

На правах рукописи



КОНДРАТЮК ЕВГЕНИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ ВОДОПОДГОТОВКИ И ОЧИСТКИ
ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОД НА ПРЕДПРИЯТИЯХ МАШИНОСТРОЕНИЯ И
ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

03.00.16 – Экология

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Барнаул – 2008

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования “Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова”

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор,
заслуженный эколог РФ
Комарова Лариса Федоровна

Официальные оппоненты

доктор технических наук, профессор,
заслуженный эколог РФ
Краснова Тамара Андреевна

доктор технических наук, профессор
Федянин Виктор Яковлевич

Ведущая организация **Институт водных и экологических проблем СО РАН**

Защита состоится 26 декабря 2008 года в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 212.004.03 при Алтайском государственном техническом университете им. И.И. Ползунова
по адресу: 656038, г. Барнаул, пр. Ленина 46, (тел/факс (3852)260516,
e-mail:D21200403@mail.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова

Автореферат разослан "25" ноября 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, д.т.н.



Свистула А.Е.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Экологическая безопасность современного общества является важнейшим фактором устойчивого развития страны и касается практически всех отраслей народного хозяйства.

Предприятия нуждаются в создании замкнутых водооборотных циклов, позволяющих значительно снизить сбросы загрязняющих веществ в водоем и сократить затраты на водоподготовку вследствие минимизации воздействия производства на окружающую среду.

От методов подготовки и очистки воды зависит работа практически любой отрасли промышленности: двигателестроения, теплоэнергетики, приборостроения и др.

Основное загрязнение окружающей среды в указанных отраслях происходит за счет сброса в водоемы нефтепродуктов, ионов тяжелых металлов, взвесей и других загрязнителей, образующихся после продувки и промывки аппаратов, проведения операций травления деталей и нанесения гальванических покрытий, при работе систем гидрозолоудаления ТЭЦ. Попадая в водоемы ионы тяжелых металлов, накапливаются в организмах, нарушая естественный ход биохимических процессов самоочищения, растворенные нефтепродукты затрудняют кислородный обмен водоема, вызывая кислородное голодание и развитие анаэробных процессов. Перечисленные процессы ведут к деградации экосистемы.

Многие предприятия также имеют повышенные требования к водоподготовке, так как присутствие в воде солей жесткости, растворенного железа и марганца негативно сказывается на технологическом процессе, приводит к износу дорогостоящего оборудования, что, в итоге, снижает экономическую эффективность, экологическую безопасность, негативно воздействуя на окружающую среду.

Для создания замкнутых водооборотных циклов требуется применение новых эффективных материалов для очистки воды. Создание таких материалов, получаемых из доступного природного сырья, одновременно сочетающих ионообменные, сорбционные и фильтрационные свойства, является важной научной задачей, позволяющей совершенствовать методы водоподготовки и очистки стоков и, как следствие, улучшить экологические показатели в машиностроительной и теплоэнергетической промышленности.

Работа выполнена в рамках «Основных направлений по улучшению экологической обстановки, использованию, воспроизводству и охране природных ресурсов Алтайского края на 2003-2010 г.г.».

Цель работы: создание новых сорбционно-ионообменных композиционных материалов на основе модифицированных бентонитовыми глинами базальтовых волокон, и исследование процесса очистки воды от ионов металлов и нефтепродуктов.

Основные задачи:

- разработка способа получения эффективных фильтровально-сорбционных материалов для очистки воды методом модифицирования базальтовых волокон бентонитовыми глинами;
- разработка принципиальных технологических схем очистки воды для совершенствования процессов водоподготовки и очистки воды на предприятиях машиностроения и теплоэнергетики с применением разработанных материалов;
- изучение кинетики и динамики сорбционных процессов на полученных материалах;
- математическое описание процесса сорбции из водных растворов;
- исследование возможности и подбор способа регенерации материала.

Объект исследования: сточные воды, загрязненные ионами тяжелых металлов и нефтепродуктами, железо- и марганецсодержащие природные воды.

Предмет исследования: способ очистки загрязненных вод с применением новых сорбционно-ионообменных материалов, полученных путем модификации базальтовых волокон активированными бентонитовыми глинами.

Научная новизна:

- впервые предложен способ активации базальтового волокна бентонитовыми глинами и получение на его основе сорбционно-ионообменного материала;
- изучены и подобраны основные параметры создания нового материала методом механоактивации в водной среде;
- сформулированы механизмы химического взаимодействия с поверхностью модифицированного базальтового волокна при учете сорбции на монтмориллоните;
- экспериментально исследованы зависимости эффективности очистки и потерянного напора на новом материале от объема пропущенной воды, времени;
- изучен процесс регенерации сорбционного материала, выбраны эффективные условия процесса;
- проведено математическое описание процесса извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов;
- разработаны технологии сорбционно-ионообменной очистки сточных вод с применением модифицированных базальтовых волокон от ионов металлов (CrO_4^{2-} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{2+} и Mn^{2+}) и нелетучих фракций нефтепродуктов.

Практическая значимость и реализация:

- экспериментальные данные и результаты их математического описания могут быть использованы для расчета основных параметров применения полученных сорбционно-ионообменных материалов при очистке воды;
- применение новых сорбционно-ионообменных материалов позволит разрабатывать принципиально новые технологии очистки воды от ионов металлов, способствовать созданию на предприятиях водооборотных циклов;
- работа выполняется в рамках государственных контрактов при поддержке Фонда содействия развитию МФП НТС по программе «СТАРТ-08»;
- проведенные тестовые испытания полученных сорбентов при очистке воды на промышленных предприятиях и скважинах водопользования от ионов железа, марганца, нефтепродуктов и взвешенных веществ позволяют рекомендовать их для использования в системах водоподготовки и очистки стоков для предприятий машиностроения и теплоэнергетики;
- материалы диссертационной работы приняты к внедрению на ООО «Барнаульский водоканал» для очистки артезианских вод; на ОАО «Кузбасэнерго» для доочистки промливневых сточных вод ТЭЦ-2; ГУП «Алтайиндорпроект» с целью снижения расходов на очистку поверхностных вод с автомобильных дорог и мостовых переходов;
- в результате внедрения предлагаемых материалов на предприятиях теплоэнергетики и машиностроения можно сократить эксплуатационные расходы при очистке воды от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов на 25-40%. При этом обеспечивается высокий срок эксплуатации фильтровально-сорбционного материала и легкая утилизация регенерационных растворов;
- материалы диссертационной работы используются в учебном процессе на кафедре "Химическая техника и инженерная экология" АлтГТУ им. И.И. Ползунова.

