МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Панфилова Ольга Николаевна

ДООЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1.4 − Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных ресурсов

диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор,

Степанов С.В.

Самара 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ....4

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДООЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ 10

1.1 СОДЕРЖАНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ГОРОДСКИХ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ ПОСЛЕ ОСНОВНОЙ СТУПЕНИ ОЧИСТКИ 10

1.2 РЕАГЕНТНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ 14

1.3 МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ ДООЧИСТКИ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ 21

1.4 ИОНООБМЕННЫЕ МЕТОДЫ ДООЧИСТКИ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ 26

1.5 СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ДООЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ 31

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1 41

ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГЛИН И ИССЛЕДОВАНИЕ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ 43

2.1. ИСХОДНЫЕ КОМПОНЕНТЫ 43

2.2. МЕТОДИКА МОДИФИКАЦИИ ПРИРОДНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ 45

2.3 МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ 46

2.4 ВЫБОР СОСТАВА НОВОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЛИН 49

2.5 ИССЛЕДОВАНИЕ СТАТИКИ СОРБЦИИ ОБРАЗЦА МОДИФИЦИРОВАННАЯ ГЛИНА «МГ – 8» 55

2.6 СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИРОДНЫХ И ИСКУССТВЕННЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО УДАЛЕНИЮ ИОНОВ МЕДИ ИЗ ОДНОКОМПОНЕНТНОГО МОДЕЛЬНОГО РАСТВОРА....61

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2 67

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПРИМЕНЕНИЮ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ДООЧИСТКИ ГОРОДСКИХ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД 69

3.1. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПРИМЕНЕНИЮ СОРБЕНТА МОДИФИЦИРОВАННАЯ ГЛИНА НА ЭТАПЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ГОРОДСКИХ СТОЧНЫХ ВОД 69

3.2. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ДООЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА С ПРИМЕНЕНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ СМЕСЕЙ 80

3.3. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ДООЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРИРОДНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ СМЕСЕЙ 88

3.4. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОТДЕЛЕНИЮ ОТРАБОТАННОГО СОРБЕНТА ОТ ОЧИЩЕННОЙ ВОДЫ....95

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3 105

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА И ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СОРБЦИОННОЙ ДООЧИСТКИ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД 107

4.1 ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГЛИН 107
4.2. РАСЧЕТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА, ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА И МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПРОЦЕССА СОРБЦИОННОЙ ДООЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НА ПРИМЕРЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА 114
4.3. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И ВНЕДРЕНИЕ ПРЕДЛАГАЕМОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДООЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИТМ 121
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4 127
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 128
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 130
ПРИЛОЖЕНИЯ 141

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность избранной темы. Актуальность избранной темы. Одной из наиболее сложных задач в области доочистки сточных вод в настоящий момент является достижение предельно допустимых концентраций водных объектов рыбохозяйственного значения (далее $ПДК_{рыбхоз}$) по ионам тяжелых металлов (далее ИТМ), находящихся в воде в низких концентрациях, но, тем не менее, превышающих нормы во много раз, нанося урон окружающей среде. Так, в городских сточных водах после биологической очистки средние концентрации ионов металлов составляют, мг/л: меди 0,01-0,33, железа 0,24-1,34, цинка 0,03-0,42, алюминия до 0,027, марганца до 0,14. Доочистка таких вод от ИТМ до $ПДК_{рыбхоз}$ затруднена по техническим и экономическим причинам. Применение биологических и реагентных методов осаждения ИТМ из сточных вод не позволяет снизить их концентрации до требуемых норм.

Оказалось, что при всем многообразии сорбционных материалов, эффективного и доступного сорбента, предназначенного для удаления ИТМ из водных растворов, который получил бы широкое применение в доочистке производственных и хозяйственно-бытовых сточных вод, на российском рынке нет.

Таким образом, поиск решений по подбору современных сорбентов для удаления ИТМ при исходных концентрациях на уровне десятых долей мг/л и ниже, является востребованным для многих промышленных предприятий и объектов жилищно-коммунального хозяйства.

Степень разработанности проблемы. Работами отечественных ученых – Н.Ф. Челищева, Е.В. Веницианова, В.Н. Швецова, К.М. Морозовой, Ю.И. Тарасевича и других внесен большой вклад в развитие технологий доочистки сточных вод. В последние годы наибольшее количество исследований по удалению ИТМ из сточных вод было направлено на поиски недорогих сорбентов, таких как гидроксид алюминия, бурый и активированный уголь, шлаки, крахмал, отходы

целлюлозно-бумажной промышленности, природные цеолиты и глинистые материалы. Однако большинство работ было направлено на изучение сорбции ИТМ из высококонцентрированных одно-двухкомпонентных модельных растворов, тогда как приемлемые технологические решения, обеспечивающие сорбционную доочистку сточных вод от ИТМ до $ПДК_{рыбхоз}$, отсутствуют.

Цель проводимых исследований − обоснование и разработка эффективной технологии доочистки сточных вод от ионов тяжелых металлов при их исходных концентрациях порядка десятых долей мг/л до ПДК рыбохозяйственных водных объектов с применением сорбентов на основе алюмосиликатов.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Провести анализ современных сорбентов и технологий в области доочистки сточных вод от ИТМ.
2. Разработать новые сорбционные материалы в виде композиции природных ископаемых и обосновать их применение для удаления ИТМ.
3. Изучить сорбционные характеристики новых материалов на модельных растворах в статических условиях в области низких концентраций ИТМ.
4. На основании экспериментальных исследований на реальных сточных водах определить технологические параметры применения разработанных сорбентов для доочистки сточных вод от ИТМ.
5. Разработать технологическую схему, методику расчета и рекомендации по применению новых сорбционных материалов для доочистки сточных вод от ИТМ.
6. Выполнить технико-экономическое обоснование применения разработанной технологии.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования являются городские и промышленные сточные воды. Предмет исследования −

технологии доочистки сточных вод от ионов тяжелых металлов новыми сорбентами на основе алюмосиликатов.

Научная новизна результатов исследования.

1. Изучены сорбционные свойства новых сорбентов, полученных с использованием термической модификации композиции природных материалов − монтмориллонита, каолинита, торфа и доломита, при удалении ИТМ из водных сред.

2. Определены технологические и кинетические параметры сорбционной доочистки сточных вод от ионов меди, железа, марганца, цинка, свинца и алюминия с применением разработанных сорбентов в статических условиях.

3. Определены технологические параметры отделения отработанного порошкообразного сорбента коагуляцией, отстаиванием и фильтрованием с применением намывного фильтра.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Определено, что сорбция *Zn, Cu, Pb* с применением разработанного сорбента на основе монтмориллонита, каолинита, доломита и торфа описывается изотермой Фрейндлиха, а сорбция *Mn* и *Fe* – изотермой Тоха, что связано со строением атомов металлов.

2. Разработана технология производства и применения новых порошкообразных сорбентов на основе монтмориллонита, каолинита, доломита, торфа для доочистки сточных вод гальванического производства в статических условиях с последующим разделением фаз отстаиванием и фильтрованием на намывном патронном фильтре.

3. Разработана методика расчета сооружений доочистки сточных вод гальванического производства с применением новых сорбентов.

Методологическая, теоретическая и эмпирическая база исследования. Методологической базой исследования являются стандартные методики построения изотерм сорбции и определения кинетических зависимостей сорбентов с применением методов

математической обработки в среде *MathCad* и *Scidavis*. Теоретической базой для исследования являлась фундаментальная теория сорбции. Эмпирическая база состояла из передового сертифицированного и прошедшего поверку лабораторного оборудования, использующего методы атомно-адсорбционной спектрометрии, лабораторного оборудования для исследования сорбционных процессов в статических условиях и экспериментальной установки доочистки сточных вод на намывном фильтре.

Положения, выносимые на защиту.

1. Состав и сорбционные свойства новых сорбционных материалов, полученных в виде композиции природных ископаемых – монтмориллонита, каолинита, торфа и доломита, предназначенных для доочистки сточных вод от ионов тяжелых металлов до ПДК водных объектов рыбохозяйственного значения, в т. ч. кинетические параметры, сорбционные емкости и коэффициенты уравнения изотерм сорбции меди, цинка, марганца, железа и свинца.
2. Технологическая схема и технологические параметры сорбционной доочистки сточных вод от ИТМ с использованием предложенных сорбентов.
3. Методика расчета сооружений доочистки сточных вод гальванического производства от ИТМ до ПДК водных объектов рыбохозяйственного значения с применением разработанных сорбентов.
4. Технико-экономическое обоснование доочистки сточных вод гальванического производства с использованием разработанного сорбента на основе природных материалов.

Достоверность полученных результатов обеспечена проведением аналитического контроля в лабораториях, аккредитованных в системе аккредитации аналитических лабораторий, с применением стандартных методик и поверенных приборов, и подтверждается сходимостью результатов, полученных на модельных растворах и реальных сточных

водах. Статистический анализ и интерпретация полученных результатов проведены с использованием современных методов обработки информации и статистического анализа.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности.

Работа соответствует паспорту научной специальности 2.1.4 − Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных ресурсов, пп. 3 и 7.

Апробация и реализация результатов исследования.

Основные и промежуточные результаты работы были доложены на 72-79-й научно-технических конференциях АСА СамГТУ (ранее СГАСУ) «Актуальные проблемы в строительстве и архитектуре. Образование. Наука. Практика», Самара, 2015 - 2022 гг.; XI Международной научно-практической конференции "Техновод", Сочи, 2018 г., INTERNATIONAL CONFERENCE on Civil, Architectural and Environmental Sciences and Technologies (CAEST), Самара, 2021 г., конференции, посвящённой памяти академика РАН С.В. Яковлева, Москва, 2018 и 2022 гг.

Результаты работы приняты в качестве одного из вариантов при планировании реконструкции очистных сооружений заводов АО «Авиакор−авиационный завод» и ПАО «ОДК−Кузнецов». Заинтересованность в производстве разработанного сорбента подтверждена АО «Самарский комбинат керамических материалов» и ООО «Полимер». Методика расчета внедрена в учебный процесс СамГТУ для обучающихся по направлению подготовки 08.04.01 «Строительство» профиль «Водоотведение и очистка сточных вод».

Личный вклад автора в полученные научные результаты, включенные в диссертацию, состоит в формулировке цели и задач исследований, разработке методик экспериментов и их проведении, обработке и анализе полученных результатов, формулировании выводов, расчете технико-экономических показателей и внедрении полученных результатов.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 научных работ, в том числе 3 в SCOPUS и WOS (одна с рейтингом Q1), 6 в изданиях, входящих в перечень ВАК.

Структура и объем работы. Диссертация общим объемом 144 страниц состоит из введения, четырех глав и приложения, содержит 45 таблиц и 28 рисунков. Список литературы включает 163 наименования отечественных и зарубежных авторов

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДООЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

1.1 СОДЕРЖАНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ГОРОДСКИХ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ ПОСЛЕ ОСНОВНОЙ СТУПЕНИ ОЧИСТКИ

Тяжелые металлы — наиболее распространенная группа токсичных, инертных к биохимическому окислению загрязняющих веществ, присутствующих в сточных водах.

Несмотря на то, что этот термин имеет большое количество определений [110], чаще всего он используется по отношению к таким элементам, как кадмий *Cd*, хром *Cr* , медь *Cu*, ртуть *Hg*, никель *Ni*, свинец *Pb*, цинк *Zn* и железо *Fe*.

В производственных сточных водах тяжелые металлы постоянно встречаются в стоках гальванических цехов, предприятий рудного и шахтного производства, черной и цветной металлургии, машиностроения и металлообработки, химической и нефтехимической промышленности и др. отраслей [13]. Промышленные производства и наиболее характерные для них загрязнения по ионам тяжелых металлов (далее ИТМ) в сточных водах сведены в таблицу 1.1.

Таблица 1.1

Промышленные производства и наиболее характерные для них загрязнения по ионам тяжелых металлов

Отрасль хозяйственной деятельности	Ионы металлов	Пути попадания в окружающую среду	Источник
Цветная металлургия	*Pb, Mo, Ni, Cu, Cd, As, Te, U, Zn*	Производство, утилизация и переработка металлов. Хвостохранилища.	[149]
Гальваническое производство	*Kd, Cd, Cr, Zn, Fe, Cu, Ni, Al*	Промывные воды и отработанные растворы	
Добыча полезных ископаемых	*Cd, Cu, Ni, Cr, Co, Zn*	Кислотный шахтный дренаж, Хвостохранилища, шлаковики	[97]
Производство удобрений	*Cd, Cr, Mo, Pb, Zn*	Загрязнённые поверхностные и подземные воды,	[141, 147]

		биоаккумуляция ИТМ в растениях.	
Осадки сточных вод	*Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Cr, As, Hg*	Размыв грунтов грунтовыми и поверхностными водами	[10]
Полигоны твердых коммунальных отходов	*Zn, Cu, Cd, Pb, Ni, Cr, Hg*	Загрязнение грунтовых и поверхностных вод	[124]
Производство батарей	*Pb, Sb, Zn, Cd, Ni, Hg*	Отработанная аккумуляторная жидкость	[124]
Производство красок и пигментов	*Pb, Cr, As, Ti, Ba, Zn*	Сточные воды производства, износ покрытий	[137]

Сточные воды указанных производств являются наиболее распространенными, и именно они, попадая в городскую канализационную сеть, вносят перечисленные металлы в состав городских сточных вод.

В таблице 1.2 представлены допустимые концентрации для промышленных абонентов канализации нескольких городов.

Таблица 1.2

Допустимые концентрации ИТМ для абонентов систем коммунальной канализации, максимально допустимые концентрации для биологической очистки $C_{БОС}$, предельно-допустимые концентрации рыбохозяйственных водных объектов, мг/л

Наименование металла	Действующий норматив для городов				$C_{БОС}$ [51]	$ПДК_{рыбхоз.}$[52]
	Самара	Воронеж	Уфа	Казань		
Железо общее	0,45	0,52	0,29	0,39	5,0	0,1
Цинк	0,03	0,0376	0,025	0,042	1,0	0,01
Медь	0,005	0,0066	0,003	0,003	1,0	0,001
Никель	0,003	-	0,17	0,024	0,25	0,01
Кадмий	0,00014	-	0,0016	0,0001	0,015	0,005
Свинец	0,014	0,0269	0,0013	-	0,25	0,006
Хром общ	Отс.	0,01	0,02	0,02	0,05	-
Хром (VI)	-	0,01	0,02	0,02	0,05	0,02
Хром (III)	-	0,11	0,2	0,01	-	0,07
Алюминий	0,2	-	-	0,08	5	0,04

Фактические концентрации ИТМ в сточных водах ряда городов РФ приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Диапазон концентраций ИТМ в сточных водах, поступающих на очистку по городам (числитель) и после биологической очистки по городам (знаменатель), мг/л

Наименование металла	Самара [13]	Нижний Новгород [13]	Липецк [13]	Хабаровск (средние значения) [85]
Железо общее	0,8-1,9 0,6-1,3	7,0-10,5 0,3-1,0	2,41-4,05 0,9-1,34	1,56 0,285
Цинк	НО	0,2-1,01 0,07-0,42	0,19-0,47 0,05-0,09	0,18 0,07
Медь	0,1-0,5 0,08-0,33	0,03-0,16 0,01-0,06	0,04-0,34 0,01-0,04	0,01 0,006
Никель	НО	0,05-0,23 0,08-0,16	НО	0,01 0,009
Кадмий	-	0,003-0,02 0,001-0,007	-	0,002 0,0003
Хром (III)	НО	0,2-0,4 0,01-0,07	-	0,02 0,005

* НО - не обнаружено

Среднегодовые значения эффективности удаления ИТМ на станциях аэрации приведены в табл. 1.4.

Таблица 1.4

Эффективность удаления тяжелых металлов на станциях аэрации, %

Наименование металла	Люберецкая [13]	Курьяновская [13]	Хабаровск [85]	Великобритания [105]
Хром общ.	47-85	-	63	63-99
Медь	36-79	-	64	69-98
Цинк	21-92	-	55	44-100
Никель	9-63	-		25-74
Кадмий	42-82	-		30-92
Мышьяк	20-100	17-100		-
Кобальт	40-100	25-88		-
Свинец	50-100	33-100		42-100

Как показывают табл. 1.3 и 1.4, глубина и эффективность удаления тяжелых металлов в процессе биологической очистки на городских сооружениях сильно варьируется. Она практически не поддается управлению и зависит от природы металла, его начальной концентрации в исходных сточных водах, химических свойств, дозы ила и времени контакта сточных вод с илом. В результате сорбции ИТМ активным илом образуются менее токсичные комплексные соединения, характеризующиеся меньшей биодоступностью и меньшим

неблагоприятным воздействием. Однако ИТМ не поддаются биодеструкции и с возвратным активным илом многократно возвращаются в сооружения биологической очистки, увеличивая степень токсического воздействия на биоценоз. Эти факторы увеличивают концентрацию ИТМ в очищенных сточных водах.

Таким образом, в городских сточных водах ионы тяжелых металлов присутствуют в концентрациях, допустимых для биологической очистки [31], но в процессе биологической очистки не достигаются требуемые концентрации, установленные, исходя из $ПДК_{рыбхоз}$.

Тяжелые металлы поступают в коммунальную канализацию в основном со сточными водами промышленных предприятий. Содержание ИТМ в промышленных сточных водах часто оказывается выше концентраций, установленных для приема в городские канализационные сети. Например, концентрации ИТМ после биологической очистки смеси городских и сточных вод нефтеперерабатывающего завода [47, 68], находятся в диапазоне, мг/л: хрома общ. 0,01-0,07, меди 0,01-0,33, железа 0,24-1,34, цинка 0,03-0,42, кадмия 0,001-0,007, алюминия до 0,027, марганца до 0,14, что значительно превышает установленные нормативы [69].

Промышленные сточные воды отделочных производств предприятий хлопчатобумажной промышленности содержат в своем составе целый ряд ионов тяжелых металлов, мг/л: железа - 0,2-1,7, кадмия - до 0,12, меди - 0,036-1,43, никеля - 0,03-0,125, цинка - 0,025-2,15 и др. Загрязнение сточных вод ионами тяжелых металлов происходит в процессах крашения и печатания текстильных материалов. При этом наиболее загрязнены солями тяжелых металлов сточные воды красильно-промывного цеха и красковарки [48].

Промывные воды гальванических производств содержат широкий спектр ИТМ в концентрациях порядка десятков и даже сотен мг/л. Концентрация ИТМ после основной ступени очистки на локальных

сооружениях обычно соответствует растворимости их гидроксидов в оптимальном диапазоне pH и составляет от сотых долей до единиц мг/л (см. раздел 1.2).

В связи со сложностью удаления ИТМ на городских очистных сооружениях, невозможностью управления этим процессом, степень очистки на локальных очистных сооружениях промышленных предприятий должна быть высокой, а применяемые технологии - современными и обладать требуемой эффективностью. Это позволит обеспечить выполнение установленных нормативов по ИТМ в очищенных коммунальных сточных водах. Поэтому исследования по глубокому удалению ИТМ на локальных очистных сооружениях промышленных предприятий являются актуальной задачей.

1.2 РЕАГЕНТНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Выбор физико-химических методов очистки сточных вод от тяжелых металлов зависит от ряда исходных параметров, таких как объем сточных вод, концентрация удаляемых металлов, общее солесодержание, реакция среды [15, 60]. В практике очистки сточных вод от ИТМ широкое распространение получил реагентный метод, заключающийся в переводе металлов в нерастворимые соединения при использовании различных реагентов, с последующим осаждением и обезвоживанием осадков.

Химическое осаждение, благодаря своей простоте и низким капитальным затратам, наиболее распространено и обычно используется для очистки высококонцентрированных сточных вод, в том числе при подготовке к последующей доочистке. Наиболее часто используемыми реагентами являются гашеная и негашеная известь, а также кальцинированная и каустическая сода. На основании стехиометрических расчетов [16, 80] установлено количество оксида и гидроксида кальция, гидроксида и карбоната натрия, необходимое для нейтрализации кислот и

удаления из очищаемых растворов ионов тяжелых металлов (при pH их полного гидратообразования) [80].

При этом методе ИТМ переводятся, путем подщелачивания до pH их гидратообразования в гидроксиды, а потом извлекаются осаждением и фильтрованием. Процесс очистки осложняется тем, что каждый металл имеет свой интервал pH, при котором происходит максимальное осаждение нерастворимого гидроксида. В таблице 1.5 приведены данные по эффективности осаждения тяжелых металлов из однокомпонентных растворов при оптимальных значениях pH.

Таблица 1.5

Значения pH гидратообразования и растворения гидроксидов тяжелых металлов

Гидроокись	pH максимального выделения	Остаточная концентрация, мг/л по металлу	pH начала образования гидроксида	pH растворения гидроксида	Источ-ник
$Cr(OH)_3$	8.75	0.05	7	11	[55, 56]
$Fe(OH)_2$	8.09-9.5	0.3-1	7	13.5	
$Ni(OH)_2$	9.25-10.0	0.25-0.75	6	-	
$Zn(OH)_2$	8.0-10.5	0.05	5.2	12-13	
$Cu(OH)_2$	8.0-9.0	0.053	5.3	более 9	
$Cd(OH)_2$	8.5-10.0	2.5	7.2-8.2	-	
$Al(OH)_3$	6	0.1-0.5	3.7	-	
$Fe(OH)_3$	3.5	0.3-0.6	3.9	14	
$Mn(OH)_2$	8.8	10.4	14.0	1.8-2.0	[27]

В работе [66] проведена оценка эффективности удаления ИТМ из сточных вод в форме гидроксидов. Авторы подчеркивают необходимость поддержания оптимальных значений pH. Но даже при соблюдении оптимального pH для каждого гидроксида, остаточное содержание ИТМ не удовлетворяет требованиям ПДК водных объектов рыбохозяйственного значения.

В табл. 1.6 обобщен опыт зарубежных экспериментальных исследований по реагентному осаждению ИТМ.

Таблица 1.6

Эффективность химического осаждения тяжелых металлов при оптимальных значениях pH

Металлы	Исходные концентра-ции, мг/л	Конечные концентрации после нейтрализации, мг/л	Используемые реагенты	Оптимальное значение pH	Источник
Cr (III)	30	0.01	$Ca(OH)_2$	8.7	[136]
*Cu (II)**	48.51	0.694	аэрация+ $Ca(OH)_2$ или *NaOH*	12	
*Zn (II)***	32	0,22-0,32	CaO	9-10	[114]
Cu (II), Zn (II), Cr (III), Pb (II)	100	0.14 0.45 0.08 0.03	*CaO*+ зольная пыль	7-11	[108]
Fe (III) *Co (II)* *Ni (II)* *Cr (III)* *Cu (II)* *Zn (II)* *Cd (II)* *Pb (II)*	1.6 1.8 6.5 101.6 4.5 6.9 5.3 1.7	0.928 0.11 0.05 2.12 0.079 0.102 0.014 0.1	*CaO*	8	[107]
Al	215,9	-	*NaOH*	5,5-7.5	[129]
* Медноаммиачный раствор					

Стоит отметить, что для трехвалентных металлов оптимальное pH выделения гидроксидов ниже, чем для двухвалентных металлов.

Известен способ [48] очистки хромсодержащих травильных растворов от ИТМ, который состоит в том, что растворы обрабатывают сульфидом натрия в несколько стадий при pH 6,4-9 с понижением до pH 2-4 после каждой стадии. При этом сера (-2) окисляется до сульфатов (+6), восстанавливая хром с (+6) до (+3) и образует нерастворимые соединения Me_2S с двухвалентными металлами. При pH травильного раствора 9,5 содержание Fe^{+3} снизилось с 438 до 0,12 мг/л, Cu^{2+} с 647 до 0,08 мг/л, Ni^{2+} с 1654 до 0,05 мг/л, Cr^{3+} с 120 до 0,06 мг/л, Mn^{2+} с 1,2 до 0,06 мг/л.

В работе [48] для извлечения ИТМ смешивали сточные воды гальванического производства с реагентом-осадителем, в составе которого находились жирные кислоты. В качестве реагента-осадителя применяли сточные воды мясо- и рыбо- перерабатывающих производств, с

содержанием жира 200-700 мг/л, pH доводили до 9,0 кальцинированной содой. Смесь отстаивали до полного осаждения при комнатной температуре и отделяли осадок.

Реагентный метод относительно прост и недорог, однако имеет. существенные недостатки :

- невозможность утилизации ценных компонентов, которые теряются вместе с осадками;

-загрязнение почв токсичными шламами;

-невозможность обеспечения требуемого качества очистки.

Широкое распространение получили электрохимические методы выделения ИТМ. К ним относятся процессы катодного восстановления, электрокоагуляции, электрофлотации, электрофлотокоагуляции. Все эти процессы протекают на электродах при пропускании через раствор постоянного электрического тока.

Исследования по электрокоагуляции успешно ведутся по всему миру, в Японии, США, Франции, Польше и России [59]. Например, в работе [63] показано, что при электрокоагуляционной обработке сточных вод, при использовании стальных электродов осуществляли одновременное восстановление Cr^{6+} и соосаждение ионов тяжелых металлов на гидроксиде железа.

Метод электрокоагуляции основан на электролизе с использованием стальных или алюминиевых анодов, которые подвергаются электролитическому растворению, в результате чего происходит процесс коагуляции. Под действием электрического тока в воду переходят ионы Al^{3+} или Fe^{2+}, которые, образуют гидроксиды металлов и происходит образование хлопьев и интенсивная коагуляция [60]. Помимо электрокоагуляции параллельно с основным процессом происходят и другие: катодное восстановление; электрофорез; химические реакции между ионами Al^{3+} и Fe^{2+}; образование труднорастворимых веществ,

выпадающих в осадок; флотация загрязнений пузырьками газообразного водорода, образующегося на катоде [63].

Были проведены ряд исследований по определению основных технологических параметров в электрокоагуляторе со стальными электродами по осаждению ИТМ [7, 18, 63]. Эффективность очистки сточных вод от тяжелых металлов этим методом определяется достижением величины pH начала гидратообразования ИТМ. Расход железа в г/г осаждаемого иона при электрокоагуляционной очистке воды составляет от цинка - 2-3, от меди 3-3,5, от никеля - 5-6. Данные получены при pH 4-6. При исходной величине pH <2 электрокоагуляционная очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов из-за большого расхода железа становится технически и экономически неоправданным процессом [6, 18].

При электрокоагуляционной очистке со стальными электродами происходит восстановление Cr^{6+} переходящими в раствор ионами Fe^{2+}. Глубина очистки воды от ИТМ в электрокоагуляцией уменьшается в соответствии с рядом *Cu>Zn>Ni*. Удельный расход железа составляет 5 весовых частей на каждую весовую часть в пересчете на суммарную концентрацию ионов *Cu, Zn* и *Ni*. За счет ферритизации гидроксидов железа, снижается расход щелочного реагента на подщелачивание [63].

Удаление ИТМ из раствора при электрокоагуляции происходит и за счет образования трудно растворимых комплексных соединений с железом. В [60, 77] разработан процесс очистки сточных вод от ИТМ, включающий, обработку в электролизере со стальными электродами, подщелачивание и обработку флокулянтом. ИТМ были связаны в ферриты, концентрация которых в сточных водах составляла 0,01-0,001 мг/л.

В работе [57] была разработана технологическая схема очистки промывных сточных вод гальванического производства от ИТМ с электрохимической нейтрализацией очищенной воды. Особенностью работы являлось смешение всех видов стоков, за исключением цианистых. Для интенсификации процесса был применен электрореактор с газовым

слоем, который повысил эффективность флотации гидроксидов до 70%. Отметим, что качество очищенной воды ни по одному показателю не соответствовало действующим нормам (табл. 1.7).

Таблица 1.7

Показатели качества очищенной воды при применении электрохимической корректировки pH [57]

Показатели	Концентрация загрязнений в воде, мг/л	
	Исходная	Очищенная
Хром (Cr^{6+}), мг/л	20-30	0,05-0,1
Хром (Cr^{3+}), мг/л	30-50	0,1-0,3
Никель	10-20	0,3-0,5
Медь	10-15	0,3-0,8
Цинк	20-30	0,5-0,8

Метод электрофлотокоагуляции позволяет изменять дисперсность примесей за счет действия электрического поля и коагуляции продуктов электродных реакций; закрепление пузырьков на поверхности скоагулированных частиц и их последующую флотацию. Применение электрофлотокоагуляции ограничивается возможными нарушениями работы электродных систем при сложном ионно-молекулярном составе сточных вод. Как правило, перед установками электрофлотокоагуляции предусматривается предварительная очистка от грубых примесей, усреднение солевого состава, а после установок - узел фильтрования для доочистки от взвешенных веществ. Так, очистка сточных вод кожзавода методом электрофлотокоагуляции позволила снизить концентрацию хрома (III) в среднем до 1 мг/л с эффективностью 99,2%.

Метод электродиализа наиболее применим для очистки стоков после отдельных видов покрытия. Это позволяет повторно использовать сконцентрированные вещества и очищенную воду. Условия для проведения электродиализа: pH=4-9, концентрация ионов металлов 0,1-5 г/л, плотность тока 0,8-1,8 А/дм^2. В работе [49] оценивалась возможность очистки промывных сточных вод после цианистого кадмирования, меднения и цинкования в аппарате с использованием мембран с расстоянием 0,3 мм. Применялся катод из нержавеющей стали и анод ТДМА. Концентрация цианидов снижалась с 15-40 до 2-4 мг/л.

При расходе электричества 100-300 Кл/л, напряжении 10-16 В, затратах электроэнергии 0,5-1 кВт·ч/м^3 обеспечивался эффект очистки 92-99,5% от различных примесей в промывных водах гальванических цехов [86]. Качество очищенной воды также не соответствовало действующим нормам (табл. 1.8).

