунгиты двух разновидностей:

- типа I (содержание углерода = 95–98 масс%, месторождение Шуньга),
- типа III (содержание C = 30–35 масс%, месторождение Зажогоино).

Образцы шунгитов были измельчены до зерен размером 0.5–2.5 мм. Затем одинаковые навески (5 г) шунгитов помещали на 24 ч в одинаковые объемы (100 мл) соляной кислоты (pH = 1.0), либо бидистиллированной воды (pH = 6.7), либо раствора гидроксида натрия (pH = 13). Все 24 ч порошки шунгитов перемешивали с водной фазой магнитными мешалками при комнатной температуре в атмосфере воздуха, но, фактически, эксперимент состоял в статической экстракции, поскольку водная фаза не была проточной. По окончании экстракции твердые осадки отделяли от водной фазы, высушивали, после чего из них изготавливали прессованные таблетки образцов для РФА-анализа. Полученные результаты представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2. Элементный состав (%) шунгита-III до и после обработки по данным РФА

Элементы	Исходный шунгит-III	Условия обработки шунгита III для определения		
		кислотоупорности pH 1	водостойкости pH 6.7	выщелачиваемости pH 13
Определение микроэлементов				
Mo	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0005
Y	0.0009 ± 0.0005	0.0010	0.0008	0.0010
Sr	0.0016 ± 0.0005	0.0021	0.0015	0.0016
Rb	0.0027 ± 0.0005	0.0030	0.0026	0.0025
Zr	0.0038 ± 0.0005	0.0044	0.0038	0.0040
Ni	0.0054 ± 0.0010	0.0046	0.0045	0.0048
As	0.007 ± 0.001	0.0072	0.0073	0.0063
Zn	0.007 ± 0.001	0.0064	0.0059	0.0086
Cu	0.009 ± 0.001	0.0052	0.0086	0.0168
Fe	1.49 ± 0.05	1.14	1.42	1.19
Силикатный РФА				
SiO ₂	63.8 ± 0.2	64.3	62.4	62.2
Al ₂ O ₃	6.9 ± 0.2	6.3	6.5	6.4
Fe ₂ O ₃	2.1 ± 0.2	1.6	2.1	1.9
K ₂ O	2.4 ± 0.2	2.5	2.4	2.2
MgO	1.2 ± 0.3	1.1	1.1	1.3
SO ₃	0.79 ± 0.05	0.57	0.66	0.46
TiO ₂	0.53 ± 0.05	0.54	0.47	0.46
CaO	0.27 ± 0.05	0.18	0.22	0.24
Na ₂ O	0.22 ± 0.15	0.22	0.22	0.41
P ₂ O ₅	0.10 ± 0.10	0.08	0.10	0.09
Σ оксидов	78.4	77.1	77.7	75.8

Данные РФА-анализа (табл. 2) показывают, что нейтральная вода приводит к заметной потере шунгитом-III катионов железа, никеля, цинка, кальция и анионов силиката и сульфата. Это согласуется с данными работы [8], в которой наблюдался интенсивный переход в промывные воды катионов железа, никеля, марганца, кальция и цинка, а также сульфат- и силикат-анионов. Содержание остальных элементов в пределах погрешностей не меняется. Интересно, что щелочные металлы (натрий и рубидий) плохо

переходят в водную фазу, что наблюдалось и в работе [8].

При кислотной обработке мелкодисперсного шунгита-III, помимо небольшого уменьшения содержания катионов цинка, железа и кальция (как и в нейтральной воде), наблюдается некоторого уменьшения содержания катионов меди. Из анионов наряду с некоторым уменьшением содержания силиката и сульфата (как и в нейтральной воде), наблюдается небольшое падение содержания

