

На правах рукописи



**Буравлев Вадим Олегович**

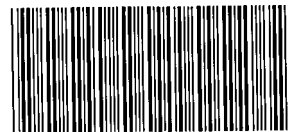
**ДЕМАНГАНАЦИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД С ПОМОЩЬЮ  
НОВОГО СОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО  
МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН**

25.00.27 – Гидрология суши, водные ресурсы, гидрохимия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

7 ФЕВ 2013

Барнаул – 2013



**005049403**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» на кафедре Химической техники и инженерной экологии в научно-исследовательской испытательной лаборатории охраны труда и экологической безопасности

Научный руководитель                    доктор технических наук, профессор,  
Комарова Лариса Федоровна

Официальные оппоненты:            Кирсанов Михаил Павлович,  
доктор технических наук, профессор,  
ФГБОУ ВПО «КемТИПП», проректор по  
учебной работе

Романов Андрей Николаевич, доктор тех-  
нических наук, ИВЭП СО РАН, лаборато-  
рия экологии атмосферы, ведущий научный  
сотрудник

Ведущая организация                    ФГБОУ ВПО «Новосибирская государствен-  
ная академия водного транспорта»

Защита диссертации состоится «28» февраля 2013 года в 13<sup>00</sup> часов на засе-  
дании диссертационного совета Д 003.008.01 при Федеральном государст-  
венном бюджетном учреждении науки Институт водных и экологических  
проблем Сибирского отделения Российской академии наук (ИВЭП СО  
РАН) по адресу: 656038, г. Барнаул, ул. Молодежная, 1. Факс 8 (3852)  
240396. E-mail: iwep@iwep.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государ-  
ственного бюджетного учреждения науки Институт водных и экологиче-  
ских проблем СО РАН

Автореферат разослан «22» января 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат географических наук, доцент



И.Н. Ротанова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В настоящее время проблема обеспечения населения качественной питьевой водой является одной из наиболее значимых и отражена во многих федеральных программах РФ. Несмотря на обилие открытых пресных водоёмов на территории Западной Сибири, для питьевого водоснабжения зачастую используют подземные воды. Связано это с тем, что бассейны рек являются незащищенными от антропогенного воздействия (тяжелые металлы, нефтепродукты, пестициды и пр.). По данным Государственного доклада о состоянии окружающей природной среды Российской Федерации более 50 % населения России используют для питьевых нужд воду, не соответствующую гигиеническим требованиям по широкому спектру показателей. Особенно неудовлетворительно обстоит дело с качеством питьевой воды в сельской местности, где централизованным водоснабжением пользуются жители менее половины населенных пунктов. Однако подземные воды в естественных природных условиях по ряду показателей не всегда отвечают требованиям санитарных норм, чаще всего в них имеется превышение по ионам железа, марганца и общей жесткости. Для получения питьевой воды из подземных источников необходимы специальные технологии, обеспечивающие высокое качество получаемой воды, а к наиболее перспективным относятся каталитические и сорбционные методы. В виду особенностей химических свойств соединения марганца удалить из воды с помощью типовых для железа способов удастся далеко не всегда, так как энергия активации реакций в данном случае намного выше. Следовательно, необходимо применение катализаторов с целью интенсификации протекающих процессов. Наибольшее распространение на сегодняшний день получили зернистые материалы, имеющие невысокую удельную поверхность и склонность к истиранию. Альтернативой им могут быть планарные сорбенты на основе модифицированных базальтовых волокон. В качестве катализатора в данном случае могут выступать оксидные пленки  $Mn_2O_3$  и  $MnO_2$ . Разработка и внедрение таких материалов позволит создавать компактные водоочистные установки, которые можно будет использовать для деманганации подземных вод непосредственно на месте их водозабора.

Работа выполнена в рамках финансирования по программе «УМНИК-10», поддержана грантами администраций Алтайского края и г. Барнаула, а также по тематике Научно-исследовательской испытательной лаборатории охраны труда и экологической безопасности и ПНИЛ «Технологии рекуперации вторичных материалов промышленности» при АлтГТУ им. И.И. Ползунова.

**Цель работы:** разработка технологии очистки природных подземных вод от ионов марганца с применением нового сорбционно-каталитического материала на основе модифицированных базальтовых волокон для обеспечения населения питьевой водой.

### **Основные задачи:**

- анализ состояния подземных водных объектов Западной Сибири и Алтайского края по содержанию в них соединений марганца;

- разработка технологии получения сорбционно-каталитического материала на основе модифицированных базальтовых волокон для очистки подземных вод от соединений марганца;
- изучение физико-химических свойств и структуры материала;
- исследование кинетических, статических и динамических параметров сорбции ионов марганца на полученном сорбенте;
- математическая обработка экспериментальных данных процесса сорбции;
- изучение возможности и подбор способа регенерации сорбционно-каталитического материала;
- определение гидродинамических характеристик базальтовых волокон при фильтровании воды;
- разработка технологической схемы очистки подземных вод от ионов марганца в целях обеспечения населения питьевой водой с использованием нового сорбционного материала и ее технико-экономический анализ.

**Объект исследования:** марганецсодержащие подземные воды для питьевого водоснабжения.

**Предмет исследования:** способ очистки подземных вод от соединений марганца с применением нового каталитического сорбента на модифицированных базальтовых волокнах.