Таблица 1.8

Эффективность очистки промывных вод гальванических цехов на комбинированной электрофлотокоагуляционной установке [86]

Показатели загрязнений, мг/л	Исходная вода	Очищенная вода	Эффективность очистки, %
Мутность	250	3-10	96
Хром (III)	20-30	0,05-0,1	99,5
Хром (VI)	30-50	0,1-0,3	99
Никель	15-20	0,3-0,5	96
Медь	10-15	0,3-0,8	92
Цинк	20-30	0,5-0,8	96
Кадмий	10-20	0,3-0,5	98,5

Метод электродиализа наиболее применим для очистки стоков после отдельных видов покрытия. Это позволяет повторно использовать сконцентрированные вещества и очищенную воду. Условия для проведения электродиализа: pH=4-9, концентрация ионов металлов 0,1-5 г/л, плотность тока 0,8-1,8 А/дм^2. В работе [49] оценивалась возможность очистки промывных сточных вод после цианистого кадмирования, меднения и цинкования в аппарате с межмембранным расстоянием 0,3 мм. Применялся катод из нержавеющей стали и анод ТДМА. Концентрация цианидов снижалась с 15-40 до 2-4 мг/л.

К преимуществам электрохимических методов можно отнести: несложную технологическую схему, возможность автоматизации процессов, сокращение площадей очистных сооружений, снижение солесодержания, уменьшение объема осадка. К недостаткам следует отнести невозможность достижения рыбохозяйственных ПДК и необходимость последующей доочистки.

1.3 МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ ДООЧИСТКИ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Все более широкое применение для доочистки сточных вод находят мембранные методы. Ранее мембранные технологии были относительно дороги для массового использования, однако в последнее время произошёл прорыв в технологии производства мембран, удешевились готовые элементы, резко повысилась их производительность и селективность разделения, а следовательно, снизились эксплуатационные и капитальные затраты [79].

Технологии мембранного фильтрования с использованием различных типов мембран, благодаря их высокой эффективности, простоте эксплуатации и компактности открывают большие перспективы для удаления тяжелых металлов из сточных вод. В зависимости от размера частиц, которые могут задерживаться, для удаления тяжелых металлов могут быть использованы различные типы мембранной фильтрации, такие как ультрафильтрация (УФ), нанофильтрация (НФ) и обратный осмос (ОО). Ультрафильтрационная мембрана пропускает воду и низкомолекулярные растворенные вещества, задерживая при этом макромолекулы, размер которых превышает размер пор мембраны [150], а нанофильтрационные и обратноосмотические мембраны задерживают растворенные в воде ионы на молекулярном уровне. Поэтому при применении процесса ультрафильтрации для извлечения металлов из сточных вод необходимо ИТМ связать в нерастворимые соединения.

В исследовании [40] были получены положительные результаты по очистке промышленных стоков отделочных производств хлопчатобумажной промышленности от солей тяжелых металлов методом комплексообразование – ультрафильтрация. Исследования проводили на реальных сточных водах красильно-промывного цеха АО "Зиновьевская мануфактура". Установлено, что селективность мембран к солям в

связанной форме (с добавлением трилона Б) значительно выше, чем в ионной форме.

В работе [76] приведены результаты исследования эффективности очистки от ИТМ с помощью мембранной флотации в периодическом режиме, определены оптимальные дозы флотореагентов (ПАВ и полиакриламида (ПАА)) и оптимальные значения pH для электрофлотации, с последующей мембранной флотацией (использование мембран для диспергирования воздуха). Было установлено, что при повышении концентрации ПАВ от 0 до 5 мг/л происходит резкое возрастание степени очистки (от 95 до 99%), и дальнейшее увеличение дозы ПАВ не дает видимых изменений. Оптимальная доза ПАА составила 2 мг/л. Было исследовано влияние температуры, pH и концентрации тяжелых металлов в исходной воде на удельную производительность и селективность нанофильтрационных и обратноосмотических мембран. Обнаружено снижение удельной производительности (3-7%) при росте концентрации ИТМ с 5 до 50 мг/л, что объясняется уменьшением движущей силы процесса за счет роста осмотического давления. При росте концентрации катионов тяжелых металлов в исходной воде селективность обратноосмотических мембран слабо падает, автор связывает это с увеличением осмотического давления и снижением движущей силы. Селективность нанофильтрационных мембран, напротив, растет с ростом исходной концентрации. В работе сообщается, что в предварительно очищенных известкованием сточных водах повышенная жесткость в сочетании с сульфатами и бикарбонатами приводит к образованию нерастворимых соединений на мембранах. Для предотвращения этого явления в процессах ОО и НФ была разработана композиция ингибитора осадкообразования (антискаланта), содержащая совокупность фосфорорганических комплексов и полимеров. При этом без дозирования антискаланта удельная производительность мембран падала на 15% за 9 ч. После химической очистки мембран раствором лимонной кислоты с

комплексонами (pH=2), производительность мембран полностью восстанавливалась [76].

Аналогичное исследование представлено в работе [161] при изучении удаления ионов никеля Ni (II) из синтетического раствора с использованием мицеллярного усиления. Этот процесс представляет собой физико-химический метод мембранного разделения, при котором в сточные воды добавляется анионное поверхностно-активное вещество, что приводит к образованию мицелл. Для образования мицелл использовали лаурилсульфат натрия. Почти полное удаление Ni(II) было достигнуто при давлении 4 бар с концентрацией лаурилсульфата натрия - 1 г/л.

В работе [79] проведена оценка эффективности обратноосмотических (ОО) и нанофильтрационных (НФ) мембран при разделении многокомпонентного растворов при t=20 ^{0}C и pH - 6,5, содержащих хлориды кадмия, никеля, меди, кобальта и цинка при концентрациях по 100 мг/л каждого из катионов. Найдено, что селективности НФ мембран по никелю и кобальту остаются высокими вне зависимости от концентрации присутствующих в растворе катионов. Однако, эффективность очистки от ионов кадмия и меди (особенно в концентрированных растворах) была невысока.

Авторы [90] исследовали удаление ионов Ni (II) из реальных сточных вод гальванического производства с использованием нанофильтрационных мембран *NTR*-7250. Они обнаружили, что очистка от ионов Ni (II) зависит от приложенного давления и начальных концентраций металла. Было отмечено, что при давлении выше 2,9 бар удаление Ni (II) не улучшалось с увеличением давления, что позволило предположить, что 2,9 бар было оптимальным давлением для удаления Ni (II) в условиях проведенного эксперимента.

В работах [40, 113] было проведено сравнительное исследование удаления ионов меди Cu^{2+} и кадмия Cd^{2+} из промышленных сточных вод с использованием нанофильтрации и обратного осмоса. Начальная

концентрация была одинаковой - 200 мг/л. При использовании обратноосмотических мембран была достигнута эффективность их удаления 99%, в то же время на нанофильтрационных мембранах – менее 97%. Эти результаты показывают, что оба типа мембран эффективны для удаления металлов из загрязненных сточных вод. Однако процесс нанофильтрации требует более низкого давления, чем обратный осмос, но имеет меньшую селективность [128].

В работе [92] проводилось исследование влияния величины pH исходного раствора на селективность нанофильтрационной мембраны при очистке от солей меди Cu^{2+}, марганца Mn^{2+}, кадмия Cd^{2+} и свинца Pb^{2+}. При увеличении pH в диапазоне от 1,5 до 5,0 ± 0,2 селективность мембраны уменьшалась с 99% до 68%. Уменьшение селективности при увеличении pH может быть вызвано наличием заряда на мембране.

Зарубежный опыт по исследованию мембранных методов очистки сведен в таблицу 1.9.

Таблица 1.9

Влияние начальной концентрации и pH на эффективность извлечения различных видов металлов с помощью ультра-, нано- и обратноосмотических мембран [128]

Вид процесса	Тип мембраны и комплексообразователь	ИТМ	Давление, бар	Начальная концентрация металла, мг/л	Оптимальный pH	Эффективность, %
УФ	*YM1 + мицеллы*	*Co (II)*	NA	29,47	5–7	100
		Ni (II)	NA	29,35	5–7	60
УФ	*YM10 + хитозан*	*Cu (II)*	2	78,74	8.5–9.5	100
		Zn (II)	2	81,1	8.5–9.5	95
УФ	*Carbosep M2 + полиэтил-имин 2 г/л* (PEI)	*Cr (III)*	3	20	6	95
УФ	*UPM-20+мицелы 1 г/л (SDS)*	*Ni (II)*	4	10	-	100
УФ	ГЕКТОЛИТР	*Ni (II)*	2–5	25	-	99,9
		Co (II)	2–5	25	-	95
УФ	*$ZnAl_2O4–TuO_2$ мембраны положительно заряженные*	*Cd (II)*	10	112	5,1	93
		Cr (III)	10	52	3,6	86

NF	*NL*	*Ni (II)*	4	-	4–8	96,49
NF	*HTP-7250*	*Ni (II)*	2,9	2000	3–7	94
ОО	Полиамид	*Cu (II)*	7	200	4–11	98
		Cd (II)				99
ОО	Сульфирован-ный полисульфон	*Cu (II)*	4,5	-	3–5	98
		Zn (II)	4,5	-	3–5	99
ОО	УЛЬПРОМ	*Cu (II)*	5	50	7–9	100
		Ni (II)	5	50	7–9	100
ОО	*CPA2*	*Ni (II)*	15	21	7	97

Установлено, что для обратноосмотических мембран величина pH в диапазоне 7-9 является оптимальной для достижения максимальной эффективности извлечения металлов из сточных вод. В работах [8, 79] отмечают, что в процессе нано- и обратноосмотической фильтрации селективности мембран зависят от величины *pH* и проходят через минимум при *pH* 5,4 для катионов Zn^{+2} и Cd^{+2}. При уменьшении *pH* раствора подавляется диссоциация карбоксильных групп и происходит перезарядка изначально отрицательно заряженной мембраны в положительную сторону.

В работе [8] на примере растворов солей Ni^{2+} и Zn^{2+}с концентрацией по катиону металла 10 мг/л при давлении 3,6 бар и температуре 23^0 С была определена удельная производительность: для обратноосмотических мембран она составила 12 л/(м^2·ч), для нанофильтрационных - 32 л/(м^2·ч).

Процесс мембранного разделения, несмотря на высокую эффективность, все же имеет ряд недостатков. При обработке воды, содержащей бактерии, органические вещества, возможно развитие в аппаратах биологического обрастания, которое будет снижать производительность мембран. Биопленка, однажды образовавшись, в дальнейшем чрезвычайно трудно удаляется обычными обратными промывками. Несмотря на регулярное проведение прямых и обратных промывок, происходит постепенное снижение производительности. В результате этого требуется проводить промывку с использованием реагентов - кислот, щелочей, окислителей и др. Так же образование нерастворимых соединений на мембранах связано с остаточной

жесткостью предварительно очищенных известкованием сточных вод в сочетании с сульфатами и бикарбонатами [79]. Необходимо предусматривать меры для предотвращения образования осадков. Все это выдвигает дополнительное требование к выбору материала мембраны, который не должен разрушаться при проведении промывок как механически (под влиянием гидродинамических сил, а часто и высоких температур), так и при воздействии реагентов в широком диапазоне pH.

Наибольшим препятствием для широкого внедрения полупроницаемых мембран является обработка концентрата, содержащего ИТМ в растворенной (ОО и НФ) и связанной (УФ) формах, так как применение мембранных технологий в данном случае является переносом ИТМ из общего потока сточных вод в концентрат, объем которого лишь в несколько раз меньше исходного. Проблема очистки сточных вод дополняется проблемой очистки концентрата. Также необходимо отметить, что метод мембранного разделения для очистки сточных вод от металлов отличается высокими капитальными и эксплуатационными затратами. Поэтому мембранные методы могут оказаться эффективными в случае необходимости получения обессоленной воды для нужд основного производства.

1.4 ИОНООБМЕННЫЕ МЕТОДЫ ДООЧИСТКИ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Достаточно широкое применение в качестве системы доочистки сточных вод от тяжелых металлов получили ионообменные методы. Реакции ионного обмена происходят из-за разности химических потенциалов между обменивающимися ионами и идут до установления ионообменного равновесия, в основном процесс обратим. Динамический режим, pH, концентрация ИТМ, структура ионита, влияют на скорость установления равновесия [19,78].

В процессах доочистки сточных вод от металлов используют и природные и синтетические иониты. Например, задержание тяжелых

металлов на глинах и натуральных цеолитах происходит по ионообменному механизму, тем не менее, этот метод рассмотрен в разделе 1.5 «Сорбция», т.к. параллельно ионообменным процессам происходят и сорбционные.

Для извлечения положительно заряженных катионов тяжелых металлов используют сильнокислотные или слабокислотные катиониты.

Физико-химические взаимодействия могут быть выражены следующим образом:

$$n[R]^{-}H+Me^{n+} \leftrightarrow R_n^{-}Me+ nH^{+} \qquad (1);$$

$$n[R]^{-}Na+Me^{n+} \leftrightarrow R_n^{-}Me + nNa^{+} \qquad (2),$$

где Me^{n+} - катион металла; R - каркас ионита.

Результаты исследований по применению природного клиноптилолита и синтетического цеолита для удаления *Cr(III), Ni(II), Zn(II), Cu(II) и Cd(II)* при очистке сточных вод гальванического производства представлены в таблице 1.10. Синтетический цеолит показал сорбционную емкость примерно в 10 раз больше, чем у клиноптилолита, несмотря на сопоставимую площадь поверхности (20-28 м^2/г) [131].

Таблица 1.10

Селективное поглощение тяжелых металлов с использованием ионного обмена на натуральных и синтетических цеолитах в статических условиях

Ион	Ионообменный материал	Доза, г/л	Концентрация металла, мг/л	Оптимальный pH	Сорбционная емкость, мг/г	Эффективность удаления, %	Источник
Cr (III)	К	10	100	НО	4,1	90	[62]
	NaPl	2,5			43,58	100	
Ni (II)	К	10			2,00	90	
	NaPl	2,5			20,08	100	
Zn (II)	К	10			3,47	90	
	NaPl	2,5			32,63	100	
Cu (II)	К	10			5,91	90	
	NaPl	2,5			50,48	100	
Cd (II)	К	10			4,61	90	
	NaPl	2,5			50,80	100	
Ni (II)	Ц	1,2	250	4-4,5	0,4	НО	[126]
Ni (II)	Ц	0,1	40	5	НО	64	[127]
Cu (II)	Ц	0,1	84	5	НО	64	

К - клиноптиллолит; Ц – природный цеолит; *NaPl* – синтетический цеолит, НО - позиция не определялась

Эксперименты по поглощению тяжелых металлов синтетическими смолами *Amberlite IR-120* и *Dowex 2-X4* проводились для извлечения из сточных вод гальванопокрытий, содержащих *Zn(II), Cr(III)* и ионы *Cr(VI)* [126]. Данные представлены в таблице 1.11.

Таблица 1.11

Извлечение тяжелых металлов с использованием синтетических ионообменных смол

Ион	Марка ионита	Тип ионита, функциональная группа	Доза, г/л	Концентрация металла, мг/л	Оптимальный pH	Сорбционная емкость, мг/г	Эффективность удаления, %	Источник
Zn (II)	*Amberlite IR-120*	Сил. КК, сульфогруппа	НО	5,43	НО	НО	100	[128,154]
Cr (III)				2,66				
Cr (VI)	*Dowex 2-X4*	Сил. ОА, триметилбензиламонний	НО	9,77	НО	НО	100	
Cr (III)	*IRN77*	Сил. КК, сульфогруппа	3,0	100	3,5	35,38	100	[121]
Cr (III)	*SKN 1*	Сил. КК, сульфогруппа	3,0	100	3,5	46,34	100	

Сил. КК - сильнокислотный катионит; Сил. ОА - сильноосновный анионит

Являясь недорогими ионообменниками, клиноптилолит и природный цеолит могут обеспечить удаление металлов на 60 - 90%.

В таблице 1.12 представлены исследования по удалению ИТМ с использованием синтетического сильнокислого катионита *Amberlite IR-120* с применением трех типов комплексообразователей.

Таблица 1.12

Обменная способность катионита *Amberlite IR-120* (мг-экв/г) с различными комплексными агентами [120]

Ион	Комплексообразователь	Доза ионита, (г/л)	α	Сорбционная емкость, (мг-экв/г)
Ni (II)	*EDTA* *NTA* Лимонная кислота	1,0	0,5	0,3 0,26 0,25
Mn (II)	*EDTA* *NTA* Лимонная кислота	1.0	0,5	0,34 0,35 0,34

α - отношение молярной концентрации комплексообразователя к общему содержанию металла; *EDTA* - этилендиаминтетрауксусная кислота, *NTA* нитрилотриуксусная кислота

При использовании сильнокислотного катионита *Amberlite IR120* с функциональной сульфогруппой для удаления *Ni (II), Mn (II)* из многокомпонентных сточных вод с применением комплексообразователей ЭДТА, НТА и лимонной кислоты, было установлено, что равновесный обмен металла на противоион зависит от pH и используемого соотношения комплексообразователя к дозе смолы. Наилучшие результаты были достигнуты при pH =2 и соотношении α =0,5: из раствора было удалено 90 % ИТМ [148].

Извлечение ионов меди и никеля с высокими исходными концентрациями, равными 3,14 и 1,5 г/л, и pH = 2, проводили с использованием катионита КУ-2-8. Содержание меди в фильтрате составляло 0,1 мг/л, емкость ионита по меди - 27 г/л, общая емкость с учетом никеля - 39 г/л. Для регенерации использовалась серная кислота [58].

Ионообменная установка для сточных вод гальванического производства обычно включает корректировку pH (кислотность не должна превышать 1 мг-экв/л), очистку от механических примесей, сильнокислотный катионит и слабоосновный анионит, так как анионный состав обычно представлен анионами сильных кислот. При наличии анионов слабых кислот установка должна состоять из сильнокислотного катионита, слабоосновного анионита и сильноосновного анионита. Если

сточные воды содержат тяжелые металлы, связанные с анионами, для их удаления используют анионитовые фильтры, реакция протекает по схеме:

$$m[A]OH^- + AMe^{m-} \leftrightarrow [A]_m Me + OH^-$$
$$2[A]OH^- + H_2SO_4 \leftrightarrow [A]_2 SO_4 + 2H_2O;$$

где [*A*] – матрица органического анионита; AMe^{m-} - анион, включающий металл.

В работе [42] авторы для очистки сточных вод от меди применяли анионит Дуалит С-20 в Cl^- форме. При скорости фильтрования 2,73 м/ч эффективность достигала 100%. Для регенерации анионитов использовали 5% раствор *HCl*. Также установили, что оптимальный pH равен 3. Содержание меди в фильтрате равнялось 0,3 мг/л [42].

Применение сильнокислотных катионитов для извлечения катионов металлов эффективно при отсутствии в сточных водах ионов кальция и их концентрации, не превышающей содержания извлекаемых катионов. Катиониты избирательно поглощают ионы кальция в присутствии большинства катионов ТМ.

С помощью анионитов может быть осуществлено концентрирование и извлечение ряда тяжелых металлов, Ni, Co, Cd, Pb, которые при определенных концентрациях соляной кислоты образуют комплексные анионы.

Анионообменные смолы применяют для извлечения из воды ТМ, находящихся в виде анионов растворимых солей CrO_4^{2-}, VO_4^{3-}, WO_4^{2-}, ZnO_3^{2-}, CdO_3^{2-}, CrO_2^-. [23]

Амфолиты АНКБ-1 и АНКБ-5 [25], синтезированные путем модификации анионитов ЭДЭ-10П и АН-2Ф за счет введения в них карбоксильных групп, имели емкость по меди при pH = 1,5 соответственно 50 и 32 мг/г. С увеличением pH до 3,5 емкость возрастала до 140 и 80 мг/г, в то время как максимальная сорбционная емкость находящихся в их основе анионитов не превышала 90 мг/г. Эти же ионообменные смолы показали полную динамическую емкость по меди, достигающую 120-160

г/кг при ее извлечении из сернокислых растворов сложного состава, содержащих 0,4-0,7 г/л *Fe (II)* и 2,1-2,7 г/л *Al* [25, 26].

Согласно СП 32.13330.2018 одним из важных условий для ионнообменных установок является качество поступающих вод, которые должны содержать, не более, мг/л солей – 3000; взвешенных веществ - 8; ХПК - 8 мг/л.

Недостаток технологии ионного обмена – неизбежное образование элюатов (отработанных регенерационных растворов), которые содержат в концентрированном виде извлеченные из сточных вод ИТМ. Элюаты, представляют собой растворы кислот и щелочей. В дальнейшем их нейтрализуют и обрабатывают для рекуперации ИТМ. При смешении кислых щелочных элюатов происходит их взаимная нейтрализация, но ввод дополнительных реагентов все же требуется. При ионообменной очистке сточных вод отдельных промывных ванн возможна переработка и возврат в производство концентрированных растворов, образующихся при регенерации ионитов, что приводит к уменьшению эксплуатационных затрат.

1.5 СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ДООЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Одним из направлений по решению проблемы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов являются сорбционные технологии. Сорбционные методы применяют для очистки воды от примесей, содержащихся в малых концентрациях, и применяются в конце технологической схемы для доочистки. По данным [65] для доочистки сточных вод от ИТМ наиболее часто применяются природные алюмосиликаты: цеолиты [112], глинистые минералы [21, 22, 54, 110], активированные угли [85], торф [115], доломит [147] отходы сельскохозяйственной переработки [53], отходы целлюлозно-бумажной промышленности [24].

Выбор сорбентов для доочистки сточных вод от ИТМ зависит от многих факторов. Основными параметрами для выбора сорбентов являются сорбционная емкость, селективность к металлам, стоимость сорбента, исходные концентрации загрязнений, pH сточных вод, наличие конкурирующих групп и т. д. В большинстве случаев принятие решений о выборе сорбентов для доочистки сточных вод от ИТМ принимаются после проведения экспериментов в статических условиях на реальных сточных водах с получением изотерм сорбции и требуемого времени взаимодействия.

В работе [67] исследованы углеродные сорбенты из длиннопламенных каменных углей с амфотерными ионообменными свойствами, которые модифицировали диметилглиоксимом. Размер частиц составлял 0,5-2,0 мм. Определялась адсорбционная активность по отношению к ионам хрома (III, VI), марганца (II), железа (III), кобальта (II), никеля (II) и меди (II). Концентрацию ионов металлов варьировали от 1 до 200 мг/л. Время контакта - 72 ч. Указываются оптимальные условия извлечения никеля из растворов: pH более 9,5, время установления адсорбционного равновесия 1-2 часа, максимальная адсорбционная емкость для немодифицированного сорбента $0{,}55 \cdot 10^{-3}$ моль/г, $0{,}8 \cdot 10^{-3}$ моль/г. Для остальных ИТМ были найдены константы адсорбции. Максимальная сорбционная емкость А составила, ммоль/г: для хрома (III) - 0,51, хрома (VI) - 1,18, марганца (II) - 0,59, железа (III) - 0,79, кобальта (II) - 0,99, никеля (II) - 0,27 и меди (II) - 1,42. Ряд сорбционной активности записан Cu (II) > Cr (VI) > Co (II) > Fe (III) >Mn (II) > Cr (III) > Ni (II).

Для обработки экспериментальных данных и выбора математических моделей, описывающих результаты эксперимента в статических условиях, в основном используют уравнения изотерм сорбции Лэнгмюра, Фрейндлиха, Редлиха-Петерсона, Тоха, Лэнгмюра-Фрейндлиха, приведенные в табл. 1.13 [118].

Таблица 1.13

Виды изотерм сорбции

Название	Обозначение	Формула
Лэнгмюра	L	$f = \frac{k \cdot M \cdot C_p}{1 + k \cdot C_p}$
Лэнгмюра-Фрейндлиха	LF	$f = \frac{M \cdot (k \cdot C_p)^{\beta}}{1 + (k \cdot C_p)^{\beta}}$
Редлиха-Петерсона	RP	$f = \frac{M \cdot k \cdot C_p}{1 + (k \cdot C_p)^{\beta}}$
Тоха	T	$f = \frac{M \cdot k \cdot C_p}{(k + C_p)^{1/\beta}}$
Фрейндлиха	F	$f = M \cdot k \cdot C_p^{\beta}$

Примечание: C_p - равновесная концентрация ионов (мг/л); M - максимальная адсорбция (мг/г); β - степень неоднородности (0 <β <1); k – константа

В работе [53] была изучена возможность очистки сточных вод от ионов тяжёлых металлов экстрактами, приготовленными из **отходов переработки бобовых культур** - оболочек семян гороха. Наблюдалось образование сложных нерастворимых в воде комплексов ионов тяжелых металлов с органическими компонентами экстрактов с последующим их выделением. Эффективность очистки от ионов меди достигла 90,9 %, от ионов никеля - 91,0 %, от ионов кобальта - 76,5 %.

В работе [17] были изучены сорбционные свойства **шлака мусоросжигательного завода** ОАО «Пятигорский теплоэнергетический комплекс». Исследования проводились с использованием модельных растворов, содержащих ионы Cu^{2+}, Cr^{+6}, Fe^{3+}. Было установлено, что и в статических, и в динамических условиях наиболее эффективно идет сорбция ионов хрома (98% и 67% соответственно) на частицах шлака размером 3 мм. Регенерация шлака 0,5н раствором HCl показала, что практически весь Cr^{6+} остался на сорбенте.

В работе [126] для сорбции переходных металлов (Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} и Cu^{2+}) использован **диальдегид фенилгидразин крахмал**, синтезированный реакцией диальдегида крахмала с фенилгидразином.

Изучение влияния pH в диапазоне 1-6 на сорбционную емкость показало, что для всех исследованных ионов металлов сорбционная емкость увеличивалась в интервале pH 1-5, затем несколько снижалась из-за образования гидроксидов металлов. Оптимальная продолжительность контакта сорбент – раствор составила 120 минут. Экспериментально были определены максимальные сорбционные емкости: Cd^{2+} (4,9 ммоль/г) > Zn^{2+} (3,3 ммоль/г) >Pb^{2+} (1,7 ммоль/г) > Cu^{2+} (0,83 ммоль/г) при исходной концентрации нитратов вышеуказанных металлов 20 ммоль/л и температуре 20°С. Одновременное присутствие различных металлов в водном растворе снижало сорбционную емкость по каждому из них. Исследования по регенерации сорбента соляной кислотой с концентрацией 1 моль/л показали, что за 6 циклов сорбционная емкость снизилась на 9%. При этом разрушения адсорбента отмечено не было. К сожалению, в данной работе не был исследован процесс сорбции металлов в нейтральной среде при низких концентрациях на уровне десятых и сотых долей мг/л.

Исследования процесса экстракции и реэкстракции ИТМ в двухфазной четырехкомпонентной системе: водный раствор ИТМ - **изоамиловый спирт - гуминовые кислоты,** показали, что гуминовые кислоты обладают хорошими сорбционными свойствами по отношению к ИТМ. Показано, что сорбционная емкость по Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} в водных растворах может достигать 14, 12,4 и 38,4 мг/г соответственно. Особенностью данного метода является необходимость регенерации гуминовых кислот соляной кислотой. Максимальная степень удаления металлов из растворов наблюдается при различных значениях реакции среды: меди при *pH* 7,8 (эффективность 95%), кобальта при *pH* 8,6 (Э=92,5%), никеля при *pH* 8,8 (Э=77,5%), цинка при *pH* 8,2 (Э=93,5%).

Для решения практических задач по доочистке от ИТМ все чаще стали применять природные цеолиты клиноптилолитовой структуры.

Клиноптилолит имеет высокую катионную емкость, обладают высокой химической и термической стабильностью.

В работе [3] изучались сорбционные свойства клиноптилолитовых пород различных месторождений России с содержанием клиноптилолита не менее 60–70% (весовых). Опыты проводились с необогащенными образцами цеолита с размером фракций 1-2 мм на модельном растворе следующего состава, мг/л: NH^{4+} – 40; Pb^{2+}– 2,95; Ba^{2+} – 3,68; Sr^{2+} – 1,65; Ca^{2+} – 2,15; Cu^{2+} – 2,2; Zn^{2+} – 2,5; Co^{2+} – 1,5; Ni^{2+} – 1,2. Скорость фильтрования раствора - 4 м/ч, температура - 20° С. Установлено, что наилучшие результаты по очистке сточных вод от ИТМ показали *Na*-формы клиноптилолита и эрионита.

Доказано, что **высококремнистый цеолит** месторождения «Сокирница» обладает хорошими кинетическими и равновесными параметрами при извлечении ИТМ из растворов сложного состава. При этом происходит 100 %-е извлечение крупных катионов Pb^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+} и 93 %-е удаление остальных катионов тяжелых металлов. Избирательная селективность клиноптилолита к ионам металлов при низком их содержании в растворе возрастает в ряду $Ni<Co<Cu<Pb$.

Для оценки различных типов сорбентов и выбора наиболее эффективного в ОАО «НИИ ВОДГЕО» были проведены сравнительные исследования по извлечению ИТМ **природными цеолитами, активным углем** «КАД-И» и сорбентом «Глинт» [85]. По результатам исследований было установлено, что активные угли и сорбент «Глинт» практически не извлекают ИТМ, а последний повышает концентрацию ионов Al^{3+}, т.к. относится к алюмосиликатам. Опыты с применением клиноптилолита при начальной суммарной концентрации ионов металлов 1,15 мг/л позволили достичь нормативы по всем исследуемым веществам, мг/л: меди – менее 0,001, цинка и марганца - менее 0,01, алюминия – до 0,04. Сорбционная емкость клиноптилолита при равновесных концентрациях равных ПДК, мг/г: для алюминия – 0,45; цинка и железа – 0,1; марганца – 0,025; для

меди – 0,0014. Исследования по очистке сточных вод г. Хабаровска проводили в условиях нейтральной среды. Регенерация клиноптилолита не исследовалась.

Для исследования сорбции ионов меди и цинка на **клиноптилолите** в форме NH_4^+ был использован модельный раствор с pH 5, содержащий 8,95 мг/л Cu^{2+} [22]. Концентрации других конкурирующих ионов составляли, мг/л: *Na* - 20,8; *K* - 6,5; *Ca* - 4,95; *Mg* - 9,3. Клиноптилолит массой 20 г с размером зерен 0,25-0,5 мм был помещен в колонку объемом 25 см^3. Расход модельного раствора - 50 мл/ч. После прохождения 300 колоночных объемов проскока ИТМ обнаружено не было. Десорбцию меди проводили 0,1 М раствором $(NH_4)_2SO_4$ с расходом 50 мл/ч. Основное количество меди было удалено из сорбента при пропускании тринадцати колоночных объемов (эффективность регенерации составляла 60,6%).

В настоящее время научно обоснован и экономически целесообразен выбор **глинистых материалов** для сорбции примесей органического и неорганического происхождения. Широко распространены и экологически безвредны сорбенты на углеродной основе, силикагели, природные и искусственные цеолиты, а также различные силикаты слоистой и ленточной структуры [21].