На защиту выносятся:

- способ получения новых сорбционно-ионообменных материалов на основе модифицированных различными типами бентонитовых глин базальтовых волокон методом механосинтеза в водной среде;
- экспериментальные зависимости эффективности очистки воды от ионов металлов (CrO_4^{2-} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{2+} и Mn^{2+}) и нефтепродуктов и изменения потерянного напора в процессе сорбции от пропущенного удельного объема воды и времени;
- способ регенерации полученных сорбционно-ионообменных материалов;
- технологии сорбционно-ионообменной очистки сточных вод от ионов металлов (CrO_4^{2-} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{2+} и Mn^{2+}) и нефтепродуктов с применением модифицированных базальтовых волокон.

Апробация работы. Работа представлялась на конкурсах инновационных проектов по приоритетным направлениям развития науки и техники, проводимых по программам Фонда МФП НТС. В 2007 г. работа получила государственную поддержку по программе “У.М.Н.И.К.”, в 2008 г. – по программе “СТАРТ” общим объемом финансирования 1150000 рублей на 2007-2009 г.г.

Материалы диссертации ежегодно докладывались на научно-практических конференциях АлтГТУ (Барнаул, 2004-2006 г.), на XII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием “Проблемы безопасности современного мира и управление рисками”. “Безопасность – 07” (Иркутск, 2007 г.), на Всероссийской конференции аспирантов и студентов по приоритетному направлению “Рациональное природопользование” (Ярославль, 2005 г.), на VII-ой и VIII Всероссийской студенческой научно-практической конференции “Химия и химическая технология в XXI веке” (Томск, 2006, 2007 г.), на XI и XII международной экологической студенческой конференции “Экология России и сопредельных территорий. Экологический катализ” (Новосибирск, 2006, 2007 г.), на 4-й Всероссийской НТК студентов, аспирантов и молодых ученых “Наука и молодежь 2007”, (Барнаул, 2007 г.), на международной конференции “Water resources and water use problems in Central Asia and Caucasus” (Барнаул, 2007 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 55 работ, в том числе 13 статей, 3 из них - в журналах, рекомендованных ВАК для защиты кандидатских диссертаций, 1 патент на полезную модель и 1 решение о выдаче патента на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы, приложений. Работа изложена на 150 страницах машинописного текста, включает 52 рисунка, 23 таблицы, список литературы из 80 наименований, приложения в количестве 15 страниц машинописного текста.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современного аттестованного измерительного оборудования и методов учета погрешностей измерений, математического описания полученных экспериментальных данных с помощью программы “Statistica”.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы и использования новых современных технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и нелетучих нефтепродуктов. Рассмотрена перспективность получения и применения нового сорбционного материала на основе природного минерального сырья в практике водоподготовки и очистки загрязненных вод.

В первой главе рассматриваются источники поступления сточных вод, загрязненных ионами тяжелых металлов и нефтепродуктами. Описываются наиболее применяемые методы очистки вод.

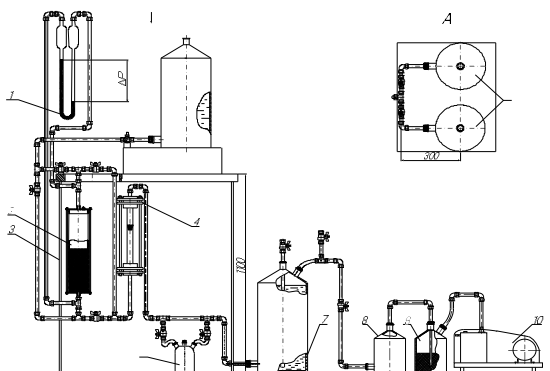
Проведен анализ отечественных и зарубежных литературных источников и патентов в области применения различных природных и синтетических сорбентов. Выявлены существующие проблемы производства и использования их при очистке стоков от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов. Рассмотрены, как традиционно применяемые, так и современные сорбционные методы очистки воды.

Механизм извлечения частиц из воды фильтрованием и сорбцией на зернистых загрузках достаточно полно изучен и изложен теоретически такими учеными, как Д.М. Минц, Г.И. Николадзе, И.Д. Смирнов, М.Г. Журба. В то время как теоретические основы извлечения загрязнений с применением волокнистых материалов в литературе практически отсутствуют.

Приводится сравнительный анализ характеристик гранулированных зернистых и волокнистых сорбентов. Изложены теоретические аспекты ионного обмена и сорбции на основании теорий сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича. Обсуждены технологические особенности и преимущества применения волокнистых сорбентов по сравнению с зернистыми гранулированными, особенно в области малых концентраций ионов металлов в водных растворах.

Во второй главе представлены методики анализа ионов тяжелых металлов (Pb^{2+} , CrO_4^{2-} , Bi^3 , Fe^{2+} , Mn^{2+}) в воде потенциометрическим с ионоселективным электродом и фотоколориметрическими методами. Анализ нефтепродуктов осуществлялся стандартным гравиметрическим методом. Для проведения структурно-топологического анализа бентонитовых глин использовалась инфракрасная спектроскопия.

