ультрафильтрационные половолоконные (УФ) мембраны. Это тип мембран обладает рядом существенных преимуществ, таких как: большая плотность укладки волокон  $(m^2/m^3)$ , относительно невысокие требования к качеству исходной воды, возможность визуально оценить состояние мембраны.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖ-ДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для исследования, нами была выбрана полимерная ультрафильтрационная половолоконная мембрана (Рисунок 2) производства компании Filcore (Корея).

Мембрана представляет собой образный пучок из полых волокон с внешним диаметром 0,59 мм, размер пор 0,1 мкм, общая площадь 0,35 м<sup>2</sup>, максимальная производительность мембраны 2 л/мин, максимальное давление 0,41 МПа, максимальная температура 40 °C, материал мембраны - полисульфон. Исследовались модельные растворы с концентрациями 1, 2 и 3 мг/л иона Fe<sup>2+</sup>. Фиксировались время фильтрации (общее время 50 мин.), концентрации ионов Fe<sup>2+</sup> фотометрическим методом, температура и давление. Значение рН в модельных растворах выдерживалось в диапазонах 6,7-6,9, так как в природных водах значение рН обычно колеблется в пределах 6,2-7,5. Температура воды выдерживалась в диапазонах 12-15°C. Результаты экспериментов показаны на рисунке 3.

Как видно из рисунка 3, эффективность очистки по Fe<sup>2+</sup> при pH 6,7-6,9 не превышает 70%, что объясняется незначительным содержанием железа в коллоидной форме. Однако при проведении предварительной упрощенной аэрации эффективность очистки с применением ультрафильтрационных мембран возрастает до 90-98% (рисунок 4).

Улучшение эффективности очистки связано с интенсификацией процесса окисления железа кислородом воздуха, образовании

коллоидов в объеме воды, а также пленки на поверхности мембраны из ионов и оксидов железа. Для интенсификации описанных процессов возможно использование и других методов водоочистки, таких как предварительная электрокоагуляция, окисление, известкование.

При дальнейшем фильтровании, в обоих случаях, не наблюдается изменения эффективности очистки в большую или меньшую сторону. Обрастание поверхности мембраны загрязнениями приводит к постепенному снижению производительности и росту давления над мембраной.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования показали, что эффективное использование полимерных ультрафильтрационных половолоконных мембран для обезжелезивания подземных вод возможно лишь в сочетании с другими методами очистки, в частности с упрощенной или глубокой аэрацией.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1.Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды в Алтайском крае в 2011 году. Барнаул, 2012. 200 с.
- 2.Е.Л. Войтов. Подготовка питьевой воды из подземных источников в экологически неблагоприятных регионах: монография/ Е.Л. Войтов, Ю.Л. Сколубович; Новосиб. гос. архитектур.-строит. ун-т (Сибстрин) Новосибирск: НГАСУ, 2010. 220 с.
- 3.Водоподготовка: Справочник. /Под.ред. д.т.н., С.Е. Беликова. М.: Аква-терм, 2007. -240c.
- 4.Николадзе Г.И. Обезжелезивание природных и оборотных вод. М., Стройиздат, 1978. 160 с.
- $5. {\rm Myg}$ лер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир. 1999г.
- 6.Колзунова Л.Г. Баромембранные процессы разделения: задачи и проблемы // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. 2006. №5. 65-76 с.

УДК 536.42

# ОЧИСТКА ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОЙ СМЕСИ ОТ ФЕНОЛА

Т.А.Краснова, Н.С.Голубева, О.В.Беляева

В настоящей работе представлены результаты изучения адсорбции фенола в присутствии минеральных солей активным углем СКД-515 в статических и кинетических условиях. Установлено, что присутствие в растворе минеральных компонентов влияет на адсорбционную емкость и увеличивает скорость процесса массопереноса фенола.

Ключевые слова: активные угли, адсорбция, фенол.

Сброс в водоемы неочищенных или частично очищенных сточных вод, содержащих, органические вещества, приводит к сильному загрязнению водных объектов. Вода в водоемах становиться непригодной в качестве источника хозяйственно - питьевого водоснабжения.

Комплексная проблема охраны водоемов от загрязнений, может быть успешно реализована только при решении проблемы очистки сточных вод.

Одной из сложных задач является очистка промышленных сточных вод, представляющих смесь органических и минеральных компонентов. В этом случае, эффективным методом может быть адсорбция, которая обеспечивает высокую степень очистки промышленных сбросов при отсутствии вторичных загрязнений и высокую управляемость процесса очистки. В качестве поглощающих материалов используют чаще всего углеродные адсорбенты, получаемые из каменного угля, древесины, и косточек плодовых деревьев др. [1-3]. Особое значение имеет применение адсорбционной технологии для удаления органических веществ из сточных вод с целью получения воды, отвечающей нормам качества при использовании в замкнутых системах промышленного водоснабжения.

Одним из предприятий, загрязняющий водный бассейн Кузбасса является коксохимический завод в сточных водах, которого содержатся фенол, роданиды и соли аммония.

