

кредитованным испытательным лабораторным центром ФГУЗ «Центра гигиены и эпидемиологии № 128».

В результате обработки полученных результатов было выявлено, что процесс фильтрования артезианской воды через слой СРЗ не влияет на запах, привкус, цветность, водородный показатель, при этом мутность и содержание железа общего существенно изменяются, что отображено на графических зависимостях (рисунки 2, 3).

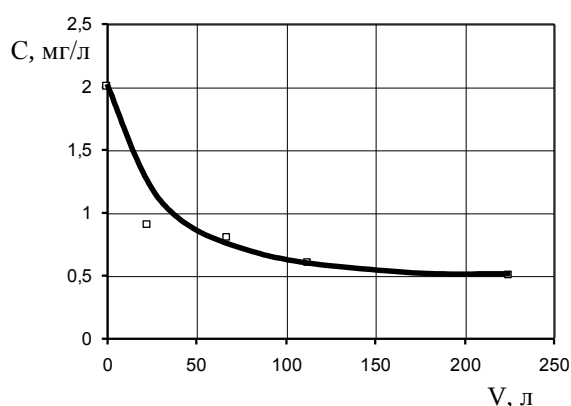


Рисунок 3. Зависимость изменения мутности (С) при фильтровании через СРЗ от объема пропущенной артезианской воды (V)

Как видно из рисунка 2 процесс обезжелезивания артезианской воды на СРЗ идет достаточно эффективно (до 70 %). Существенная разница с эффектом, полученным при очистке модельных растворов (рисунок 1) можно объяснить большой разницей в содержании железа общего, в первом случае $C_n=2$ мг/л, во втором $C_n=0,4$ мг/л.

Из зависимости, представленной на рисунке 3, видно, что по мере пропускания исследуемой жидкости мутность равномерно уменьшается с 2 до 0,5 мг/л, что свидетель-

ствует о достаточно высокой степени извлечения взвесей из артезианской воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенной апробации способа фильтрования артезианской воды через СРЗ из базальтовых волокон были получены результаты, подтверждающие высокую эффективность обезжелезивания и снижения мутности воды и, как следствие, целесообразность внедрения данного фильтровально-сорбционного материала на водоочистные станции нашего края.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод.-Киев, Высшая школа, 1986. - 352 с.
2. Николадзе Г.И. Обезжелезивание природных и оборотных вод. М.: Стройиздат, 1978.-160 с.
3. Комарова Л.Ф., Кормина Л.А., Инженерные методы защиты окружающей среды. Техника защиты атмосферы и гидросферы от промышленных загрязнений: Учебное пособие. – Барнаул, : ГИИП АЛТАЙ, 2000. – 391 с.
4. Лебедев И.А. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Разработка технологий фильтровально-сорбционной очистки воды от нефтепродуктов, взвешенных веществ и ионов железа с применением минеральных базальтовых волокон - Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2007. – 20 с.
5. СНиП 2.04.02.-84. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения / Госстрой СССР.- М.: Стройиздат, 1985. – 136 с.

СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова

Загрязнение природных вод ионами тяжелых металлов представляет актуальную проблему, касающуюся, прежде всего водоемов рыбохозяйственного и питьевого назначения. Данная работа посвящена разработке сорбционно-ионообменной технологии очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с применением новых сорбентов, изготовленных из модифицированных базальтовых волокон.

СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ВВЕДЕНИЕ

Вода является не только основой жизни на Земле, но и существенным фактором формирования здоровья населения и качества жизни.

Анализ современного состояния водных ресурсов свидетельствует, что в целом по стране только 1% поверхностных источников водоснабжения соответствует требованиям питьевого водоснабжения, а более 21% - исключает возможность какого-либо использования их населением, представляя опасность, в том числе и в эпидемиологическом отношении. Что касается подземных источников, то следует отметить многочисленные случаи их антропогенного загрязнения [1].

Основной причиной этого является поступление (или проникновение) в водоисточники недостаточно-очищенных (а в ряде случаев неочищенных) хозяйственно-бытовых, промышленных и сельскохозяйственных сточных вод.