В главе также описана методика эксперимента. Для проведения исследований была создана лабораторная пилотная установка (Рисунок 1), включающая емкость с исходной водой, фильтрующий модуль на базе фильтра “Родник-3М” и пробоотборник. Установка позволяет изучать процесс очистки воды на загрузках с различными параметрами: плотности и способа укладки, ее высоты, а также концентрации исходного раствора.



1 – ртутный дифманометр; 2 – фильтровальный элемент; 3 – стойка; 4 – ротаметр;
5 – исходная ёмкость; 6 – пробоотборник; 7 – приёмная ёмкость; 8 – предохранительная ёмкость;
9 – сорбционная ёмкость; 10 – вакуумный насос

Рисунок 1 – Общий вид лабораторной пилотной установки

В третьей главе изложены результаты исследований сорбционных характеристик исходных материалов и нового сорбента.

Проведенные ранее исследования процесса очистки воды на базальтовых волокнах от ионов железа показали, что процесс такой очистки возможен, но для увеличения его эффективности нами предлагается проведение модификации волокон бентонитовыми глинами.

Была изучена статическая сорбция различных ионов на трех типах бентонитовых глин: сером, смешанном и розовом с предварительно проведенной содовой активацией при температуре 120-200 °С и выбран наиболее эффективный (с учетом природы иона) в качестве модифицирующей добавки при синтезе нового сорбента.

Исследованы изотермы сорбции и приведено их математическое описание, определены коэффициенты уравнения. Описан предполагаемый механизм ионного обмена.

Анализ полученных изотерм сорбции показал, что статические обменные емкости (СОЕ) по иону Pb^{2+} (Рисунок 2) находятся в диапазоне от 22 мг/г до 62 мг/г (0,21 – 0,59 мг-экв/г).

Аналогичные изотермы сорбции были получены по ионам Bi^{3+} . Оказалось, что все три типа бентонита проявили приблизительно равные сорбционные характеристики в рабочем диапазоне концентраций от 0 до 1000 мг/л.

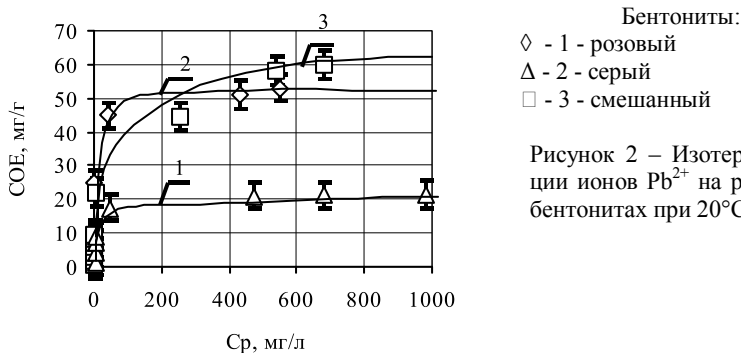
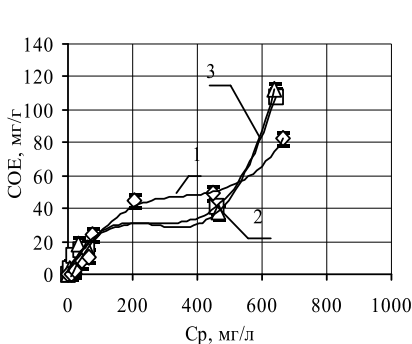


Рисунок 2 – Изотермы сорбции ионов Pb^{2+} на различных бентонитах при 20°C

При сорбции хромат-ионов (VI) на трех типах бентонитовых глин выявлено, что во всех случаях в области концентраций от 0 до 400 мг/л изотермы имеют выпукло-возрастающий участки, а далее - вогнуто-возрастающий характер (Рисунок 3), что говорит о присутствии микро- и макро пор, а также сильном межмолекулярное взаимодействие в матрице минерала.

Так как хромат-ион имеет отрицательный заряд и обладает сильными окислительными свойствами, то, возможно, происходит его восстановление в среднем октаэдрическом слое монтмориллонита гидроксильными группами алюминия, что характеризует участок в виде плато в области концентраций от 170-400 мг/л. Уменьшенный за счет восстановления, ионный радиус хрома (III) позволяет ему участвовать в стехиометрических реакциях замещения алюминия в межпакетном пространстве минерала, с проникновением в более глубокие слои, что приводит к возрастанию кривой на

участке равновесных концентраций от 400 до 650 мг/л. Исходя из полученных изотерм для хромат-иона (Рисунок 3) наибольшей статической обменной емкостью обладает бентонит розовый со значением 42-60 мг/г (2, 37- 3,39 мг-экв/г г) на участке равновесных концентраций 200-600 мг/л.



Бентониты:
 ◇ - 1 - розовый;
 □ - 2 смешанный
 △ - 3 - серый

Рисунок 3 – Изотермы сорбции ионов CrO_4^{2-} на различных бентонитах при 20°C

Таким образом, было выявлено, что для достижения максимального эффекта сорбции ионов необходимо индивидуально выбирать тип бентонита для нанесения в качестве модифицирующей добавки на поверхность базальтовых волокон. Технологически выгодней с точки зрения добычи бентонитовых глин оказалось применение их смеси для оптимизации сорбционных свойств, что подтвердилось при изучении изотерм сорбции ионов Fe^{2+} и Mn^{2+} .

Проведено математическое описание процесса сорбции ионов металлов на монтмориллоните по теориям Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина – Радушкевича, Результаты применительно к иону свинца представлены в таблице 1 и показывают удовлетворительные результаты.