Силикаты и алюмосиликаты представляют собой обширную группу минералов. Для них характерен сложный химический состав и изоморфные замещения одних элементов и комплексов элементов другими.

Атомная структура большинства **силикатов** сложена двумя единицами. Одна структурная единица состоит из двух слоев плотноупакованных атомов кислорода или гидроксил-ионов, в которых атомы алюминия, железа или магния расположены в октаэдрической координации таким образом, что каждый из них находится на равном расстоянии от шести атомов кислорода или гидроксил-ионов. Вторая структурная единица образована кремнекислородными тетраэдрами. В

каждом тетраэдре атом кремния одинаково удалён от четырёх атомов кислорода или гидроксил-ионов, с атомом кремния в центре, чтобы сбалансировать структуру [21]. Важной особенностью тетраэдрического алюминия в каркасных структурах силикатов является обязательное присутствие катионов щелочных и щелочноземельных металлов. В результате различного способа соединения тетраэдров в одномерные, двумерные или трехмерные структуры (вторичная структура), так же в результате замещения дополнительных катионов [21], глинистые минералы могу быть разбиты на группы.

Главными породообразующим минералами является группа слоистых силикатов и алюмосиликатов, наиболее типичные представители - каолинит и монтмориллонит.

Для монтмориллонита характерна трехслойная кристаллическая структура, основанная на *Al-Fe-Mg*-октаэдрической сетке, заключенной между кремнекислородными тетраэдрами с толщиной силикатного слоя 0,94 нм. В структуре каолинита основным строительным элементом служит не трехслойный, а двухслойный пакет, который состоит из одной тетраэдрической и одной октаэдрической сеток (или же из одного слоя тетраэдров и одного слоя октаэдров). Обычно обменная емкость монтмориллонитов составляет примерно 0,7-1,0 мг-экв/г [21].

Частицы глинистых материалов обладают высокой способностью к ионному обмену, физической и химической сорбции. Очень большую сорбционную способность обеспечивают высокая дисперсность и чрезвычайно развитая поверхность. Способность к химической сорбции связывают с предполагаемым наличием *AlOH* групп на их поверхности [54].

Глинистые минералы в водных средах подвержены эффекту пептизации, т. е. диспергированию. Частицы глинистых минералов, находясь в воде, гидратируют с образованием двойных электрических слоев [32].

Значительно расширить практическое применение слоистых силикатов для очистки водных сред можно **за счет модифицирования** их поверхности [65]. При этом, по данным многочисленных исследований, монтмориллонит и его модифицированные формы обладают более высокой сорбционной способностью к металлам, чем каолинит [39].

Установлено, что **термообработка** бентонитовых глин практически не влияет на минералогический состав и структуру получаемых из нее сорбентов, но положительно влияет на механическую прочность гранул. Это связано с испарением всей кристаллизационной и структурной воды и с увеличением процентного содержания макропор. Однако с увеличением температуры удельная поверхность термически обработанной глины уменьшается: при нагреве до Т=550°С она составляла 37 $м^2$/г, а при Т=800°С – только 12 $м^2$/г. Также отмечено, что высокотемпературный обжиг снижает сорбционную активность сорбентов. Например, максимальная сорбционная емкость по отношению к свинцу бентонитовых гранул, термически модифицированных при Т=550^{0}С составила 2,12 мг/г, а при Т=800^{0}С – 1,2 мг/г. Сорбционная емкость бентонитовых гранул по отношению к железу выше, чем к свинцу. При Т=550^{0}С сорбционная емкость по отношению к железу составила 3,2 мг/г. Лучшей сорбционной емкостью обладают бентонитовые глины после **термической обработки** при температуре 500-600 ^{0}С [54].

Природный каолинит, прокаленный при 550°С и сырой бентонит (в основном монтмориллонит), предварительно обработанный солями железа, алюминия и магния, использовались для удаления ионов мышьяка из модельных грунтовых вод. Эффективность сорбции варьировалась в пределах 92-99% при сорбционной емкости свыше 4,5 мг/г. Обработка метакаолина солями железа и марганца показала высокую эффективность сорбции (больше 97%). Сорбционная емкость обработанного метакаолина колебалась от 0,1 до 2,0 мг/г. По данным эксперимента при температуре обжига Т=600 ^{0}С истираемость образцов составила 0,25% (при норме не

более 5%), а измельчаемость 2,2 % (при норме не более 4%). При Т=700 ^{0}С истираемость составила 0,1%, а измельчаемость 1,2 %. При воздействии температуры свыше 700 ^{0}С наблюдалось снижение значений удельной плотности [54].

В работе [12] показана возможность использования термически модифицированного (400–600 °С) брусита при очистке природных вод от железа и марганца. Результаты исследований влияния термообработки природных силикатных минералов на их сорбционные свойства свидетельствуют, что термообработка при высоких температурах (500–800°С) снижает сорбционную емкость таких силикатных минералов. [48]

Важной переменной, определяющей адсорбцию ионов металлов на глинистых минералах, является pH раствора [21]. Были проведены эксперименты при различных начальных значениях pH в диапазоне 2-9. Оценивалось влияние исходного pH на сорбцию *Cd* (II), равновесного pH и влияния исходного pH на эффективность сорбции в присутствии электролита. По итогам эксперимента был сделан вывод, что максимальное количество *Cd (II)* сорбировалось в виде ионов Cd^{2+} до pH 8, но выше этого pH адсорбция *Cd (II)* происходила в виде $Cd(OH)^+$ или микроосаждения на поверхности сорбента.

В сильно кислой среде (pH менее 3-3,5) извлечение всех изученных металлов, находящихся, в основном, в катионной форме, падает вследствие конкурентного действия кислоты. При повышении pH раствора более 4-5 образуются гидролизованные формы металлов, которые и задерживаются сорбентом [21].

По данным исследований [100] монтмориллонит, модифицированный покрытием с хитозаном, снижает свои сорбционные свойства при значении pH ниже 4. Сорбционная емкость для термически обработанного при Т=440 ^{0}С бетонита с увеличением pH так же возрастает: при pH=9 получено значение 196 мг/г.

Намывные фильтры применяются в схемах подготовки воды на тепловых и атомных электростанциях, в пищевом производстве, предназначены для механической и ионной очистки паровых конденсатов, питательной воды котлов. В качестве фильтрующего материала, в зависимости от назначения, используют диатомит, целлюлозу, асбест, бентонит, перлит, активированный уголь, кизельгур, а также смесь порошковых ионитов. Намывные фильтры применяют на заключительных стадиях очистки, что позволяет обеспечить высокую эффективность очистки по взвешенным веществам, железу, примесям солей жесткости и кремниевой кислоты, а также успешную сорбцию углеводородов [1,45].

В технологии очистки маломутной и малоцветной воды распространен метод, основанный на фильтровании с добавлением специальных вспомогательных фильтрующих веществ (диатомит, целлюлоза, бентонит и др.) через слой того же порошка, предварительно нанесенного на фильтрующий элемент. Этот процесс реализуется на **намывных фильтрах**. Традиционной областью их использования является обработка жидких сред со сравнительно небольшим содержанием взвесей при необходимости обеспечить их задержание на уровне 95-100%. Качество очистки от взвешенных веществ на напорных намывных фильтрах зависит только от используемого вспомогательного фильтрующего материала.

Авторы статьи [1] выделили основные преимущества использования **намывных фильтров**: малые габариты и масса, высокая степень очистки от взвеси, отсутствие необходимости применения химических добавок для повышения эффективности фильтрования, практически неограниченный срок службы, простота регенерации, широкая область применения (от очистки пищевых продуктов до доочистки сточных вод), дешевизна фильтрующего материала. Такие фильтры используются при очистке воды в плавательных бассейнах. Рекомендуется применение намывных

фильтров с использованием в качестве фильтрующего материала перлита или диатомита.

Сдерживающим фактором широкого использования природных минералов для сорбционной очистки сточных вод от ИТМ является отсутствие эффективных технологий производства соответствующих сорбентов, а также эффективных технологических решений по извлечению отработанного сорбента из очищенных сточных вод.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

1. Ионы тяжелых металлов в значительном количестве содержатся в промышленных сточных водах предприятий рудного производства, гальванических цехов, машиностроения, металлообработки и подлежат извлечению на сооружениях локальной очистки до установленных требований приема в городские канализационные сети. В городских сточных водах тяжелые металлы содержатся в концентрациях, допустимых для биологической очистки, но в процессе биологической очистки не снижаются до норм $ПДК_{рыбхоз.}$
2. Анализ технической литературы показал, что большинство исследований проведено при высоких исходных концентрациях ИТМ в сточных водах, тогда как в области низких концентраций, т.е. в области доочистки сточных вод до норм приема в городскую канализацию или отведения в водные объекты рыбохозяйственного значения, данные процессы изучены недостаточно.
3. Установлено, что доочистка биологически очищенных городских и производственных стоков от ИТМ возможна мембранным фильтрованием и ионным обменом. Широкое внедрение мембранных методов сдерживается необходимостью обработки концентрата, содержащего ионы тяжелых металлов в растворенной и связанной формах. Основными недостатками ионообменной технологии являются высокие затраты на химические реагенты для регенерации ионитов, образование значительных

количеств элюатов, которые, в свою очередь, требуют очистки с извлечением ИТМ в виде нерастворимых соединений.

4. Наиболее перспективным направлением по решению проблемы доочистки сточных вод от ионов тяжелых металлов до $ПДК_{рыбхоз}$ являются сорбционные технологии. Выбор глинистых материалов для сорбции ИТМ обусловлен избирательностью извлечения ИТМ и географической доступностью. Сдерживающим фактором широкого использования сорбентов на основе глин для доочистки сточных вод от ИТМ является отсутствие эффективных технологий их производства и применения. Извлечение отработанных сорбентов данного типа из очищенных сточных вод возможно с применением намывных фильтров, что требует проведения дальнейших исследований.

ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГЛИН И ИССЛЕДОВАНИЕ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

2.1. ИСХОДНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

Высокие сорбционные и ионообменные свойства глин, возможность модификации и наличие крупных месторождений определили их как основу для получения нового сорбента, применяемого для доочистки воды от ионов тяжелых металлов. Однако из-за отсутствия технологических схем использования и физических особенностей (низкая механическая прочность) глины не нашли широкого применения в нашей стране в качестве сорбентов. В то же время многочисленные отечественные и зарубежные исследования природных глин и их модификаций, как показано в разделе 1.5, подтверждают их эффективность и универсальность по удалению тяжелых металлов из водных растворов. Целью данного исследования было использование местных природных материалов для создания нового сорбента, изучение его физических, химических и сорбционных свойств по доочистке сточных вод от ионов тяжелых металлов. Исходные компоненты были выбраны с учетом анализа технической литературы из природных компонентов, которые в достаточном количестве представлены в Приволжском регионе.

В качестве основы для новых сорбционных образцов были исследованы два вида глин из разных действующих месторождений с большим запасом исходного сырья и хорошо изученным мономинеральным составом – месторождение карьера «Жигулевский» (глина №1) и карьер «Тольяттинский кирпичный завод» (глина №2), а также доломит; торф; древесная зола; пшеничная шелуха. Полученные результаты опубликованы в [74]

Химический состав основных компонентов был определен методом энергодисперсионной рентгенолуорисцентной спектрометрии на спектрометре *EDX 8000 Shimadzu*. Результаты представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

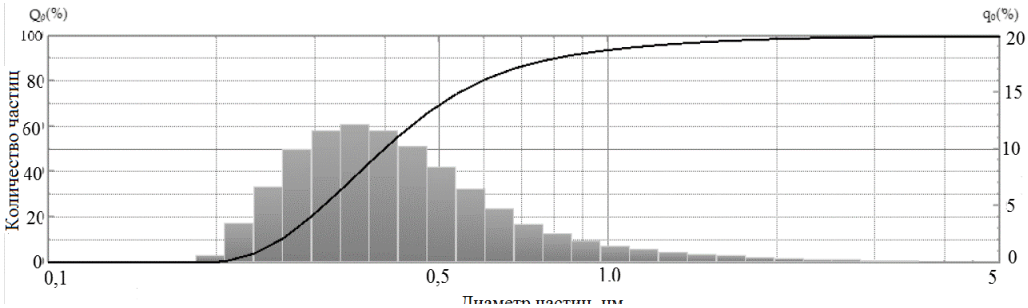
Химический состав основных компонентов

Оксид	Монтмориллонит (глина №1)		Каолинит (глина №2)		Доломит		Древесная зола	
	C, %	3σ , %	*C*, %	3σ , %	*C*, %	3σ , %	*C*, %	3σ , %
SiO_2	68,72	5,78	59,86	5,12	17,16	3,01	32,96	3,84
CaO	8,54	0,43	0,55	0,056	70,20	0,96	37,19	0,76
Fe_2O_3	8,61	0,06	1,58	0,018	8,28	0,09	5,93	0,06
K_2O	3,73	0,24	1,30	0,109	1,79	0,13	14,39	0,42
SO_3	3,64	1,09	отс.	-	1,12	0,11	3,40	1,67
TiO_2	1,32	0,06	1,37	0,041	отс.	-	1,56	0,075
Al_2O_3	5,03	-	35,18	6,66	отс.	-	отс.	-
ZnO	отс.	-	отс.	-	отс.	-	2,36	0,075
Другие	0,41	-	0,16	-	1,45	-	2,21	-

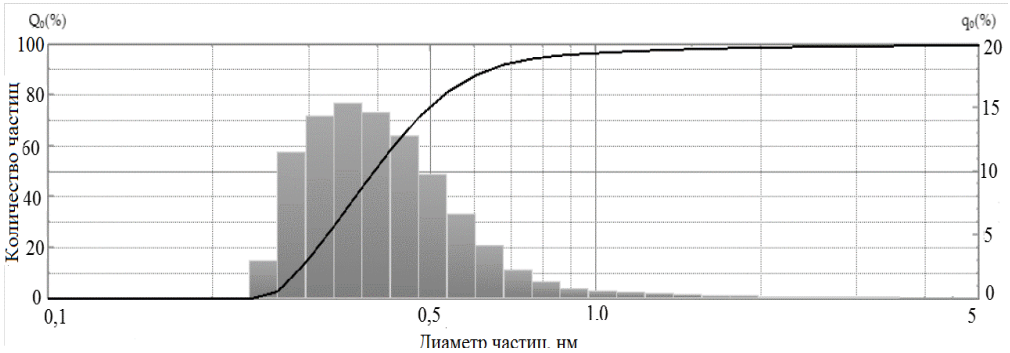
Примечание: *C* – концентрация, массовые %; 3σ – относительная погрешность, измеряемая прибором, %

Проведенный химический анализ образцов глин показал высокое процентное содержание оксидов кремния и алюминия, способных к изоморфному замещению. Наличие оксидов K_2O свидетельствует присутствии гидрослюд в сырье.

Анализ частиц глин №1 и №2 после размола, проведенный методом лазерной дифракции на лазерном дифракционном анализаторе размеров частиц *SALD-2300 Shimadzu*, показал, что основной размер частиц образцов лежит в диапазоне 0,2-0,5 нм (рис. 2.1). По классификации ГОСТ 9169-92 такие глины относят к высокодисперсным.



а)



б)

Рис. 2.1. Результаты распределения по размерам частиц: а) глина №1; б) глина №2

2.2. МЕТОДИКА МОДИФИКАЦИИ ПРИРОДНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Методика подготовки исходных компонентов для экспериментальных образцов включала отмучивание глин в дистиллированной воде для отделения пород от тяжелых минеральных включений, затем образцы центрифугировали и высушивали в сушильном шкафу до постоянного веса при температуре 105°С. Торф подвергали пиролитическому отжигу 15 минут при температуре 600 °С. Высушенные компоненты измельчали в фарфоровой ступке, а потом – в шаровой мельнице *Retsch PM 100* с частотой вращения 3000 об/мин в течение 30 мин. После размола компоненты смешивали в различных массовых частях. Соотношение исходных композиций компонентов в составе образцов сорбентов представлено в табл. 2.2. В качестве затворителя использовали дистиллированную воду, крахмал или добавляли эмульсию поливинилацетата с 85–95 % концентрацией. Полученные образцы отправляли на отжиг в кислородсодержащей среде в муфельную печь.

Печь программировали на постепенный нагрев в течение 2 ч до 550 °С, выдерживали 4 ч и еще 2 ч образцы остывали в печи с постепенным снижением температуры [74].

Таблица 2.2

Соотношение композиций компонентов в образцах сорбентов, массовые части

Номер образца	Компоненты								
	монтмориллонит	каолинит	торф	древесная зола	доломитовая мука	пшеничная шелуха	дистиллированная вода	поливинилацетат	пищевой крахмал
1	1	1	1	1				4	
2	1	1	1	0,1				3	
3	1	1	1	0,1			2		
4	1	1	1		1		1,8		
5	1	1	1				1,4		
6	4	2	1					3	
7	1	1	1				1,6		
8	1	1	1		0,1		3		
9	1	1				1		1,6	
10	1	1					2		2

2.3 МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Статика и кинетика сорбции образцов была изучена по ионам меди, железа, цинка, свинца и алюминия. Модельный многокомпонентный раствор готовили растворением в дистиллированной воде навесок солей $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $MnCl_2 \times 4H_2O_4$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $Pb(NO_3)_2$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ марок «химически чистый» и «чистый для анализа» в дистиллированной воде. Для построения изотерм сорбции в работе использовали метод неизменных навесок и переменных концентраций ионов тяжелых металлов.

Для определения необходимого для достижения равновесия времени взаимодействия сорбент/раствор проводились кинетические исследования

с образцом сорбента массой m и многокомпонентным раствором объёмом V при продолжительности контакта T от 5 до 150 минут.

Для построения изотерм сорбции на модельных растворах использовали метод неизменных навесок и переменных концентраций ионов тяжелых металлов (от 27 до 0,05 мг/л). Для получения разных концентраций в многокомпонентном модельном растворе готовили пять однокомпонентных растворов с исходной концентрацией 50 мг/л. Для этого заданные навески солей растворяли в дистиллированной воде объемом 1 л. Различные концентрации получались путем дозирования рассчитанного объема концентрированных растворов в дистиллированную воду. Растворы готовились в объеме, достаточном для двух параллельных проб. Объем раствора составлял 200 мл, масса сорбента – 1 г, температура 20° С. Продолжительность контакта сорбент – раствор при непрерывном перемешивания была принята 150 минут заведомо достаточной для достижения равновесной концентрации C_p.

Эксперименты в статических условиях на реальных сточных водах были проведены путем контакта пробы воды с сорбентами в течение 90 мин. Необходимая для достижения равновесия продолжительность контакта была определена в ходе кинетических исследований. Дозы сорбентов изменялись в диапазоне 0,1-1 г/л.

Сорбционную емкость (СЕ, мг/г) вычисляли по убыли концентрации металла:

$$CE = \frac{C_{исх} - C_p}{m} \cdot V, \qquad (1)$$

где $C_{исх}$ - исходная концентрация ионов металла в растворе, мг/л; C_p - концентрация ионов металла после взаимодействия с сорбентом, мг/л; m - масса сорбента, г; V - объем раствора, л.

Перемешивание проводилось при помощи магнитных мешалок при температуре 20±1°C. Скорость перемешивания не влияла на величину сорбции. За 5 минут до окончания времени контакта мешалки

выключались, пробу отстаивали от частиц глины и фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента» с размером пор 2-3 мкм.

Концентрацию ионов металлов в растворе определяли на всех этапах очистки с помощью оптико-эмиссионного спектрометра *Avio* 200 с предварительной подготовкой проб системой микроволнового разложения «МАРС 6» по ПНДФ 14.1:2:4.135-98 «Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в пробах питьевой и сточных вод методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой». Погрешность измерения - не более 2 %. Работы по определению концентраций загрязнений велись в аккредитованной лаборатории, все используемые приборы прошли поверку.

При сравнении сорбционных свойств модифицированной глины с тремя известными сорбционными материалами, навеску сорбентов массой 1 г добавляли в модельный раствор объемом 200 мл при температуре 20 °С и перемешивали магнитными мешалками. Эксперименты проводились в статических условиях на однокомпонентном модельном растворе, в диапазоне исходных концентраций ионов меди, аналогичных концентрациям в очищенных сточных водах городов, нефтеперерабатывающих предприятий и после химического осаждения сточных вод гальванических цехов. Исследуемые образцы и их фракционный состав представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3

Характеристика сорбционных материалов

№	Название образцов	Производитель	Фракция
1	Холинский цеолит	Забайкальское месторождение	0,5-0,8 мм
2	Синтетический цеолит *NaX*	ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов»	Гранулированный, цилиндрическая форма d=1,6 мм
3	Модифицированные древесные опилки	Экспериментальный образец	Произвольного размера толщиной не более 1-2 мм

Экспериментальный образец модифицированных опилок готовили согласно методике, описанной в [73]: в 5 %-й раствор ортофосфорной кислоты, приготовленный на дистиллированной воде, объемом 1000 мл добавляли древесные опилки, смесь нагревали до температуры 100°С и перемешивали в течение часа. Потом проводили промывку до прозрачной воды и помешали в сушильный шкаф на 40 минут при температуре 110°С.

Цеолит Холинского месторождения предварительно просеивали с целью получения фракции 0,5-0,8 мм, промывали дистиллированной водой и высушивали до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 105°С. Образцы синтетического цеолита не подвергали предварительной подготовке.

2.4 ВЫБОР СОСТАВА НОВОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЛИН

После термической модификации 10 образцов модифицированной глины с разными составами согласно табл. 2.2, изучались их сорбционные свойства с целью определения образца с наибольшей емкостью и высокой скоростью сорбции по отношению к ионам тяжелых металлов. Сравнение образцов между собой и активированным углем марки «БАУ-А» проводилось в статических условиях. Материалы данных экспериментов были опубликованы в работе [73].

Кинетика сорбции модифицированных образцов была изучена по ионам Cu^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} и Al^{3+} при исходных концентрациях 0,66-2,3 мг/л. Методика эксперимента, включая приготовление исходного модельного многокомпонентного раствора, описана в разделе 2.3. В каждом опыте навеску сорбента массой 1±0,03 г добавляли в модельный раствор объемом 200 мл при температуре 20°С и смесь перемешивали. В табл. 2.4 представлены концентрации ИТМ в исходной и очищенной воде и продолжительность контакта, соответствующая достижению равновесия по каждому металлу.

Таблица 2.4

Результаты эксперимента по сорбции ионов тяжелых металлов образцами сорбента на основе модифицированной глины из модельного раствора

№ образца	Медь	Железо (III)	Марганец (II)	Цинк	Свинец	Алюминий
	ПДК $_{рыбхоз}$, мг/л					
	0,001	0,1	0,01	0,01	0,006	0,04
	Исходная концентрация, мг/л					
	0,66	1,14	0,821	1,61	0,9	2,3
	Концентрация в очищенной воде, мг/л/время установления равновесия, мин.					
1	0,002/150	0,061/40	0,249/150	0,136/150	0,005/20	0,035/150
2	0,002/150	0,059/10	0,226/150	0,007/90	0,005/5	0,038/90
3	0,001/150	0,005/10	0,0095/40	0,009/10	0,001/10	0,260/150
4	0,002/150	0,022/10	0,01/60	0,009/20	0,006/20	0,254/150
5	0,001/150	0,033/20	0,01/90	0,005/40	0,006/5	0,275/150
6	0,001/150	0,014/5	0,006/20	0,012/60	отс. /40	0,361/150
7	0,001/150	0,046/20	0,002/150	0,005/90	отс. /40	0,182/150
8	0,001/90	0,009/5	0,005/60	0,008/20	0,001/5	0,273/150
9	0,001/150	0,008/5	0,004/20	0,005/150	0,004/5	0,256/150
10	0,018/150	0,05/150	0,315/150	0,358/150	0,006/150	0,083/150
БАУ-А	0,016/90	0,092/10	0,04/150	0,018/150	отс. /150	0,058/150

Анализ табл. 2.4 показывает, что ПДК Cu^{2+}, Mn^{2+} и Zn^{2+} было достигнуто при применении образцов №№3 и 5-9, а ПДК Al^{3+} - с помощью сорбентов №1 и №2. Концентрация ионов железа и свинца в очищенной воде была ниже ПДК$_{рыбхоз}$ при использовании всех исследованных сорбентов, включая активированный уголь БАУ-А. Установлено, что ионы меди, железа, марганца, цинка и свинца хорошо сорбировались образцами №№ 3 и 5-9. В тоже время эти сорбенты оказались низкоэффективными для удаления алюминия. При очистке воды от алюминия лучшие результаты были достигнуты на образцах №1 и №2, недостаточно эффективных для удаления Cu^{2+}, Mn^{2+} и Zn^{2+}.

На рис. 2.2 приведены кинетические зависимости сорбции ионов тяжелых металлов образцами, которые показали высокую скорость сорбции и позволили достичь ПДК $_{рыбхоз}$.

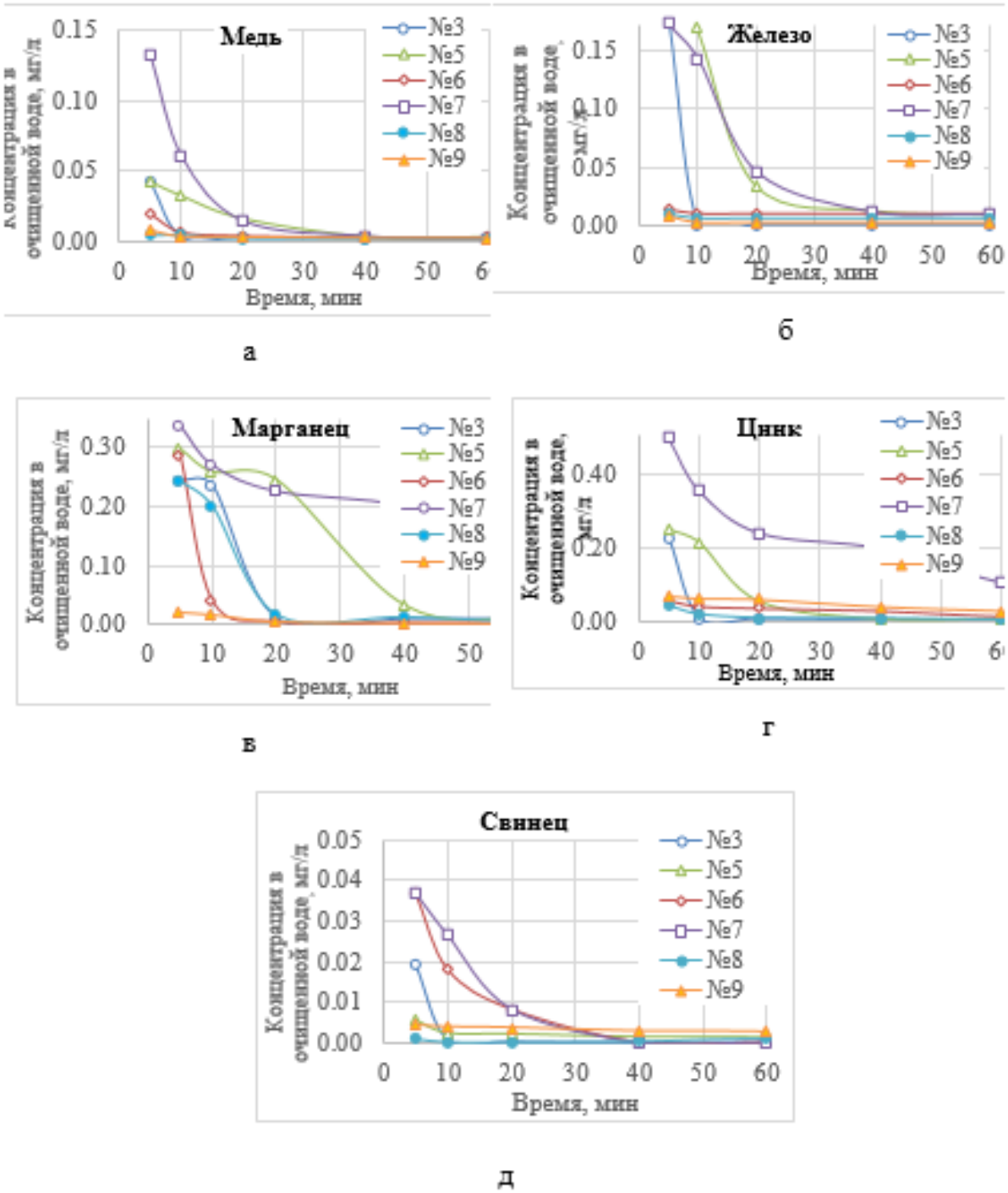


Рис. 2.2. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов: а - медь, б -железо, в - марганец, г - цинк, д - свинец; 3-9 – номера образцов

Данные рис. 2.2 а свидетельствуют о хороших кинетических свойствах образцов 3, 6 и 9: исходная концентрация ионов меди была снижена с 0,66 мг/л до тысячных долей мг/л за 10 минут. Лучший результат оказался у образца №8, при использовании которого через 5 минут контакта содержание меди уменьшилось до 0,005 мг/л, а к 90

минуте достигло ПДК$_{рыбхоз}$. Рис. 2.2.б показывает, что лучшая кинетика сорбции железа была отмечена у сорбентов №№ 6, 8 и 9, при применении которых было достаточно 5 минут контакта, чтобы достигнуть ПДК $_{рыбхоз}$. Как видно из рис. 2.2в, самая высокая скорость сорбции марганца наблюдалась у образцов №6 и №9. К 20 минуте взаимодействия концентрация ионов металла снизилась с 0,82 мг/л до 0,006 и 0,004 мг/л соответственно, что ниже ПДК$_{рыбохоз}$ 0,01 мг/л. Данные 2.2 г показывают преимущества образцов №3 и №8, применение которых позволило получить концентрации цинка ниже ПДК$_{рыбохоз}$ 0,01 мг/л за 10 и 20 минут соответственно. Рис. 2.2 д демонстрирует высокую скорость сорбции свинца у всех отобранных образцов. Наилучшие результаты оказались у сорбентов №№ 5, 8 и 9, у которых к 5-й минуте взаимодействия концентрация ионов свинца была ниже ПДК$_{рыбохоз}$ 0,006 мг/л [73].