Таблица 3. Элементный состав (%) шунгита-I до и после обработки по данным РФА

Элементы	Исходный шунгит-I	Условия обработки шунгита-I для определения		
		кислотоупорности рН 1	водостойкости рН 6.7	выщелачиваемости рН 13
Определение микроэлементов				
Cr	0.007 ± 0.001	0.0040	0.0016	0.0071
Co	0.029 ± 0.005	0.026	0.029	0.025
As	0.22 ± 0.05	0.25	0.18	0.10
As	0.26 ± 0.05	0.26	0.18	0.10
Mo	0.35±0.05	0.35	0.34	0.149
Cl	0.70 ± 0.05	0.62	0.697	0.706
Fe	0.71 ± 0.05	0.47	0.64	0.71
Zn	0.75 ± 0.0008	0.24	0.74	0.35
Cu	2.8 ± 0.2	0.11	2.8	0.95
Силикатный РФА				
SiO ₂	0.88 ± 0.02	0.71	1.01	0.88
V ₂ O ₅	0.97 ± 0.05	0.97	0.95	0.96
Al ₂ O ₃	0.25 ± 0.02	0.247	0.179	0.080
Fe ₂ O ₃	0.70 ± 0.05	0.473	0.643	0.714
K ₂ O	0.27 ± 0.02	0.265	0.276	0.262
NiO	1.15 ± 0.15	1.15	1.12	0.864
SO ₃	2.7 ± 0.1	2.34	2.55	2.68
TiO ₂	0.25 ± 0.05	0.013	0.025	0.016
CaO	0.11 ± 0.01	0.099	0.011	0.011
Na ₂ O	0.10 ± 0.01	0.059	0.099	0.056
P ₂ O ₅	0.037 ± 0.005	0.033	0.037	0.020
Σ оксидов		9.24	11.77	7.78

алюминат-аниона, то есть шунгит-III оказывается достаточно водо- и кислотоупорным.

Что же касается воздействия щелочных растворов на шунгит-III, то эксперименты показали, что шунгит-III не устойчив в щелочных водах. При этом относительное содержание меди и цинка возрастает почти в полтора раза. Это можно объяснить тем, что в щелочной раствор уходит до 30% самой шунгитовой основы, образованной углеродом и алюмосиликатами, с которыми цинк и медь не связаны.

Из данных табл. 3 видно, что в целом шунгит-I более стоек по отношению к воздействию водных растворов при любых рН. Это понятно, поскольку содержание (алюмо)силикатов в шунгите-I на порядок меньше их содержания в шунгите-III, а углеродная составляющая шунгитов к воздействию воды индифферентна. Щелочные растворы более агрессивно воздействуют на шунгит-I, как и на шунгит-III.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гигиенические требования к качеству воды хозяйственно-бытового и питьевого назначения.* СанПиН 2.1.4.1074–01 от 26.09.2001. М.: Госкомсанэпиднадзор России.
2. Скоробогатов, Г.А., Бахтиаров, А.В., Калинин, А.И., Савилова, Л.М., *Экологическая химия*, 2007, Т. 16, № 3, С. 182.
3. Скоробогатов, Г.А., Калинин, А.И., *Осторожно! Водопроводная вода*, СПб.: Изд-во СПбГУ, 2003.
4. Калинин, А.И., Семкович, М.Я. *Система резервуаров суточного запаса питьевой воды.* Пат. РФ № 2027828, МКИ 6 E 03 B 11/02.
5. Скоробогатов, Г.А., Калинин, А.И., *Экологическая химия*, 2010, Т. 19, № 2, С. 109.
6. Мейлахс, А.Г., Скоробогатов, Г.А., Новикайте, Н.В., *Экологическая химия*, 2001, Т. 10, № 3, С. 198.
7. Калинин, Ю.К., Калинин, А.И., Скоробогатов, Г.А., *Шунгиты Карелии – для новых стройматериалов, в химическом синтезе, газоочистке, водоподготовке и медицине*, СПб.: УНЦХ СПбГУ, ВВМ, 2008, 219 с.
8. Гончаров, Г.Н., Калинин, А.И., Скоробогатов, Г.А. *Журн. общей химии*, 1994, Т. 64, Вып. 2, С. 203.
9. Танабе, К., *Твердые кислоты и основания*, М.: Мир, 1973, 183 с.

Ionic Exchange Properties of Karelian Shoongites Contacting to Water

G. A. Skorobogatov, A. V. Bakhtiarov, and Yu. A. Ashmarova

*St. Petersburg State University,
Universitetskii pr. 26, St. Petersburg, 198504 Russia
e-mail: skorgera@mail.ru*

Abstract—The solid sediments in a tap water of Peterhof city at a period of 01.09.2004–31.08.2005 were put to the chemical analysis. Karelian shoongites were used as the water-cleaning and water-conditioning agents. Ionic-exchange properties of Karelian shoongites were investigated under a variety of acidity (alkalinity) of the rinsing waters.

Key words: tap water, Karelian shoongites, X-ray fluorescence analysis, solid-water extraction.