Таблица 1 – Параметры сорбции ионов Pb^{2+} из водных растворов бентонитовыми модификаторами в статических условиях

Тип бентонита	Вид уравнения					
	Ленгмюра		Дубинина-Радушкевича		Фрейндлиха	
	$a = a_{\infty} \frac{KC_p}{1 + KC_p}$		$\lg a = \lg a_{\infty} - 2,303 \left(\frac{RT}{E} \right)^2 \left(\lg \frac{C_s}{C_p} \right)^2$		$a = \alpha C_p^{\beta}$	
	a_{∞} , моль/кг	K	a_{∞} , моль/кг	E, кДж/моль	α	β
Розовый	0,106	1,01	3,93	4,56	12,63	0,325
Серый	0,244	16,66	1,460	9,66	3,88	0,492
Смешанный	0,374	0,41	1,016	13,04	2,70	0,528

Для детального изучения строения минералов выполнен их структурно-топологический анализ с помощью ИК-спектроскопии. В ходе анализа были получены ИК-спектрограммы трех типов бентонитов при различных температурах термической активации. Выявлено, что наиболее пригодным для сорбции ионов тяжелых металлов является бентонит, обработанный при температуре 200 °С. Также данный анализ помог определить сорбционные свойства по соотношению связей Al-O-Al/Si-O-Si для выбора необходимого бентонита в качестве модифицирующей добавки.

Для нефтепродуктов изучалась только динамическая обменная емкость из-за невозможности определения изотерм сорбции вследствие гетерогенности системы нефтепродукты-вода. В качестве модифицирующей добавки к базальтовым волокнам была использована смесь розового, смешанного и серого бентонита.

Процесс получения нового фильтровально – сорбционного материала состоял в механическом активировании базальтового волокна лопастной мешалкой, вводом подкисляющих добавок для увеличения адгезионных свойств и пористости алюмосиликатной матрицы волокон, добавлением содово-активированной бентонитовой глины, гомогенизации смеси и высушиванием при температуре 120-200 °С.

В результате получали однородный устойчивый композиционный материал с развитой удельной поверхностью и улучшенными сорбционными свойствами. Материал получил экспериментальное лабораторное название “Бентосорб”.

Для изучения характера и размера пор, характеризующих свойства сорбента были определены сорбционные емкости получаемого материала по йоду и метиленовому голубому. Для сравнения использовались известные сорбенты: активированные угли различных фракций, иониты КУ-2-8, АН-3-1, базальтовое волокно и активированная бентонитовая глина. Анализ показал, что в “Бентосорбе” преобладает большое количество пор с размерами 1 и 1,5 нм, что позволяет эффективнее извлекать ультрадисперсные примеси по сравнению с гранулированными микропористыми сорбентами.

Для исследования фильтровально-сорбционных (динамических) характеристик модифицированного базальтового волокна были проведены эксперименты в динамических условиях при постоянной скорости потока воды 2 м/ч и различных начальных концентрациях загрязнителей. Результаты экспериментов по удалению из растворов ионов свинца, висмута и хрома отображены на рисунках 4-5.

Наиболее важным и показательным параметром сорбента является величина фильтроцикла. Период фильтроцикла определялся при эффективности очистки воды не менее 60%, а время эффективной работы фильтра (ВЭРФ) – не менее 80%.

По каждому из ионов были построены зависимости остаточной концентрации в фильтрате, по которым определялась эффективность очистки, и времени фильтрования.

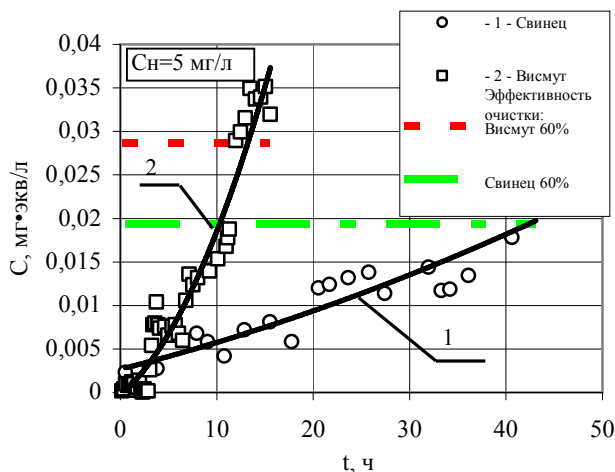


Рисунок 4 – Зависимость концентрации ионов свинца и висмута в фильтрате (C) от времени фильтрования (t)

Из рисунка 4 видно, что сорбция ионов висмута протекает медленнее и селективность извлечения ниже, чем для иона свинца.

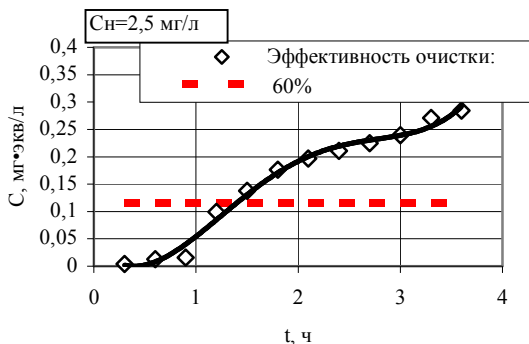


Рисунок 5 - Зависимость концентрации хромат-ионов в фильтрате (C) от времени фильтрования (t)

Хромат – ионы (Рисунок 5) сорбируются материалом менее интенсивно по сравнению с катионами свинца и висмута, вследствие, чего наблюдается непродолжительное, но эффективное фильтрование в течение 1,5 часов, далее наблюдается резкий рост кривой конечной концентрации свидетельствующий о достижении сорбционной емкости. Малый период фильтроцикла связан с меньшей сорбцией отрицательного

хромат-иона на поверхности монтмориллонита, большими размерами ионного радиуса и сильной ионной атмосферой.

По полученным результатам в программном комплексе “Statistica” было проведено математическое описание кривых. Все полученные закономерности приведены в таблице 2. Для описания взяты усредненные данные по периоду фильтроцикла и времени эффективной работы фильтра.