Полученные данные показали, что образцы №№ 3, 5, 8 и 9 наиболее универсальны для глубокой очистки сточных вод, содержащих ионы меди, железа, марганца, цинка и свинца.

На рис. 2.3 приведены кинетические кривые образцов №1 и №2, обеспечивающих снижение концентрации алюминия до рыбохозяйственного ПДК$_{рыбохоз}$ 0,04 мг/л. Лучшие результаты показал сорбент №2, позволяющий так же получить приемлемые результаты по сорбции остальных ионов тяжелых металлов (ПДК$_{рыбохоз}$ не было достигнуто только по меди и марганцу). Состав данного сорбента характеризуется наличием обоих видов глин, торфа, древесной золы и поливинилацетата в качестве затворителя.

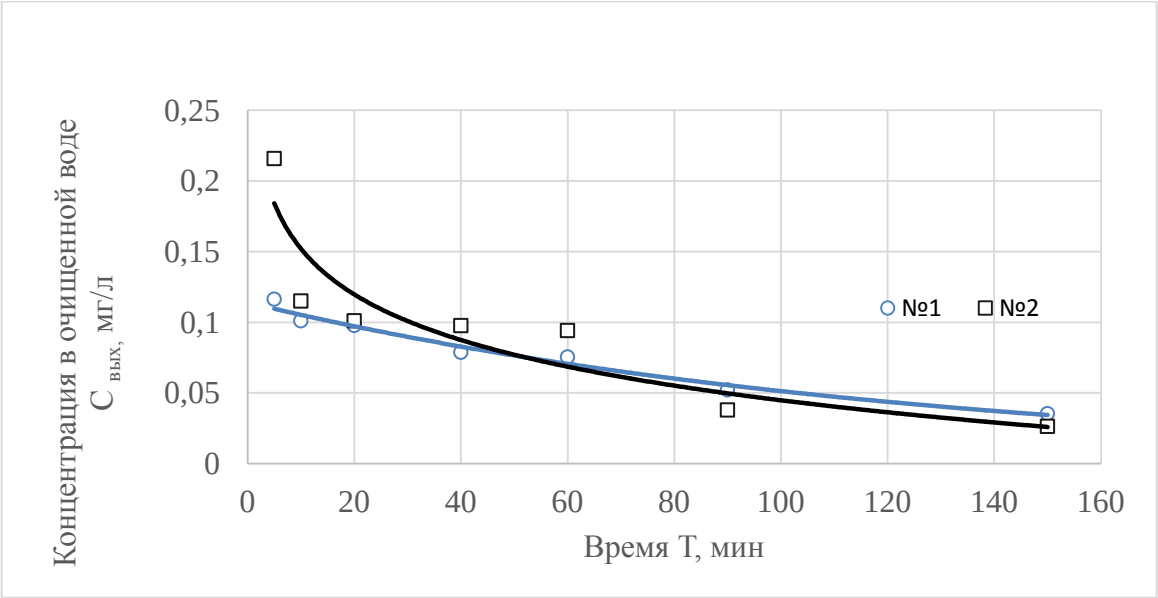


Рис. 2.3. Кинетика сорбции ионов алюминия: 1 и 2 – номера образцов

Сводный график зависимости остаточных концентраций ИТМ от времени контакта для образца №8 представлен на рис 2.4.

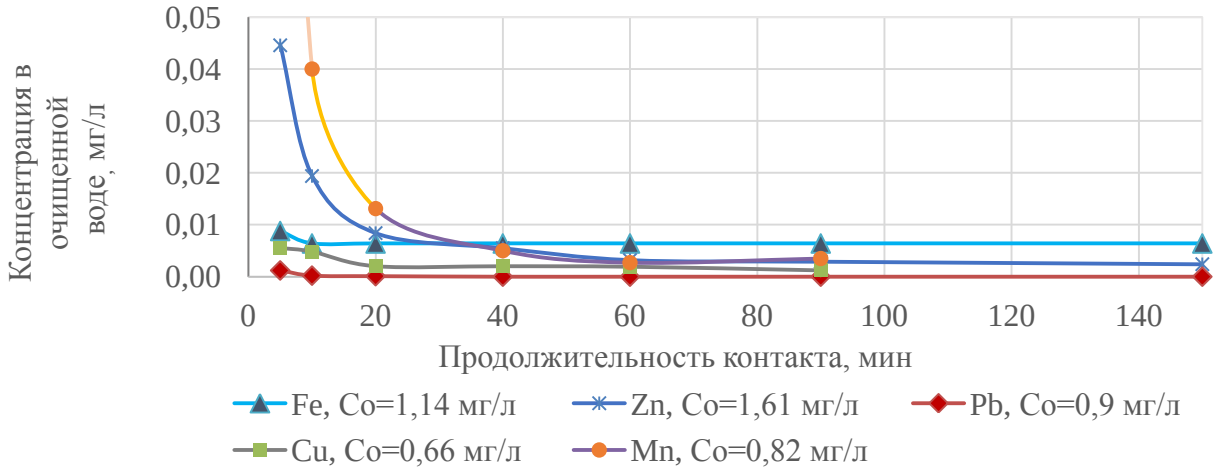
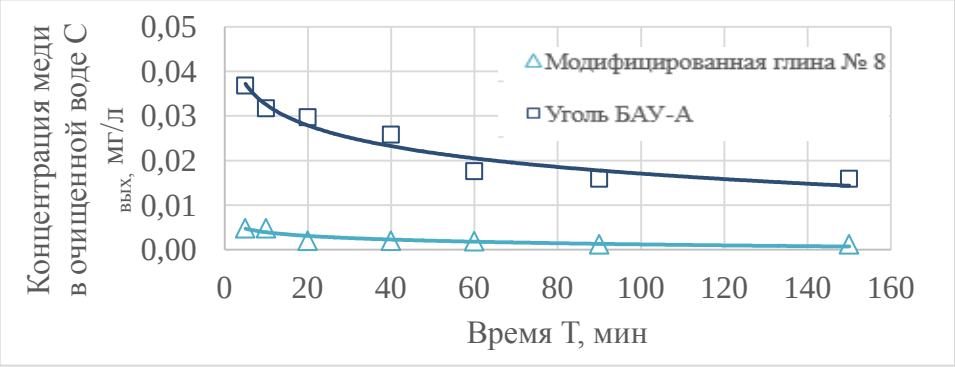
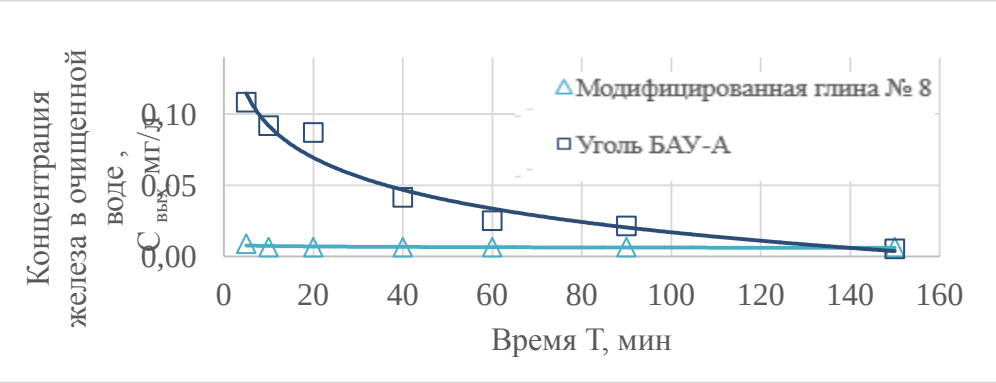


Рис. 2.4. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов из многокомпонентного модельного раствора образцом «МГ−8»

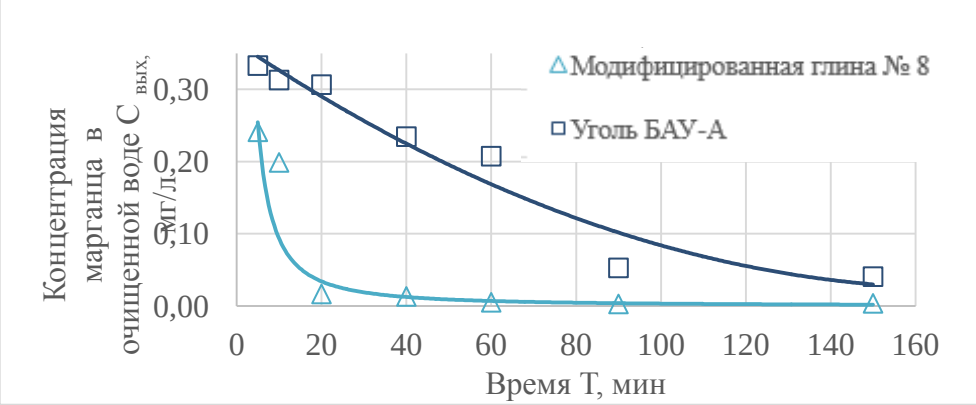
На рис. 2.5 приведены сравнительные кинетические кривые сорбции ионов меди, железа, марганца, цинка и свинца образцом «МГ−8» и активированным углем марки «БАУ-А».


Концентрация меди в очищенной воде С вых, мг/л
0,05
0,04
0,03
0,02
0,01
0,00
0
20
40
60
80
100
120
140
160
Время Т, мин
Модифицированная глина № 8
Уголь БАУ-А

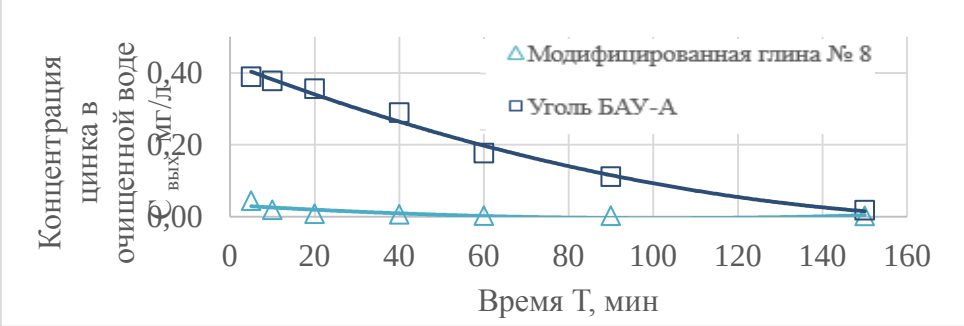
а)


Концентрация железа в очищенной воде , С вых, мг/л
0,10
0,05
0,00
0
20
40
60
80
100
120
140
160
Время Т, мин
Модифицированная глина № 8
Уголь БАУ-А

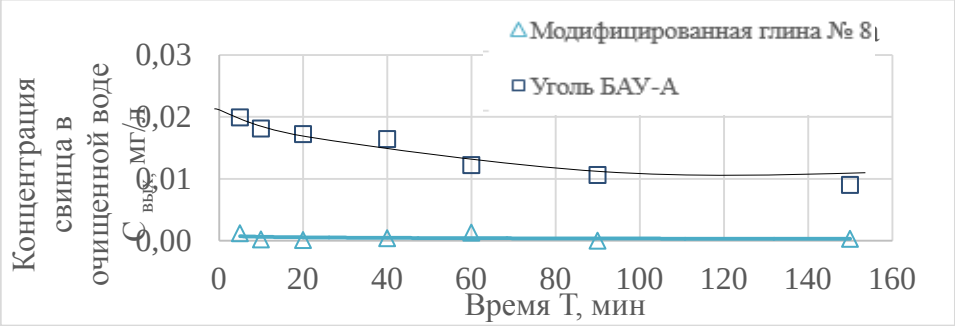
б)


Концентрация марганца в очищенной воде С вых, мг/л
0,30
0,20
0,10
0,00
0
20
40
60
80
100
120
140
160
Время Т, мин
Модифицированная глина № 8
Уголь БАУ-А

в)


Концентрация цинка в очищенной воде С вых, мг/л
0,40
0,20
0,00
0
20
40
60
80
100
120
140
160
Время Т, мин
Модифицированная глина № 8
Уголь БАУ-А

г)



д)

Рис. 2.5. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов сорбентами модифицированная глина «МГ - 8» и БАУ-А: а) медь; б) железо; в) марганец; г) цинк; д) свинец

Анализ рис. 2.5 показывает, что остаточные концентрации и время достижения равновесия по перечисленным ионам тяжелых металлов были значительно ниже при применении модифицированная глина «МГ - 8», чем при использовании активированного угля. Концентрация ионов железа, марганца, цинка, меди и свинца не превышали $ПДК_{рыбохоз}$ при использовании «МГ - 8». В случае БАУ-А концентрации большинства ИТМ превышали $ПДК_{рыбохоз}$. В то же время оба образца оказались малоэффективными для удаления алюминия [73, 11].

Образец №8, изготовленный из равных частей двух видов глин, торфа с добавлением доломита и водой в качестве затворителя, показал лучшие кинетические показатели и более высокую сорбционную емкость. Этот сорбент получил название модифицированная глина «МГ - 8». Дальнейшие исследования по статике сорбции проводились именно с ним.

2.5 ИССЛЕДОВАНИЕ СТАТИКИ СОРБЦИИ ОБРАЗЦА МОДИФИЦИРОВАННАЯ ГЛИНА «МГ – 8»

Эксперимент был проведен на модельном многокомпонентном растворе согласно методике, описанной в разделе 2.3. Изотермы сорбции построены для образца «МГ – 8» по средним концентрациям, определенным из двух параллельных опытов (рис. 2.6). Результаты определения концентрации ионов тяжелых металлов и pH в исходной и очищенной сточной воде представлены в табл. 2.5. Отметим, что значение pH сточных вод после взаимодействия с сорбентом увеличивалось.

Таблица 2.5

Результаты сорбции ионов тяжелых металлов модифицированной глиной «МГ – 8» в статических равновесных условиях

Fe^{3+}			Zn^{2+}			Pb^{2+}			Mn^{2+}			Cu^{2+}			$pH_{исх}$	$pH_{кон}$
$C_{исх}$, мг/л	$C_р$, мг/л	СЕ, мг/г	$C_{исх}$, мг/л	$C_р$, мг/л	СЕ, мг/г	$C_{исх}$, мг/л	$C_р$, мг/л	СЕ, мг/г	$C_{исх}$, мг/л	$C_р$, мг/л	СЕ, мг/г	$C_{исх}$, мг/л	$C_р$, мг/л	СЕ, мг/г		
0,124	0,010	0,023	0,217	0,004	0,043	0,050	0,000	0,010	0,066	0,010	0,011	0,086	0,000	0,017	5,07	9,90
0,268	0,006	0,052	0,823	0,003	0,164	1,054	0,001	0,211	0,361	0,038	0,065	0,588	0,000	0,118	4,53	9,66
4,865	0,004	0,972	2,355	0,008	0,469	1,062	0,002	0,212	1,112	0,240	0,174	1,567	0,000	0,313	4,08	7,70
6,886	0,004	1,376	4,420	0,157	0,853	2,237	0,001	0,447	2,389	0,896	0,299	3,800	0,000	0,760	3,87	7,40
9,872	0,006	1,973	9,840	4,138	1,140	3,893	0,001	0,778	5,345	1,948	0,679	6,819	0,337	1,296	3,62	5,90
16,958	1,312	3,129	17,793	11,025	1,354	5,519	0,130	1,078	8,897	3,162	1,147	13,456	3,464	1,998	3,45	4,74
23,764	7,834	3,186	27,070	18,227	1,769	8,994	0,559	1,687	12,844	7,059	1,157	21,258	9,463	2,359	3,25	4,62

Примечание: СЕ – сорбционная емкость

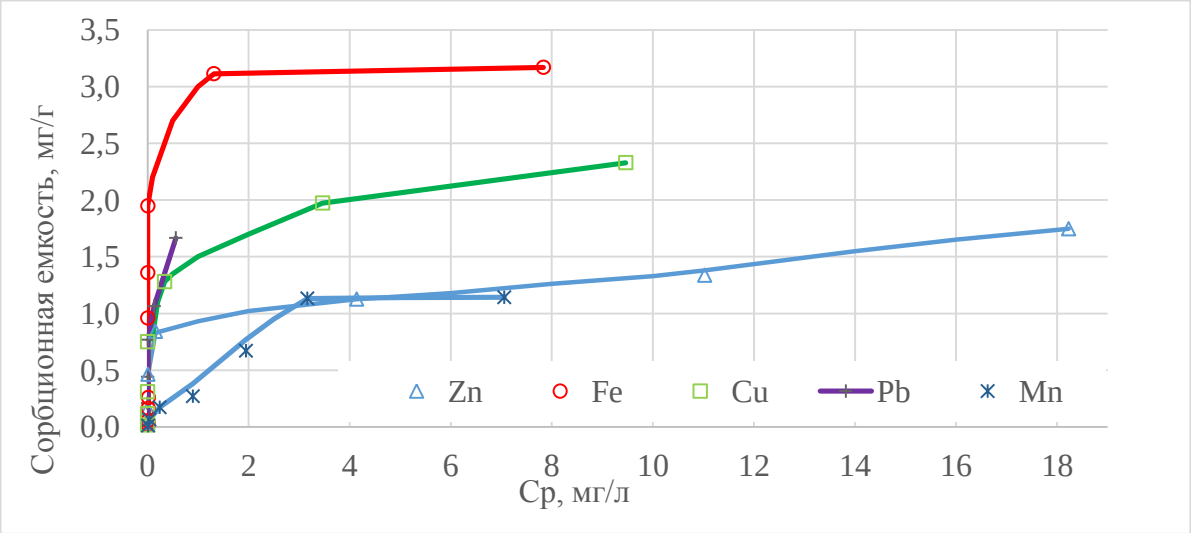


Рис. 2.6. Изотермы сорбции ионов тяжелых металлов сорбентом модифицированная глина «МГ - 8»

Данные рис. 2.6 свидетельствуют, что по ионам железа и марганца было достигнуто состояние, близкое к насыщению, максимальные емкости сорбента, достигнутые по этим металлам - 3,17 и 1,14 мг/г. По ионам меди, цинка, марганца насыщение при заданных концентрациях достигнуто не было и наибольшие значения сорбционной емкости составили 2,33, 1,75 и 1,14 мг/г соответственно. В области низких концентраций изотермы идут практически параллельно оси Y. Особенно это видно на изотермах сорбции Fe^{3+}, Cu^{2+} и Zn^{2+}.

Для выбора математических моделей, наиболее адекватно описывающих изотермы сорбции, и определения соответствующих коэффициентов, были использованы уравнения Лэнгмюра (L), Фрейндлиха (F), Редлиха-Петерсона (RP), Тоха (T), обобщенное Лэнгмюра-Фрейндлиха (LF) (табл. 1.22). Полученные графики представлены на рис. 2.7. Выбор уравнений, наилучшим образом описывающих процесс сорбции каждого из металлов, проводился по максимальному значению коэффициента достоверности аппроксимации R^2. Уравнения включают два-три регулируемых параметра и их значения не могут быть определены методом линейной регрессии или любым надежным графическим способом [118]. По этой причине начальное значение сорбционной емкости M было задано на основе экспериментальных результатов. Параметры k, β и точное значение M,

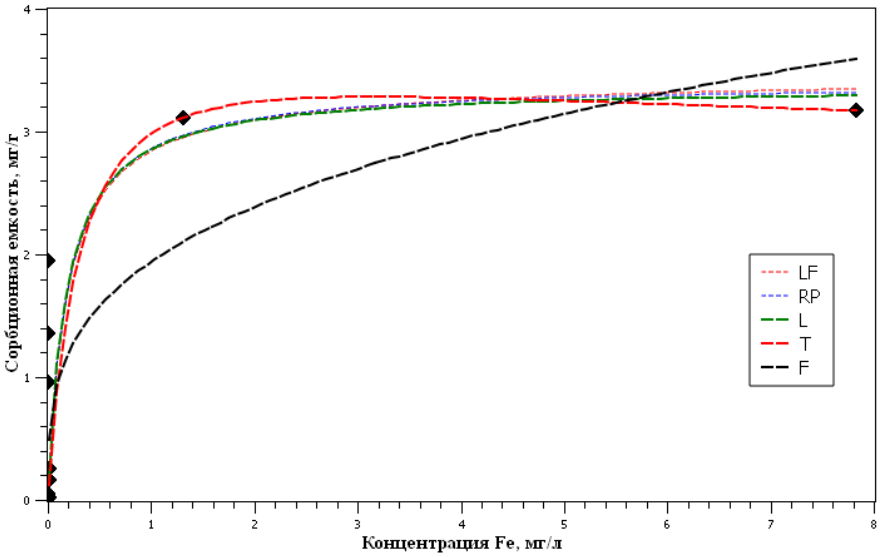
рассчитывали методом наименьших квадратов с использованием программ *MS MathCAD Professional и SciDAVis*. Полученные результаты верны для концентраций, находящихся в диапазоне исследований.

Параметры изотерм и значения коэффициентов достоверности аппроксимации, рассчитанные на основе экспериментальных данных, представлены в табл. 2.6.

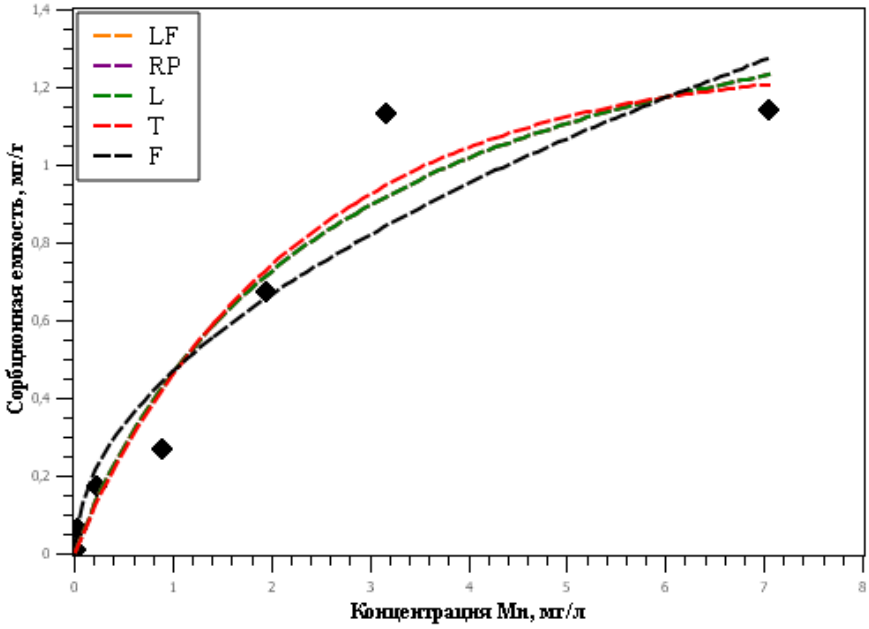
Таблица 2.6

Параметры изотерм сорбции образца «МГ - 8»

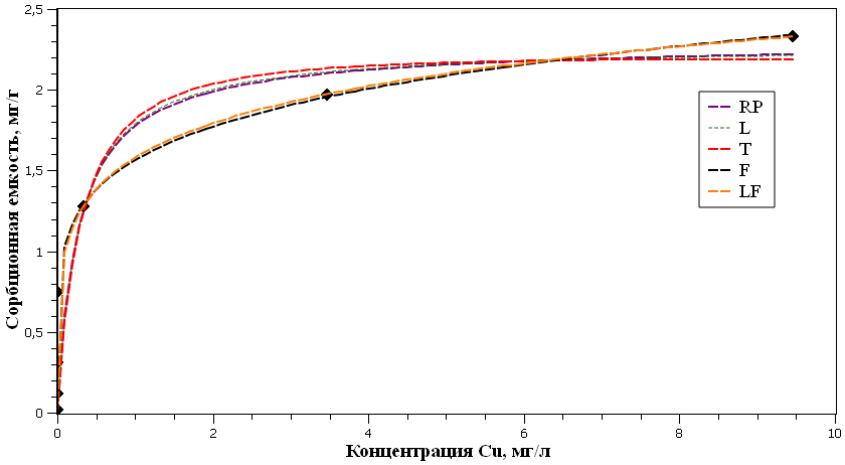
ИТМ	Типы изотерм	Константа, *k*	Степень неоднородности, β	Максимальная адсорбция мг/г, *M*	Коэффициент достоверности аппроксимации, R^2
Fe^{3+}	*L*	5.49	-	3.37	0.994
	LF	5.29	1	3.4	0.992
	RP	5.54	0.99	3.3	0.992
	T	**0.39**	**0.89**	**11.12**	**0.998**
	F	1.61	0.3	1.2	0.847
Zn^{2+}	*L*	13.45	-	1.4	0.842
	LF	0.49	0.28	3	0.911
	RP	11.25	1	1.45	0.833
	T	1.16	1	1.4	0.624
	F	**0.65**	**0.19**	**1.4**	**0.912**
Mn^{2+}	*L*	0.37	-	1.7	0.942
	LF	0.37	1	1.7	0.944
	RP	0.38	1	1.7	0.942
	T	**6.41**	**0.61**	**1.9**	**0.952**
	F	0.26	0.516	1.78	0.906
Cu^{2+}	*L*	3.6	-	2.27	0.865
	LF	0.32	0.24	6.45	0.875
	RP	3.94	0.99	2.2	0.872
	T	0.32	0.97	7.4	0.861
	F	**0.93**	**0.17**	**1.68**	**0.875**
Pb^{2+}	*L*	239	-	1.65	0.813
	LF	0.86	0.3	4.07	0.865
	RP	252	0.99	1.6	0.816
	F	**1.33**	**0.22**	**1.41**	**0.874**


Сорбционная емкость, мг/г
Концентрация Fe, мг/л
LF
RP
L
T
F

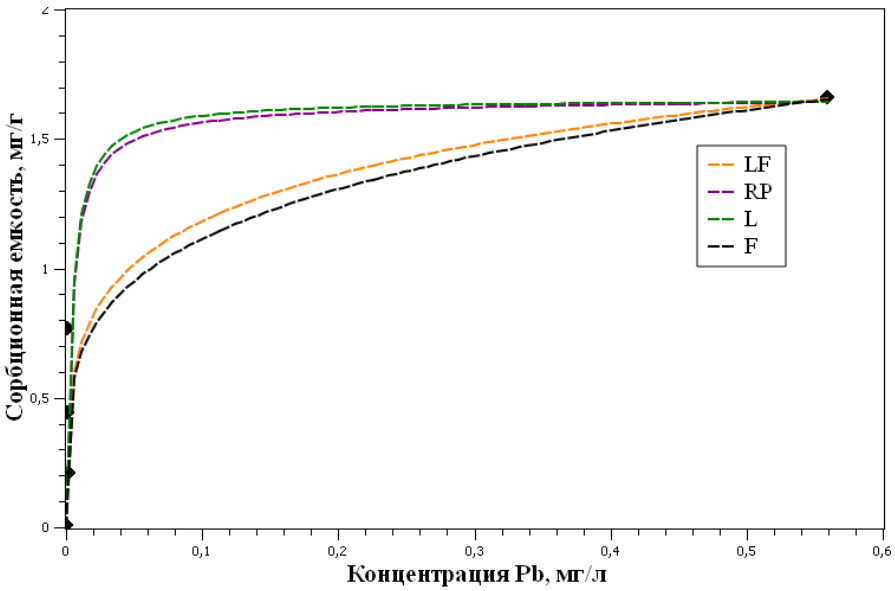
а)


Сорбционная емкость, мг/г
Концентрация Mn, мг/л
LF
RP
L
T
F

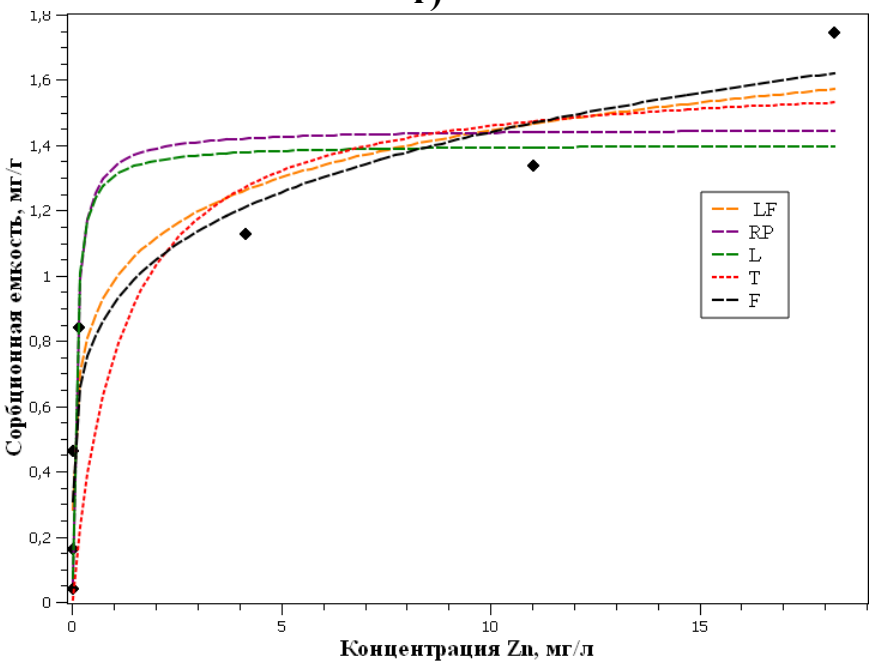
б)


Сорбционная емкость, мг/г
Концентрация Cu, мг/л
RP
L
T
F
LF

в)



г)



д)

Рис. 2.7 Аппроксимация результатов эксперимента различными уравнениями изотерм сорбции: **а** - железа; **б** - марганца; **в** - меди; **г** - свинца; **д** - цинка

Наиболее распространенное и частое используемое уравнение Лэнгмюра в данном случае не оказалось лучшим по величине R^2. Это можно объяснить тем, что сорбция на модифицированной глине представляет собой сложный процесс из-за пористой структуры, внутренних и внешних заряженных поверхностей, минералогической неоднородности, существование краев кристаллов, сломанных связей, которые также обладают высокой сорбционной способностью. Оказалось, что полученные экспериментальные

результаты лучше аппроксимируются более сложными моделями. Уравнение Фрейндлиха лучшим образом подходит для описания процессов сорбции *Zn*, *Cu* и *Pb*, характеризуясь наивысшим значением коэффициента достоверности аппроксимации: для ионов Cu^{2+} - R^2=0.875; Pb^{2+} - R^2=0.865; для Zn^{2+} - R^2 = 0.912 (табл. 2.7). Для описания процессов сорбции ионов марганца и железа лучше подходит уравнение Тоха, так как имеет наивысшее значение коэффициента R^2: для ионов *Fe* - R^2=0.998, *Mn* - R^2=0.952. Описание изотерм сорбции разными уравнениями связано со строением атомов металлов.

