

На правах рукописи



СОМИН ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД
ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ПРЕДПРИЯТИЙ МАШИНОСТРОЕНИЯ
НА ПРИМЕРЕ ОАО ХК «Барнаултрансмаш»**

03.00.16 – Экология

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Барнаул – 2009

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 «11» декабря 2009 года в 14³⁰ 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 «___» октября 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, д.т.н.



Свистула А.Е.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Сточные воды гальванических производств машиностроительных предприятий, в частности, ОАО ХК «Барнаултрансмаш», вносят существенный вклад в загрязнение водных объектов, так как содержат в себе высокотоксичные соли тяжелых металлов, способные концентрироваться в объектах окружающей среды, оказывая негативное влияние на состояние экосистем. Кроме того, металлы обладают ярко выраженным эффектом суммации, из-за чего совместное присутствие нескольких элементов усиливает их токсическое действие в несколько раз.

Из-за многообразия гальванических процессов в настоящее время стоки чаще всего подвергают очистке объединенным потоком. Однако такой подход не решает проблему повторного использования воды и не позволяет выделять из стоков ценные компоненты. Поэтому кардинальное решение проблемы загрязнения водных ресурсов состоит в разработке и внедрении замкнутых водооборотных циклов и ресурсосберегающих технологических процессов, позволяющих возвращать ценные компоненты в производство, исключая сброс загрязненных вод в водные объекты, что является экономически оправданным и экологически перспективным.

Реализация мероприятий по созданию малоотходных технологических процессов гальванического производства предполагает наличие современного оборудования, позволяющего обеспечить требования как технологического, так и экологического характера. При этом огромная роль отводится и материалам, с помощью которых производится очистка. Они должны удовлетворять всем требованиям, предъявляемым для целей водоочистки: быть доступными, иметь высокую механическую прочность, способность к многократной регенерации, устойчивость к агрессивным средам. Поиск таких материалов и технологий является наиболее перспективным направлением совершенствования систем очистки стоков, содержащих тяжелые металлы.

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: разработка технологий очистки воды от ионов тяжелых металлов с применением обратноосмотических мембран и сорбента на основе древесных опилок и бентонитовых глин, позволяющих организовать замкнутый водооборотный цикл на предприятии.

Основные задачи:

- определение оптимальных параметров мембранного разделения промывных вод процессов нанесения гальванических покрытий;
- создание сорбционно-ионообменного материала на основе бентонитовых глин и древесных опилок и изучение его свойств;
- исследования по извлечению ионов тяжелых металлов сорбционно-ионообменными методами;
- изучение возможности и подбор способа регенерации сорбционно-ионообменного материала на основе бентонитовых глин и древесных опилок;
- математическая обработка экспериментальных данных процессов очистки мембранным и ионообменным методами;
- разработка технологических схем очистки промывных вод гальванических производств с использованием ионообменного и мембранного методов и их технико-экономический анализ.

Объект исследования: сточные воды гальванических производств предприятий двигателестроения на примере ОАО «ХК Барнаултрансмаш».

Предмет исследования: способы очистки промывных вод гальванических производств с использованием технологий обратного осмоса и сорбции.

Научная новизна:

- получены экспериментальные зависимости эффективности очистки от давления и производительности при извлечении ионов цинка, меди, хрома и никеля из водных растворов обратным осмосом на новых типах композитных и ацетатцеллюлозных мембран;
- предложена технология изготовления нового сорбционно-ионообменного материала на основе древесных опилок и бентонитовых глин, новизна которой защищена патентом РФ;
- получены данные о статической и динамической сорбционной емкости нового материала, исследована эффективность очистки воды с его применением от ионов тяжелых металлов, предложены способы регенерации и утилизации сорбента;
- разработаны ресурсосберегающие технологии мембранной и сорбционно-ионообменной очистки промывных вод от ионов тяжелых металлов с применением полимерных мембран и нового сорбционно-ионообменного материала.

Практическая значимость:

- получение сорбционно-ионообменных материалов позволит создавать принципиально новые технологии очистки воды от ионов тяжелых металлов с эффективностью не менее 85%, позволяющих разрабатывать новые и совершенствовать существующие методы предотвращения загрязнения водных объектов и истощения природных ресурсов;
- внедрение полученных сорбентов в практику водоочистки способствует созданию на предприятиях водооборотных циклов с сокращением расходов на очистку воды на 15-30%;
- экспериментальные данные и результаты их математического описания могут быть использованы для расчета основных параметров мембранных модулей и сорбционных аппаратов;
- в результате внедрения предлагаемых технологий на предприятии ОАО ХК «Барнаултрансмаш» предотвращенный экологический ущерб составит 856012 и 744380 руб. при реализации соответственно обратноосмотического и сорбционного метода, кроме того, до 95% ценных компонентов будут возвращены в технологический процесс.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современного аттестованного измерительного оборудования, стандартных и гостированных методик, а также методов учета погрешностей измерений.

На защиту выносятся:

- экспериментальные зависимости эффективности и производительности очистки воды от давления обратным осмосом от ионов цинка, меди, хрома и никеля на композитной и ацетатцеллюлозной мембране;
- способ получения сорбционно-ионообменного материала на основе модифицированных бентонитовыми глинами древесных опилок;
- эффективности очистки воды от ионов цинка, меди, хрома и никеля с применением бентонитовых глин, древесных опилок и нового сорбционно-ионообменного материала;
- способ регенерации и утилизации полученного сорбционно-ионообменного материала;
- технологии очистки стоков гальванических производств от ионов тяжелых металлов с использованием обратного осмоса и сорбции.

Реализация результатов работы

- материалы диссертационной работы приняты к внедрению на предприятиях: ОАО ХК «Барнаултрансмаш», ОАО «Алттранс»; ООО «НПО Акватех»;

- результаты диссертационной работы используется в учебном процессе на кафедре «Химическая техника и инженерная экология» ГОУ ВПО АлтГТУ им. И.И. Ползунова.