Таблица 2 - Основные сорбционные характеристики “Бентосорба” при динамической очистке воды

Примечание: С – конечная концентрация иона в фильтрате мг·экв/л,

Ион/ концентрация	Период фильтроцикла, ч		Время эффективной работы фильтра (ВЭРФ), ч	Уравнение регрессии
	до регенерации	после регенерации		
Pb ²⁺ /2,5 мг/л	36	5	6,5	$C = 7 \cdot 10^{-06} t^2 + 7 \cdot 10^{-07} t + 0,005$ $R^2 = 0,7859$
Bi ³⁺ /2,5 мг/л	47	11	39	$C = 10^{-05} t^2 - 0,0003 \cdot t + 0,002$ $R^2 = 0,9496$
CrO ₄ ²⁻ /2,5 мг/л	1,5	0,4	1,0	$C = 9 \cdot 10^{-06} t^2 - 0,0001 \cdot t + 0,003$ $R^2 = 0,7881$

t-время фильтрования, ч.

Полученные коэффициенты уравнения регрессии оценены по критерию Стьюдента (t). Сравнение дисперсий по статистическому критерию Фишера (F) показало, что уравнения регрессии адекватно описывают процесс.

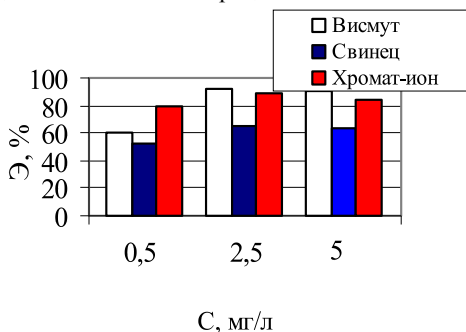


Рисунок 6 – Средняя эффективность очистки воды по ионам свинца, висмута и хромат-иона при фильтровании на “Бентосорбе”

На рисунке 6 представлены усредненные эффективности очистки разных ионов при различных концентрациях исходных растворов. Можно отметить, что эффективность очистки воды от всех перечисленных ионов при концентрации 0,5 мг/л достаточно высока (55-80%). При увеличении исходной концентрации эффективности очистки для ионов висмута и хромат-ионов возрастают до 90-92% и остаются примерно равными для концентраций растворов 2,5 и 5 мг/л. Меньшая эффективность очистки от ионов свинца может быть объяснена меньшим радиусом иона по сравнению с висмутом и хромат-ионом.

Было проведено математическое описание процесса сорбции в динамических условиях согласно полному факторному эксперименту (ПФЭ). Расчет выполнялся в программном комплексе "Statistica". За характеризующие параметры были приняты объем пропущенного раствора (V) и исходная концентрация иона в растворе (C). Основным параметром являлась эффективность процесса. Диапазон концентраций был выбран от 0,5 до 5 мг/л. Объем пропущенной воды от 50 до 250 л. По результатам описания была построена 3-D модель процесса на примере иона Bi^{3+} , выраженная уравнением:

$$\Theta = 91,41 - 0,22 \cdot V - 0,03 \cdot C + 0,035 \cdot V \cdot C$$

Уравнение описывает процесс сорбции с вероятностью 90%.

На полученном материале был исследован процесс очистки воды от ионов железа и марганца, которые, находясь в исходной воде, вызывают коррозию трубопроводов и сооружений. Результаты экспериментов приведены на рисунке 7.

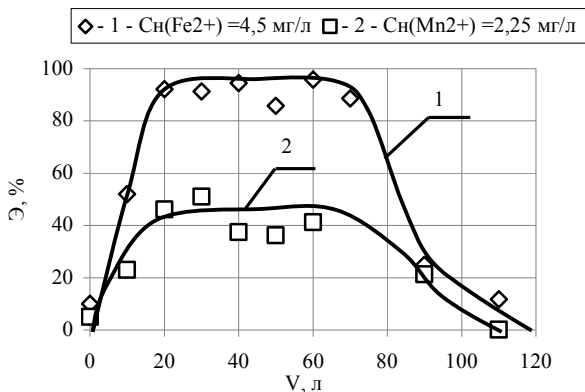


Рисунок 7 – Зависимость эффективности фильтрации (Э) на “Бентособе” железно- и марганецсодержащей воды от объема раствора (V)

Из рисунка 7 видно, что эффективность очистки воды от ионов железа и марганца при их совместном присутствии постепенно повышается в течение фильтрования V=70 л и достигает максимума 97% и 46% соответственно, что объясняется постепенным сорбированием ионов Fe^{2+} и Mn^{2+} на поверхности «Бентосорба» и проникновением их в слоистую структуру монтмориллонита. Существенное различие полученных значений обусловлено каталитическим действием ионов марганца на процесс сорбции ионов железа. Одновременно наблюдалось изменение потерянного напора.

Снижение эффективности очистки воды от обоих ионов начинает происходить при $V=70$ л. По мере загрязнения фильтрующего материала его плотность увеличивалась, что наблюдалось по росту потерянному напора.

Таким образом, можно сказать, что сорбция исследуемых ионов металлов в порах сорбента неодинакова и, вероятно, зависит от заряда иона, его коэффициента активности, а также от радиуса иона, который во многом определяет скорость диффузии внутри пор.

По всем результатам экспериментов очистки воды в динамических условиях была определена динамическая обменная емкость (ДОЕ), которая характеризует количество поглощенных ионов за период фильтроцикла при заданной эффективности очистки. По полученным результатам можно рассчитать время, при достижении которого следует отключать фильтр на регенерацию. Результаты определения ДОЕ приведены в таблице 3.

Как видно из таблицы 3, ДОЕ постепенно растет при увеличении начальной концентрации раствора, что характерно для всех представленных ионов и говорит о возможности использования данного материала для очистки сточных вод с различными концентрациями примесей.