**Научная новизна:**

- впервые предложена технология получения нового сорбционно-каталитического материала на основе базальтовых волокон с функциональным покрытием из  $Mn_2O_3$  и  $MnO_2$ , путем окисления  $Mn^{2+}$  с помощью пероксида водорода в щелочной среде, с последующим термическим закреплением;
- исследована кинетика процесса сорбции ионов марганца из раствора, определена сорбционная емкость для полученного материала по ионам марганца в статических и динамических условиях;
- предложен способ регенерации сорбента с помощью водной промывки и слабыми растворами кислот ( $C_{HCl}=0,001\%$ );
- выведено эмпирическое уравнение для определения потерь напора на загрузке от скорости фильтрования и ее удельной массы;
- разработана технология очистки подземных вод от ионов марганца в целях обеспечения населения питьевой водой с использованием полученного сорбционного материала

**Практическая значимость:**

- полученный сорбционно-каталитический материал позволяет проводить деманганацию воды при  $pH > 7$  с эффективностью 90-98%, что делает возможным получать воду, соответствующую санитарным нормам из подземных источников;
- экспериментальные данные могут быть использованы для расчета основных параметров оборудования технологических схем водоочистки и аппаратурного оформления;
- внедрение полученных сорбентов в практику водоочистки способствует повышению качества питьевых вод и здоровья населения;

– работа выполнена в рамках государственного контракта при поддержке Фонда содействия развитию МФП НТС по программе «УМНИК-10».

**Достоверность полученных результатов** подтверждается достаточным объемом и воспроизводимостью экспериментальных данных, использованием стандартных и гостированных методик, а также современного измерительного оборудования и методов учета погрешностей измерений.

**На защиту выносятся:**

- способ получения сорбционно-каталитического материала на основе модифицированных оксидами марганца базальтовых волокон;
- результаты исследований физико-химических свойств сорбента, включающие определение максимальной статической сорбции по  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{2+}$ ;
- исследование кинетики извлечения  $Mn^{2+}$  из воды на полученном материале;
- экспериментальные зависимости эффективности очистки воды от  $Mn^{2+}$  с помощью волокнистого сорбента;
- способ регенерации полученного материала;
- технологии очистки воды от ионов марганца с использованием сорбента-катализатора.

**Реализация результатов работы:**

- материалы диссертационной работы приняты к внедрению на предприятиях: ООО «НПО Фильтера», ООО «НПО Акватех», ООО «Барнаул РТИ»;
- результаты диссертационной работы используются в учебном процессе на кафедре «Химическая техника и инженерная экология» АлтГТУ.

**Апробация работы.** Материалы диссертации докладывались на ежегодной Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь» (Барнаул, 2008 – 2012), научно-практической конференции молодых ученых «Молодежь – Барнаулу» (Барнаул, 2009, 2010), Всероссийской студенческой научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2009, 2010), Всероссийской НПК с международным участием «Безопасность» (Иркутск, 2010, 2012), конференции Международной водной ассоциации (IWA) «Водоподготовка и очистка сточных вод населенных мест в XXI веке: Технологии, Проектные решения, Эксплуатация станций» в рамках международного форума ЭКВАТЭК-2010 (Москва, 2010), 4-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности» (Бийск, 2011), Межрегиональной научно-практической конференции «Региональные экологические проблемы» (Белокураха, 2012).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 23 работы, в том числе 8 статей, 4 из них – в журналах, входящих в перечень публикаций ВАК, получен патент на полезную модель.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы из 112 наименований, приложений. Работа изложена на 121 страницах машинописного текста, включает 62 рисунка, 11 таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы и показана необходимость внедрения современных технологий для очистки марганецсодержащих подземных вод, с целью обеспечения населения качественной питьевой водой. Рассмотрена перспективность использования сорбционного метода очистки с применением новых каталитически активных материалов, позволяющих интенсифицировать протекающие процессы.

В первой главе представлен анализ качества подземных водных объектов Западной Сибири и Алтайского края, приведены геохимические особенности образования марганецсодержащих вод. Описываются методы деманганации воды. Проведен анализ отечественных и зарубежных литературных источников и патентов в данной области. Рассмотрены традиционно применяемые и современные технологии очистки подземных вод. Обобщены и проанализированы имеющиеся в литературе данные о применении материалов минерального происхождения в практике очистки воды сорбционным методом, изложены современные представления о механизме данного процесса. Описаны основные подходы и требования к получению каталитически активных материалов. Проведен анализ возможных реакций на поверхности волокон с участием катализатора. Сформулированы цель и задачи работы.

Во второй главе представлены методики анализа ионов марганца и железа в воде методами фотоколориметрического анализа. Приведен способ получения сорбционно-каталитического материала путем модификации базальтовых волокон оксидами марганца (рабочее название Марганосорб). Описываются методики определения физико-химических свойств исследуемого материала (рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, оптическая микроскопия). Излагается способы изучения кинетических, статических и динамических характеристик Марганосорба. Представлена методика эксперимента по определению гидродинамических параметров фильтрации через базальтовые волокна.