Предприятия химической промышленности относятся к объектам большого водопотребления. Для осуществления технологических процессов они используют подземные или поверхностные водоисточники. В процессе производства на предприятиях образуется большое количество сточных вод, представляющих огромную опасность для окружающей среды. Наиболее яркими представителями таких вод являются ионы тяжелых металлов и попадая в водоемы, они способны аккумулироваться в тканях организмов, изменять окислительно-восстановительный режим, приводить к деградации флоры и фауны.

Загрязнение поверхностных и подземных вод усугубляется и тем обстоятельством, что основная часть водоочистных схем предприятий химической промышленности в стране была введена в эксплуатацию в 60-80-е годы прошлого века и, естественно, была ориентирована на те требования к качеству сточных вод, которые существовали на тот период времени.

Рост производства и развитие промышленности в России, переход на новые инновационные технологии требует применения новых не менее совершенных способов защиты окружающей среды, использования современных технологий водоочистки с применением новых материалов.

Сорбент как технологическая структура характеризуется рядом параметров, влияющих как на эффективность процесса очистки природных и сточных вод, так и на экономи-

ческие показатели работы сорбента (например, продолжительность фильтроцикла, от которого зависит частота, продолжительность и интенсивность промывки материала).

В настоящее время производство новых сорбционных и фильтрующих материалов начинает интенсивно развиваться.

Наиболее известными и яркими представителями таких материалов являются зернистые среды: пески, природные минеральные сорбенты, иониты, активные угли и др. Для увеличения периода фильтроцикла и срока эксплуатации их подвергают различным химическим обработкам.

В частности, для очистки сточных вод от ионов свинца применяют углеродные нанотрубки, которые имеют большую сорбционную емкость и высокую эффективность адсорбции свинца из воды, чем активированные угли [2].

Для сорбции ионов тяжелых металлов применяют порошкообразные (размеры частиц менее 0,25 мм) и гранулированные (размеры частиц 1 мм) активные угли БАУ, КАД-молотый, КАД-иодатный, АГ-2, АР-3, СКТ и другие [3].

Получение и применение новых сорбентов с малым размером частиц необходимо для увеличения эффективности очистки воды. Как известно, при малых концентрациях загрязнений самой медленной стадией является диффузия ионов к поверхности пор [4]. При уменьшении размеров зерен необходимо изменить гранулометрические параметры сорбента таким образом, чтобы максимально возможно увеличилась удельная поверхность. Это позволяет увеличить количество обменных реакций на поверхности материала, и приводит к возрастанию сорбционной емкости.

Для эффективности ионного обмена важен развиваемый химический потенциал на поверхности сорбента. Физические сорбенты обладают меньшим химическим потенциалом, поэтому в практике очистки от ионов тяжелых металлов более эффективной является химическая сорбция с помощью ионитов (хемосорбция). Для этого используют органические полимерные материалы, имеющие в своем составе анкерные ионы, придающие поверхности определенный химический потенциал. Чем больше разность потенциалов анкерного иона и удаляемого из воды иона, тем эффективней происходит реакция ионного обмена и тем сложнее удалить ион из матрицы ионита. Поэтому для регенерации всех известных промышленных органических синтетических ионитов используют высококонцентрированные растворы кислот, щелочей

или солей. В процессе регенерации образуются токсичные кислотнo-щелочные растворы (элюаты), представляющие высокую опасность для окружающей среды.

Если говорить об активной поверхности, то лидерами в этом параметре являются активные угли, обладающие высокой пористостью, и как следствие, меньшей насыпной плотностью.

У ионитов обычно нет стабильных геометрических размеров и нет пор в виде стабильных отверстий и проходов определенных микросечений, как, например, у активированных углей.

Для большей части ионитов характерно возрастание объема при набухании в 1,5 – 3,5 раза – это значительный разбег размеров, и он должен учитываться при загрузках ионитов в ионообменные фильтры.