Апробация работы. Материалы диссертации ежегодно докладывались на Всероссийской НТК студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь» (Барнаул, 2004-2009 г.г.), Всероссийской студенч. НПК «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2006, 2007, 2008 гг.), Межд. экологической студ. конф. «Экология России и сопредельных территорий. Экологический катализ» (Новосибирск, 2007, 2008 гг.), Всероссийской научной конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука – третье тысячелетие» (Красноярск, 2007 г.), Межд. НПК «Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири» (Томск, 2006, 2007 гг.), XI Межд. научном симпозиуме им. академика М.А. Усова студентов и молодых ученых (г. Томск, 2007), XII Всероссийской НПК с межд. участием «Проблемы безопасности современного мира и управление рисками» (г. Иркутск, 2007 г.), Межд. симпозиуме «Межрегиональные проблемы экологической безопасности» (г. Одесса, Украина, 2007 г.), Всероссийской НПК студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь XXI века – будущее российской науки» (Ростов-на-Дону, 2007, 2008 гг.), Межд. Конф. «Water resources and water use problems in Central Asia and Caucasus» (Барнаул, 2007 г.), 10-й Межд. НПК «Экономика, экология и общество России в 21 столетии» (С.-Петербург, 2008 г.), II Всероссийской НПК с межд. участием «Энергетические, экологические и технологические проблемы экономики» (Барнаул, 2008), XI Межд. НПК «Водоснабжение и водоотведение: качество и эффективность» (Кемерово, 2008 г.)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 36 работ, в том числе 11 статей, 3 из них – в журналах, рекомендованных ВАК для защиты кандидатских диссертаций, 1 патент на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы, приложений. Работа изложена на 149 страницах машинописного текста, включает 32 рисунка, 48 таблиц, список литературы из 97 наименований, приложения в количестве 33 страниц машинописного текста.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы и показана необходимость внедрения современных технологий очистки промывных вод гальванических производств от ионов тяжелых металлов. Рассмотрена перспективность использования новых материалов и технологий для очистки загрязненных вод.

В первой главе рассматриваются современные технологии обработки изделий, позволяющие сократить объем сточных вод процессов нанесения гальванических покрытий машиностроительных предприятий, излагаются основные схемы промывки деталей.

Описываются методы очистки воды от ионов металлов. Проведен анализ отечественных и зарубежных литературных источников и патентов в этой области. Рассмотрены как традиционно применяемые, так и современные методы очистки воды. В настоящей работе выбраны технологии мембранного концентрирования и сорбции для очистки стоков от ионов металлов; изложены современные представления о механизмах указанных процессов, их аппаратурное оформление.

Во второй главе представлены методы анализа ионов меди, хрома, никеля и цинка в воде фотокolorиметрическим методом. Описываются методики проведения эксперимента по очистке воды от указанных металлов на мембранной и сорбционной установках. Основными узлами обратноосмотической установки являются плунжерный насос, ресиверы и мембранный модуль, в который загружались различные рулонные элементы. В ходе экспериментов определялись зависимости проницаемости и селективности от рабочего давления, концентрации металлов и вида мембран.

Основным элементом сорбционно-ионообменной установки является фильтровальный модуль, в который загружался сорбент различных типов. Фильтрация осуще-

ствлялось с помощью ротационно-пластинчатого вакуум-насоса. Периодически отбирались пробы фильтрата на анализ ионов металлов, в результате чего были определены динамические и кинетические характеристики процесса очистки.

Излагается методика изучения статической и динамической емкости бентонитовых глин и древесных опилок, а также сорбентов, полученных на их основе. Представлен способ получения данного сорбционно-ионообменного материала.

В третьей главе изложены результаты исследований очистки воды от ионов меди, хрома, никеля и цинка обратноосмотическим и сорбционным методами.

Растворы металлов подвергались обратноосмотическому разделению на мембранах двух типов – ацетатцеллюлозной и композитной. Для указанных ионов изучались зависимости селективности разделения и проницаемости от давления при постоянной температуре $T=20^{\circ}\text{C}$ в нейтральной и кислой средах.

Было выявлено, что для ацетатцеллюлозной мембраны при увеличении начальной концентрации ионов металлов (C_n) в воде эффективность очистки незначительно повышается. При этом для всех металлов она составляет не менее 70% в нейтральной среде, в кислой – на 15-25 % меньше. Менее всего снижение эффекта очистки выражено для ионов меди, более всего – для ионов хрома.

Изменение давления влияет на селективность извлечения всех металлов только при достижении граничных значений, при этом во всех случаях в интервале от 1 до 3 МПа наблюдается постоянство селективности.

Наиболее показательными результатами обратноосмотического концентрирования являются зависимости, полученные при очистке исходных растворов с концентрацией 50 мг/л (Рисунки 3 и 4). Отмечено, что лучше всего удаляются из воды ионы хрома, хуже всего – ионы цинка. В целом характер зависимостей селективности от рабочего давления в нейтральной среде имеет слабоэкстремальный характер, а в кислой с увеличением давления происходит спад селективности.

В нейтральной среде на ацетатцеллюлозной мембране (Рисунок 1) для всех ионов характерен небольшой рост селективности с повышением давления до определенного значения, затем селективность медленно падает. Это, вероятно, обусловлено тем, что при достижении некоторого давления происходит продавливание ионов металлов, вследствие чего эффективность разделения уменьшается. При этом все металлы, за исключением цинка, извлекаются не менее чем на 90% в достаточно широком интервале давлений (от 1 до 3 МПа).

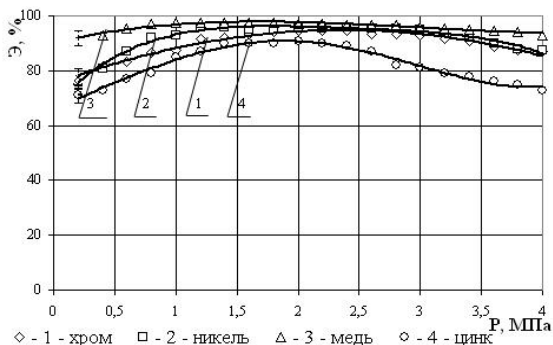


Рисунок 1 – Зависимость селективности (Э) извлечения ионов металлов от давления (Р) в нейтральной среде при $C_n=50$ мг/л на ацетатцеллюлозной мембране

В кислой среде все зависимости имеют также одинаковый характер. Линейный участок кривых селективности наблюдается при давлении от 1 до 3 МПа для всех исследуемых ионов (Рисунок 2). При этом, как и в нейтральной среде, хуже происходит очистка от ионов цинка, лучше – от ионов меди.