В третьей главе изложены результаты исследований по очистке воды от ионов марганца сорбционным методом с использованием полученного материала.

Базальтовые волокна являются перспективным носителем для катализатора, так как имеют высокую удельную поверхность (от  $7 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и малый размер нитей (от 0,5 до 2 мкм), что обеспечивает интенсивное протекание массообменных процессов на границе раздела фаз. К тому же данная матрица хорошо подходит для модификации как органическими, так и неорганическими соединениями, за счет имеющихся групп, например, Si-H или Si-OH. Необработанные базальтовые волокна, как показали эксперименты, без применения каталитических добавок не обладают достаточной активностью по отношению к ионам марганца. Поэтому была предложена модификация поверхности волокон с помощью  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}_2$ , с целью увеличения их сорбционных характеристик, так как данные оксиды являются наиболее доступным и эффективным катализатором процесса деманганации. В работе использовались непромасленные базальтовые волокна производства ТЭЦ-3 (г. Барнаул). Процесс синтеза каталитического покрытия на их поверхности заключался в окислении растворенных ионов марганца с помо-

стью пероксида водорода в щелочной среде. Для того, чтобы обеспечить равномерное нанесение модификатора на базальтовое волокно, производили их измельчение в специальном реакторе, что приводило к механоактивации волокон и увеличению прочности закрепления пленки. После чего осуществляли предварительную сушку и отмывку сорбента от примесных катионов. Затем проводили его термообработку при температуре 350 °С, для дегидратации синтезированных оксидов. Схемы получения волокнистого каталитического материала без его отмывки и термообработки при меньших температурах не позволили синтезировать стабильный и высокоактивный сорбент для водоочистки.

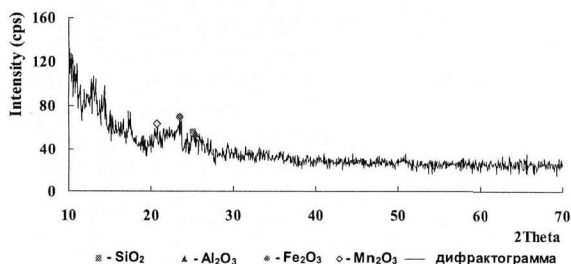
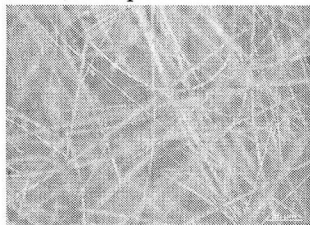
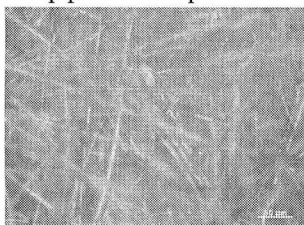


Рисунок 1 – Дифракционная кривая образца модифицированного базальтового волокна

Отнесенные к  $MnO_2$ , вероятнее всего, можно объяснить небольшой их долей в общей массе материала, так как оборудование позволяет детектировать кристаллические формы от содержания 2% масс, к тому же сродство  $Mn_2O_3$  и  $MnO_2$  достаточно велико, поэтому возможна маскировка оксида  $Mn(IV)$ . Пики, отмеченные как  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , относятся к исходному составу волокна, которое является от части рентгеноаморфным материалом.



а)



б)

Рисунок 2 – Поверхность (а) базальтового волокна и (б) Марганосорба (увеличение в 500 раз)

Поверхность базальтовых волокон и Марганосорба была исследована при помощи инвертированного микроскопа Zeiss Axio Observer Z1 (рисунок 2). На рисунке 2 видно, что базальтовые волокна (а) образуют хаотичную лабиринтную структуру, которая позволяет во много раз увеличить вероят-

Полученный композиционный материал был исследован с помощью метода рентгеноди-фракционного анализа поликристаллов и монокристалльной дифрактометрии. Найденные на дифрактограмме пики и соответствующие им кристаллические вещества приведены на рисунке 1.

Отсутствие на дифрактограмме пиков,

ность столкновения извлекаемых ионов с катализатором. Марганосорб (б) имеет нити большего диаметра вследствие их покрытия оксидным слоем.

Проведенные исследования образца материала с помощью ИК-спектроскопии показали, что имеются однотипные пики для Марганосорба и синтезированного в аналогичных условиях  $MnO_2$  в области от  $820$  до  $860\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к структуре типа  $[MnO_4]$ , что также может говорить о наличии марганецсодержащих соединений.

Были проведены эксперименты по определению кинетики изменения сорбционной емкости Марганосорба от времени протекания процесса (рисунок 3), который завершается по прошествии 24 ч, а наибольшая интенсивность его характерна для первых минут от начала реакции.

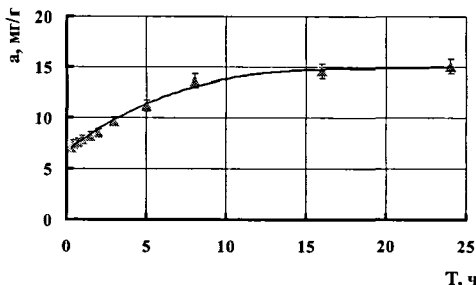


Рисунок 3 – Кинетика изменения сорбционной емкости (а) «Марганосорба» от времени (Т), при  $C_{нач}(Mn^{2+}) = 200\text{ мг/л}$

процесс сорбционного извлечения ионов марганца из воды.