В настоящее время весьма актуальным выглядит направление получения дешевых и эффективных природных минеральных сорбционных материалов. Для этого могут быть использованы – бентонитовые глины, способные хорошо извлекать из воды многие химические соединения. Бентонитовые глины применяют во многих отраслях производства, в качестве активных носителей металлических катализаторов, в качестве сорбентов для очистки тяжелых смазочных масел, но процесс очистки воды от ионов тяжелых металлов остается практически неизученным.

По данным, представленным в [5], бентониты используются для удаления из растворов следующих изотопов: ^{90}Sr , ^{91}Y , ^{95}Zr , ^{134}Cs , ^{144}Ce , ^{147}Pm , ^{235}U и продуктов их деления при очистке воды оборотных вод АЭС. Бентонитовую глину, предварительно бентонит подвергнутую термической активации, применяют в виде насыпного материала в фильтрующих колоннах.

Представляет интерес использования бентонитов для создания новых высокоэффективных и недорогих технологий водоочистки, которые и явились объектом исследования.

Как указывается в [6], бентонитовые глины нерационально и технологически сложно использовать в виде мелкодисперсных водных суспензий. Наиболее перспективным является их применение в виде носителей на поверхности базальтовых волокон. В связи с этим синтезирован волокнистый ионообменный материал на базе модифицированного базальтового волокна с активированными бентонитовыми глинами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью настоящей работы является изучение ионообменно-сорбционных свойств нового материала для разработки эффективной технологии очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов (на примере Pb^{2+} , CrO_4^{2-} и Bi^{3+}) на предприятиях химической промышленности.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- создана пилотная лабораторная фильтровальная установка;
- освоена методика анализа;
- изучена статическая сорбция ионов на сером, смешанном и розовом бентонитах;
- определены сорбционные емкости нового материала по йоду и по метиленовому голубому;
- исследованы динамические обменные емкости по всем указанным ионам при концентрациях 0,5; 2,5 и 5,0 мг/л до и после регенерации сорбента;
- исследована регенерация нового сорбента;
- предложена принципиальная технологическая схема очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

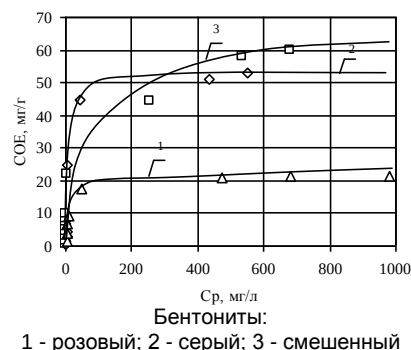


Рисунок 1. Изотермы сорбции ионов Pb^{2+} на различных бентонитах при 20°C

Для выбора наиболее перспективного бентонита в качестве модификатора были проведены эксперименты по определению статической обменной емкости по ионам Pb^{2+} , CrO_4^{2-} и Bi^{3+} (рисунки 1-3). Анализ полученных данных изотерм сорбции показал, что сорбционные обменные емкости (COE) по иону Pb^{2+} (рисунок 1) подчиняются закону сорбции Ленгмюра и находятся в диапазоне от 22 мг/г до 62 мг/г (0,21 – 0,59 мг-экв/г). Максимальной COE обладал смешанный бентонит (62 мг/г). COE розового и серого бентонитов оказались несколько ниже, что, возможно, является следствием более низкого содержания в них

СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

монтмориллонита и присутствия других минералов.

Из рисунка 2 видно, что изотермы сорбции ионов CrO_4^{2-} имеют S - образный характер. Схожесть изотерм сорбции на разных бентонитах можно объяснить однотипным строением кристаллической решетки. На этих кривых четко отслеживается два участка. Сначала изотермы имеют вид кривых сорбции Ленгмюра, при этом большей адсорбционной емкостью обладает бентонит розовый, а меньшей бентонит серый.