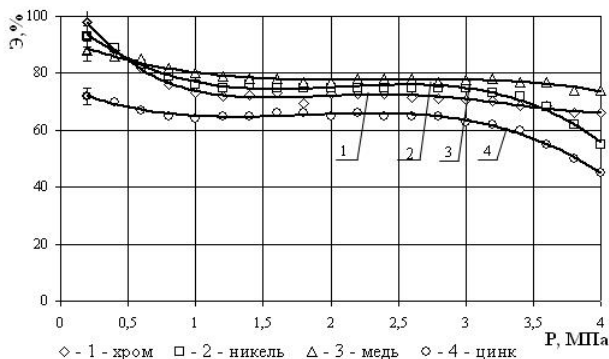


Рисунок 2 – Зависимость селективности ($\mathcal{E}$) извлечения ионов металлов от давления (P) в кислой среде при $C_n = 50$ мг/л на ацетатцеллюлозной мембране

Данные, полученные при изучении обратноосмотического разделения на композитной мембране показали, что при увеличении концентрации ионов металлов в воде селективность, как и на ацетатцеллюлозной мембране, незначительно повышается. В нейтральной среде для металлов (за исключением хрома при $C_n = 10$ мг/л) селективность составляет более 90 % во всем диапазоне рабочих давлений. В кислой среде селективность с ростом концентрации незначительно увеличивается.

Давление оказывает более сильное влияние на селективность в нейтральной среде при достижении граничных значений, что с ростом концентраций менее выражено.

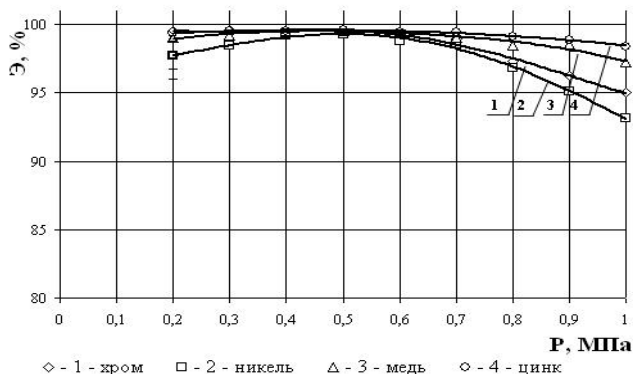


Рисунок 3 – Зависимость селективности ($\mathcal{E}$) извлечения ионов металлов от давления (P) в нейтральной среде при $C_n = 50$ мг/л на композитной мембране

При очистке с начальной концентрацией 50 мг/л (Рисунок 3) на композитной мембране лучше удаляются ионы меди и цинка, хуже – ионы никеля и хрома. При

этом в нейтральной среде все зависимости имеют слабоэкстремальный характер, при эффективности не менее 93%.

В кислой среде на композитной мембране для цинка и меди характерен практически постоянный эффект очистки во всем диапазоне давлений, равный соответственно 99% и 88% (Рисунок 4). При этом для ионов хрома и никеля отмечен слабоэкстремальный характер кривых селективности соответственно с максимумом 63% и 80% и минимумом 43% и 63%.

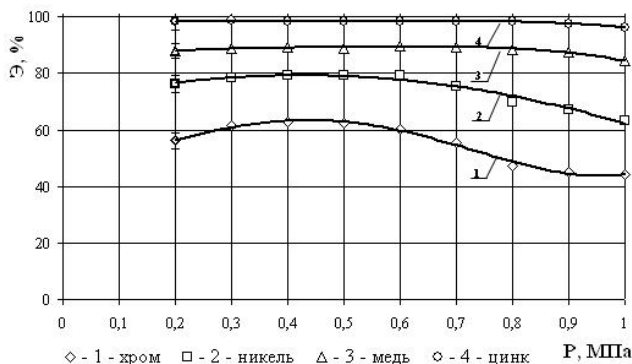


Рисунок 4 – Зависимость селективности (Э) извлечения ионов металлов от давления (Р) в кислой среде при $C_n = 50$ мг/л на композитной мембране

Анализ данных, полученных при изучении проницаемости обоих типов мембран, показал, что на ее величину практически не влияет вид растворенного вещества и его концентрация в диапазоне от 10 до 100 мг/л, при этом она несколько ниже в кислой среде, чем в нейтральной. Композитная мембрана имеет проницаемость примерно в 7,5-8 раз больше, чем ацетатцеллюлозная при одинаковом давлении.

Исследован процесс регенерации мембран однопроцентным раствором соляной кислоты, в результате чего было выявлено, что с ростом числа регенераций производительность мембран изменяется незначительно.

При промывке мембранных модулей образуется небольшое количество раствора, содержащего наряду с другими загрязнителями, ионы тяжелых металлов. Нами была предпринята попытка обезвреживания таких стоков на примере хромсодержащих вод нейтрализацией в статических условиях с использованием железных стружек. Определено, что минимальное количество стружки, обеспечивающее полное восстановление ионов хрома (до 100%) из раствора с концентрацией 100 мг/л, составляет 30 г на 100 мл исходного раствора.

В качестве альтернативного для очистки воды от ионов тяжелых металлов был изучен сорбционный метод.

Проведенные ранее исследования показали высокую эффективность очистки воды на материалах, полученных на основе минеральных базальтовых волокон и бентонитовых глин. Однако процесс нанесения бентонитовых глин на базальтовые волокна представляет определенные трудности. Полученный сорбент отличается невысокой механической прочностью. Поэтому интересен поиск других материалов, которые могут служить каркасом при нанесении бентонитовых глин. В качестве материала каркаса

нами использованы древесные опилки, на основе которых был синтезирован новый сорбент.