Выявлено, что сорбция соединений марганца происходит в смешанно-диффузионной кинетической области, так как ограничения накладывают как перемещение сорбата относительно сорбента, так и транспортировка внутри его пор. Для установления влияния хемосорбции на общую скорость процесса были проверены несколько кинетических моделей (таблица 1).

Таблица 1 - Уравнения моделей химической кинетики

| Модель                               | Интегральная формула уравнения                              | R <sup>2</sup> |
|--------------------------------------|---|----------------|
| 1) Псевдо-первого порядка            | $a_T = a_e(1 - e^{-k_1 T})$                                 | 0,988          |
| 2) Псевдо-второго порядка            | $a_T = \frac{T}{\frac{1}{k_2 \cdot a_e^2} + \frac{T}{a_e}}$ | 0,995          |
| 3) Модифицированного второго порядка | $a_T = a_e(1 - \frac{1}{b + k_2 \cdot T})$                  | 0,936          |
| 4) Еловича                           | $a_T = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \cdot \beta \cdot T)$ | 0,973          |

Примечание:  $k_1, k_2, k_2'$  – константа скорости сорбции модели соответственно псевдо-первого порядка ( $\text{мин}^{-1}$ ), псевдо-второго порядка ( $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ ), модифицированного второго порядка ( $\text{мин}^{-1}$ );  $b$  – параметр уравнения модифицированного второго порядка,  $b \leq 1$ ;  $\alpha$  – начальная скорость сорбционного процесса ( $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ );  $\beta$  – константа уравнения Еловича ( $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1}$ ),  $R^2$  - величина достоверности аппроксимации логарифмированного уравнения.



Видно, что наиболее подходящей в данном случае ( $R^2=0,995$ ) является модель псевдо-второго порядка, согласно которой химическая реакция на поверхности сорбента лимитирует процесс. Таким образом, стадия химического взаимодействия ионов марганца с сорбентом также оказывает влияние на общую скорость процесса. Разделить же вклад диффузии и химической стадии на основании применения формальных кинетических уравнений достаточно сложно. Скорее всего, в данном случае наблюдается суммарный эффект всех стадий процесса.

Изучены сорбционные свойства полученного материала в статических условиях при постоянной температуре 20°C. Определение уравнения, максимально точно описывающее полученную изотерму сорбции (рисунок 4) заключается в сравнение различных вариантов и подходов. Для этого были выбраны четыре распространенных уравнения и рассчитана достоверность результатов для каждого из них приведенные в таблице 2.

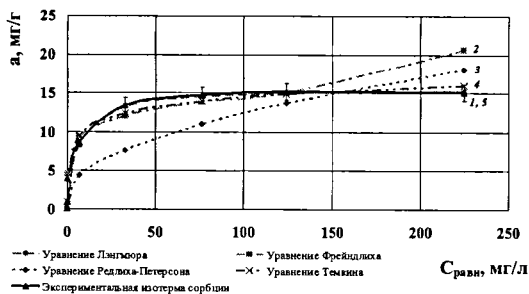


Рисунок 4 - Экспериментальная и расчетные изотермы сорбции  $Mn^{2+}$  на Марганосорбе  
 5 по виду отличается от аналогичной - для марганца (рисунок 4), так как имеет менее выпуклый участок между 0 и 50 мг/л.

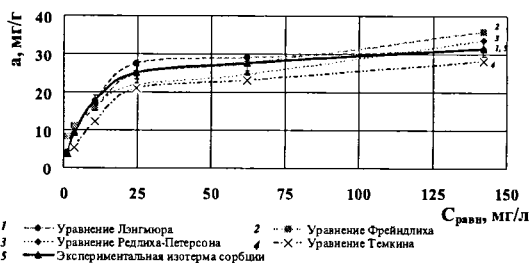


Рисунок 5 - Экспериментальная и расчетные изотермы сорбции  $Fe^{2+}$  на Марганосорбе

Из таблицы 2 видно, что наибольшую сходимость позволяет получить применение, линеаризованного уравнения Лэнгмюра. Согласно классификации изотерм сорбции, график 5 (рисунок 4) имеет крутизну характерную для материалов с микро-ультрамикропористой структурой, и его можно отнести к типу L-2. С другой стороны, характер сорбции такого иона как

Модификация базальтовых волокон с помощью оксидов марганца позволяет предполагать, что также материал будет сорбировать и ионы  $Fe^{2+}$ , схожие по свойствам с  $Mn^{2+}$ . На рисунке 5 представлены изотермы сорбции ионов  $Fe^{2+}$  на Марганосорбе, полученные экспериментальным и расчетным путем, из которого видно, что зависимость 5 по виду отличается от аналогичной - для марганца (рисунок 4), так как имеет менее выпуклый участок между 0 и 50 мг/л.