Значения обменной емкости, которые соответствуют достижению ПДК$_{рыбохоз}$ по ИТМ, составляют, мг/г: по Fe^{3+} - 0,97; по Cu^{2+} - 0,48; по Zn^2 - 0,38; по марганцу 0,008; по Pb^{2+} - 0,61.

2.6 СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИРОДНЫХ И ИСКУССТВЕННЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО УДАЛЕНИЮ ИОНОВ МЕДИ ИЗ ОДНОКОМПОНЕНТНОГО МОДЕЛЬНОГО РАСТВОРА

Для подтверждения эффективности удаления ионов тяжелых металлов предложенным сорбентом модифицированная глина была проведена дополнительная серия опытов. По сорбции ионов меди из модельного однокомпонентного раствора с модифицированной глиной «МГ-8» сравнивались следующие сорбенты, характеристика которых представлена в табл. 2.3: природный цеолит Холинского месторождения, синтетический цеолит *NaX* и модифицированные древесные опилки.

Кинетические зависимости, полученные для природного цеолита в статических условиях при температуре 20°С для различных исходных концентраций, представлены на рис. 2.8.

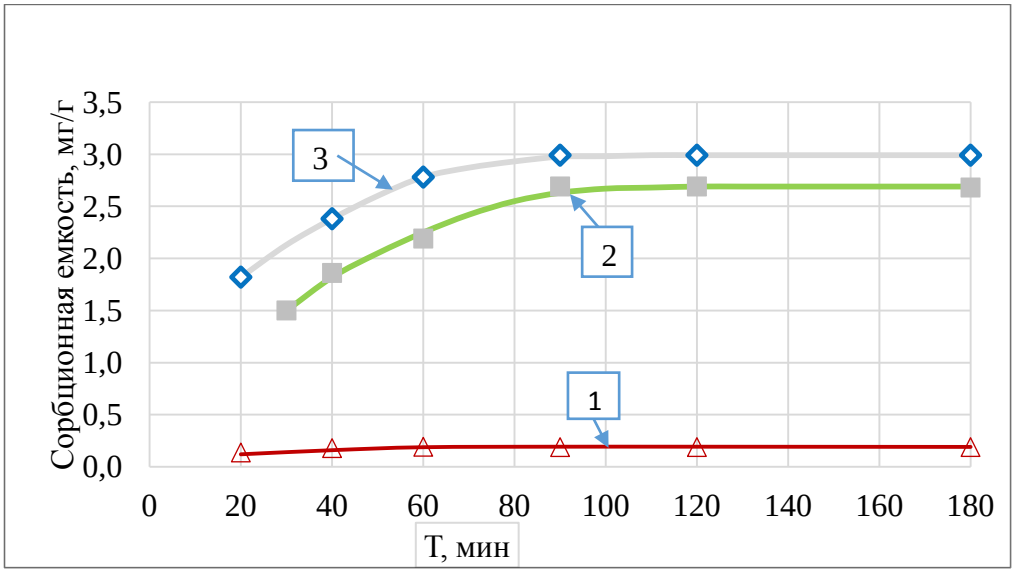


Рис. 2.8. Кинетика сорбции ионов меди природным цеолитом Холинского месторождения: 1 - $C_{исх}$ = 1 мг/л, $V_{р\text{-}ра}$ - 200 мл, масса сорбента - 1 г; 2 - $C_{исх}$ – 5 мг/л, $V_{р\text{-}ра}$ - 500 мл, масса сорбента - 0,5 г; 3 - $C_{исх}$ - 7 мг/л, $V_{р\text{-}ра}$ - 500 мл, масса сорбента - 0,5 г

Данные рис. 2.8 свидетельствуют о том, что максимальное значение сорбционной емкости 3 мг/г было достигнуто при исходной концентрации меди 7 мг/л. При исходной концентрации 1 мг/л сорбция составила 0,198 мг/г (медь из раствора была поглощена практически полностью). Равновесие наступило через 90 минут контакта сорбент-раствор. Поэтому исследования статики сорбции были проведены для этого времени. Изотерма сорбции приведена на рис. 2.9. Наименьшая равновесная концентрация после взаимодействия раствора меди с Холинским цеолитом составила 0,01 мг/л.

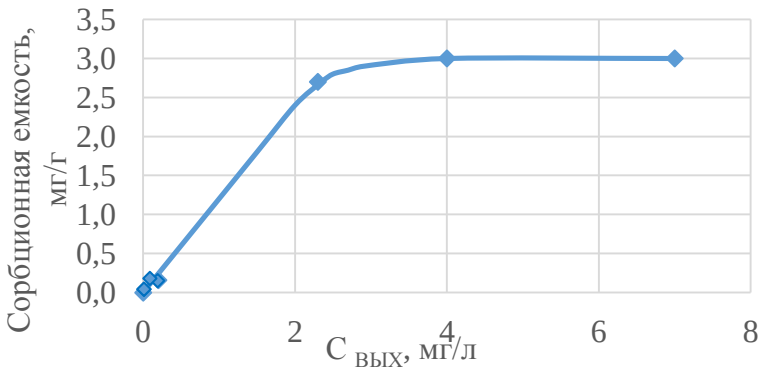


Рис. 2.9. Изотерма сорбции ионов меди природным цеолитом Холинского месторождения: $V_{р\text{-}ра}$ - 500 мл, масса сорбента - 0,5 г, время контакта – 90 мин., температура - 20 °С

Методика подготовки образца модифицированная глина и выбор его состава указаны в разделе 2.3. Результаты исследования кинетики сорбции

ионов меди модифицированной глиной «МГ-8», выполненные при объеме раствора 0,2 л, массе сорбента 1 г, представлены в таблице 2.7 и на рисунке 2.10.

Таблица 2.7

Результаты исследования кинетики сорбции ионов меди модифицированной глиной «МГ - 8»

№ опыта	Т, мин	$C_{исх}$, мг/л	$C_{вых}$, мг/л	Сорбция, мг/г
1	5	0,31	0,0030	0,0610
	10		0,0021	0,0612
	20		0,0012	0,0614
	40		0,0011	0,0614
	60		0,0009	0,0614
	90		0,0009	0,0614
2	5	0,31	0,0027	0,0611
	10		0,0022	0,0612
	20		0,0014	0,0613
	40		0,0012	0,0614
	60		0,0011	0,0614
	90		0,0007	0,0614
3	5	1,1	0,0244	0,2151
	10		0,0040	0,2192
	20		0,0032	0,2194
	40		0,0025	0,2195
	60		0,0022	0,2196
	90		0,0020	0,2196

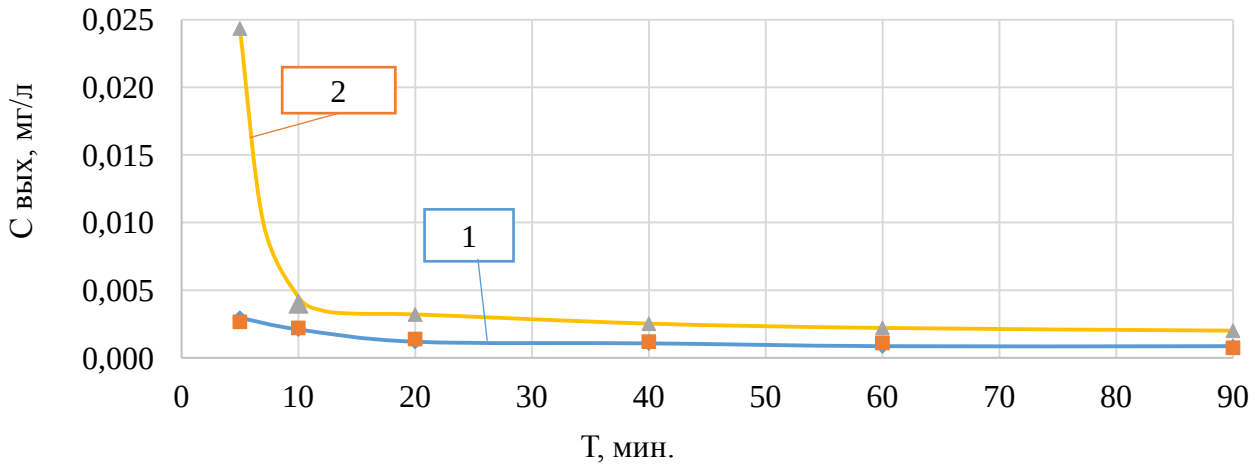


Рис. 2.10. Кинетика сорбции ионов меди модифицированной глиной «МГ - 8» при исходной концентрации меди: 1 - 0,31 мг/л (опыты 1 и 2); 2 - 1,1 мг/л (опыт 3)

Сорбция происходила достаточно быстро: к 10 минуте кинетические кривые выполаживались и скорость поглощения уменьшалась. Равновесие устанавливалось практически через 20 минут взаимодействия сорбент-раствор. Равновесная концентрация меди в растворе составила 0,0007 мг/л при сорбции 0,0614 мг/г и 0,002 мг/л при сорбции 0,22 мг/г. Очевидно, что при более высоком значении $C_р$ сорбция будет увеличиваться до значения концентрации насыщения, которое в данном опыте не было достигнуто.

Синтетический цеолит *NaX* использовался гранулированный в форме заводской поставки без предварительной подготовки. Объем раствора – 200 мл, $C_{исх}$ - 1,0 мг/л, масса сорбента - 1 г. Кинетика сорбции ионов меди синтетическим цеолитом при 20°С представлены в табл. 2.8 и на рисунке 2.11.

Таблица 2.8

Результаты исследования кинетики сорбции меди цеолитом *NaX*

Т, мин	$C_{вых}$, мг/л для опыта			$C_{вых\ ср.}$, мг/л	Сорбция, мг/г
	№1	№2	№3		
20	0,280	0,280	0,275	0,278	0,144
40	0,261	0,265	0,270	0,265	0,146
60	0,259	0,266	0,269	0,265	0,181
90	0,118	0,084	0,087	0,096	0,185
120	0,080	0,076	0,059	0,072	0,185
180	0,066	0,059	0,057	0,061	0,185

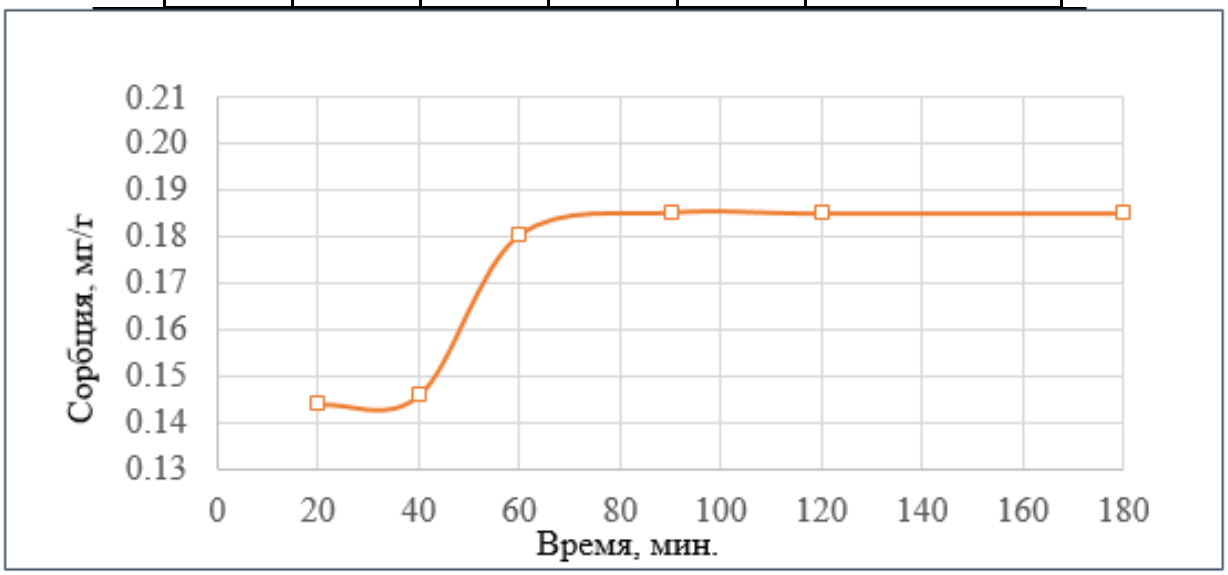


Рис. 2.11. Кинетика сорбции по ионам меди синтетическим цеолитом *NaX*

Было получено, что кинетика сорбции ионов меди на синтетическом цеолите описывалась кривой с двумя плато. Достижение равновесной концентрации происходило на 120 минуте. Равновесная концентрация меди в растворе составила 0,059 мг/л, что соответствует статической обменной емкости - 0,188 мг/г.

Модифицированные опилки. Подготовка экспериментального образца описана в разделе 2.3. Кинетика сорбции ионов меди 1 мг/л модифицированными древесными опилками массой 1 г из раствора объемом 0,2 л при 20°С представлена в табл. 2.9.

Таблица 2.9

Результаты эксперимента по определению кинетики сорбции меди модифицированными опилками

Т, мин	$C_{вых}$, мг/л	Сорбция, мг/г
20	0,100	0,180
40	0,062	0,188
60	0,076	0,185
90	0,076	0,185
120	0,076	0,185
180	0,080	0,186

Равновесная концентрация была достигнута через 40 минут, после чего произошло незначительное повышение содержания меди в растворе. Остаточная концентрация составила 0,062 мг/л, что соответствует статической обменной емкости 0,188 мг/г. Также, как и для модифицированной глины и синтетического цеолита, ввиду небольшой исходной концентрации меди, максимальная сорбционная емкость не была достигнута.

Для проверки полученных данных, опыты по определению кинетики извлечения ионов меди различными сорбентами были повторены при одинаковых условиях для всех четырех рассмотренных образцов. Исходная концентрация меди составляла 1 мг/л, объем раствора 0,2 л, масса сорбентов - 1 г, температура 20°С. Результаты представлены в табл. 2.10 и на рис. 2.12.

Таблица 2.10

Результаты исследования кинетики сорбции меди из модельного раствора различными сорбентами

Время контакта, мин	Холинский цеолит		Синтетический цеолит *NaX*		Модифицированные опилки		Модифицированная глина «МГ - 8»	
	$C_{вых}$, мг/л	Сорбция, мг/г	$C_{вых}$, мг/л	Сорбция, мг/г	$C_{вых}$, мг/л	Сорбция, мг/г	$C_{вых}$, мг/л	Сорбция, мг/г
20	0,316	0,137	0,280	0,144	0,100	0,180	0,002	0,200
40	0,108	0,179	0,270	0,146	0,062	0,188	0,002	0,200
60	0,059	0,188	0,097	0,181	0,076	0,185	0,002	0,200
90	0,059	0,188	0,065	0,187	0,076	0,185	0,002	0,200
120	0,055	0,189	0,059	0,188	0,076	0,185	0,002	0,200
180	0,055	0,189	0,059	0,188	0,076	0,185	0,002	0,200

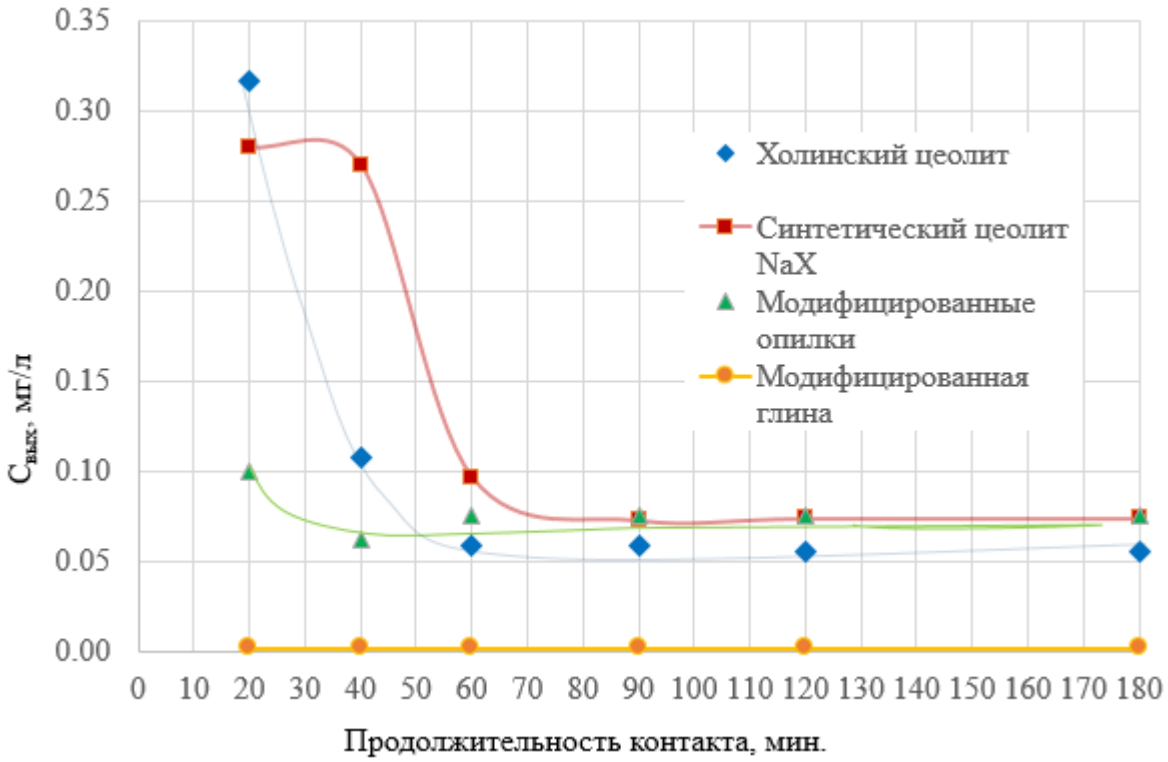


Рис. 2.12. Кинетика сорбции ионов меди различными сорбентами

Достижение равновесной концентрации Холинским цеолитом произошло на 60 минуте взаимодействия, остаточная концентрация меди - 0,055 мг/л, сорбция - 0,189 мг/г.

Оказалось, что кинетика сорбции ионов меди на синтетическом цеолите описывается кривой с двумя плато. Достижение равновесной концентрации произошло на 120 минуте. Остаточная концентрация меди в растворе составила 0,059 мг/л, что соответствовало сорбции - 0,188 мг/г.

Равновесная концентрация ионов меди на модифицированных ортофосфорной кислотой опилках была достигнута через 40 минут, после чего произошло незначительное повышение содержания меди в растворе. Остаточная концентрация составила 0,076 мг/л, сорбция - 0,185 мг/г.

Модифицированная глина обладала наилучшими кинетическими характеристиками и к 20 минуте взаимодействия сорбент-раствор уже устанавливалось равновесие. Остаточная концентрация меди в растворе составила 0,002 мг/л, сорбция - 0,2 мг/г.

Таким образом, проведенная серия опытов показала, что сорбент на основе термически модифицированных глин характеризовался наилучшими показателями, поскольку обладал наименьшим временем установления равновесия, обеспечивал наиболее глубокое удаление ионов меди и имел наибольшую сорбционную емкость среди рассматриваемых сорбентов.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

1. Разработана методика получения сорбентов «модифицированная глина» с применением монтмориллонита, каолинита, торфа, доломитовой муки, древесной золы и воды в качестве затворителя, которые могут быть использованы для доочистки городских и промышленных сточных вод от ИТМ до $ПДК_{рыбохоз}$.

2. Экспериментально подобрано массовое соотношение композиции компонентов монтмориллонита, каолинита, торфа, доломита 1:1:1:0,1 (образец №8, «МГ-8»), обладающее наилучшими сорбционными свойствами для доочистки сточных вод от ионов меди, железа, марганца, цинка и свинца. Время установления равновесия при очистке в статических условиях составило не более 90 мин.

3. Экспериментально подобран состав сорбента, обладающий наилучшими сорбционными свойствами для удаления из водных растворов алюминия, включающий монтмориллонит, каолинит, торф и древесную золу с эмульсией поливинилацетата в качестве затворителя в массовом

соотношении 1:1:1:0,1:3 (образец №2). Время установления равновесия при очистке в статических условиях составило 150 мин.

4. Для разработанного сорбента Модифицированная глина «МГ-8» с помощью математической обработки экспериментально полученных графиков изотерм установлено, что сорбция цинка, меди и свинца наилучшим образом описывается уравнением Фрейндлиха (величина достоверности аппроксимации R^2 составила 0,874-0,912), а поглощение марганца и железа – уравнением Тоха (величина достоверности аппроксимации R^2 составила 0,952-0,998), что связано со строением атомов металлов. Сорбционная емкость при удалении ИТМ из многокомпонентного раствора до $ПДК_{рыбохоз}$ составили, мг/г: для Cu^{2+} - 0,48; Fe^{3+}- 0,97; Zn^{2+} - 0,38; Pb^{2+} - 0,61, Mn^{2+} - 0,01.

5. Сравнение Модифицированной глины (образец №8) с активированным углем БАУ-А, модифицированными опилками, цеолитом Холинского месторождения и синтетическим цеолитом NaX, проведенное в статических условиях на одно- и многокомпонентном модельных растворах, показало преимущества разработанного сорбента по кинетическим характеристикам, глубине очистки и сорбционной емкости.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПРИМЕНЕНИЮ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ДООЧИСТКИ ГОРОДСКИХ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

3.1. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПРИМЕНЕНИЮ СОРБЕНТА МОДИФИЦИРОВАННАЯ ГЛИНА НА ЭТАПЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ГОРОДСКИХ СТОЧНЫХ ВОД

Ионы тяжелых металлов (ИТМ) поступают в коммунальную канализацию в основном со сточными водами промышленных предприятий. Смесь хозяйственно-бытовых и производственных сточных вод поступает на городские очистные сооружения. Процессы биологической очистки сточных вод не предназначены и не рассчитываются на удаление ИТМ. Тем не менее, концентрации ИТМ в ходе биологической очистки снижаются на 50-90% в зависимости от вида и концентрации ионов, а также pH иловой смеси и ряда других условий процесса [13]. Несмотря на это, концентрации ИТМ в очищенных городских сточных водах очень часто превышают нормативы допустимого сброса. Поэтому исследования по глубокому удалению ИТМ как на локальных, так и городских очистных сооружениях, являются актуальной задачей.

Одним из направлений по решению проблемы очистки сточных вод от ИТМ являются сорбционные технологии. Сорбенты могут использоваться как на стадии биологической очистки, так и на стадии доочистки. Наиболее используемыми в практике доочистки сорбентами являются активированные угли, однако высокая стоимость и низкая селективность по ИТМ исключают их использование. Поэтому нужны принципиально новые сорбционные материалы, позволяющие очистить сточные воды от ИТМ до рыбохозяйственных $ПДК_{рыбохоз}$, имеющие возможно более высокую сорбционную емкость и низкую стоимость.

Одной из задач данного исследования была проверка в лабораторных условиях работы нового сорбента на основе глин на различных этапах очистки коммунальных и производственных сточных вод от ионов тяжелых металлов, определение соответствующих параметров.

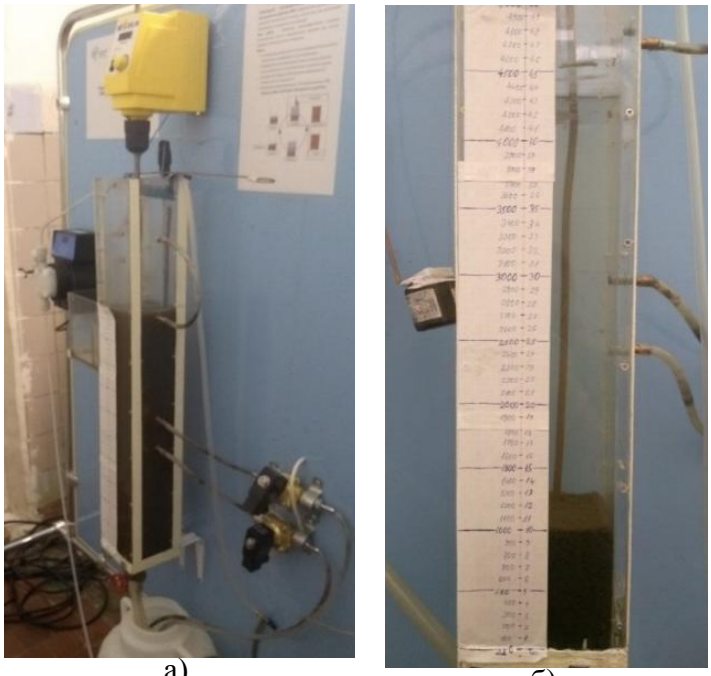
Для проведения исследований был выбран новый сорбент-Модифицированная глина «МГ-8». Процесс изготовления сорбента, включая предварительную подготовку компонентов и термическую обработку, описан в разделах 2.1-2.2.

Эксперименты по очистке городских сточных вод от ИТМ были проведены в три этапа. Во всех случаях сорбент дозировали в сухом порошкообразном виде. Все этапы эксперимента и методика его проведения были опубликованы в работе [45].

На первом этапе было исследовано применение сорбента на стадии биологической очистки. Для этого использовали экспериментальный реактор периодического действия (*SBR*) общим объемом 5 л (рис. 3.1.). В реактор загружали активный ил из иловой камеры городских очистных сооружений и смешивали с осветленными городскими сточными водами в соотношении 1:1. Доза ила в иловой смеси изменялись от 3,2 до 4,1 г/л, зольность составляла 32%. Сорбент вводили в иловую смесь сразу после заполнения реактора осветленной сточной водой. Также были выполнены контрольные опыты без добавления сорбента.

Исследования проводились в аэробном режиме, продолжительность которого после быстрого заполнения реактора составляла 4 ч. Седиментация активного ила продолжалась 30 мин., после чего отбирали пробу очищенной воды. Выбранная длительность аэробной фазы позволяла провести полную биологическую очистку с нитрификацией. Концентрации основных загрязнений снижались в следующих диапазонах, мг/л: ХПК – с 187-211 до 25-30, $БПК_5$ – с 98-138 до 4,2-8,3; азот аммонийный – с 8,8-9,3 до 0,04-0,09. Пробы воды, как исходной, так и очищенной, перед анализом на ИТМ

фильтровали через фильтр «синяя лента». Температура в реакторе составляла 20 ± 1°С.



а) б)

Рис. 3.1. Внешний вид установки периодического действия *SBR*: а) фаза аэрации; б) фаза седиментации

В первой серии опытов было проведено сравнение эффективности удаления ИТМ без сорбента и в трех последовательных циклах биологической очистки с однократным введением 1 г/л сорбента в начале первого цикла. Сначала был проведено пять контрольных опытов в *SBR* без сорбента с пробами исходной воды, отобранной после первичных отстойников очистных сооружений г. Самара в разные дни. Активный ил заменяли в каждом опыте на новый, отобранной из одной и той же иловой камеры городских очистных сооружений. После завершения контрольных опытов заполнили реактор новой порцией активного ила и сточной воды по 2,5 л, ввели сорбент с дозой 1 г/л и провели первый цикл очистки, как указано выше. Во втором и третьем циклах также добавляли новые порции той же самой сточной воды, но сорбент не вводили и активный ил не заменяли [45]. Результаты этой серии опытов представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Сравнение эффективности удаления ИТМ без сорбента и с однократным введением сорбента с дозой 1 г/л в трех последовательных циклах биологической очистки

Показатель	*Zn*	*Mn*	$Fe_{общ}$	*Al*	*Cd*	*Ni*	*Cu*	*Pb*
Средние значения контрольных опытов без сорбента								
$C_{исх}$, мг/л	0.07	0.056	0.659	0.495	0.0008	0.007	0.0103	0.0098
$C_{оч}$, мг/л	0.047	0.017	0.095	0.182	0.00022	0.0056	0.0077	0.0065
Э, %	33	70	86	63	72	14	25	29
Результаты сорбционной очистки в трех последовательных циклах								
$C_{исх}$, мг/л	0.11	0.057	0.957	0.715	0.001	0.007	0.11	0.057
$C_{оч1}$, мг/л	0.0257	0.0033	0.071	0.219	0.0003	0.0047	0.0257	0.0033
$Э_1$, %	77	94	93	69	72	39	77	94
$C_{оч2}$, мг/л	0.0307	0.0045	0.05	0.175	0.0003	0.0067	0.0307	0.0045
$Э_2$, %	72	92	95	76	70	13	72	92
$C_{оч3}$, мг/л	0.0374	0.0047	0.051	0.182	0.00046	0.0071	0.0374	0.0047
$Э_3$, %	66	92	95	75	54	8	66	92
$ПДК_{рыбохоз}$, мг/л	0.01	0.01	0.1	0.04	0.001	0.01	0.001	0.006

В качестве целевых норм очистки были приняты $ПДК_{рыбохоз}$ для всех ионов тяжелых металлов, кроме кадмия. Для кадмия принято ПДК в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, т.к. оно ниже.

Как видно из табл. 3.1, в исходной сточной воде концентрации кадмия и никеля изначально не превышали ПДК. В процессе биологической очистки без сорбента эффективность удаления остальных металлов в среднем составила Э =25-86%, при этом удалось достичь $ПДК_{рыбохоз}$ по железу. Применение сорбента с дозой 1 г/л позволило дополнительно выполнить норму по свинцу. Сравнивая эффективность удаления ИТМ в первом цикле сорбционной очистки и в контрольных опытах, нужно отметить значительный вклад биологической очистки в извлечение *Mn, Fe, Al и Cd* и значительно меньший по *Zn, Ni, Cu* и *Pb*. В целом, прослеживается тенденция снижения эффективности очистки от первого цикла к третьему. При этом концентрации металлов в очищенной воде $C_{оч}$ в опытах с сорбентом после проведения трех циклов были ниже, чем без сорбента по всем металлам, кроме никеля (удаление никеля было более эффективным по сравнению с контрольным опытом только в первом цикле). Таким образом, показано, что сорбционная емкость сорбента после первых двух циклов не была исчерпана,

однако введение его в биореактор в количестве 1 г/л оказалось недостаточным для очистки сточных вод от ИТМ до $ПДК_{рыбохоз}$.