Для возможности повторного использования “Бентосорба” была исследована его регенерация 5% раствором Na_2CO_3 и смесью Na_2CO_3 с NaCl в соотношении 1:1. Выяснилось, что последняя является более предпочтительной, особенно для регенерации сорбента после очистки свинецсодержащих вод.

Таблица 3 – Динамическая обменная емкость сорбента при различных начальных концентрациях ионов в растворе

Ионы	Полная статическая обменная емкость (ПСОЕ), мг/г	$C_{\text{нач}}$, мг/л	ДОЕ, мг/г
Pb^{2+}	61	0,5	4
		2,5	25
		5,0	46
Bi^{3+}	52	0,5	3,5
		2,5	28
		5,0	48
CrO_4^{2-}	50	0,5	1
		2,5	2,5
		5,0	4
Fe^{2+}	60	1,125	2,1
		2,25	4,2
		4,5	4,4
Mn^{2+}	50	0,563	0,2
		1,125	0,62
		2,25	1,1

На рисунке 8 представлены результаты очистки воды после регенерации сорбента. Из рисунка 8 видно, что эффективность очистки воды по всем ионам снизилась после однократной регенерации сорбента. В дальнейшем потребуются более детальный подбор параметров десорбции ионов из обработавшего сорбента.

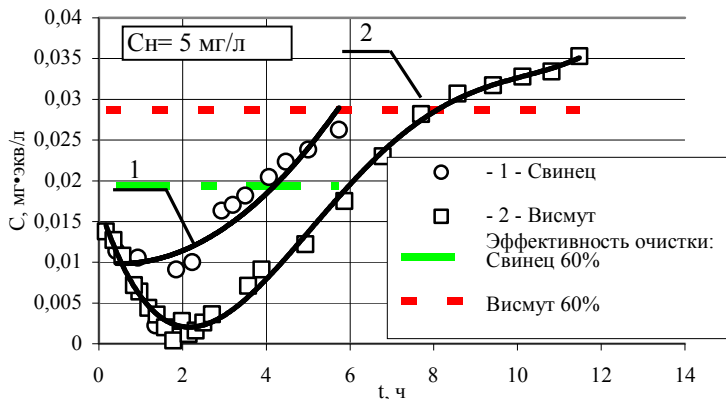


Рисунок 8 - Зависимость остаточной концентрации ионов Bi^{3+} и Pb^{2+} в фильтрате от времени фильтрации после однократной регенерации сорбента

Для изучения процесса очистки воды от нефтепродуктов были смоделированы растворы нефтепродуктов с концентрацией 10 мг/л (масло моторное марки SAE 10W/40 API SF/CC “CONSOL”) и профильтрованы через слой загрузки “Бентосорба” со скоростью 6 м/ч. Зависимость эффективности очистки воды от нелетучих нефтепродуктов от времени фильтрации представлена на рисунке 9.

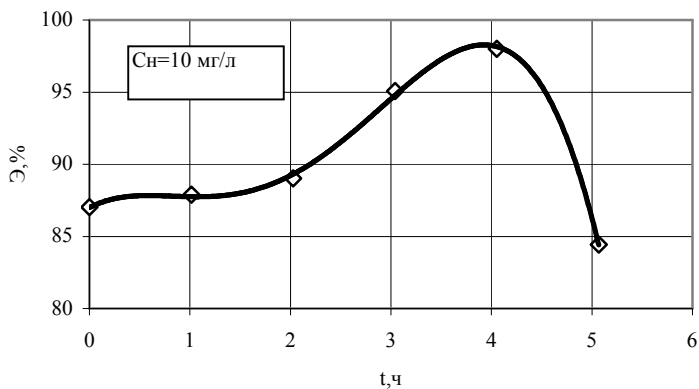


Рисунок 9 - Зависимость эффективности очистки воды (Э) от нефтепродуктов от времени очистки (t)

Сорбент показал высокую эффективность очистки воды от эмульгированных нефтепродуктов (НП) (87-97 %) на протяжении всего фильтроцикла.

Во всех динамических экспериментах были определены периоды фильтроцикла и усредненная эффективность очистки воды (Таблица 4).

Таблица 4 – Эффективности очистки воды от ионов металлов и нефтепродуктов (НП) и периоды фильтроцикла

Параметры	Ион					НП
	Pb ²⁺	CrO ₄ ²⁻	Bi ³⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	
Эффективность, %	85-97	60-95	75-96	85-98	38-45	87-97
Фильтроцикл, ч	14-30	0,5-3	8-29	3-12	1-6,4	4-5

Из таблицы 4 видно, что “Бентосорб” обладает хорошей эффективностью при очистке воды от всех представленных ионов металлов. Следует отметить, что при увеличении исходной концентрации ионов металлов происходит рост эффективности очистки вследствие большей активности иона и плотности ионной атмосферы. Периоды фильтроцикла для каждого иона зависят от исходной концентрации раствора, радиуса ионной атмосферы от химических свойств и структуры иона, увеличение которых может быть достигнуто применением фильтрующей загрузки с большей массой и высотой соответственно. “Бентосорб” также проявляет высокие сорбционные характеристики к нефтепродуктам, но при этом значительно ниже период фильтроцикла, так как они присутствуют в воде в эмульгированном (молекулярно растворенном) состоянии и обладают большей молекулярной массой, чем заряженные ионы металлов, что вызывают быстрое закупоривание микропор сорбента тонкой водоотталкивающей пленкой.

Для оценки изменения гидравлического сопротивления внутри загрузки фильтра и параметров регенерации изучалось изменение потерянного напора (ΔP) при сорбции ионов металлов и нефтепродуктов на новом материале в зависимости от удельного объема пропущенного раствора ($V_{уд}$) при различных соотношениях модификатора к базальтовому волокну (Рисунок 10).