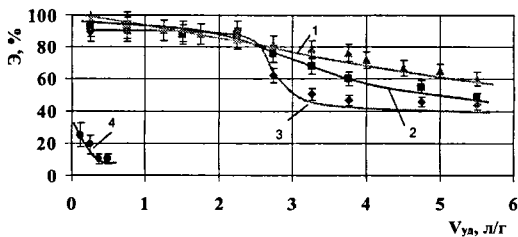
По всей вероятности, как говорилось выше, при сорбции  $Mn^{2+}$  на оксидном каталитическом покрытии эффекты хемосорбции и сродства элементов оказывают влияние и на характер сорбции, соответственно их воздействие снижается при постепенном заполнении доступной поверхности.

$Mn^{2+}$  является весьма сложным и не имеет однозначного объяснения, вследствие наложения эффектов гидролиза и окисления в процессе деманганации воды материалом, поэтому в данном случае присутствует возможность хемосорбционных процессов (окислительно-восстановительная диссоциативная адсорбция), в связи с чем тип изотермы сорбции по классификации Гильса и Смита можно отнести так же и к типу Н-2.

Таблица 2 – Описание изотермы сорбции с помощью различных уравнений

| Уравнение         | Уравнение  | Линеаризованная форма  | Величина достоверности аппроксимации $R^2$ |           |
|-------------------|--|--|--|-----------|
|                   |  |  | $Mn^{2+}$                                  | $Fe^{2+}$ |
| Ленгмюра          | $a_T = a_e \frac{K \cdot C_p}{1 + K \cdot C_p}$            | $\frac{C_p}{a_T} = \frac{1}{K \cdot a_e} + \frac{C_p}{a_e}$                | 0,995                                      | 0,999     |
| Фрейндлиха        | $a_T = K_F \cdot C_p^{\frac{1}{n}}$                        | $\ln a_T = \ln K_F + \frac{\ln C_p}{n}$                                    | 0,653                                      | 0,912     |
| Редлиха-Петерсона | $a_T = \frac{K_j \cdot C_p}{1 + \alpha_L \cdot C_p^\beta}$ | $\frac{C_p}{a_T} = \frac{1}{K_j} + \frac{\alpha_L}{K_j} \cdot C_p^{0,497}$ | 0,910                                      | 0,996     |
| Темкина           | $a_T = A \cdot \ln C_p + B$                                | $a_T = A \cdot \ln C_p + B$  | 0,937                                      | 0,989     |

Примечание:  $a_T$  и  $a_e$  – сорбционная емкость материала соответственно в момент времени  $T$  и полная статическая, мг/г;  $C_p$  – равновесная концентрация в растворе, мг/л;  $K, K_F, K_j$  – коэффициенты сорбции соответственно в уравнениях Ленгмюра, Фрейндлиха, л/г, Редлиха-Петерсона,  $r^{-1}$ ,  $\alpha_L$  – коэффициент в уравнении Редлиха-Петерсона,  $mg^{-1}$ ,  $\beta$  – коэффициент в уравнении Редлиха-Петерсона принимаемый 0,497≈0,5;  $A$  и  $B$  – постоянные уравнения Темкина

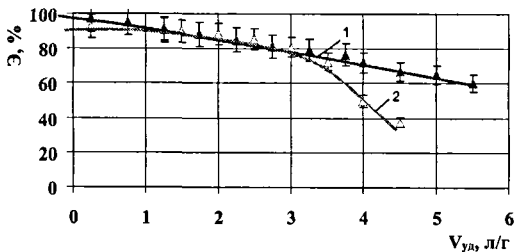


Начальная концентрация  $C_n$ , мг/л  
 Марганесорб:  $\blacktriangle$  - 1 – 0,25;  $\blacksquare$  - 2 – 0,5;  $\blacklozenge$  - 3 – 1  
 Базальтовое волокно:  $\bullet$  - 4 – 0,5

Рисунок 6 - Зависимость эффективности деманганации воды от удельного профильтрованного объема ( $V_{уд}$ )

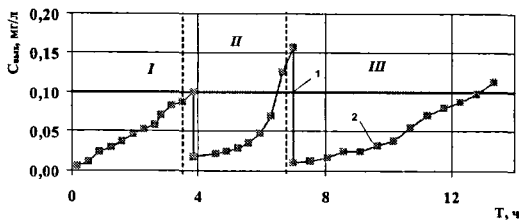
тельств влияния нанесенного каталитического покрытия является тот факт, что необработанное базальтовое волокно (зависимость 4) практически не привлекает марганец из воды.

Для определения динамических сорбционных характеристик материала были проведены эксперименты по извлечению ионов  $Mn^{2+}$  из модельных растворов при различных концентрациях, результаты которых приведены на рисунке 6. Можно отметить, что зависимости 1-3 имеют схожую динамику и в каждом эксперименте достигалась высокая эффективность деманганации. Одним из доказательств



1 - до регенерации, 2 - после регенерации  
 Рисунок 7 - Эффективность деманганации воды до и после регенерации, при начальной концентрации  $C_n = 0,25$  мг/л

реагентной отмывки материала с помощью слабого раствора HCl (в данном случае необходимым являлось понизить рН до значения 6,5 и ниже).