Во второй серии опытов доза сорбента, используемого на стадии биологической очистки, была увеличена. В каждом опыте реактор заново заполняли активным илом в количестве 2,5 л из иловой камеры городских сооружений и новой порцией сточной воды объемом 2,5 л. Результаты второй серии опытов, мг/л, представлены в табл. 3.2.

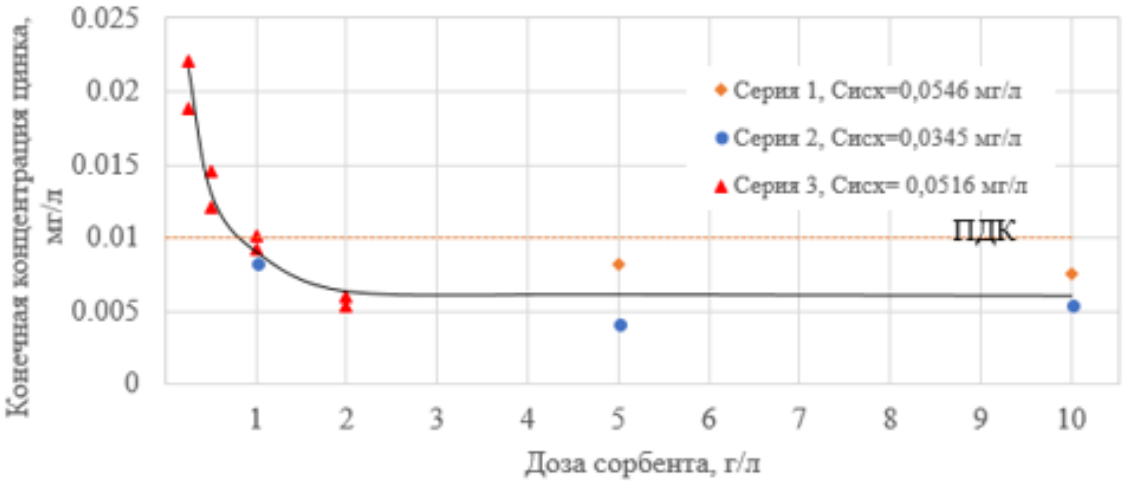
Таблица 3.2

Эффективности очистки городских осветленных вод от ИТМ в зависимости от дозы вводимого сорбента

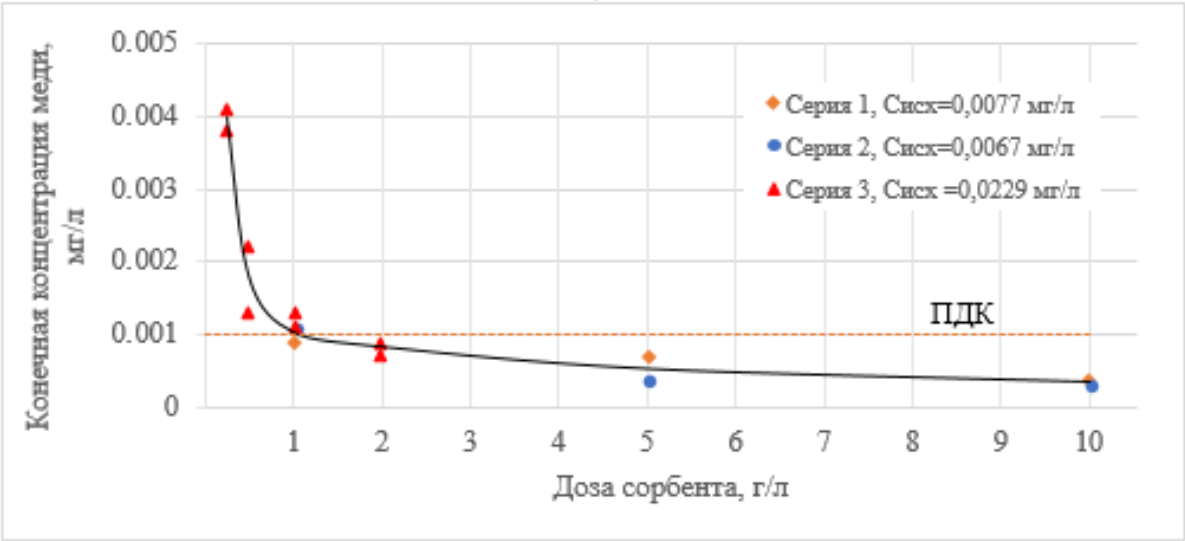
Доза, г/л	Показатель	*Zn*	*Mn*	$Fe_{общ}$	*Al*	*Cd*	*Ni*	*Cu*	*Pb*
1	$С_{исх}$, мг/л	0,11	0,057	0,957	0,715	0,001	0,0077	0,0193	0,001
	$С_{оч}$, мг/л	0,0257	0,0033	0,071	0,219	0,0003	0,0047	0,0155	0,0007
	Э, %	76,6	94,2	92,6	69,4	72	39	19,7	30
5	$С_{исх}$, мг/л	0,0964	0,052	0,74	0,694	0,002	0,0078	0,014	0,0042
	$С_{оч}$, мг/л	0,0178	0,002	0,05	0,203	отс.	0,0051	0,0073	0,0024
	Э, %	81,5	96,2	93,2	70,7	100	34,6	47,9	42,9
10	$С_{исх}$, мг/л	0,0849	0,045	0,855	0,554	0,003	0,0019	0,0119	0,0058
	$С_{оч}$, мг/л	0,0077	0,002	0,039	0,17	0,0001	0,0007	0,0009	0,0016
	Э, %	90,9	95,6	95,4	69,3	96,7	63,2	92,4	72,4

Оказалось, что в исходной сточной воде концентрации никеля и свинца, а в первом опыте и кадмия, изначально не превышали ПДК. Дозирование 1 г/л сорбента в активный ил (повтор первого опыта первой серии) также позволило достичь $ПДК_{рыбохоз}$ по марганцу и железу. Увеличение дозы сорбента до 5 г/л повысило степень извлечения всех металлов, кроме никеля. При дозировке 10 г/л сорбента концентрации всех металлов в очищенной воде дополнительно снизились или остались практически без изменения по сравнению с предыдущим опытом. В результате были достигнуты $ПДК_{рыбохоз}$ по всем металлам, кроме алюминия. Доза 10 г/л позволила достичь ПДК $_{рыбохоз}$. при суммарной исходной концентрации ИТМ 1,56 мг/л. Однако столь высокие дозы сорбента делают данную технологию неприемлемой из-за высокой стоимости очистки и значительного увеличения количества избыточного ила.

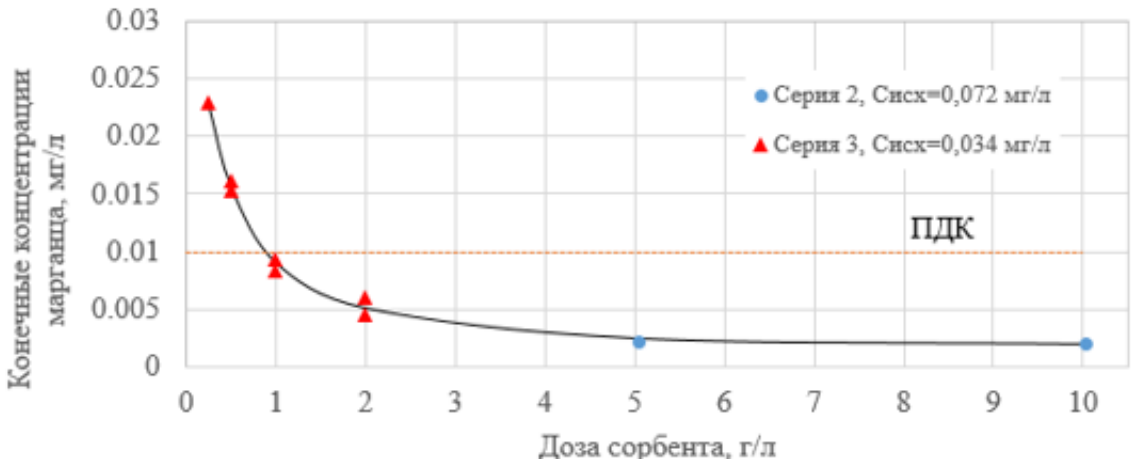
Для поисков решения по снижению доз сорбента был проведен второй этап экспериментов, в котором сорбент дозировали на стадии доочистки в биологически очищенные городские сточные воды. Биологическую очистку проводили в экспериментальном *SBR*. Было выполнено три серии опытов: первая и вторая с дозами сорбента 1-10 г/л и третья с дозами 0,25-2 г/л. В третьей серии каждый опыт был повторен дважды. Декантированную в *SBR* воду объёмом по 0,5 л заливали в стеклянные стаканы, засыпали заданные дозы сорбента и перемешивали магнитной мешалкой в течение 30 минут и еще 30 минут отстаивали, после чего отбирали пробу очищенной воды, концентрацию ИТМ определяли, как описано в разделе. 2.3. В опытах одной серии использовали одну и туже исходную воду. Результаты данного этапа представлены на рис. 3.2.



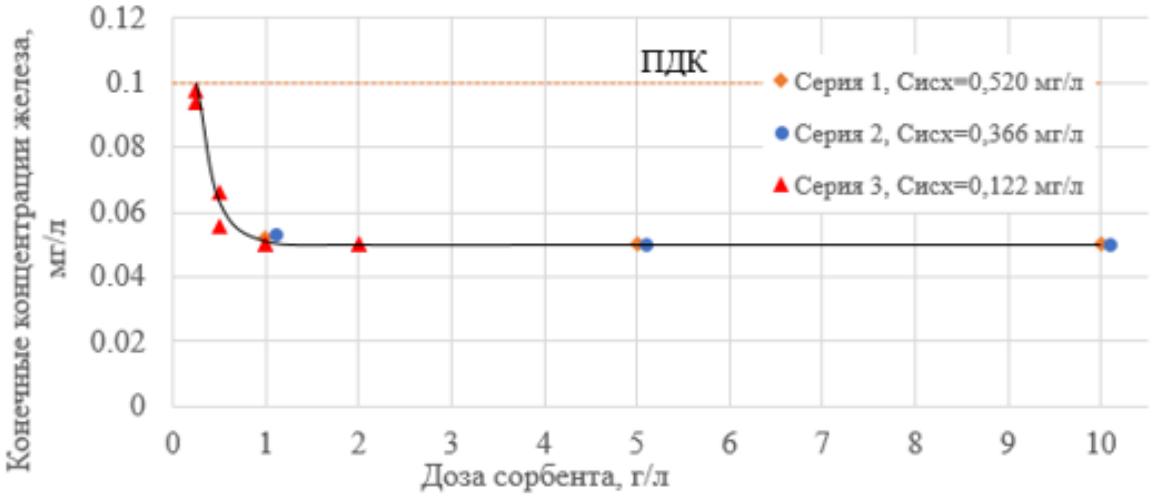
а)



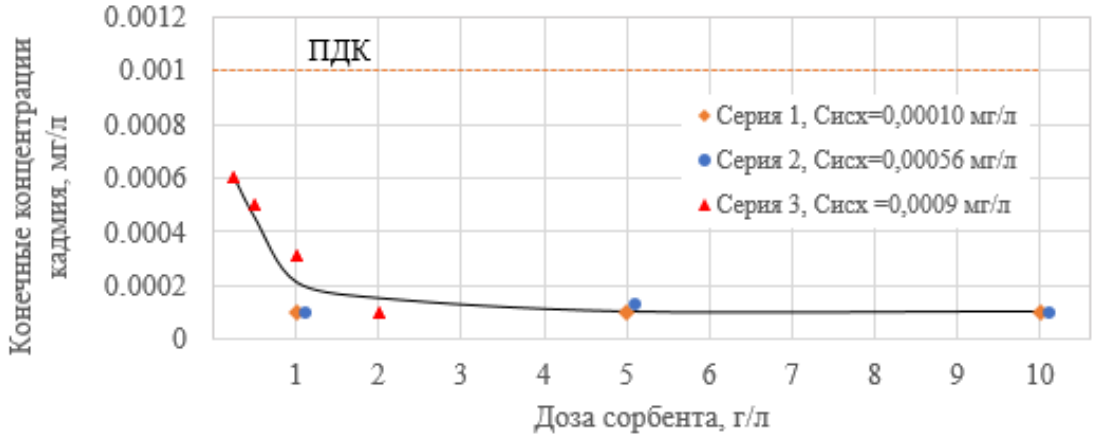
б)


Конечные концентрации марганца, мг/л
0.03
0.025
0.02
0.015
0.01
0.005
0
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Доза сорбента, г/л
Серия 2, Сисх=0,072 мг/л
Серия 3, Сисх=0,034 мг/л
ПДК

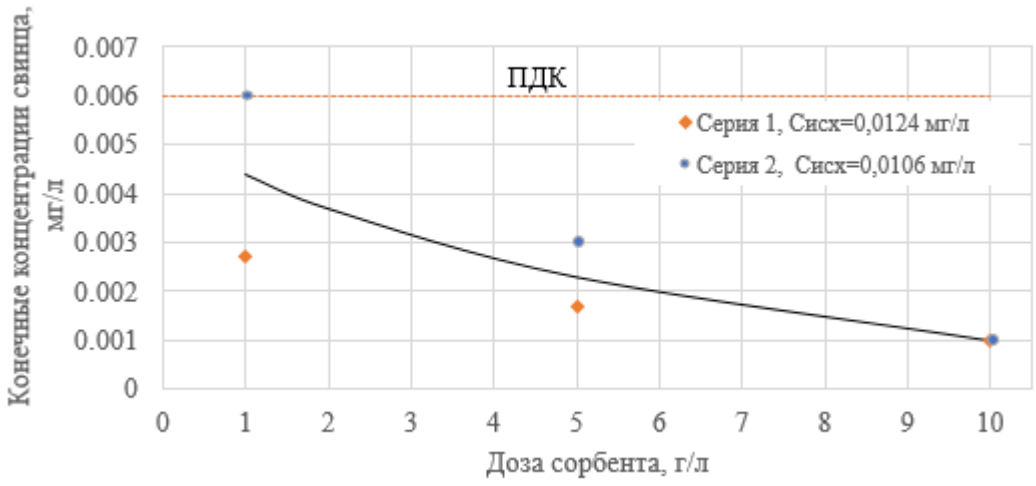
в)


Конечные концентрации железа, мг/л
0.12
0.1
0.08
0.06
0.04
0.02
0
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Доза сорбента, г/л
ПДК
Серия 1, Сисх=0,520 мг/л
Серия 2, Сисх=0,366 мг/л
Серия 3, Сисх=0,122 мг/л

г)


Конечные концентрации кадмия, мг/л
0.0012
0.001
0.0008
0.0006
0.0004
0.0002
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Доза сорбента, г/л
ПДК
Серия 1, Сисх=0,00010 мг/л
Серия 2, Сисх=0,00056 мг/л
Серия 3, Сисх =0,0009 мг/л

д)



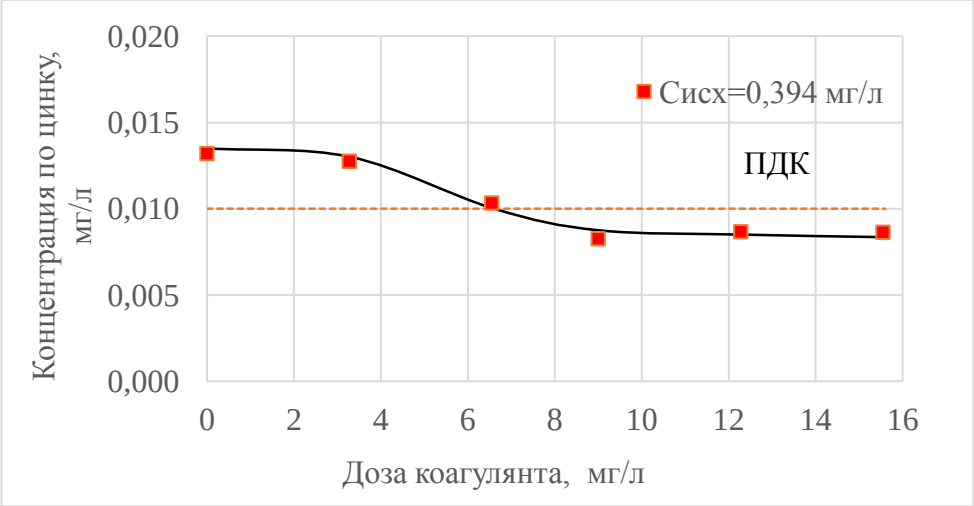
е)

Рис. 3.2. Влияние дозы сорбента на концентрации ИТМ в очищенной воде, при доочистке городских сточных вод: а) цинк; б) медь; в) марганец; г) железо; д) кадмий; е) свинец

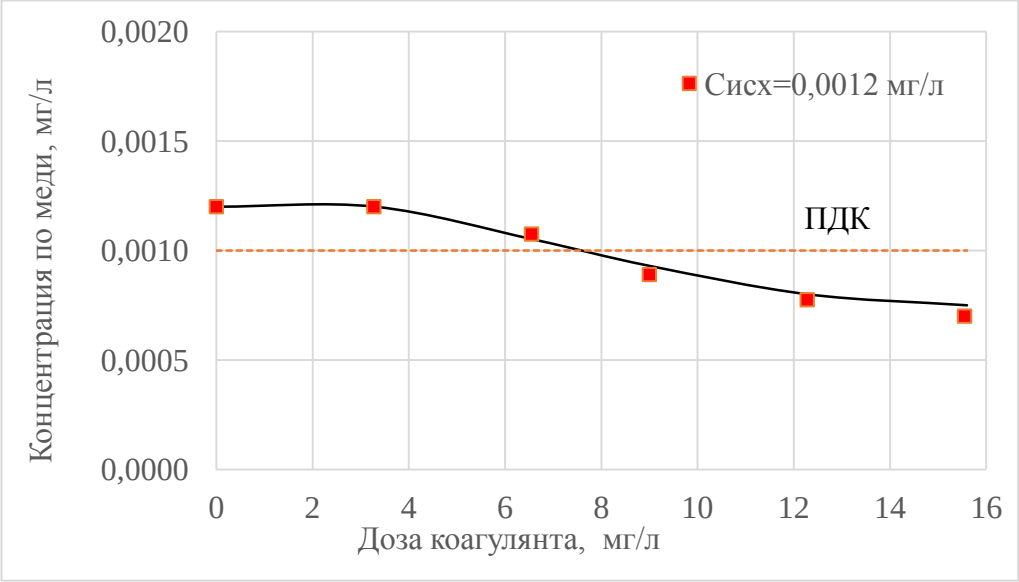
Анализ графиков рис. 3.2 показывает, что для исследованного качества исходной биологически очищенной воды, $ПДК_{рыбохоз}$ по железу было достигнуто при дозе сорбента 0,25 г/л (рис. 3.2г). Для выполнения рыбохозяйственных нормативов по цинку, меди, марганцу и свинцу требовалась доза 1 г/л. При этом результаты серии 3 по свинцу на рис. 3.2е не показаны, т.к. исходная и конечные концентрации были менее порога определения 0,001 мг/л. Данные по кадмию и никелю на определение дозы сорбента не влияли, т.к. их концентрация в исходной воде была ниже ПДК. Зависимость по никелю не приводится, т.к. его содержание во всех сериях в основном было на уровне точности анализа. Таким образом, расчетная доза сорбента при его вводе на этапе доочистки городских сточных вод, соответствующая достижению $ПДК_{рыбохоз}$ по рассматриваемым ионам, снизилась с 10 г/л (точка ввода в аэротенк) до 1 г/л [45]. Однако доза сорбента осталась слишком высокой, что не позволяет его рекомендовать для широкого применения при доочистке городских сточных вод с учетом больших расходов и ограниченного тарифа на их очистку.

Для изучения возможности повышения эффективности сорбционной доочистки за счет применения коагуляции был проведен третий этап опытов. Биологически очищенную воду с концентрацией загрязнений $С_{исх}$ с

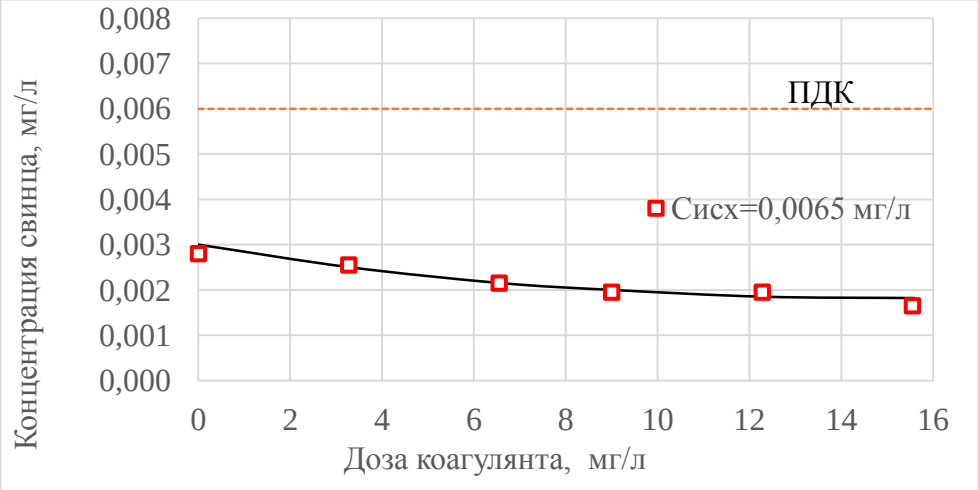
суммарной концентрацией ИТМ 2,795 мг/л в количестве 5 л заливали в адсорбер-смеситель и вводили сорбент с дозой 1 г/л, давшей наилучший результат на втором этапе. Контакт осуществляли в течение 30 минут при перемешивании аэрацией. Затем, не выключая аэратор, разливали реакционную смесь объемом по 200 мл в мерные цилиндры (выполнялось по два параллельных опыта) и дозировали коагулянт – 0,5%-й раствор хлорного железа (III) с дозами 3,3-15 мг/л по металлу. Одна проба была контрольной – в нее реагент не добавляли. После ввода коагулянта проводили быстрое смешение в течение 10 с и медленное перемешивание - 2 мин. Стадия хлопьеобразования длилась 10-15 мин., стадия осаждения - 20 мин. Пробы отбирались из надосадочного слоя через 30 мин. после ввода коагулянта. Результаты третьего этапа представлены на рис. 3.3, контрольный опыт на графиках соответствует дозе реагента, равной нулю.



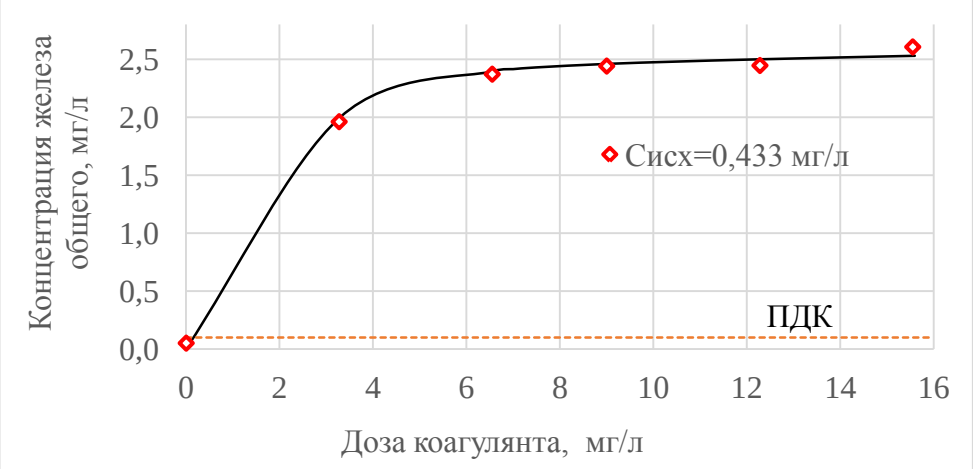
а)


0,0020
0,0015
0,0010
0,0005
0,0000
Концентрация по меди, мг/л
Сисх=0,0012 мг/л
ПДК
0
2
4
6
8
10
12
14
16
Доза коагулянта, мг/л

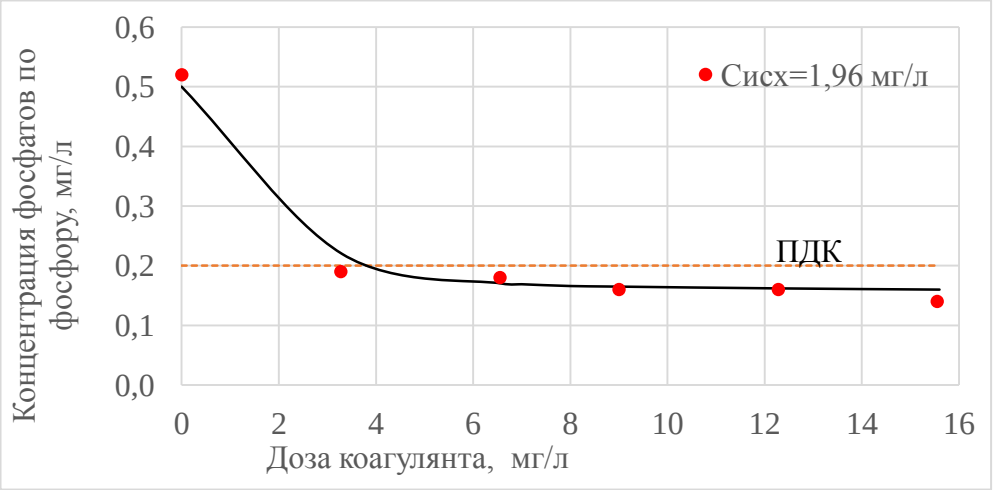
б)


0,008
0,007
0,006
0,005
0,004
0,003
0,002
0,001
0,000
Концентрация свинца, мг/л
ПДК
Сисх=0,0065 мг/л
0
2
4
6
8
10
12
14
16
Доза коагулянта, мг/л

в)


2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
Концентрация железа общего, мг/л
Сисх=0,433 мг/л
ПДК
0
2
4
6
8
10
12
14
16
Доза коагулянта, мг/л

г)



д)

Рис. 3.3. Зависимость качества очищенной воды городских сточных вод от дозы коагулянта по металлу при дозе сорбента 1 г/л и продолжительности контакта 30 мин: а) цинк; б) медь; в) свинец; г) железо общее; д) фосфор фосфатов

Опыт с сорбционной очисткой без коагулянта (контрольный) в основном подтвердил полученные на втором этапе исследований результаты – концентрация меди, железа, свинца, кадмия и никеля в очищенной воде были ниже ПДК. Отметим, что исходная концентрация (до сорбционной очистки) не превышала нормативы по кадмию и никелю, поэтому зависимости на рис. 3 для них не приводятся. Концентрация цинка в данном опыте составила 1,32 $ПДК_{рыбохоз}$. Введение коагулянта с дозой 6-8 мг/л по железу (III) позволило снизить, по сравнению с контрольным опытом, концентрации цинка, меди, свинца, алюминия и фосфатов. При этом дополнительно были выполнены нормы по цинку и фосфатам. Несмотря на почти двукратное снижение концентрации алюминия, $ПДК_{рыбохоз}$ достигнуто не было. Концентрация железа в очищенной воде значительно увеличилась за счет введения солей железа с реагентом. Таким образом, результаты третьего этапа позволяют рекомендовать использование коагулянтов на этапе доочистки сорбцией ввиду некоторого снижения концентрации ИТМ в очищенных сточных водах. Применение коагулянтов также может быть полезно для отделения отработанного сорбента от очищенной воды, что требует проведения дополнительных исследований.

3.2. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ДООЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА С ПРИМЕНЕНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ СМЕСЕЙ

Поскольку извлечение ИТМ из общего потока городских сточных вод, как показано в разделе 3.1, связано с неприемлемо большим расходом разработанного сорбента, дальнейшие исследования по его применению были продолжены на этапе доочистки производственных сточных вод. В качестве объекта исследований были выбраны сточные воды гальванического производства одного из предприятий Самарской области. На существующих очистных сооружениях проводится восстановление хрома (*VI*) сульфитом натрия в кислой среде с последующим подщелачиванием до pH 8,5-9,5 и осаждением образовавшихся гидроксидов металлов. Очищенные сточные воды отводятся в сеть городской канализации. В таблице 3.3 представлены концентрации ИТМ в сточных водах, поступающих на доочистку.