Для изучения сорбционных свойств были выбраны бентонитовые глины с преобладающим катионом кальция (кальциевый) и натрия (натриевый), а также древесные (сосновые) опилки от деревообрабатывающих станков. С целью увеличения сорбционной способности кальциевого бентонита он был подвергнут двум видам активации – содовой и солевой. Для всех указанных материалов изучалась сорбция в статических условиях при постоянной температуре 20°C. В качестве примера на рисунке 5 приведены изотермы сорбции ионов меди, которые лучше всех извлекаются из растворов.

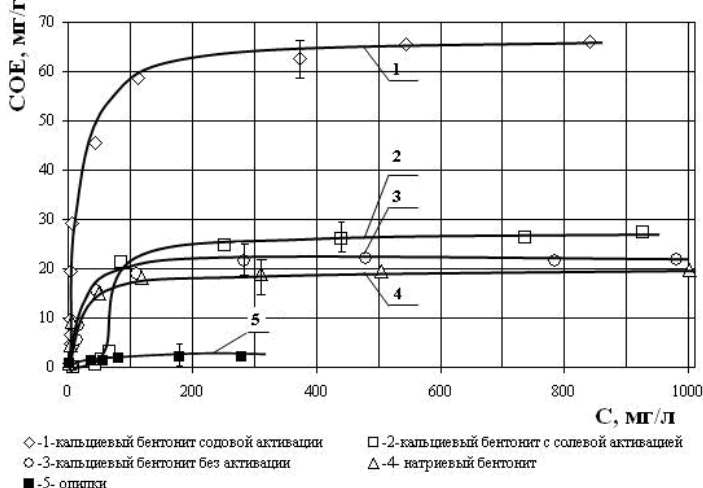


Рисунок 5 – Изотермы сорбции ионов меди на различных материалах

Изотермы сорбции ионов меди на бентонитах имеют одинаковый характер, что обусловлено схожим строением их кристаллической решетки и, следовательно, подобным процессом сорбции. Все изотермы имеют вид кривых сорбции Ленгмюра с резко возрастающим участком на начальных концентрациях. Это явление соответствует заполнению внешних пор минералов, после чего происходит постепенное насыщение бентонитов. Максимальное значение сорбционной обменной емкости (COE) зафиксировано для бентонита содовой активации (65 мг/г).

Сорбционная емкость древесных опилок оказалась невелика для всех металлов (2-7 мг/г).

Хуже на исходных материалах извлекаются ионы хрома и цинка.

Выявлено, что для активации кальциевого бентонита лучше использовать раствор соды, чем поваренной соли, т.к. в первом случае сорбционная емкость по всем металлам увеличивается более значительно. Именно кальциевый бентонит содовой активации и натриевый бентонит использовались для получения нового сорбционно-ионообменного материала.

Были получены два вида сорбента на основе древесных опилок с соотношением бентонитов и опилок для обоих типов материалов (1:1), (1:2), (1:3), поэтому сорбент был назван соответственно «Беном-1», «Беном-2» и «Беном-3» в зависимости от доли опилок в нем.

Была изучена статическая емкость полученного сорбента по отношению к ионам хрома, никеля, меди и цинка. Анализ данных позволяет говорить об одинаковом характере сорбционной емкости материала независимо от доли бентонита в нем. Отмечено, что все металлы на «Беноме» из натриевого бентонита и опилок имеют максимальную обменную емкость в пределах 6-9 мг/г.

В качестве примера на рисунке 6 показаны изотермы сорбции различных металлов на «Беноме-2» с натриевым бентонитом. Как видно, кривые имеют схожий характер, соответствующий изотермам сорбции Ленгмюра. Сорбционная емкость для всех металлов невелика и находится в диапазоне от 6,5 до 8,5 мг/г.

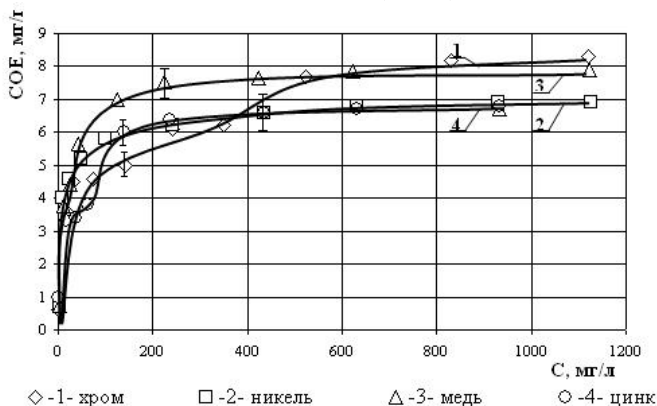


Рисунок 6 – Изотермы сорбции на «Беноме-2» с натриевым бентонитом

Изотермы сорбции на «Беноме-2» с кальциевым бентонитом содовой активации (Рисунок 7) показали, что лучше из воды извлекаются ионы цинка (29 мг/г), хуже – ионы меди (11 мг/г). Для ионов никеля и хрома максимальная COE достигает значений 15 и 20 мг/г соответственно. При этом изотермы сорбции для ионов хрома и цинка имеют вогнутый характер в диапазоне равновесных концентраций от 100 до 300 мг/л.

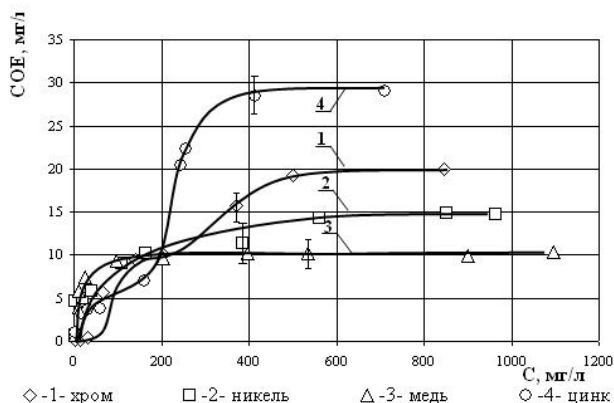


Рисунок 7 – Изотермы сорбции на «Беноме-2» с кальциевым бентонитом содовой активации

Сравнение двух последних рисунков говорит о более эффективном извлечении ионов металлов на сорбенте с кальциевым бентонитом содовой активации.