1 - ПДК марганца в питьевой воде 0,1 мг/л  
 $C_{исх}(Mn^{2+}) = 0,25$  мг/л

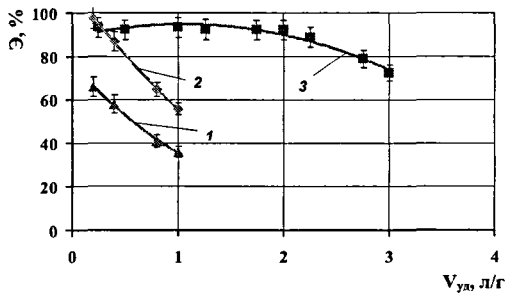
Рисунок 8 - Зависимость остаточной концентрации  $Mn^{2+}$  ( $C_{ост}$ ) от времени фильтрования (Т)

доступного способа восстановления загрузки. На рисунке 8 отмечены три области (I, II, III), отвечающие за работу фильтра до 1-ой, 2-ой и 3-ей регенерации сорбента соответственно. Стоит отметить, что после проведения второй регенерации продолжительность времени защитного действия фильтра увеличилась на 25 % по сравнению с первоначальной. Это можно объяснить отмывкой поверхности катализатора реагентом от неактивных примесей и своеобразной ее зарядкой (наработкой), что не раз встречалось в практике водоочистки.

Для сравнения эффективности работы «Марганосорба» и выявления конкурентных преимуществ перед аналогами были выбраны клиноптилолитовый туф (цеолит) Сокирницкого месторождения (Закарпатье, Украина) и каталитический материал «Витм» (Clack Co, США). Полученные экспериментальные данные представлены на рисунке 9.

Проведенные эксперименты по регенерации полученного материала с помощью водной промывки показали, что процесс не осуществляется в должной мере и позволяет восстановить не более 15 % исходных сорбционных свойств сорбента. По всей видимости, энергия удержания загрязнений превалирует, поэтому была изучена возможность

На рисунке 7 приведена зависимость эффективности деманганации воды до и после регенерации сорбента, при извлечении из воды  $Mn^{2+}$  с начальной концентрации  $C_n = 0,25$  мг/л. Регенерация сорбента прошла достаточно успешно, и его сорбционная емкость практически полностью восстановилась. Задачей последующих исследований является подбор более



Начальная концентрация  $C_n = 0,5$  мг/л

▲ - 1 - цеолит; ■ - 2 - Марганосорб; ◆ - 3 - Вирм

Рисунок 9 - Зависимость эффективности деманганации воды от удельного профильтрованного объема

го слоя. Как видно из рисунка 9, волокнистый сорбент имеет значительно большую сорбционную емкость по сравнению с аналогами, снижение эффективности очистки происходит плавно и в течение более длительного времени. «Марганосорб», имеющий большую удельную поверхность контакта, чем зернистые материалы, способствует не только окислению ионов марганца, но и эффективно задерживает нерастворимые формы веществ, так как хаотично расположенные волокна являются труднопреодолимым препятствием для коллоидных загрязнений.

На рисунке 10 представлены зависимости потери давления на загрузке от скорости фильтрования (а) в диапазоне от 5 до 15 м/ч и удельной массы волокна (б). Из рисунка 10 видно, что зависимости имеют нелинейный вид, что обусловлено постепенным сжатием волокнистой загрузки. С увеличением удельной массы загрузки (б) и скорости фильтрования (а) возрастает и сопротивление загрузке, причем первый параметр оказывает большее влияние на крутизну графиков. Увеличение сопротивления происходит экспоненциально и максимальные значения достигаются при скорости 15 м/ч и удельной массе  $35 \text{ кг/м}^2$  и составляют соответственно 0,45 и  $0,48 \text{ кгс/см}^2$ .



1 - ◆ 35 кг/м<sup>2</sup> 2 - Δ 21 кг/м<sup>2</sup> 3 - ■ 7 кг/м<sup>2</sup>

а)



1 ◆ 5 м/ч 2 - Δ 10 м/ч 3 - ■ 15 м/ч

б)

Рисунок 10 - Изменения потерь давления в зависимости от скорости фильтрования (а) и удельной массы волокна (б)

Моделирование процесса фильтрования на базальтовых волокнах проводилось с помощью трех уравнений:

$$\Delta P = 0,65 \cdot mw + 0,18w - 0,20m - 23,52 \quad (1)$$

$$\Delta P = (0,001w^2 - 0,014w + 0,117)e^{(-0,00005 \cdot w^2 + 0,003w + 0,0035)m} \quad (2)$$

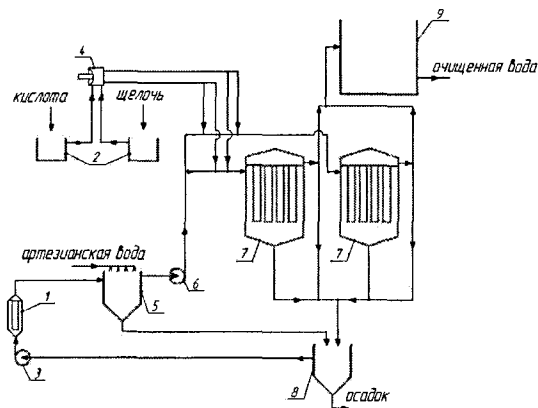
$$\Delta P = \frac{\lambda \cdot H \cdot \alpha \cdot \rho \cdot w^2}{8 \cdot \varepsilon^3} \quad (3)$$

где  $\Delta P$  – гидравлическое сопротивление (потерянный напор), кгс/см<sup>2</sup>;  $m$  – удельная масса загрузки, кг/м<sup>2</sup>;  $w$  – скорость фильтрования, м/ч;  $\lambda$  – коэффициент трения;  $H$  – высота загрузки, м;  $\alpha$  – удельная поверхность материала, м<sup>2</sup>/кг;  $\rho$  – плотность воды, кг/м<sup>3</sup>;  $\varepsilon$  – порозность загрузки.