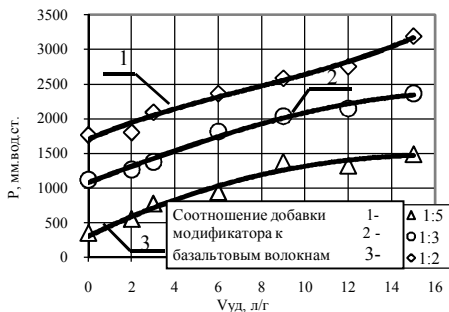
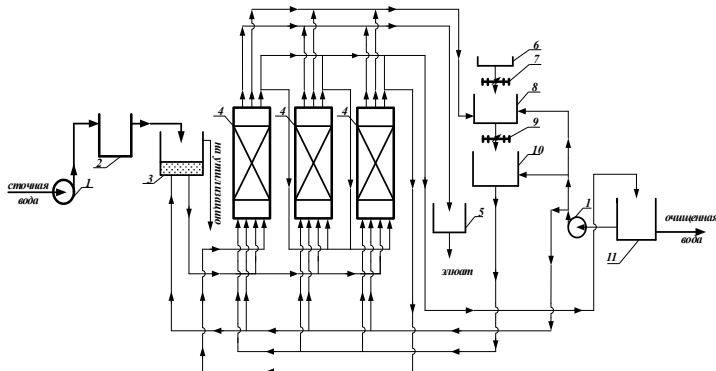


Рисунок 10 - Зависимость потерянного напора (ΔP) от удельного объема пропущенной воды ($V_{уд}$) на “Бентосорбе” при различных соотношениях модификатора

При увеличении соотношения модификатор-базальтовое волокно происходит снижение потерянного напора в среднем на 600-700 мм.вод.ст. при уменьшении доли модификатора на 10-20%.

В четвертой главе приводится описание принципиальной технологической схемы очистки загрязненных вод от ионов тяжелых металлов (Рисунок 11).



1-насос центробежный; 2-сборник-накопитель; 3-фильтр песчаный; 4-ионообменная колонна; 5-бак регенерата; 6-бункер сухого Na_2CO_3 и NaCl ; 7-дозатор весовой; 8-сборник концентрированного раствора Na_2CO_3 и NaCl ; 9-дозатор жидкостный; 10-сборник регенерационного раствора; 11-сборник очищенной воды

Рисунок 11 – Схема очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с применением “Бентосорба”

Применение таких технологических схем позволяет сократить использование свежей воды и проводить процесс очистки при сравнительно невысоких затратах.

В таблице 5 приводятся экономические показатели очистки с использованием различных сорбционных материалов при извлечении ионов металлов из сточных вод с производительностью установки $28 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Таблица 5 - Капитальные и эксплуатационные затраты на установку с различными типами сорбентов производительностью $28 \text{ м}^3/\text{ч}$

Сорбент	Стоимость и расходы на обслуживание установок в месяц, руб.		
	Капитальные затраты	Электроэнергия	Расходы на реагенты
BIRM Green Sand (Германия)	510720	2203	3120
MTM, USFilter (США)	620742	1840	1790
КУ-2-8, АН-2В (отечественные)	380750	2040	2800
Разработанный сорбент	192243	1644	1250

Применение локальных систем очистки с использованием новых фильтровально-сорбционных материалов позволяет сократить затраты на водоочистку на 30-45% по сравнению с аналогами.