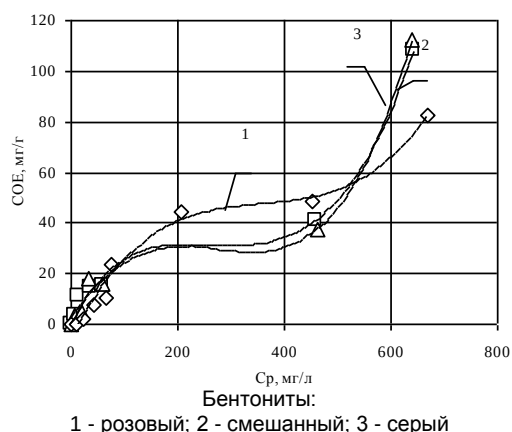


Рисунок 2. Изотермы сорбции ионов CrO_4^{2-} на различных бентонитах при 20°C

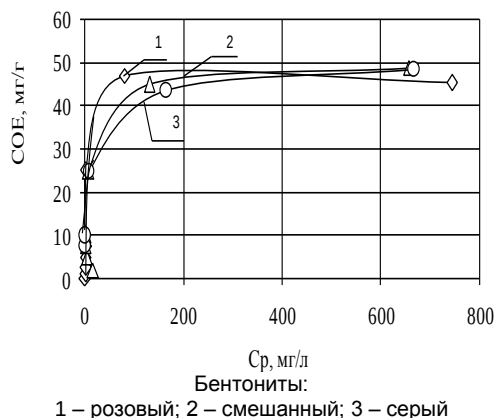


Рисунок 3. Изотермы сорбции ионов Bi^{3+} на различных бентонитах при 20°C

Далее кривые адсорбции имеют резко возрастающий участок, это происходит при концентрациях растворов больше 450 мг/л. Это можно объяснить окислительно-восстановительными процессами в бентонитах, когда ионы CrO_4^{2-} восстанавливались ионами алюминия и встраивались в кристаллическую решетку бентонитов в виде Si^{3+} .

Статическая обменная емкость бентонитов по иону Bi^{3+} (рисунок 3) находятся в диапазоне от 42 мг/г до 50 мг/г (0,6 – 0,72 мг-экв/г).

В качестве ионообменного материала для нанесения на поверхность базальтового волокна был выбран розовый бентонит, из-за большей сорбционной емкости среди изучаемых образцов, при концентрации от 0 до 200 мг/л для ионов CrO_4^{2-} и Bi^{3+} и смешанный - для ионов Pb^{2+} .

Для проведения экспериментов по динамической очистке воды была создана лабораторная пилотная установка. Установка состояла из емкости с исходной водой, фильтрующего модуля на базе фильтра "Родник-ЗМ" и пробоотборника.

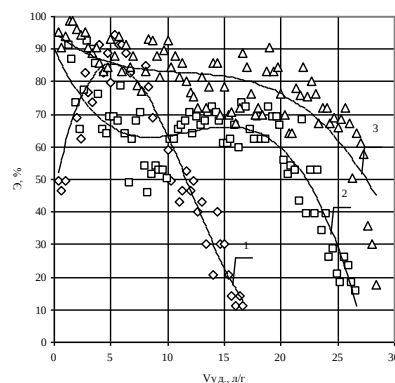


Рисунок 4. Зависимость эффективностей очистки свинецсодержащих вод (Э) от удельного объема раствора ($V_{уд}$)

Исследуемый материал, загружался в фильтрующий модуль с высотой слоя 6 см. Через колонку со скоростью 2,0 м/ч пропусклись модельные растворы с концентрацией свинца, хрома и висмута: 0,5; 2,5 и 5,0 мг/л. Пробы отбирали через каждые пять литров пропущенного раствора, при этом фиксировалось время фильтрации и концентрация ионов свинца (потенциометрическим методом), хромат ионов и ионов висмута (фотометрическим методом).

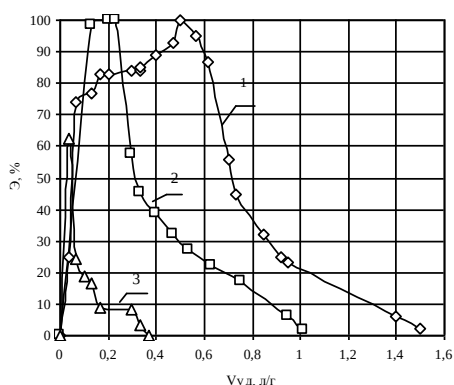
В процессе проведенных экспериментов были получены кривые эффективности очистки, представленные на рисунках 4-6.