Уравнение (1) получено в результате выполнения экспериментов согласно полному факторному эксперименту (ПФУ), где в качестве варьируемых параметров были выбраны удельная масса загрузки ( $m$ ) и скорость фильтрования ( $w$ ). Уравнение (2) было выведено эмпирически, третье – классическое, для определения сопротивления зернистых загрузок. Проверка адекватности полученных результатов с помощью данных уравнений показал, что наиболее адекватно эмпирическое уравнение (точностью до 90 %).

В четвертой главе на основе проведенных исследований была предложена принципиальная технологическая схема очистки подземных вод от ионов марганца с использованием полученного сорбционного материала.

Применение данной технологии позволит проводить процесс деманганации воды с невысоким значением окислительно-восстановительного потенциала и высоким содержанием  $Mn^{2+}$  (рисунок 11). Технологическая схема очистки подземных вод от ионов марганца включает: сорбционно-каталитические патронные фильтры, узлы дозирования реагентов, осветления и частичного возврата регенерационных вод. Применение такого типа фильтрующих элементов обусловлено особенностями гидравлического сопротивления загрузки и самой структу-



1 – картриджный фильтр; 2 – емкость регенерационного раствора; 3 – насос; 4 – дозирующий насос; 5 – бак аэратор; 6 – насос высокого давления; 7 – патронный фильтр; 8 – бак декантатор; 9 – бак очищенной воды

Рисунок 11 – Принципиальная технологическая схема очистки подземных вод от ионов марганца с использованием Марганосорба

ры сорбента, которая позволяет формировать из волокон различные по формам объекты.

В таблице 3 представлены основные технико-экономические показатели от реализации схемы деманганизации подземных вод с расходом  $336 \text{ м}^3/\text{сут.}$  и концентрацией марганца в воде  $0,51 \text{ мг/л.}$  после чего ее можно подавать потребителям. При этом срок окупаемости проекта составит 2,3 года.

Таблица 3 – Основные показатели эффективности использования инвестиций при реализации сорбционной схемы деманганизации подземных вод

| Наименование                            | Единица измерения       | Показатели |
|---|-------------------------|------------|
| Объем очищаемых артезианских вод        | $\text{м}^3/\text{год}$ | 122536,00  |
| Себестоимость $1 \text{ м}^3$ очищенной | руб.                    | 7,80       |
| Энергозатраты на $1 \text{ м}^3$ воды   | $\text{руб./м}^3$       | 0,14       |
| Инвестиции в проект                     | тыс. руб.               | 720410,00  |
| Рентабельность инвестиций               | %                       | 37,87      |
| Срок окупаемости инвестиций             | год                     | 2,3        |
| Чистая прибыль от реализации продукции  | руб.                    | 272879,40  |

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана технология получения нового сорбционно-каталитического материала на основе модифицированных базальтовых волокон (Марганосорб) с применением в качестве окислителя  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
2. Исследованы физико-химические свойства и структура Марганосорба, которые подтвердили наличие каталитической пленки, состоящей из  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}_2$ .
3. Определены основные характеристики процесса сорбции соединений марганца. Максимальная статическая емкость по марганцу –  $15 \text{ мг/г.}$  по железу –  $32 \text{ мг/г.}$  Процесс сорбции протекает в смешано-диффузионной области и осложнен поверхностной реакцией, описываемой моделью псевдо-второго порядка.
4. Предложен способ регенерации материала с помощью водной промывки и слабых растворов кислот ( $\text{C}_{\text{HCl}}=0,001\%$ ).
5. Полученный материал имеет динамическую сорбционную емкость в 5,5 раз превышающую аналоги, что позволяет создавать более компактные и эффективные водоочистные технологии
6. Выведено эмпирическое уравнение для определения потерь давления на загрузке от ее удельной массы и скорости фильтрования, позволяющее проводить расчеты с точностью до 90%.
7. С целью экологически безопасного водопотребления предложена схема водоподготовки с использованием разработанного материала, при этом ее себестоимость составит  $7,80 \text{ руб/м}^3$ , а окупаемость инвестиций - 2,3 года.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### а) работы в изданиях, рекомендованных ВАК

1. Буравлев, В.О. Оптимизация процесса водоочистки на новых сорбентах с матрицей из базальтовых микроволокон / В.О. Буравлев, А.В. Панасенко, Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 284-287.

2. Буравлев, В.О. Применение новых сорбционных материалов и оборудования для водоподготовки в пищевой промышленности / В.О. Буравлев, А.В. Кондратюк, Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова // Ползуновский вестник. – 2011. – № 3-2. – С. 188-191.