Для выбора наиболее оптимального материала перед изучением динамической обменной емкости были определены физико-механические свойства полученных сорбентов. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-механические свойства «Беномов»

Параметр	Материал с натриевым бентонитом			Материал с кальциевым бентонитом содовой активации		
	1:1	1:2	1:3	1:1	1:2	1:3
Соотношение бентонита и опилок						
Насыпная плотность, кг/м ³	191	140	135	178	129	124
Прочность материала, %	87,1	62,7	61,8	76,7	74,0	61,2
Влажность, %	3,7	3,3	3,1	3,9	3,8	3,3
Зольность, %	43,8	23,8	19,7	36,3	24,5	20,3
Масса воды в порах, г/г	5,2	6,6	7,1	3,3	6,6	7,2

Изучение сопротивления загрузки из «Беномов» массой 20 г при постоянной скорости раствора 5 м/ч показало, что увеличение доли опилок приводит к пропорциональному увеличению потеряннного напора от 705 до 1508 мм.вод.ст.

На основании полученных результатов сделан вывод о том, что увеличение доли опилок в составе рассматриваемых материалов приводит к уменьшению их механической прочности и влажности. Зольность «Бенома» повышается пропорционально содержанию в его составе доли бентонита. Выявлена тенденция увеличения суммарного объема макропор при уменьшении доли бентонита в сорбенте.

Исследования в динамических условиях проводились на лабораторной фильтровально-сорбционной установке, в которой в качестве загрузки поочередно использовался «Беном-2» различных типов, поскольку он имеет достаточно высокие прочностные характеристики и относительно небольшое гидравлическое сопротивление.

Опыты осуществлялись на модельных растворах сульфата меди с концентрацией 50 и 10 мг/л. Скорость процесса фильтрования поддерживалась постоянной 3-5 м/ч, перепад давления составлял около 850 мм.вод.ст.

На рисунке 8 в качестве примера приведены зависимости эффективности очистки от удельного пропущенного объема растворов, содержащих ионы меди.

Как видно, все кривые имеют нисходящий характер, однако для растворов с $C_n=50$ мг/л эффективность очистки на обоих материалах резко падает, что определяют небольшой удельный объем пропущенного раствора. При начальной концентрации 10 мг/л эффект очистки в целом выше на 20-40%, чем у более концентрированных растворов, при этом зависимость носит более плавный характер.

Хуже всего на модифицированных материалах в динамических условиях извлекаются ионы хрома: максимальный эффект очистки не превысил 55%, что может быть объяснено сильной окислительной способностью хромат-иона, в результате чего происходит разрушение материала, и, как следствие, снижение сорбционной емкости.

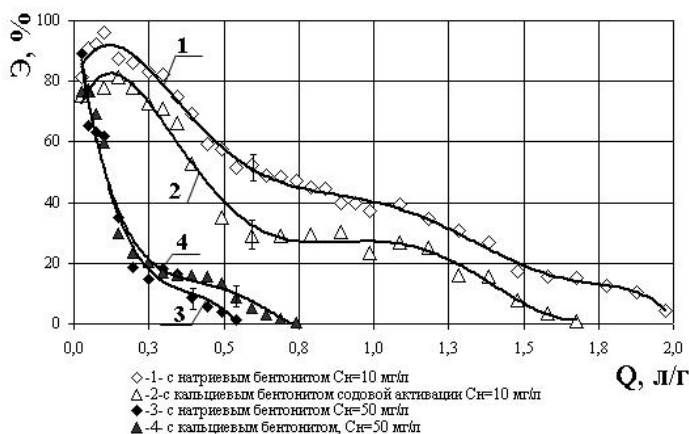


Рисунок 8 – Зависимость эффективности извлечения ионов меди от удельного объема раствора на «Беноме-2»

Экспериментально определено время защитного действия фильтра, соответствующее 50%-ой очистке с загрузкой из «Бенома-2» и время достижения его полной динамической емкости (Таблица 2).

Таблица 2 – Время фильтроцикла с загрузкой из «Бенома-2» при очистке от ионов металлов с различной начальной концентрацией

Время, ч	Начальная концентрация ионов, мг/л	Бентонит и вид металла							
		натриевый				кальциевый содовой активации			
		хром	никель	медь	цинк	хром	никель	медь	цинк
Защитного действия фильтра	10	0,85	1,12	4,0	3,38	1,12	1,78	3,62	3,21
	50	0,08	0,48	0,33	0,11	0,08	0,37	0,32	0,11
Достижения полной динамической емкости	10	3,20	3,52	4,81	4,81	3,52	3,52	4,50	3,90
	50	5,16	3,71	1,84	3,57	1,65	3,69	1,80	3,31

Отмечено, что с увеличением концентрации время защитного действия фильтра и достижения его полной динамической емкости увеличивается, при этом наибольший фильтроцикл зафиксирован для ионов меди и цинка.

С целью восстановления сорбционных свойств «Бенома-2» была проведена его регенерация раствором соды концентрацией 100 мг/л. Для свежеприготовленных и регенерированных сорбентов определялось время защитного действия фильтра и время достижения полной динамической емкости для всех металлов при $C_n=50$ мг/л.

Наименьшее время защитного действия фильтра было зафиксировано для ионов хрома (0,08 ч), наибольшее – для ионов никеля (0,48 ч), при этом при регенерации оно значительно снижается. Время насыщения сорбента для всех металлов оказалось в 20-35 раз больше, чем время защитного действия, за исключением ионов хрома, для которых отмечена малоэффективная очистка (до 20%) на длительном интервале. На рисунке 9 показана продолжительность времени защитного действия сорбента из натриевого и кальциевого бентонита по ионам меди и хрома с регенерацией и без нее.

Время защитного действия фильтра до регенерации по ионам меди достаточно велико для материалов с обоими бентонитами, однако после проведения двух регенераций для них отмечено значительное снижение времени фильтроцикла.