Результаты экспериментов показали достаточно высокую эффективность очистки воды от ионов тяжелых металлов (таблица 1).

Таблица 1

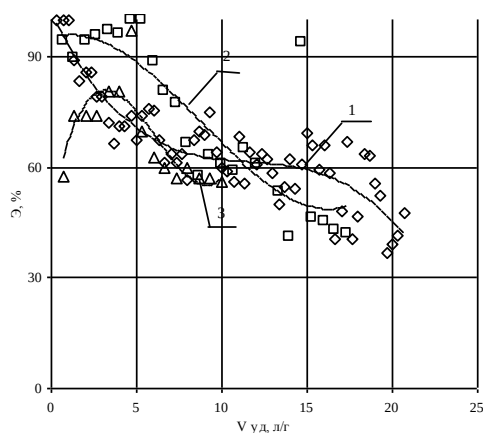
Эффективности очистки воды от ионов металлов и периоды фильтроцикла

Параметры	Ион		
	Pb^{2+}	CrO_4^{2-}	Bi^{3+}
Эффективность, %	85-97	60-95	75-96
Фильтроцикл, ч	14-30	0,5-3	8-29



Концентрации CrO₄²⁻ в исходном растворе:
1 - 0,5 мг/л; 2 - 2,5 мг/л; 3 - 5 мг/л

Рисунок 5. Зависимость эффективностей очистки хромсодержащих вод (Э) от удельного объема раствора (V_{уд})



Концентрация ионов Bi³⁺ в исходном растворе:
1 - 0,5 мг/л; 2 - 2,5 мг/л; 3 - 5,0 мг/л

Рисунок 6. Зависимости эффективности очистки висмутсодержащих вод (Э) от удельного объема раствора (V_{уд})

Можно отметить (рисунок 4 и 6) примерно одинаковые характеристики для ионов Pb²⁺ и Bi³⁺, что, вероятно, объясняется их близкой ионной массой, радиусом ионной атмосферы и одинаковым знаком заряда. При эффективности очистки воды до 60% для всех исходных концентраций отфильтровывалось от 16 до 25 л/г раствора.

Из рисунка 5 видно, что хромат ионы практически не сорбируются материалом, вследствие чего наблюдается непродолжительное фильтрование (V_{уд} до 1,5 л/г) с эффективностью близкой к 100% и резкое падение кривой. Также для ионов CrO₄²⁻ наблюдается и наименьший период фильтроцикла, что связано с отрицательным зарядом иона.

Таблица 2

ДОЕ сорбента при различных начальных концентрациях ионов в растворе

Ионы	СОЕ, мг/г	Снач, мг/л	ДОЕ, мг/г	% от СОЕ
Pb ²⁺	61	5,0	46	75
		2,5	25	41
		0,5	4	6
Bi ³⁺	52	5,0	48	92
		2,5	28	54
		0,5	3,5	7
CrO ₄ ²⁻	50	5,0	4	8
		2,5	2,5	5
		0,5	1	2

Если говорить о динамической обменной емкости сорбента (ДОЕ), то можно сделать вывод о возможности его применения для очистки воды в технологических целях. Результаты определения ДОЕ приведены в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, сорбент постепенно наращивает ДОЕ при увеличении начальной концентрации раствора, что характерно для всех представленных ионов. В результате можно сделать вывод о возможности использования данного материала для очистки сточных вод на химических предприятиях.

Были проведены исследования по регенерации отработавшего сорбента. В качестве регенерирующего раствора был выбран раствор карбоната и хлорида натрия. Лучший эффект при регенерации достигается при использовании смешанного раствора этих солей. Максимальная эффективность регенерации составила 70% для концентраций 5 мг/л для всех ионов. При концентрациях 0,5 мг/л наблюдаемый эффект регенерации составил около 35-50%.