3. Буравлев, В.О. Исследование сорбционно-каталитического материала на основе базальтовых волокон / В.О. Буравлев, Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова, М.А. Булах // Ползуновский вестник. – 2011. – № 4-2. – С. 186-188.

4. Буравлев, В.О. Исследование нового сорбционно-каталитического материала на основе модифицированных базальтовых волокон для очистки питьевых вод / В.О. Буравлев, Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова // Водоочистка. – 2012. – № 9. – С. 20-27.

### б) патенты

Патент на полезную модель РФ №98937 RU. Напорный фильтр [Текст]/ Кондратюк Е.В., Буравлев В.О., Топчиёв А.Г., Комарова Л.Ф., заявл. 19.05.2010, опубл. 10.11.2010, Бюл. № 11.

### в) статьи в других изданиях

1. Буравлев, В.О. Новая сорбционная технология очистки воды на основе использования модифицированных базальтовых микроволокнистых материалов / Е.В. Кондратюк, В.О. Буравлев, Л.Ф. Комарова // Вода Magazine. Рынки и тенденции. – 2008. – № 8. – С. 36-38.

2. Буравлев, В.О. Особенности эксплуатации нетканых волокнистых сорбентов / В.О. Буравлев, Е.В. Кондратюк // Сб. материалов X Юбилейной всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск, 2009. – С. 267-268.

3. Буравлев, В.О. Применение экологически безопасных фильтровально-сорбционных материалов для эффективного решения проблем очистки артезианских вод от ионов железа и марганца / В.О. Буравлев, Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова // Сб. материалов XIV Всероссийской студенческой научно-практической конференции с международным участием, ИрГТУ. – Иркутск, 2009. – С. 178-181.

4. Буравлев, В.О. Исследование гидравлических свойств нетканых волокнистых материалов для очистки воды. / Ползуновский альманах. – № 2. – 2009. – С. 82-83.

5. Буравлев, В.О. Производство и перспективы использования микроволокнистого сорбента в водоочистных технологиях, статья / Е.В. Кондратюк, В.О. Буравлев, А.В. Панасенко, Л.Ф. Комарова // Вода Magazine – 2009. – № 25(12). – С. 42-44.

6. Буравлев, В.О. Базальтовое волокно как матрица при создании новых фильтровально-сорбционных материалов для очистки артезианских вод / А.Ю. Лубнина, В.О. Буравлев, А.В. Панасенко // В мире научных открытий: сб. материалов Всерос. научно-практ. конф.– Красноярск – 2010. - № 4 (10). - С.14-15.

7. Буравлев, В.О. Математическое моделирование процесса фильтрования на базальтовых волокнах / В.О. Буравлев, А.В. Панасенко, Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова // Материал докладов XV Всероссийской студенческой научно-практ. конф. с международным участием «Безопасность-2010». – Изд. ИрГТУ, г. Иркутск. – 2010. – С. 120-122.

8. Буравлев, В.О. Разработка нового фильтровально-сорбционного материала для очистки артезианских вод / В.О. Буравлев, А.В. Панасенко, Я.Б. Сенькив // Материалы XI городской научно-практ. конф. «Молодежь – Барнаулу», т. 1, Барнаул. – 2010. – С. 505-506.

9. Буравлев, В.О. Фильтры для очистки загрязненных артезианских вод на основе модифицированных базальтовых волокон // Водоочистка, Водоподготовка, Водоснабжение. – № 3, 2011. – С. 32-36.

10. Буравлев, В.О. Получение нового каталитически активного сорбента для очистки воды от соединений железа и марганца / М.А. Булах, В.О. Буравлев, Я.Б. Сенькив, Е.В. Кондратюк // Материалы 8-й Всероссийской научно-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. «Наука и молодежь». Секция «Природоохранные технологии». – АлтГТУ. – Барнаул, 2011. – С. 36-38.

11. Буравлев, В.О. Деманганация природных подземных вод с помощью нового волокнистого сорбента / М.А. Булах, В.О. Буравлев, Е.В. Кондратюк // Материалы докладов XVII Всероссийской студенческой научно-практ. конф. с международным участием, ИрГТУ. – Иркутск, 2012. – С. 178-181.

12. Буравлев, В.О. Регенерация волокнистых сорбционно-каталитических материалов для очистки воды / Булах М.А, Буравлев В.О., Чигаев И.Г., Кондратюк Е.В. // Сборник докладов 9-й Всероссийской научно-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь». Секция «Природоохранные технологии» / АлтГТУ им. И.И. Ползунова. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2012. – С. 27-29.

13. Буравлев, В.О. Исследования сорбционно-каталитического материала на основе базальтовых волокон для очистки подземных вод / В.О. Буравлев, Я.Б. Сенькив, Е.В. Кондратюк // Материалы межрегиональной научно-практ. конф. «Региональные экологические проблемы» – Барнаул: изд-во АлтГТУ, 2012. – С. 26-28.

Подписано в печать 24.12.2012. Формат  
Печать – цифровая. Усл.п.л. 0,93  
Тираж 100 экз. Заказ 2012- № 627

Отпечатано в типографии АлтГТУ,  
656038, г. Барнаул, пр-т Ленина, 46  
тел.: (8-3852) 29-09-48

Лицензия на полиграфическую деятельность  
ПЛД №28-35 от 15.07.97 г.