Фенол относится к экологически опасным соединениям присутствие, которого в воде негативно влияет на здоровье человека: поражает центральную нервную систему, почки, печень, поджелудочную железу, селезенку. В связи с этим разработка технологии очистки органоминеральной смеси от фенолов является актуальной.

Для разработки адсорбционной технологии очистки сточных вод, расчета параметров и режима работы промышленных адсорбентов необходимы данные по равновесию, кинетике.

С целью выяснения влияния минеральных солей на извлечение фенола из водных растворов была исследована адсорбция фенола из водных растворов индивидуального вещества с концентрацией (20-1000 мг/дм³), а также в присутствии КСNS, NH<sub>4</sub>CI и их смеси. Адсорбция изучалась в статических условиях на модельных растворах с концентрациями минеральных компонентов, соответствующих

содержанию в промышленных стоках. В качестве сорбента использовался активный уголь (АУ) марки СКД-515.

Полученные экспериментальные изотермы представлены на рисунке 1. Для полной характеристики углеродного сорбента все изотермы адсорбции были проанализированы в координатах уравнений Дубинина-Радушкевича и Ленгмюра. Рассчитанные значения адсорбционных параметров приведены в таблице 1. Сравнительный анализ экспериментальных и теоретически рассчитанных изотерм показал, что используемые уравнения удовлетворительно описывают процесс адсорбции фенола АУ в широком диапазоне концентраций. Полученные данные свидетельствуют, что изотермы адсорбции фенола АУ относятся к изотермам класса L. По классификации Гильса изотермы L -формы предполагают физическую адсорбцию, в основном обусловленную действием дисперсионных сил.

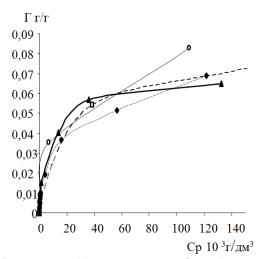


Рисунок 1 — Изотермы адсорбции фенола активным углем марки СКД-515 из водного раствора ( $\circ$ ) и в присутствии растворов солей NH<sub>4</sub>Cl ( $\blacktriangle$ ), KSCN ( $\square$ ) и смеси NH<sub>4</sub>Cl с KSCN ( $\blacklozenge$ )

Значение энергии Гиббса адсорбции (-  $\Delta G_{\text{адс}}$ ) (32,51-34,81 кДж/моль) сопоставимо с энергией водородной связи (8-40 кДж/моль), что может свидетельствовать о возможном специфическом взаимодействие адсорбата с адсорбентом. Присутствие NH<sub>4</sub>CI усиливает данное взаимодействие, а присутствие KCNS и смеси минеральных солей ослабевает его.

Таблица 1 – Параметры адсорбции фенола сорбентом СКД-515

	Γ <sub>0</sub> , Γ/Γ	W <sub>0</sub> , см <sup>3</sup> /г	Е	χ, ΗΜ	-∆G
фенол	0,2 7	0,25	16,33	0,8 0	34, 8
фенол+ KSCN	0,2 4	0,23	15,06	0,8 7	32, 9
фенол+ NH₄Cl	0,1 6	0,14	17,40	0,7 5	34, 6
фенол+ смесь солей	0,2 0	0,19	16,08	0,8 1	32, 5

Значение характеристической энергии (Е), определяющее наиболее вероятную область протекания адсорбционного процесса, находится в пределах 15,06-17,40 кДж/моль, при этом рассчитанная средняя полуширина заполняемых щелевидных пор (таблица 1) составляет 0,75 - 0,87 нм. Максимальный эффективный диаметр молекулы фенола равен 0,67 нм. То есть сорбция фенола протекает, в основном доступных по размеру в микро- и мезо- порах активного угля. Рассчитанные значения предельного адсорбционного объема ( $W_0$ ) находятся в пределах 0,14 - 0,25 см<sup>3</sup>/г, что свидетельствует о объемном механизме заполнения микропор.

Одним из основных факторов обуславливающим выбор режима работы адсорбционного фильтра, является кинетика процесса адсорбции. Определяющей стадией адсорбции в зависимости от условий проведения процесса (свойств сорбента, концентрации и природы адсорбтива, присутствие других примесей и т.д.) может быть либо внешний массоперенос, либо внутренний, или скорость процесса определяется обеими стадиями. По мере приближения к равновесию стадия контролирующая процесс адсорбции может изменяться.

Исследование кинетики адсорбции фенола в присутствии минеральных компонентов активным углём проведено из ограниченного объема при постоянном перемешивании. Кинетические исследования (рис. 2) показали, что на величину адсорбции оказывает влияние природа компонентов, адсорбционное равновесие достигается для фенола 4 ч, а в присутствии минеральных солей 3 ч на АУ СКД-515. Коэффициенты внешнего массопереноса, представлены в табл.2.