После регенерации сорбент подвергся повторному пропусканию модельных растворов с теми же исходными концентрациями. Результаты экспериментов показали снижение периода фильтроцикла от 8 до 30%.

Тем не менее, эффективность очистки воды позволяет говорить о необходимости подбора более оптимальных условий регенерации сорбента и возможности его неоднократного применения.

По результатам проведенных исследований была разработана принципиальная технологическая схема очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Невысокая стоимость материала, возможность неоднократной регенерации, низкие эксплуатационные расходы, в перспективе позволяют использовать его в качестве в ионообменного материала. При внедрении нового сорбента требуются минимальные изменения существующих схем очистки и может применяться типовое сорбционное оборудование.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Государственный доклад "О санитарно-эпидемиологической обстановке в российской Федерации в 2000 году", М., 2001, 192 с.; в 2001 году", М., 2002, 160 с.; в 2002 году", М., 2003, 159 с.; в 2003 году", М., 2004, 239 с.
2. Новости науки [Электронный ресурс]: журнал / М.: Бюллетень Перст, 2002. – Режим доступа: <http://www.scientific.ru> /Зарл. с экрана.
3. Комарова Л.Ф. Инженерные методы защиты окружающей среды/ Л.Ф.Комарова, Л.А. Кормина. – Барнаул: ГИПП Алтай, 2000. - 391с.
4. Никольский, Б.П. Иониты в химической технологии/ Б.П. Никольский и П.Г. Романкова. - Л.: Химия, 1982 - 416 с.
5. Кузнецов Ю.В. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений/ Ю.В. Кузнецов, В.Н. Щебетновский, А.Г. Трусов. - М.: Атомиздат, 1974.- 124 с.
6. Ползуновский вестник. Общая химия и химия. Экология. 2006. №2-1, С.375-380.

ИЗМЕНЕНИЕ ПРОЧНОСТИ СИЛИКАТНЫХ ВОЛОКОН В ПРОЦЕССЕ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Д.Е. Зимин, О.С. Татаринцева

Выявлен характер изменения прочности стеклянных и базальтовых волокон в период осуществления различных технологических операций при изготовлении пластиков: отжига, аппретирования и нанесения связующего.

Известно, что прочность стеклянных и базальтовых волокон во многом зависит от окружающей среды и физико-химических процессов, протекающих на их поверхности [1]. Поэтому на различных стадиях получения стекло- и базальтопластиков, отличающихся средами и режимами изготовления, следует ожидать колебания физико-механических характеристик волокон и, в первую очередь, прочности. Определение действительных значений прочности волокон необходимо не только при выборе рационального режима их переработки в пластики, но и при расчете изделий на прочность [2]. Исходя из этого, в настоящей работе предпринята попытка выяснения характера изменения прочности алюмоборосиликатных и базальтовых волокон (комплексных нитей со средним диаметром элементарного волокна 10 мкм) в период осуществления различных технологических операций при изготовлении пластиков: отжига, аппретирования и нанесения связующего.

Отжиг, используемый для удаления с поверхности волокон замасливателя, производился при 250 °С в течение 1 ч. Содержа-

ние замасливателя составляло ~ 0,4 % по отношению к массе волокна.

Изучение влияние аппретирования на прочность волокон проводили при температурах 80 и 150 °С на примере аminosилановых аппретов АГМ-3 и АГМ-9.

Эксперименты показали, что после отжига замасливателя на воздухе прочность стеклянных и базальтовых волокон снижается в среднем на 10...15 %, а при последующей химической обработке поверхности волокон (аппретировании) происходит ее значительное увеличение – на 25...30 % (рисунок 1).

Максимальная прочность у волокон достигается при химической обработке через 45 мин при температуре 150 °С (рисунок 2). Дальнейшее увеличение времени выдержки приводит к заметному падению прочности. Следует отметить несколько больший прирост прочности в результате аппретирования у базальтовых волокон по сравнению со стеклянными, связанный, вероятно, с более полным удалением влаги с их поверхности.

Поскольку характер изменения прочности волокон при обработке различными аппретами оказался одинаковым (рисунок 2), а