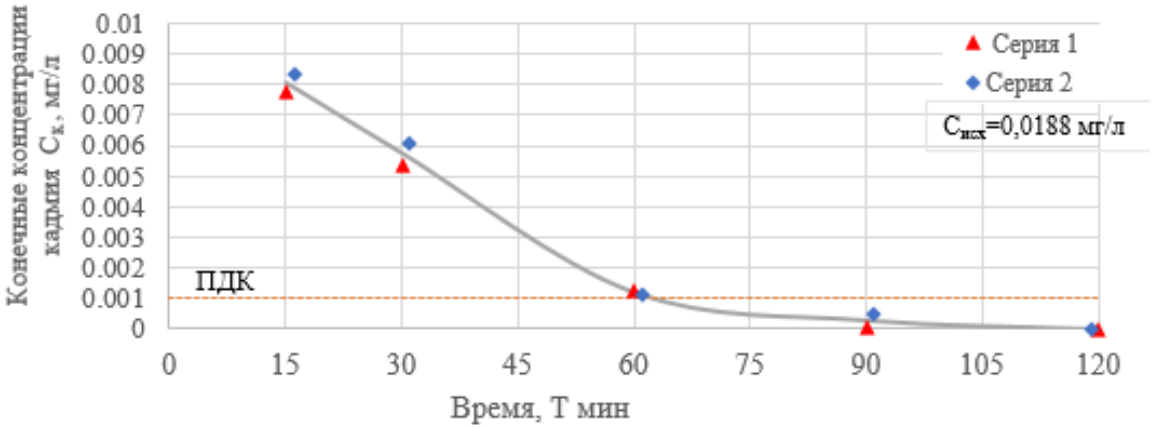
Таблица 3.3

Концентрации ИТМ в сточных водах, поступающих на доочистку, мг/л

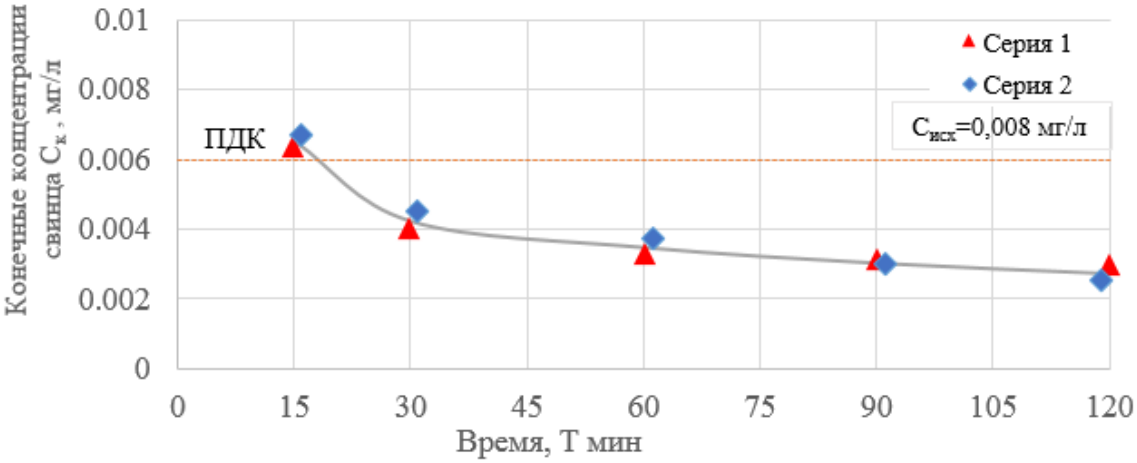
ИТМ	Пробы после нейтрализации и отстаивания					Средние концентрации
№ пробы	1	2	3	4	5	6
Cd	0.0188	0.0561	0.0161	0.0109	0.0022	0.02082
Pb	0.008	0.015	0.0127	0.0521	0.0118	0.01992
Fe общее	1.06	3.31	0.154	1.165	1.073	1.3524
Zn	0.0676	0.121	0.113	0.059	0.0742	0.08696
Ni	0.427	0.529	0.163	0.0112	0.1075	0.24754
Al	1.97	6.03	1.61	2.8	0.643	2.6106
Cu	0.0389	0.0084	0.0077	0.008	0.0036	0.01332

Сначала была изучена кинетика сорбции из предварительно нейтрализованных и осветленных сточных вод. В каждом опыте навеску

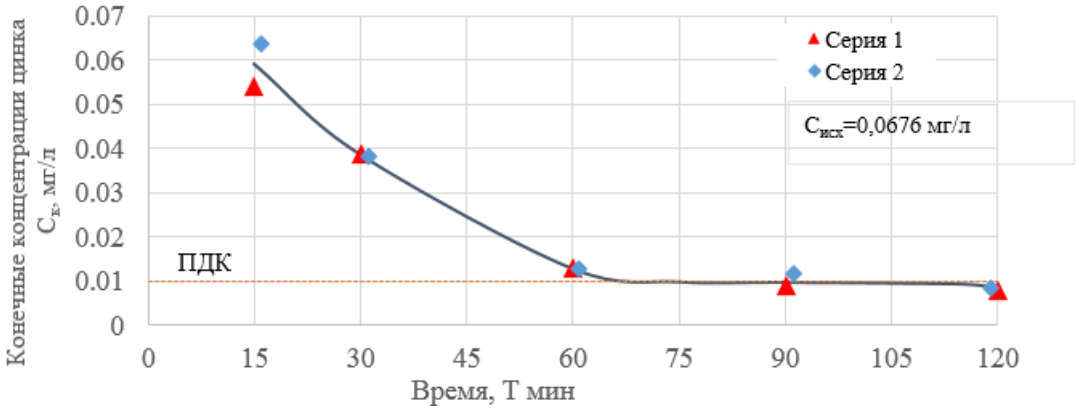
сорбента массой 0,5±0,03 г добавляли к 200 мл сточных вод (доза 2,5 г/л) при температуре 20±1°С, суспензию перемешивали магнитной мешалкой. Пробу воды отбирали через заданный промежуток времени контакта сорбент-раствор 5-120 минут, отфильтровывали через бумажный фильтр «синяя лента» и определяли концентрации ионов тяжелых металлов. Было проведено две серии опытов, результаты которых представлены на рис. 3.4.



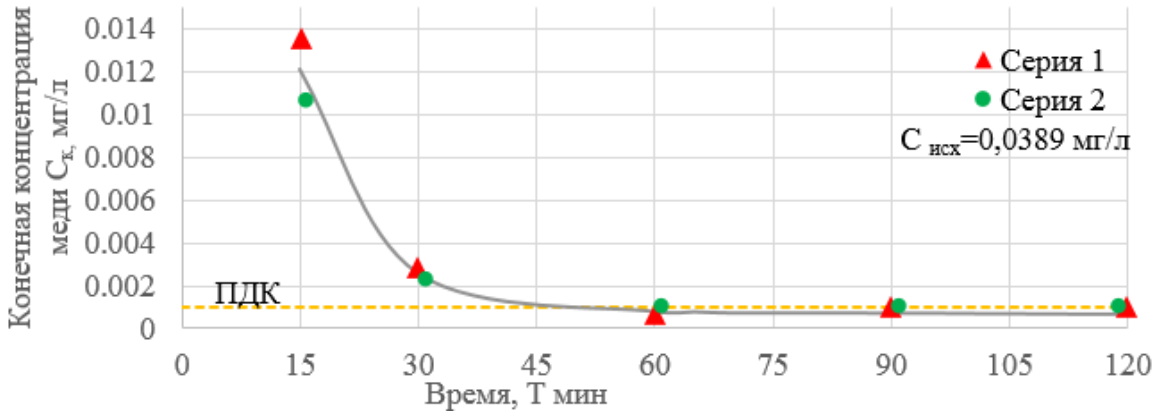
а)



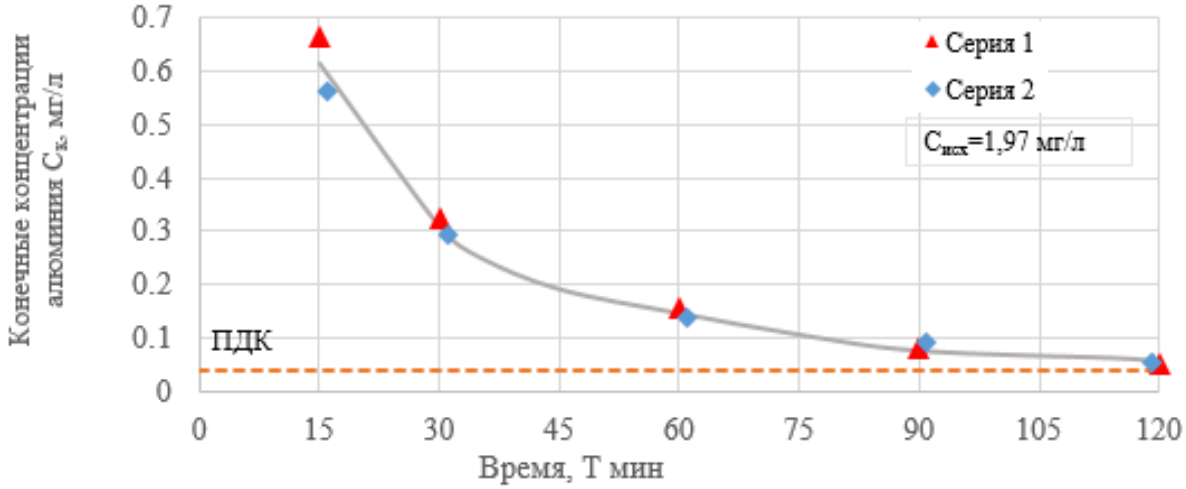
б)



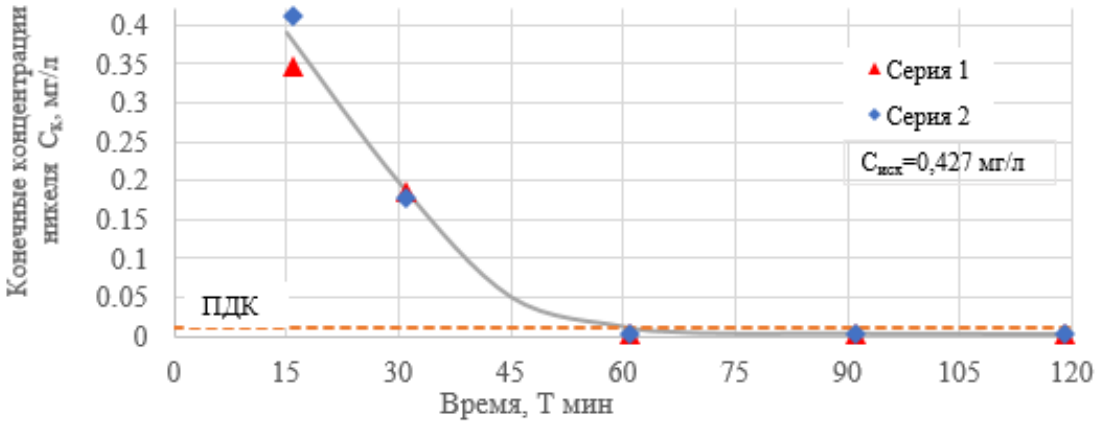
в)


Конечная концентрация меди $C_к$, мг/л
0.014
0.012
0.01
0.008
0.006
0.004
0.002
0
ПДК
Серия 1
Серия 2
С исх=0,0389 мг/л
0
15
30
45
60
75
90
105
120
Время, Т мин

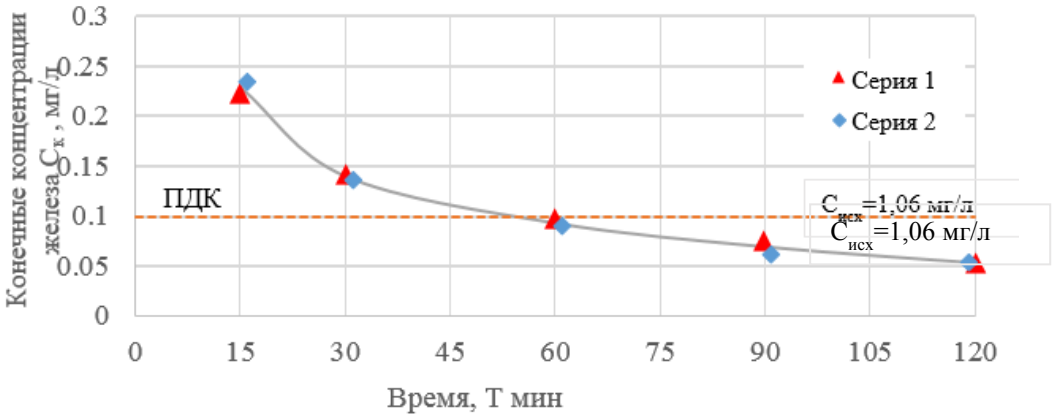
г)


Конечные концентрации алюминия $C_к$, мг/л
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
ПДК
Серия 1
Серия 2
$C_{исх}$=1,97 мг/л
0
15
30
45
60
75
90
105
120
Время, Т мин

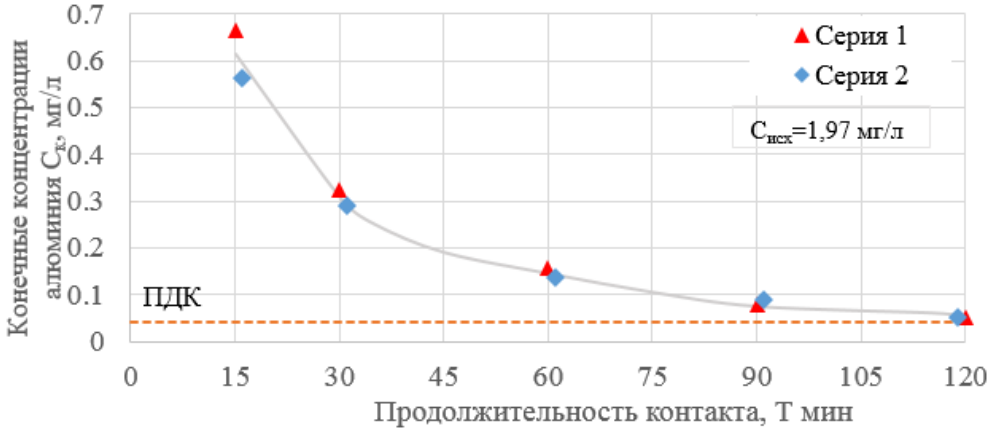
д)


Конечные концентрации никеля $C_к$, мг/л
0.4
0.35
0.3
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
ПДК
Серия 1
Серия 2
$C_{исх}$=0,427 мг/л
0
15
30
45
60
75
90
105
120
Время, Т мин

е)



ж)



з)

Рис. 3. 4. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов сорбентом «МГ-8» при дозе 2,5 г/л: а) кадмий; б) свинец; в) цинк; г) медь, д) алюминий; е) никель, ж) железо; з) алюминий

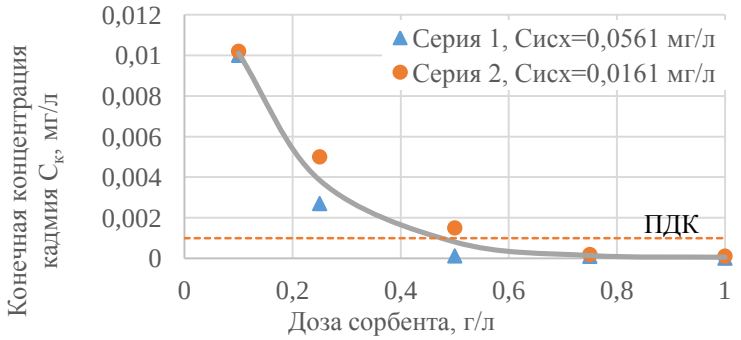
Как показывают графики рис. 3.4 и таблица 3.4, для суммарного содержания ИТМ, равного 3,59 мг/л, достижение норм $ПДК_{рыбохоз}$ наступало в основном к 60-90 мин. контакта. Наиболее быстро в очищенной воде была достигнута $ПДК_{рыбохоз}$ по свинцу – 20-30 мин. Для выполнения этого показателя по железу, никелю, меди и кадмию потребовалось 60 мин.; по цинку - 90 мин. $ПДК_{рыбохоз}$ по алюминию достигнута не была, конечная концентрация после 120 мин перемешивания составила 0,051 мг/л. По результатам эксперимента принята продолжительность контакта 90 минут для проведения дальнейших опытов по доочистке сточных вод гальванического производства. Продолжительность контакта может быть принята при наличии ионов цинка и алюминия с концентрацией выше $ПДК_{рыбохоз}$ – 1,5 часа, в остальных случаях – 1 час.

Таблица 3.4

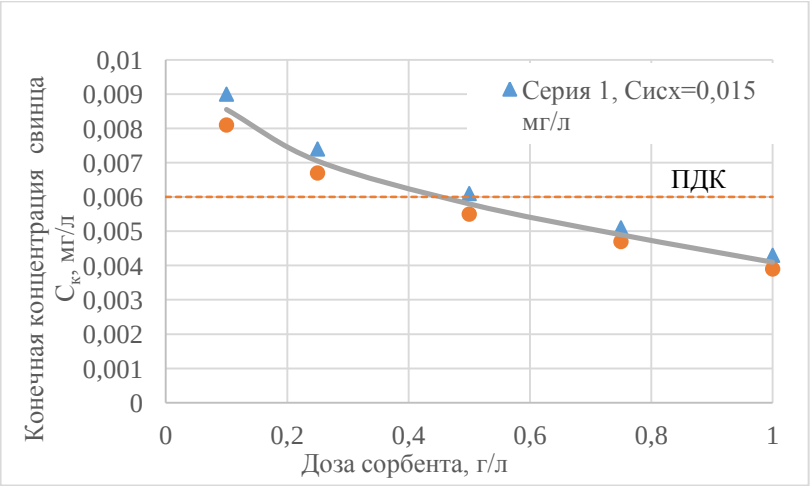
Результаты исследования кинетики сорбции ИТМ сорбентом Модифицированная глина «МГ-8» из предварительно нейтрализованных и осветленных сточных вод гальванического производства, t=20 ^{o}C

Т, мин	Fe^{3+}, $C_{исх}$=1,06 мг/л			Zn^{2+}, $C_{исх}$=0,0676 мг/л			Pb^{2+}, $C_{исх}$=0,008 мг/л			Al^{3+}, $C_{исх}$=1,97 мг/л			Cu^{2+}, $C_{исх}$=0,0389 мг/л			Cd^{2+}, $C_{исх}$=0,0188 мг/л			Ni^{2+}, $C_{исх}$=0,427 мг/л		
	$C_{вых}$, мг/л	СЕ, мг/г	Э, %	$C_{вых}$, мг/л	СЕ, мг/г	Э, %	$C_{вых}$, мг/л	СЕ, мг/г	Э, %	$C_{вых}$, мг/л	СЕ, мг/г	Э, %	$C_{вых}$, мг/л	СЕ, мг/г	Э, %	$C_{вых}$, мг/л	СЕ, мг/г	Э, %	$C_{вых}$, мг/л	СЕ, мг/г	Э, %
15	0,229	1,66	78,4	0,059	0,02	1,4	0,007	0,00	18,1	0,613	2,71	69,0	0,012	0,05	68,9	0,008	0,02	57,2	0,379	0,10	11,1
30	0,140	1,84	86,8	0,039	0,06	35,5	0,004	0,01	46,9	0,308	3,33	84,4	0,003	0,07	93,3	0,006	0,03	69,4	0,181	0,49	57,5
60	0,094	1,93	91,2	0,013	0,11	78,4	0,003	0,01	56,3	0,145	3,65	92,54	0,001	0,08	97,8	0,001	0,04	93,6	0,003	0,85	99,3
90	0,070	1,98	93,4	0,011	0,11	82,3	0,003	0,01	61,9	0,075	3,77	95,69	0,001	0,08	97,4	0,000	0,04	98,5	0,003	0,85	99,3
120	0,054	2,01	94,9	0,008	0,12	86,3	0,003	0,01	65,6	0,055	3,84	97,41	0,001	0,08	97,4	0,000	0,04	100	0,002	0,85	99,4
ПДК рыбохоз	0,1			0,01			0,006			0,04			0,001			0,001			0,01		

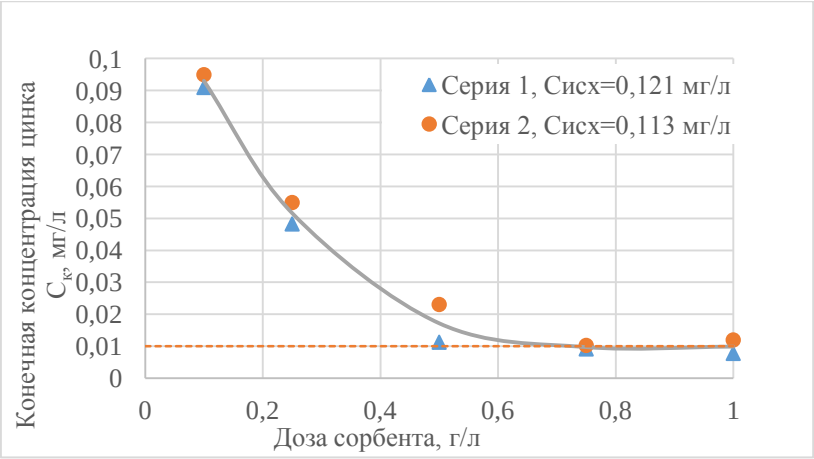
Исследования в статических условиях были проведены путем контакта 200 мл предварительно нейтрализованных и осветленных сточных вод одного из промышленных предприятий г. Самары с различными дозами сорбента «МГ-8» при перемешивании магнитной мешалкой (по методике раздела 2.3). Время контакта - 90 мин. Результаты представлены на рис. 3.5 и в табл. 3.5.



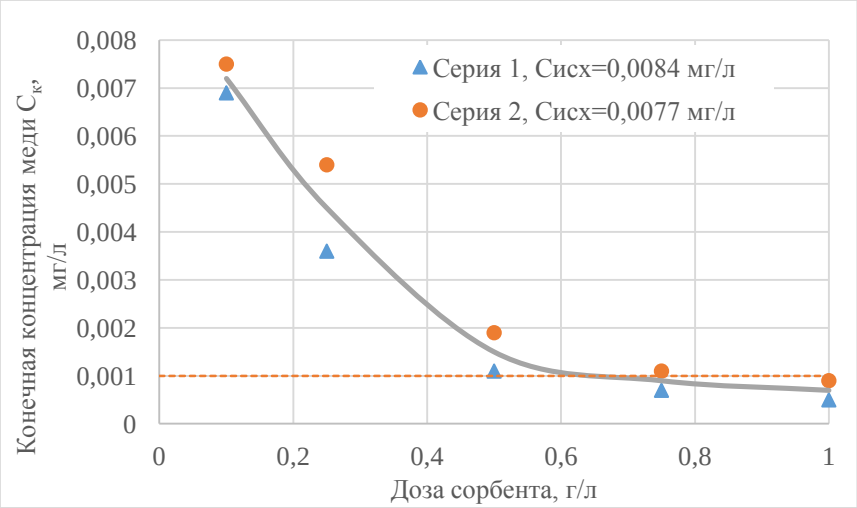
а)



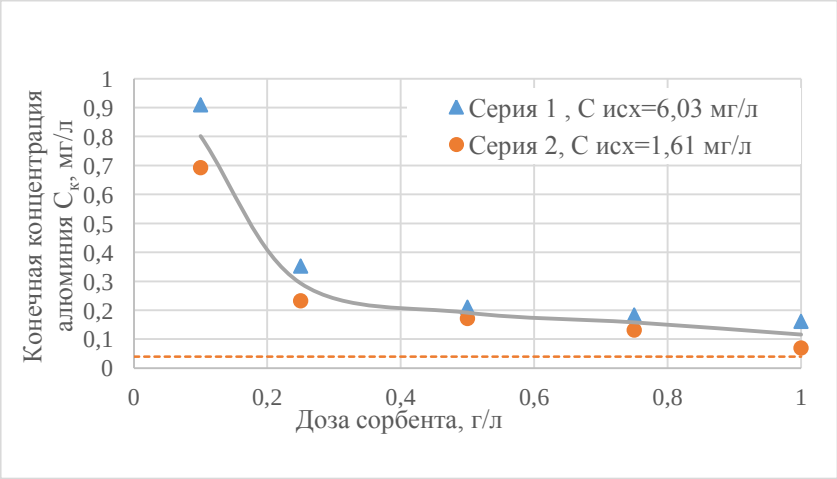
б)


Конечная концентрация цинка $C_к$, мг/л
0,1
0,09
0,08
0,07
0,06
0,05
0,04
0,03
0,02
0,01
0
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Доза сорбента, г/л
Серия 1, Сисх=0,121 мг/л
Серия 2, Сисх=0,113 мг/л

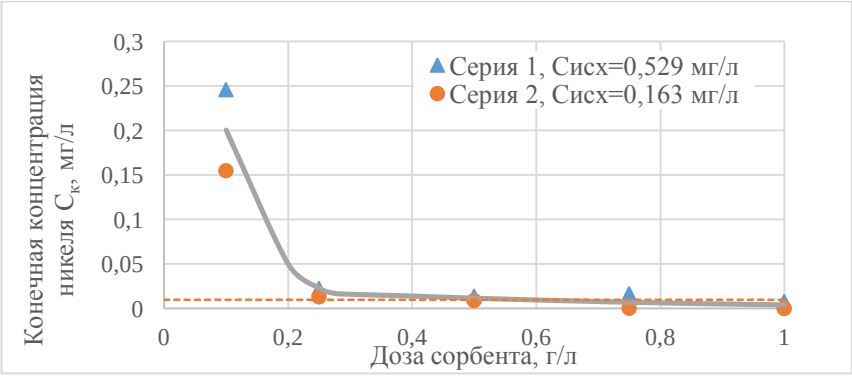
в)


Конечная концентрация меди $C_к$, мг/л
0,008
0,007
0,006
0,005
0,004
0,003
0,002
0,001
0
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Доза сорбента, г/л
Серия 1, Сисх=0,0084 мг/л
Серия 2, Сисх=0,0077 мг/л

г)


Конечная концентрация алюминия $C_к$, мг/л
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Доза сорбента, г/л
Серия 1 , С исх=6,03 мг/л
Серия 2, С исх=1,61 мг/л

д)



е)

Рис. 3.5. Зависимость равновесной концентрации ионов тяжелых металлов от дозы сорбента «МГ-8» при продолжительности контакта, 90 мин и температуре t=20 ^{o} С: а) кадмий; б) свинец; в) цинк; г) медь; д) алюминий; е) никель

Таблица 3.5

Обобщенные результаты исследований по сорбции ионов тяжелых металлов сорбентом «МГ-8» в статических условиях при продолжительности контакта 90 мин, температуре t=20 ^{o} С

Металл	Серия 1				Серия 2			
	$С_{исх}$, мг/л	$Д_{ПДК}$, г/л	$С_р$, мг/л	СЕ, мг/г	$С_{исх}$, мг/л	$Д_{ПДК}$, г/л	$С_р$, мг/л	СЕ, мг/г
Cd	0.0561	0,5	0.00012	0.112	-	-	-	-
Pb	0.015	0.5	0.0061	0.018	0.0127	0.5	0.0055	0.0144
Zn	0.121	0.75	0.01	0.148	0.113	0.75	0.0103	0.1369
Cu	0.0084	0.75	0.0007	0.0103	0.0077	0.75	0.0011	0.0088
$Fe_{общее}$	3.31	0.25	0.054	13.024	0.154	0.1	0.054	1.00
Al	6.03	1	0.162*	5.868	1.61	1	0.07*	1.54
Ni	0.529	0.5	0.014	1.03	0.163	0.5	0.0092	0.5668

Примечание: $С_{исх}$ - исходные концентрации ИТМ; $Д_{ПДК}$ – доза сорбента, необходимая для достижения $ПДК_{рыбохоз}$; $С_р$ - равновесные концентрации ИТМ в очищенной воде; СЕ – сорбционная емкость

*$ПДК_{рыбохоз}$ не было достигнуто

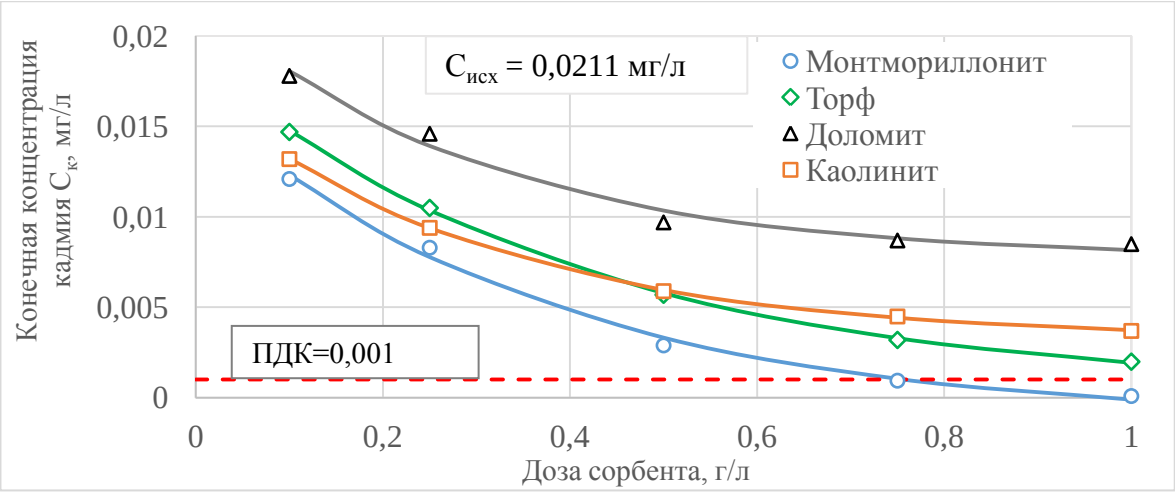
Результаты данной серии опытов показали, что для выполнения ПДК по кадмию, свинцу и никелю потребовалась доза сорбента 0,5 г/л, для цинка и меди – 0,75 г/л. Несмотря на то, что ПДК по иону алюминия достигнуто не было, можно отметить, что испытуемый сорбент обладал по Al^{3+} относительно высокой сорбционной емкостью в растворах с высокими исходными концентрациями. Для очистки воды до ПДК по железу общему было достаточно дозы 0,1-0,25 г/л в зависимости от исходной концентрации.

Поскольку при больших дозах сорбента концентрация железа не превышала порога определения, график по данному металлу построен не был. Сорбционная емкость по железу также была высокой.

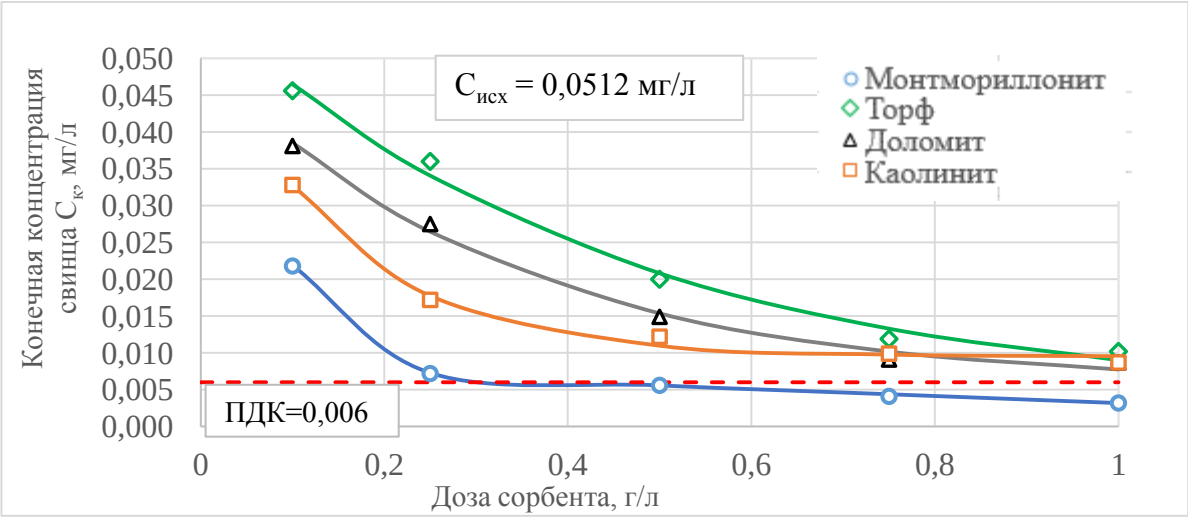
3.3. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ДООЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРИРОДНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ СМЕСЕЙ

Для поисков решения по снижению себестоимости сорбционной доочистки производственных сточных вод от ионов тяжелых металлов были проведены исследования с использованием исходных не модифицированных компонентов без термической обработки - размолотых на шаровой мельнице образцов монтмориллонита, каолинита, доломита и торфа, просушенных до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 105°C.