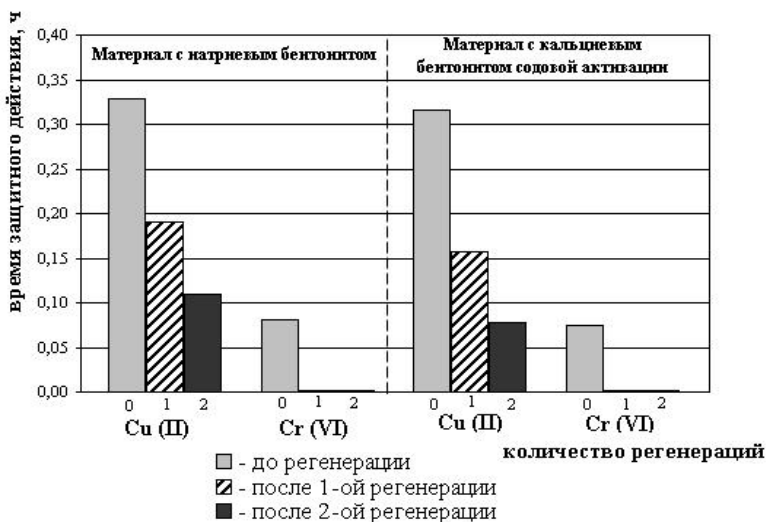


Рисунок 9 – Зависимость времени защитного действия фильтра от количества регенераций «Бенома-2» по ионам меди и хрома

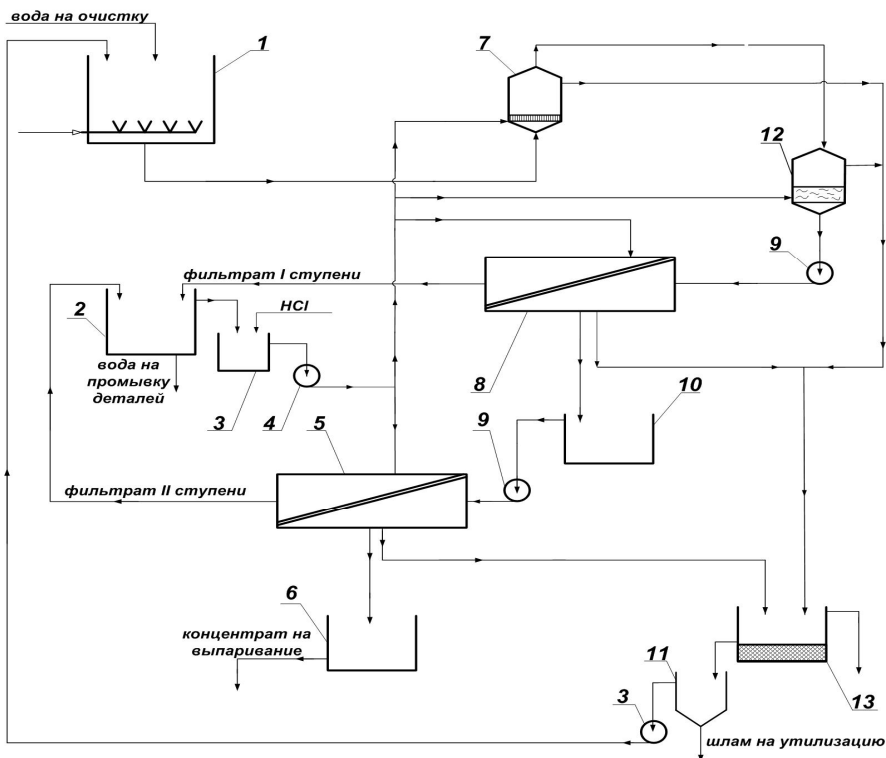
Для ионов хрома и цинка уже после однократной регенерации эффективность очистки составила менее 50% при незначительном времени фильтроцикла, что сделало нецелесообразным их дальнейшее извлечение из воды.

Предложен метод утилизации отработанного сорбента сжиганием. Полученную золу предложено было нанести на опилки аналогично бентонитам. Однако данный материал не обладает достаточной механической прочностью, его сорбционные свойства также невелики.

Проведено математическое описание очистки воды для процессов обратноосмотического концентрирования растворов всех металлов и сорбции ионов меди на «Беноме-2». Определена усредненная зависимость эффективности обратноосмотического разделения металлов от давления в нейтральной и кислой средах на различных мембранах.

$$T = 4,1 + 0,04C_H - 0,21M_3$$

В четвертой главе приводится описание принципиальных технологических схем очистки промывных гальванических производств от ионов тяжелых металлов мембранным и сорбционно-ионообменным методом (Рисунки 10,11).



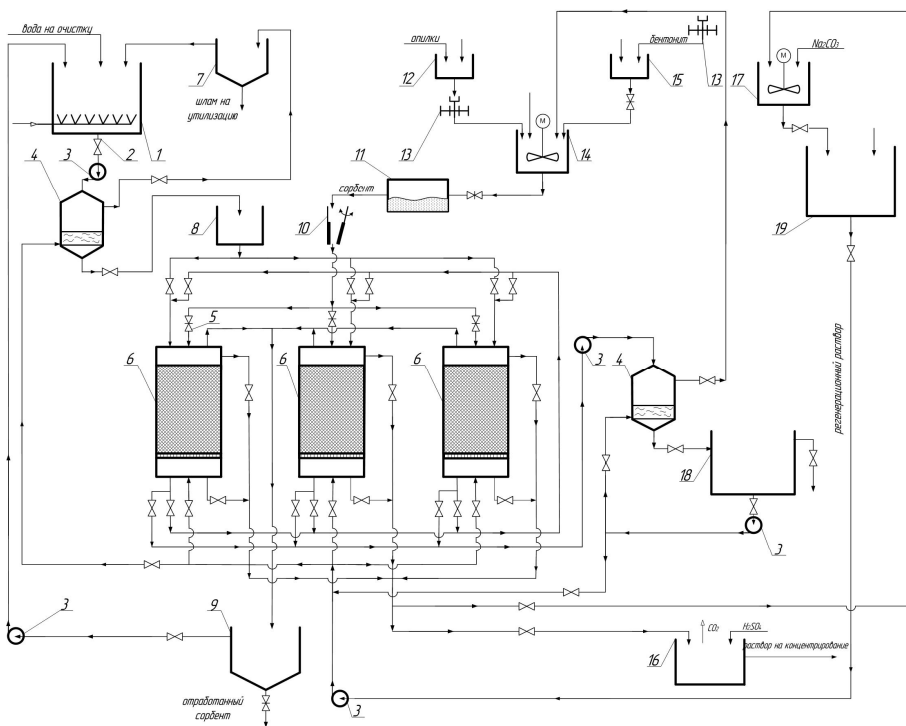
1 – усреднитель, 2 – емкость сбора фильтрата, 3 – емкость приготовления регенерационного раствора; 4 – центробежный насос низкого давления, 5 – вторая ступень обратноосмотической установки; 6 – емкость сбора концентрата второй ступени, 7 – микрофильтр, 8 – первая ступень обратноосмотической установки, 9 – центробежный насос высокого давления, 10 – емкость сбора концентрата первой ступени, 11 – отстойник, 12 – механо-сорбционный фильтр;
13 – емкость нейтрализации