Перспективность предлагаемой технологии очистки воды с помощью полученных сорбентов подтверждается поддержкой государственного фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе “Старт-08”.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Исследованы сорбционные и ионообменные свойства различных типов бентонитовых глин и определен способ их активации для использования в качестве модификаторов базальтовых волокон.
2. Предложен способ получения новых сорбционно-ионообменных материалов путем активации базальтовых волокон бентонитовыми глинами методом механосинтеза в водной среде.
3. Изучена эффективность очистки воды от ионов металлов (CrO_4^{2-} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{2+} и Mn^{2+}), а также нелетучих нефтепродуктов применительно к промывным водам гальванических ванн и стокам ТЭЦ, которая составляет 90-99%, что позволяет вернуть ценные компоненты в производство, а очищенную воду в водооборот.
4. Изучен способ регенерации полученных сорбционно-ионообменных материалов с использованием доступных реагентов (поваренная соль и сода); возможна многократная регенерация (более 10 раз).
5. Проведено математическое описание процесса сорбции ионов тяжелых металлов (CrO_4^{2-} , Pb^{2+} , Bi^{3+}) из водных растворов.
6. Разработаны принципиальные технологические схемы для совершенствования процессов водоподготовки и очистки воды от ионов тяжелых металлов (CrO_4^{2-} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{2+} и Mn^{2+}) и нефтепродуктов на предприятиях машиностроения и теплоэнергетики с применением разработанных материалов.
7. При использовании сорбента для очистки промливневых вод ТЭЦ от эмульгированных нефтепродуктов можно обеспечить высокую эффективность очистки (87-97 %), создавая замкнутые водооборотные циклы.
8. Внедрение предлагаемых материалов на предприятиях теплоэнергетики и машиностроения позволяет сократить эксплуатационные расходы на 25-40%, площадь очистных сооружений – на 30-45%, уменьшить материалоемкость за счет малой насыпной плотности материала.
9. Стоимость получаемого материала примерно в 2 раза ниже по сравнению с используемыми в настоящее время. Предотвращенный экологический ущерб от внедрения составит 1182916,95 руб./год.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Кондратюк Е.В. Комплексная технология очистки воды от ионов свинца и хрома на модифицированных базальтовых волокнах [Текст]/Е.В. Кондратюк, Л.Ф.Комарова // Доклады 11 Международной Научно-практической конференции “Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири” (Сибресурс – 11 – 2005), – г. Томск, – 2005.– С. 172-175
2. **Патент на полезную модель РФ № 52573** Фильтр для очистки жидкостей / Лебедев И.А., Кондратюк Е.В., Комарова Л.Ф., заявл. 28.12.2004., опубл. 10.04.2006.
3. Кондратюк Е.В. Применение природных минеральных сорбентов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов [Текст]/ Е.В. Кондратюк, Т.А. Смыкова //Материалы седьмой городской научно-практической конференции молодых ученых "Молодежь - Барнаулу", – Барнаул, – 2005. –С. 368-369
4. Кондратюк Е.В. Создание высокоэффективной технологии обезжелезивания воды фильтрованием через волокнистые материалы [Текст]/ Е.В. Кондратюк, И.А.Лебедев, Л.Ф.Комарова // Материалы Всероссийской конференции аспирантов и студентов по приоритетному направлению "Рациональное природопользование", – Ярославль: ЯрГУ, – 2005.–С. 67-76.
5. Кондратюк Е.В. Очистка хромсодержащих сточных вод с помощью ионообменных и мембранных методов [Текст]/ Е.В. Кондратюк, В.А. Сомин // Доклады 12 Международной Научно-практической конференции “Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири” (Сибресурс – 12 – 2006), – г. Тюмень, – 2006.–С. 101-104
6. Кондратюк Е.В. Очистка сточных вод от ионов свинца и хрома с применением микрокомпозиционных материалов на основе базальтовых волокон [Текст]/ Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова, Е.А.Мок, А.В. Захватова // Экология и жизнь: Сборник статей IX Международной научно-практической конференции.– Пенза, – 2006.– С. 168-170
7. Кондратюк Е.В. Применение бентонитовых глин для очистки сточных вод от ионов Pb^{2+} / [Текст] Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова, Т.А. Смыкова // Тезисы докладов VII ой Всероссийской студенческой научно-практической конференции "Химия и химическая технология в XXI веке", – Томск – 2006.– С. 232
8. **Кондратюк Е.В. Очистка сточных вод от ионов свинца на модифицированных базальтовых сорбентах** / [Текст] Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова, И.А. Лебедев // Ползуновский вестник. Общая химия. Экология. – 2006. – №2-1,–С.375-380
9. Кондратюк Е.В. Разработка высокоэффективной фильтровально-сорбционной технологии очистки воды от ионов тяжелых металлов на модифицированных базальтовых сорбентах / [Текст] Е.В. Кондратюк // Материалы Всероссийской конференции аспирантов и студентов по приоритетному направлению "Рациональное природопользование", – Ярославль: ЯрГУ, – 2006. – С.88-92.
10. Кондратюк Е.В. Совершенствование способов очистки воды путем использования природного минерального сырья в качестве фильтрующего материала / [Текст] Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова, М.Г. Назарова, Л.В. Портненко // Сборник научных работ “Естествознание и гуманизм”, т.4., №1, “Современный мир, природа и человек” – Томск, – 2007.–С.134
11. Кондратюк Е.В. Обеспечение экологической безопасности населения за счет снижения негативного воздействия на водные объекты / [Текст] Е.В. Кондратюк,

Л.Ф. Комарова, М.Г. Назарова, Л.В. Портненко // Материалы докладов XII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием "Проблемы безопасности современного мира и управление рисками": "Безопасность – 07", – Иркутск – 2007.–С. 117-120

12. Кондратюк Е.В. Повышение эффективности очистки сточных вод от соединений хрома на основе применения мембранных технологий и новых композиционных материалов / [Текст] Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова, В.А.Сомин // Сборник материалов Всероссийской НКК студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука – третье тысячелетие», – г. Красноярск, – 2007.– с. 338-343

13. Кондратюк Е.В. Разработка технологии получения нового наноструктурного ионообменного материала на основе базальтового волокна и модифицированных бентонитовых глин / [Текст] Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова // Доклады международной конференции “Composite-2007 / Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология”, – Саратов, – 2007.– С. 375-377

14. Кондратюк Е.В. Исследования по очистке сточных вод от ионов свинца, никеля и хрома с помощью бентонитовых глин / [Текст] Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова, В.А.Сомин // Доклады 13 Международ. НПК «Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири» (Сибресурс-13-2007), – Томск, – 2007. – С.81-84

15. Kondratjuk E.V. Application of innovation water treatment technologies for natural resources conservation / [Text] E.V. Kondratjuk, L.F. Komarova, I.A. Lebedev, V.A.Somin // Water resources and water use problems in Central Asia and the Caucasus: proceedings of the VI Regional Workshop Barmaul, July 10-13, 2007.– P. 37-41

16. Кондратюк Е.В. Применение новых базальто-бентонитовых сорбционных материалов для очистки загрязненных вод от ионов тяжелых металлов / [Текст] Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова, Л.В. Портненко // Материалы XII международной экологической студенческой конференции "Экология России и сопредельных территорий. Экологический катализ" / Новосибирский гос. ун-т. Новосибирск, – 2007.– С. 95

17. **Кондратюк Е.В. Создание и исследование новых сорбентов для очистки сточных вод предприятий химической промышленности** / [Текст] Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова, И.А. Лебедев // Ползуновский вестник. Прикладная химия. Экология–2008. – №3.– С.212-217

18. **Кондратюк Е.В. Очистка артезианских вод с применением новых фильтрационных материалов** / [Текст] Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова, И.А. Лебедев // Ползуновский вестник. Прикладная химия. – 2008. – №3.– С.209-212

19. Кондратюк Е.В. Новая сорбционная технология очистки воды на основе использования модифицированных базальтовых микроволоконистых материалов / [Текст] Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова, В.О. Буравлев // Вода Magazine, – №8(12), – 2008.– С.36-38

Подписано в печать 19.11.08 г. Формат 60×84 1/16.

Печать - цифровая. Усл.п.л. 1,16.

Тираж 100 экз. Заказ 2008 – 81

Отпечатано в типографии АлтГТУ
656038, г. Барнаул, пр-т Ленина, 46
тел.:(8-3852) 36-84-61