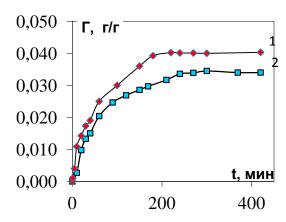


Рисунок 2 – кинетические кривые адсорбции фенола: из индивидуального водного раствора (2) и в присутствии солей (1)

Из представленных в таблице 2 данных следует, что состав компонентов раствора оказывает значительное влияние на скорость массопереноса, а наблюдающееся изменение, очевидно, связано со структурными преобразованиями, происходящими в растворе.

Таблица 2 — Коэффициенты внешнедиффузионного массопереноса ( $\beta$ , мин<sup>-1</sup>) фенола

Компонент	Среда		
KOMITOHEHT	1	<i>II</i>	
фенол	0,018	0,027	

I – индивидуальный компонент, водный раствор;

II – индивидуальный компонент в присутствии NH₄CI и KSCN.

Известно [4] значительное влияние электролитов на адсорбцию органических веществ. Водные растворы солей подвергаются гидролизу, следовательно, можно ожидать изменение реакции среды. В связи с этим проведены измерения рН исследуемых растворов с целью оценки возможного влияния реакции среды на степень диссоциации слабого электролита - фенола и, как следствие, на скорость сорбционного процесса. Однако, полученные результаты показывают, что введение электролитов (KSCN и NH<sub>4</sub>Cl) в изучаемые системы изменяет рН незначительно ( $\Delta$ pH ≤ 0,2), либо практически не меняет. Для объяснения наблюдающегося изменения коэффициентов внешнего массопереноса представляется целесообразным привлечь представления о наличии свободного локального объема или пустот в воде [5.6], наличие которых проявляется рядом необычных физикохимических свойств водных систем. Присутствие электролитов (KSCN или  $NH_4CI$ ) может вызывать нарушение структуры воды. О значительном деструктурирующем воздействии анионов электролитов на воду, сопровождающемся изменением теплового движения молекул воды, дефективностью их упорядочения в более крупные агрегаты и др., что создает в водной среде пустоты значительного размера, указывается в [7]. Разрушение ассоциатов может обеспечить более высокую скорость миграции органического вещества в растворе, что и наблюдается в системах при добавлении электролитов.

Из результатов эксперимента следует важное с практической точки зрения заключение: присутствие в растворе неорганических электролитов увеличивает скорость процесса массопереноса фенола, что способствует интенсификации процесса очистки сточных вод.

В результате проведенных исследований получены адсорбционные и кинетические параметры, необходимые для оптимизации промышленного

адсорбционного фильтра и непрерывного режима очистки органоминеральной смеси от фенола.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия,1982. 168 с.
- 2. Передерий М.А., Суринова С.И. Основные области использования адсорбентов, полученных из ископаемых углей. Химия твердого топлива. 1997. №3. С.56.
- 3. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.:Химия, 1984. 216 с.
- 4. Moreno-CastillaC. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials / Carbon. 2004. V.2. P. 83-94
- 5. Синоков В.В. Структура одноатомных жидкостей, воды и водных электролитов. М.:Наука.1976. 256 с.
- 6. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. М.: МГУ. 1987. 247 с.
- 7. Кирш Ю.Э. Особенности ассоциации молекул воды в водно-солевых и водно-органических растворах / Журн. Прикл.химии.1999. Т.72. Вып.8. С.1233-1246.

УДК 536.42

# ПУТИ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД МОЛОЧ-НОГО ПРЕДПРИЯТИЯ

М. А. Полетаева, О.С.Осадчая, Н.А.Рузаева

В работе проведен анализ системы водоотведения молочного комбината г.Барнаула. Проанализированы качественные показатели сточных вод предприятия и возможность раздельной очистки стоков. Предложены направления реорганизации системы водоснабжения и водоотведения с раздельной очисткой сточных вод различного происхождения и возвратом части очищенных вод. Проведены экспериментальные исследования по очистке посолочного рассола.

Ключевые слова: очистка рассола, ультрафильтрация, сточные воды молочных предприятий

Алтайский край является крупнейшим в стране производителем молока и занимает третье место в России по его валовому надою. Основными потребителями молокасырья являются молокоперерабатывающие предприятия края. Цельномолочная продукция, масло, сыры, являются полноценными продуктами питания, потребляемыми ежедневно.

Предприятия молочной промышленности края в полной мере обеспечивают население молочной продукцией. На протяжении последних лет потребление молочных продуктов в регионе значительно превышает показатель, сложившийся в среднем по стране. Так, в 2010 году потребление молока составляло: по России – 262 кг в год на одного человека, в Алтайском крае – 330 кг/год•чел. [1].

Молочная промышленность края представлена предприятиями по производству животного масла, цельномолочной продукции, молочных консервов, сухого молока, сыра, брынзы, мороженого, казеина и другой молочной продукции. Особой популярностью среди молочных продуктов пользуются сыры, при производстве которых наиболее ценные пищевые компоненты молока концентрируются с формированием специфических вкусовых и ароматических соединений. Кроме того в сырном зерне образуется широкий спектр