Рисунок 10 – Технологическая схема очистки промывных вод мембранным методом

Реализация рассмотренных технологий позволит организовать замкнутый водородный цикл в гальваническом производстве машиностроительного предприятия, а также вернуть в производство ценные компоненты.

В таблице 3 представлены основные технико-экономические показатели от реализации приведенных технологических схем очистки промывных вод гальванического производства от ионов меди на ОАО ХК «Барнаултрансмаш» с расходом $50 \text{ м}^3/\text{сут.}$

Более эффективной является сорбционно-ионообменная технология с использованием сорбента на основе модифицированных бентонитовыми глинами опилок, что обусловлено достаточно низкой стоимостью сорбционно-ионообменного материала при внедрении альтернативной технологии, а также с высокими эксплуатационными расходами на замену мембран при реализации мембранной технологии.



- 1 – усреднитель; 2 – вентиль; 3 – насос; 4 – механический фильтр; 5 – задвижка; 6 – ионообменная колонна; 7 – отстойник промывных вод; 8 – напорный резервуар; 9 – сборник отработанного сорбента; 10 – дробилка; 11 – печь прокаливания; 12 – емкость для опилок; 13 – дозатор; 14 – емкость приготовления сорбента; 15 – емкость сбора бентонитовой глины; 16 – емкость отработанного регенерационного раствора; 17 – растворный бак; 18 – емкость сбора фильтрата; 19 – расходный бак

Рисунок 11 – Технологическая схема очистки промывных вод сорбционно-ионообменным методом

Таблица 3 – Основные показатели эффективности использования инвестиций при реализации мембранной и сорбционно-ионообменной схем очистки воды

Наименование	Единица измерения	Обратно-осмотическая очистка (1)	Сорбционная очистка (2)	Абсолют. откл. «+», «-» (1 - 2)
1. Себестоимость 1 м ³ очищенных стоков	руб.	10,01	8,92	1,09
2. Затраты на электроэнергию	руб./год	436064	137635	298429
3. Инвестиции в проект	руб.	1292140	544980	747160
4. Рентабельность инвестиций	%	70,76	86,26	-15,5
5. Экономия от возврата ресурсов	руб./год	995808	995808	-
6. Годовой эколого-экономический эффект	руб./год	1351820	1440188	-88368
7. Срок окупаемости инвестиций	год	2,02	1,35	0,67
8. Индекс доходности	–	0,52	0,95	-0,43
9. Предотвращенный экологический ущерб	руб./год	856012	744380	88368

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Предложены новые мембранная и сорбционно-ионообменная технологии очистки промывных вод в гальваническом производстве ОАО ХК «Барнаултрансмаш», позволяющие предотвратить сброс сточных вод и вернуть дорогостоящие компоненты в технологический цикл, тем самым снизить нагрузку на окружающую среду.
2. Установлены технологические характеристики новых типов мембран: ацетатцеллюлозной и композитной для очистки воды от ионов меди, хрома, никеля и цинка. Более эффективная очистка (до 99%) достигается на композитной мембране при рабочем давлении от 0,7 до 1,0 МПа. Проницаемость обоих типов мембран не зависит от вида извлекаемого металла и практически не изменяется после многократных регенераций, при этом композитная имеет в 7,5-8 раз большую производительность, чем ацетатцеллюлозная при одинаковом давлении.
3. Рекомендовано использовать для получения нового сорбционно-ионообменного материала для очистки воды от ионов металлов на основе древесных опилок неактивированный натриевый бентонит и кальциевый бентонит содовой активации.
4. Синтезирован новый сорбционно-ионообменный материал на основе бентонитовых глин и древесных опилок. Исследованы его физико-механические свойства, на основании которых рекомендовано применять соотношение бентонита и опилок (1:2).
5. Определены статические, динамические и кинетические характеристики процесса сорбции ионов металлов на предложенном сорбенте: максимальная эффективность очистки составила 85-90%, время защитного действия фильтра и время достижения полной динамической емкости сорбента составило соответственно 10,5 и 36,2 часа.
6. Проведено математическое описание экспериментальных данных по очистке воды обратноосмотическим и сорбционно-ионообменным методами, результаты которого могут быть использованы для расчета основных параметров мембранных модулей и сорбционных аппаратов в промышленных условиях.
7. Разработаны принципиальные технологические схемы очистки промывных вод процессов нанесения гальванических покрытий предприятий двигателестроения с использованием технологий обратного осмоса и сорбции. Проведено сравнение технико-

экономических показателей их реализации на предприятии ОАО ХК «Барнаултрансмаш».

8. Внедрение предлагаемых схем на указанном предприятии позволит сократить расходы по очистке воды на 15-30%, создать замкнутый водооборот, а также вернуть в производство ценные компоненты, что позволяет снизить нагрузку на окружающую среду. Предотвращенный экологический ущерб при реализации технологий очистки стоков от ионов меди составит 856012 и 744380 руб. при внедрении соответственно мембранной и сорбционной технологий.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

а) работы в изданиях, рекомендованных ВАК

1. Сомин В.А. Исследования селективных свойств мембран для очистки воды от ионов тяжелых металлов [Текст]/ В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова// Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология (экологические проблемы), Т.52, – №2, – 2009. – С. 138-141.
2. Сомин В.А. Создание водооборотных систем с очисткой сточных вод от ионов тяжелых металлов [Текст]/ В.А. Сомин, М.А. Полетаева, Л.Ф. Комарова// Ползуновский вестник, №3, – 2008. – С. 205-209.
3. Сомин В.А. Новый сорбент на основе природных материалов для очистки гальванических стоков [Текст]/ В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова// Экология и промышленность России, №9 – 2009. – С. 2-5.

б) патенты

Патент на изобретение РФ №2345834 RU. Способ получения фильтровально-сорбционного материала [Текст]/ Кондратюк Е.В., Комарова Л.Ф., Лебедев И.А, Сомин В.А., заявл. 23.07.2007, опубл. 10.02.2009.

в) статьи в других изданиях

1. Сомин В.А. Очистка хромсодержащих сточных вод с помощью ионообменных и мембранных методов [Текст]/ В.А. Сомин Е.В.Кондратюк, В.А. Сомин, Л.Ф.Комарова// Сб. докладов 12-й Межд. НПК «Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири» (Сибресурс-12-2006). Томск, – 2006. – С.101-104.
2. Сомин В.А. Исследования по очистке промывных вод гальванических производств с помощью обратного осмоса [Текст]/ В.А. Сомин, А.А. Левченко, Л.В. Шнейдер.// Сб. трудов XI Межд. научного симпозиума им. академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, Томск: изд-во ТПУ, – 2007. – С. 667-669.
3. Сомин В.А. Повышение эффективности очистки сточных вод от соединений хрома на основе применения мембранных технологий и новых композиционных материалов./В.А. Сомин, Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова// Сб. материалов Всероссийской НТК студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука–третье тысячелетие», КРО НС «Интеграция» – Красноярск, – 2007. – С. 338-343.
4. Сомин В.А. Очистка сточных вод гальванических производств [Текст]/ В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова, М.А. Полетаева, А.А. Фогель// Сб. тезисов трудов Межд. симпозиума «Межрегиональные проблемы экологической безопасности» (МПЭБ-2007) – Украина, Одесса. – С. 59.
5. Сомин В.А. Исследования процессов очистки воды от ионов никеля мембранными и ионообменными методами [Текст]/ В.А. Сомин, Л.В. Шнейдер, Е.Н. Лобанова, М.А. Полетаева, Л.Ф. Комарова// Тезисы VIII Всероссийской НПК студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», – Томск, ТПУ, – 2007. – С. 328.
6. Сомин В.А. Использование обратного осмоса для регенерации солевых растворов [Текст]/ В.А. Сомин, М.А. Полетаева, Л.Ф. Комарова// Сб. материалов докладов 5-й Все-

российской НПК студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь XXI века – будущее российской науки» Ростов-на-Дону, изд-во ООО «ЦБВР» Т.1, – 2007. – С. 46-47.

7. Сомин В.А. Создание экологически безопасной технологии регенерации промывных вод процесса хромирования [Текст]/ В.А. Сомин, Л.В. Шнейдер, Л.Ф. Комарова// Сб. материалов XII Межд. экологической студ. конф. «Экология России и сопредельных территорий», (МЭСК-2007), Новосибирск, – 2007. – С. 105-106.

8. Сомин В.А. Исследования по созданию экологически безопасной технологии меднения с использованием обратного осмоса [Текст]/ В.А. Сомин, Д.Г. Шимонаева, Л.Ф. Комарова// Материалы докладов Всероссийской НТК студентов, аспирантов и молодых ученых «Научная сессия ТУСУР-2008», Ч.5, Томск: В-Спектр, – 2008. – С. 33-36.

9. Сомин В.А. Применение мембранной технологии для решения проблемы загрязнения водных ресурсов тяжелыми металлами [Текст]/ В.А. Сомин, Д.Г. Шимонаева, Л.Ф. Комарова// Труды 10-й Межд. НПК «Экономика, экология и общество России в XXI столетии», Ч.1, – С.-Петербург: изд-во Политехнического университета, – 2008. – С. 171-172.

10. Сомин В.А. Улучшение состояния водных объектов путем создания новых технологий водоочистки [Текст]/ Л.Ф.Комарова, И.А.Лебедев, В.А. Сомин, Е.В.Кондратюк, М.А.Полетаева// Сб. материалов Межд. медико-экологич. форума «Человек, экология здоровье», – Барнаул, – 2006. – С. 60-62.

11. Сомин В.А. Применение новых инновационных технологий водоочистки с целью рационального использования природных ресурсов [Текст]/ В.А. Сомин, Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова, И.А. Лебедев// Материалы Межд. конф. IAP Water program «Water resources and water use problems in central Asia the Caucasus», – Барнаул, Россия, – 2007. – С. 37-41.

12. Сомин В.А. Повышение рентабельности продукции предприятий при внедрении новых сорбентов в практике водоочистки [Текст]/ В.А. Сомин, Е.В. Кондратюк, Л.В. Куртукова, И.А. Лебедев, Л.Ф. Комарова// Сб. материалов второй Всероссийской НПК с межд. участием «Энергетические, экологические и технологические проблемы экономики», – Барнаул: ОАО «Алтайский дом печати», – 2008. – С. 91-94.

13. Сомин В.А. Перспективы очистки воды от ионов тяжелых металлов с помощью природных материалов [Текст]/ В.А. Сомин, Е.В.Кондратюк, Л.В. Куртукова, Л.Ф.Комарова// Сб. трудов XI Межд. НПК «Водоснабжение и водоотведение: качество и эффективность», – Кемерово, ЗАО КВК «Экспо-Сибирь», – 2008. – С. 135-139.

14. Сомин В.А. Разработка технологии очистки промывных вод нанесения гальванических покрытий с использованием природных материалов [Текст]/ В.А. Сомин, М.А. Полетаева, Л.Ф. Комарова, Л.В. Шнейдер, Д.Г. Шимонаева// Сб. статей Всероссийской НПК студентов и аспирантов «Молодые ученые в решении актуальных проблем науки», Т.2 – Красноярск, изд-во СибГТУ, – 2009. – С. 99-103.