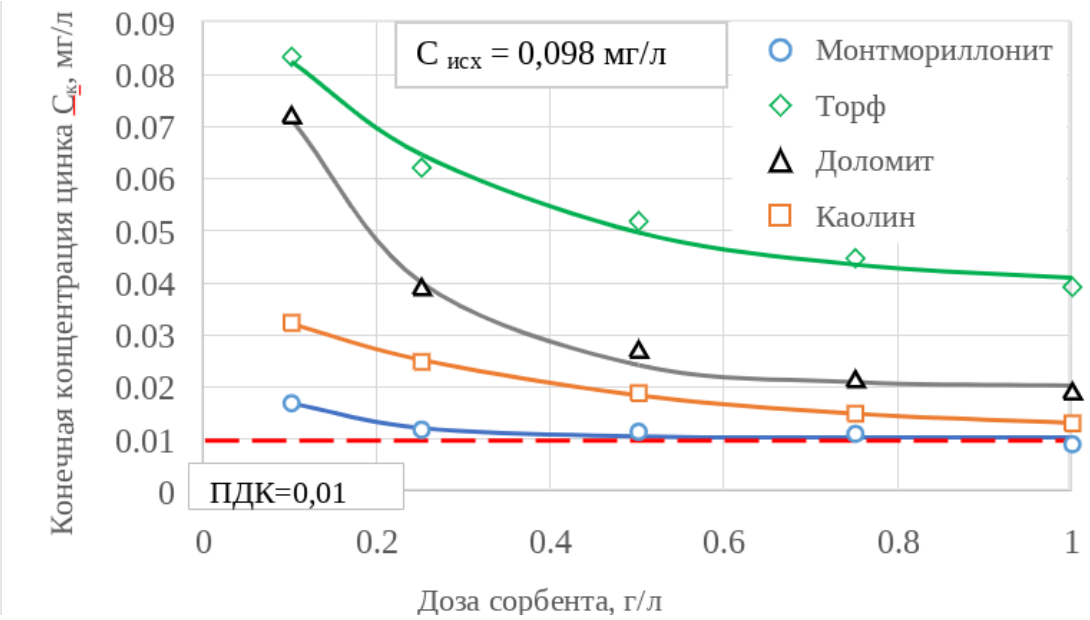
Проведена серия экспериментов на модельном растворе, приготовленном растворением навесок солей $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $ZnCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ *и* $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, марок «х.ч.» и «ч.д.а.» в дистиллированной воде с pH=5,5 [73]. В каждом опыте в модельный раствор объемом 200 мл с температурой воды 20°C добавляли навески сорбента с дозами от 0,1 до 1 г/л. Суспензию перемешивали магнитной мешалкой в течение 90 минут (по методике раздела 2.3). Зависимости равновесных концентраций ИТМ от дозы сорбента представлены на рис. 3.6.


Конечная концентрация кадмия $C_к$, мг/л
0,02
0,015
0,01
0,005
0
$C_{исх}$ = 0,0211 мг/л
Монтмориллонит
Торф
Доломит
Каолинит
ПДК=0,001
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Доза сорбента, г/л

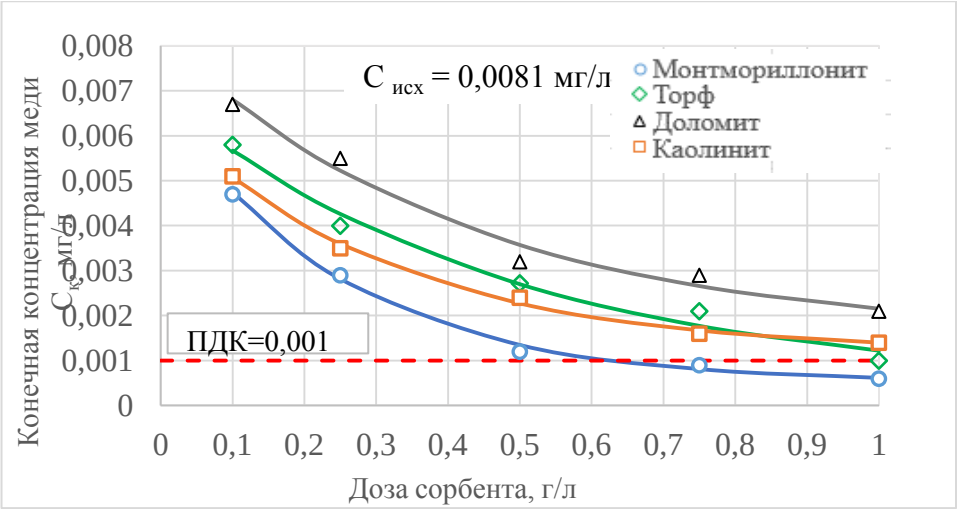
а)


Конечная концентрация свинца $C_к$, мг/л
0,050
0,045
0,040
0,035
0,030
0,025
0,020
0,015
0,010
0,005
0,000
$C_{исх}$ = 0,0512 мг/л
Монтмориллонит
Торф
Доломит
Каолинит
ПДК=0,006
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Доза сорбента, г/л

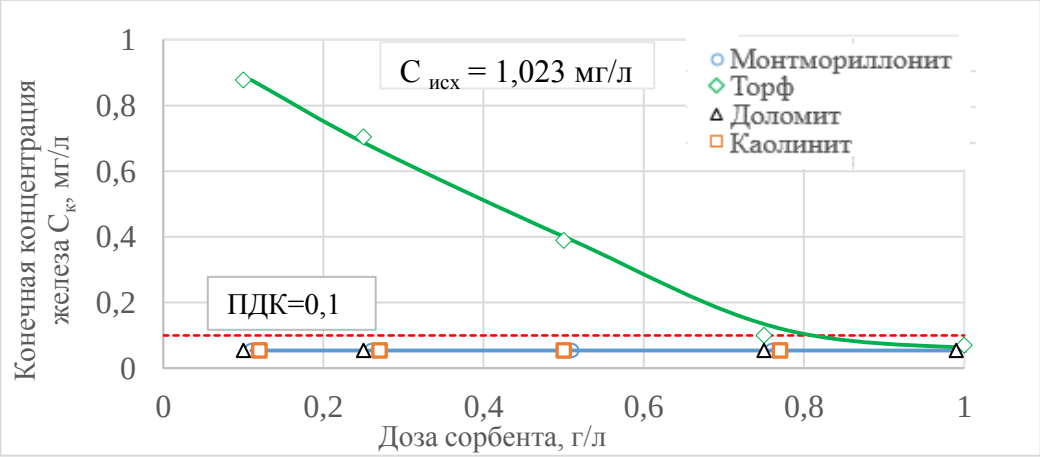
б)


Конечная концентрация цинка $C_к$, мг/л
0.09
0.08
0.07
0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0
$C_{исх}$ = 0,098 мг/л
Монтмориллонит
Торф
Доломит
Каолин
ПДК=0,01
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
Доза сорбента, г/л

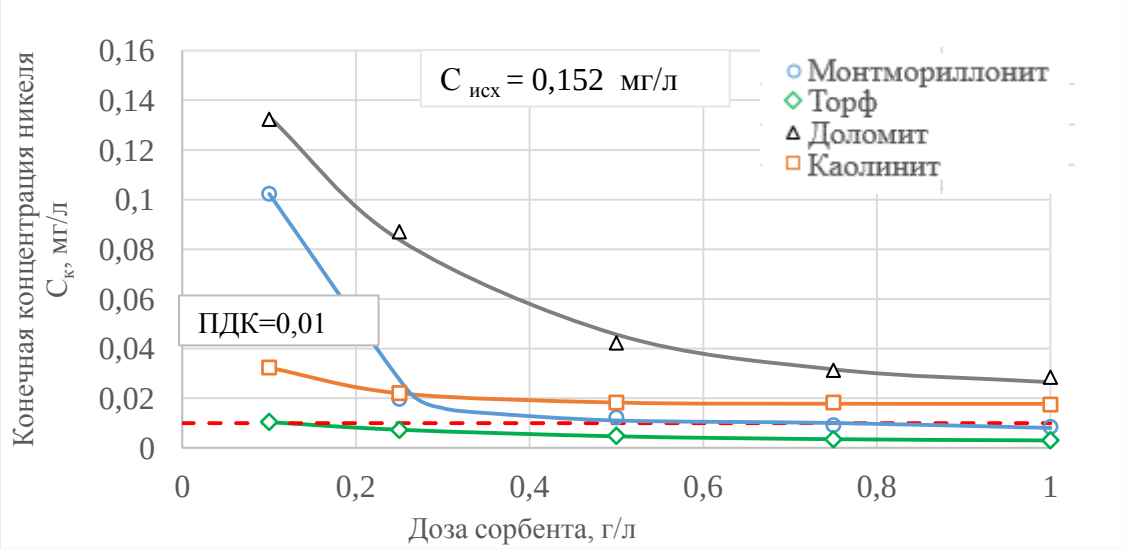
в)


Конечная концентрация меди
$C_к$, мг/л
0,008
0,007
0,006
0,005
0,004
0,003
0,002
0,001
0
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
Доза сорбента, г/л
C исх = 0,0081 мг/л
Монтмориллонит
Торф
Доломит
Каолинит
ПДК=0,001

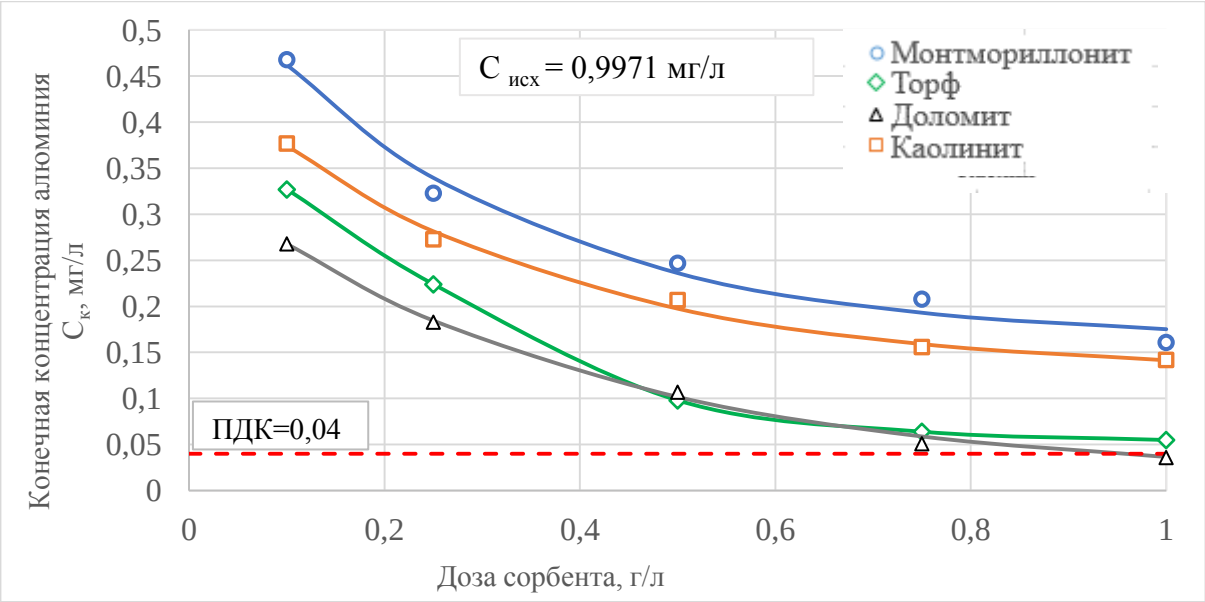
г)


Конечная концентрация железа $C_к$, мг/л
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Доза сорбента, г/л
C исх = 1,023 мг/л
Монтмориллонит
Торф
Доломит
Каолинит
ПДК=0,1

д)


Конечная концентрация никеля $C_к$, мг/л
0,16
0,14
0,12
0,1
0,08
0,06
0,04
0,02
0
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Доза сорбента, г/л
C исх = 0,152 мг/л
Монтмориллонит
Торф
Доломит
Каолинит
ПДК=0,01

е)



ж)

Рис. 3.6. Зависимости равновесных концентраций ИТМ от дозы сорбента для модельного раствора: а) кадмий; б) свинец; в) цинк; г) медь; д) железо; е) никель; ж) алюминий

Результаты исследований в статических условиях, представленные в виде графиков на рис. 3.6, обобщены в таблице 3.6. В ней указаны дозы четырех сорбентов, достаточные для снижения концентрации ИТМ с исходной до ПДК. Суммарное исходное содержание ИТМ составило 2,35 мг/л.

Таблица 3.6

Дозы сорбентов, необходимые для достижения ПДК по исследуемым металлам

Металл	Исходная концентрация, мг/л	Доза сорбента, г/л, необходимая для достижения ПДК			
		монтмориллонит	каолинит	торф	доломит
Cd	0,0211	0,75	не достигли	не достигли	не достигли
Pb	0,0512	0,4	не достигли	не достигли	не достигли
$Fe_{общ}$	1,023	0,1	0,1	0,75	0,1
Zn	0,098	0,9	не достигли	не достигли	не достигли
Ni	0,152	0,75	не достигли	0,1	не достигли
Al	0,9971	не достигли	не достигли	не достигли	1
Cu	0,0081	0,65	не достигли	1	не достигли

Таблица 3.4 свидетельствует, что наилучшими сорбционными свойствами из рассматриваемых местных материалов обладает

монтмориллонит, обеспечивая достижение ПДК по всем металлам, кроме алюминия, при дозах от 0,1 до 0,9 г/л. Эти дозы оказались наименьшими, по сравнению с другими сорбентами, по кадмию, свинцу, цинку и меди. Доза монтмориллонита 0,1 г/л, необходимая для удаления железа, оказалась одинаковой с дозами каолинита и доломита. Торф был наиболее эффективным по извлечению никеля, его расчетная доза составила 0,1 г/л. Доломит оказался единственным материалом, обеспечивающим нормативное удаление алюминия при дозе 1 г/л. Применение каолинита не дало каких-либо преимуществ ни по одному из ИТМ.

Полученные результаты позволили предположить, что повысить эффективность удаления ИТМ можно за счет создания смеси рассмотренных природных сорбентов. При этом основную часть композиции должен составлять монтмориллонит, а при наличии никеля и алюминия целесообразны добавки торфа и доломита соответственно.

Проверка данного предположения была проведена на сточной воде гальванического цеха, состав которой был определен заблаговременно (табл. 3.7). С учетом содержания в исходной воде никеля 6,3 ПДК и алюминия 93,3 ПДК была принята доза смесевого сорбента 1 г/л при соотношении компонентов по массе монтмориллонит: доломит: торф = 5:4:1. Эксперимент был проведен в стеклянном реакторе объемом 1000 мл с перемешиванием суспензии магнитной мешалкой при температуре 20°С. После 90 мин. контакта в реактор ввели коагулянт – полиоксихлорид алюминия с дозой 40 мг/л по Al_2O_3, провели быстрое смешение в течение 20 с, затем медленное перемешивание в течение 2 мин., ввели 0,4 мг/л флокулянта Магнофлок *LT 20* и продолжили медленное перемешивание еще 5 мин. После завершения перемешивания суспензию перелили в сосуд Лисенко. После 30 минут отстаивания отобрали две пробы осветленной воды, одну из них профильтровали через фильтр «синяя лента» и определили концентрации ИТМ в очищенной воде. Результаты эксперимента приведены в табл. 3.7.

Таблица 3.7

Эффективность удаления и конечные концентрации ИТМ по этапам очистки

ИТМ	Концентрация в сточной воде, мг/л			Эффективность, %		Сорбционная емкость, мг/г
	исходной	очищенной		ступени сорбция - отстаивание	общая	
		нефильтро-ванной	фильтро-ванной			
Cd	0,00144	0,0007	0,00048	51,4	66,7	0,0010
Pb	0,0064	0,0018	0,0008	71,9	87,5	0,0056
$Fe_{общ}$	0,123	0,0730	0,0580	40,7	52,810	0,0650
Zn	0,0326	0,0142	0,0101	56,4	69,0	0,0225
Ni	0,0631	0,0075	0,0057	88,1	91,0	0,0574
Cu	0,0028	0,0017	0,0016	39,3	42,9	0,0012
Al	3,73	0,6430	0,3130	82,8	91,6	3,4170

Дозы коагулянта и флокулянта были определены в двух предварительных опытах, в которых точно такую же суспензию, как и в основном опыте, после 90 мин. контакта сточной воды и сорбента разливали в пять цилиндров объемом 250 мл и проводили пробное коагулирование при дозах 10-50 мг/л по Al_2O_3 и флокуляцию при дозах 0,4-2 мг/л. Сначала была определена оптимальная доза полиоксихлорида алюминия, а затем для нее была определена оптимальная доза флокулянта.

Результаты наблюдения за кинетикой осаждения и уплотнения взвеси в сосуде Лисенко с высотой слоя воды 350 мм представлены на рис. 3.7. Объем осадка через 30 минут отстаивания стабилизировался и составил 8,1 мл/л.

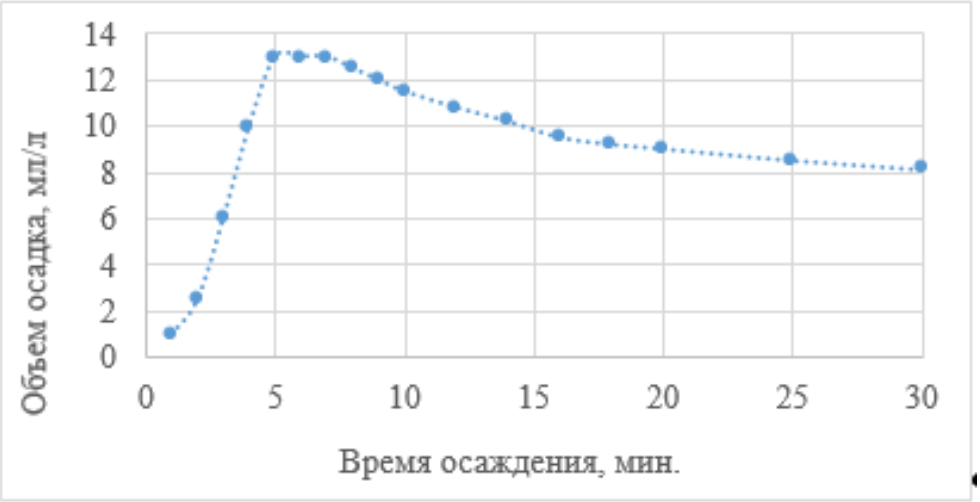


Рис. 3.7. Кинетика осаждения смесевого сорбента с дозой 1 г/л

Анализ данных табл. 3.7 показывает, что поставленная задача – снизить концентрацию ИТМ до ПДК, в основном выполнена. Превышения допустимых концентраций отмечены только по меди и алюминию. При этом эффективность удаления алюминия и сорбционная емкость по алюминию были высокими – 91,6% и 3,417 мг/г соответственно. По данным рис. 3.6 г и ж, можно определить, что для выполнения нормативов по меди и алюминию для данной концентрации ИТМ в исходной сточной воде, достаточно увеличить долю доломита в смесевом сорбенте до соотношения компонентов монтмориллонит: доломит: торф = 5:10:1 с дозой смесевого сорбента 1,6 г/л. Отметим также, что основная часть ИТМ удалялась из очищаемой сточной воды на ступени отстаивания, однако доля фильтрования в общем эффекте очистки составляет от 3 до 15%. Сдерживающим фактором широкого применения природных алюмосиликатных сорбентов является отсутствие эффективных технологий гранулирования, технологических схем с применением этих сорбентов, рекомендаций по дозированию, а также сложность отделения отработанного сорбента от очищенной воды, поскольку глинистые минералы подвержены диспергированию в водных средах [73].

3.4. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОТДЕЛЕНИЮ ОТРАБОТАННОГО СОРБЕНТА ОТ ОЧИЩЕННОЙ ВОДЫ

Исследования были проведены на кислотно-щелочных сточных водах гальванического цеха. Сточные воды имели кислую реакцию.

Вначале эксперимента исходную воду в объеме 100 л заливали в емкость, для подщелачивания использовали едкий натр. Доводили pH до 8. Отстаивание проводили в течение 30 мин. для отделения образующихся гидроксидов металлов. Вода выше образовавшегося слоя осадка сливалась при помощи сифона. После отстаивания вносился сорбент. Перемешивание проводилось в реакторе. После взаимодействия сорбента с обрабатываемой водой, повторно отстаивали в течение заданного времени. Проводили коагулирование. Концентрация ионов металлов в сточных водах определялась на всех этапах очистки, как описано в разделе 2.3.

Исследования по отделению отработанного сорбента из очищенной воды проводились с помощью намывного фильтра производства ООО «ПП «Тэко-Фильтр» [11].

Намывной фильтр состоял из прозрачного корпуса объемом 5 л, диаметром 100 мм и высотой 1500 мм, с фильтрующим элементом внутри (рис. 3.8). Установка также включала бак исходной воды V - 80 л, насос производительностью 1,4–4 $м^3$/ч, воронку для загрузки намывного слоя, запорную арматуру, манометры и ротаметры. Объем пробы для нормальной циркуляции очищаемой воды составлял не менее 40 л.

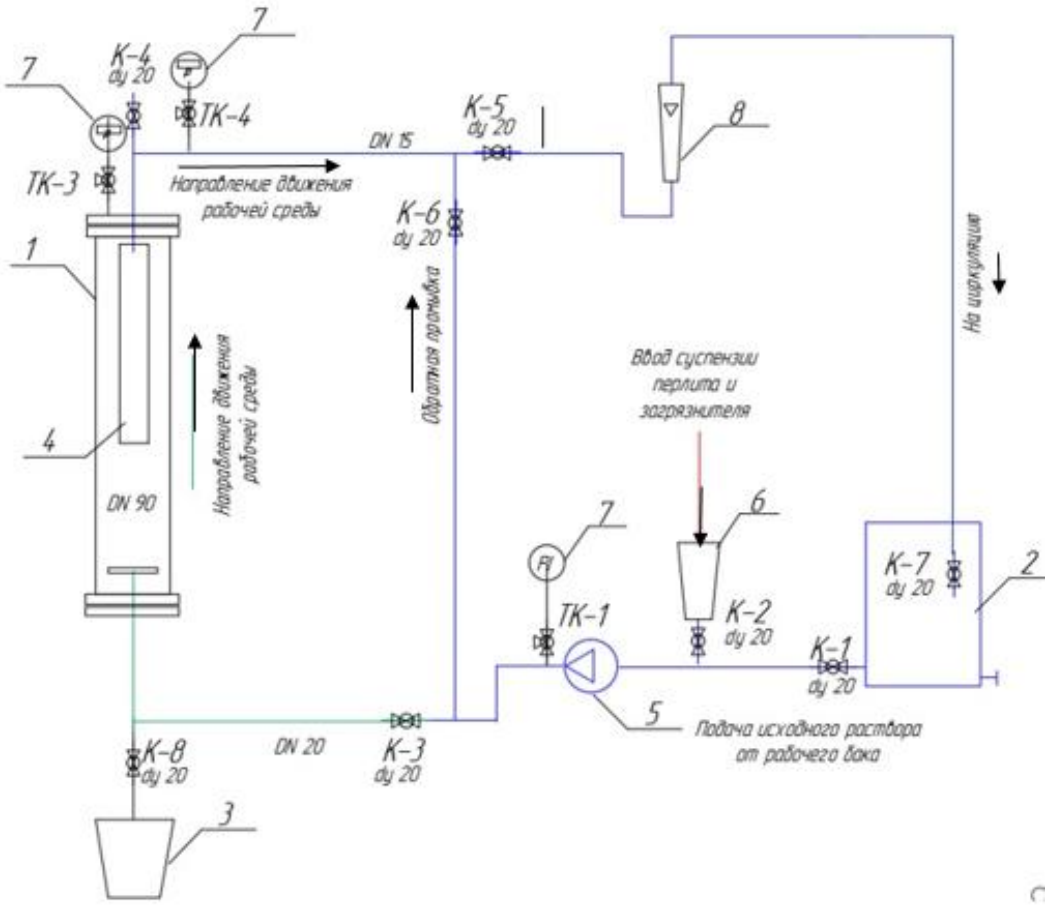


Рис. 3.8. Схема экспериментальной установки патронного фильтра с намывным слоем: *1* – корпус фильтра; *2* – емкость исходной воды; *3* – дренаж; *4* – фильтрующий элемент; *5* – насос циркуляции; *6* – воронка загрузочная; *7* – манометры; *8* – ротаметр; К, ТК – запорная арматура

Внешний вид фильтрующего элемента с прозорами 100 мкм представлен на рис. 3.9. Диаметр фильтрующего элемента составлял 50 мм, высота – 600 мм, площадь фильтрующей поверхности – 0,0942 м^2.

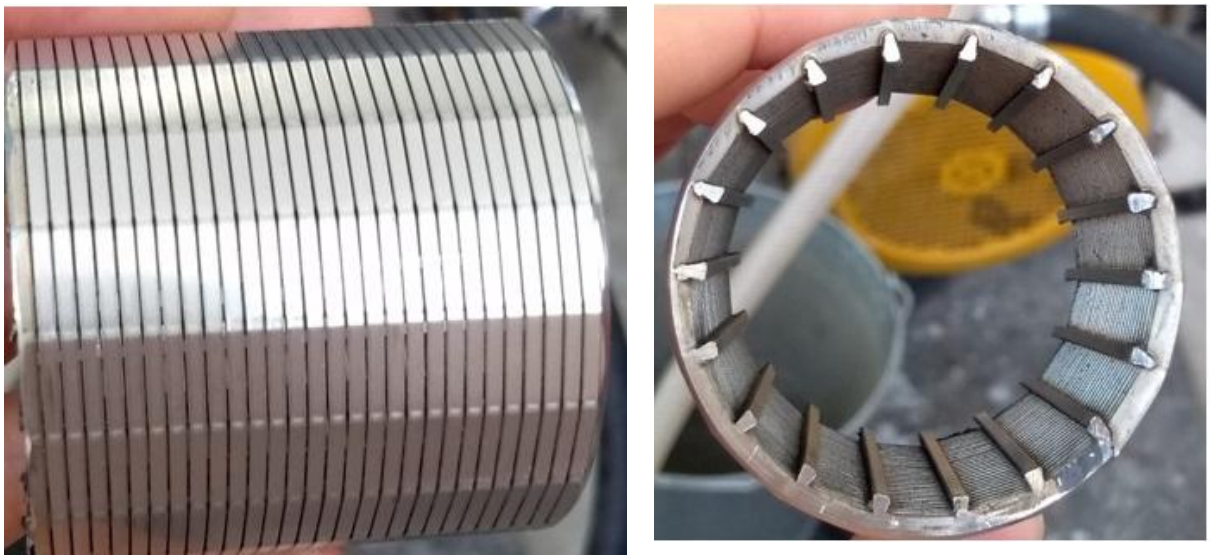


Рис. 3.9. Фильтрующий элемент

Первый этап – намыв на поверхность патрона тонкого слоя. Для этой цели использовался перлитовый фильтровальный порошок. Толщина намываемого слоя перлита была принята 3 мм. Объем намывного слоя был равен - 0,283 л, насыпная плотность перлитового порошка - 120 кг/м^3 требуемая масса перлита - 34 г.

В емкость исходной воды заливали 40 л исследуемой воды. Затем при максимальной подаче насоса выпускали воздух из системы через клапан сброса, после чего снижали подачу насоса до 24 л/мин и переходили к этапу намыва фильтрующего материала. Для этого через воронку на всасывающей трубе насоса порционно вводили водную суспензию перлита (34 г перлитового порошка на 500 мл воды). Толщину намытого слоя контролировали при помощи шкалы. Процесс намыва показан на рис. 3.10, *б*. Перлит вводился в систему через воронку, время намыва слоя толщиной 3 мм составляло 2–3 мин.

а

б в

Рис. 3.10. Экспериментальная установка патронного фильтра: а - внешний вид; б – намыв перлитового слоя; в – задержание частиц модифицированного сорбента на поверхности фильтрующего элемента

Ранее были определены основные параметры процесса сорбционной доочистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с применением порошкообразных сорбентов на основе местных природных материалов в реакторе с перемешивающим устройством (раздел 3.3) и опубликованы в работах [11, 73]. Практическая реализации данной технологии осложнена тем, что при введении в очищаемую воду 1–1,6 г/л сорбента после 30 мин. отстаивания концентрация взвешенных веществ в осветленной воде составляла 125–350 мг/л. При применении коагулянта содержание взвеси снижалось до 8–15 мг/л. Поскольку взвесь представляла собой отработанный сорбент, содержащий сорбированные металлы, без ее глубокого удаления невозможно обеспечить эффективность очистки до $ПДК_{рыбохоз}$. Поэтому в данном эксперименте предложено патронный фильтр с намывным слоем

перлита использовать для задержания отработанного сорбента после реагентного отстаивания.

Далее был проведен эксперимент по определению зависимости перепада давления на патронном фильтре от количества сорбентов, задержанных намывным слоем. Ввиду отсутствия технической возможности осуществить исследования по очистке на намывном слое достаточного количества осветленной суспензии отработанного сорбента, был проведен сокращенный эксперимент. Для этого, после намыва перлитового слоя на водопроводной воде, в систему через воронку порционно вводились равные дозы сорбентов в виде водной суспензии. Сорбенты перед вводом в систему размалывались до порошкообразного состояния и смешивались с водой. Разделение суспензии сорбента происходило в режиме циркуляции при подаче насоса 36 л/мин (рис. 3.9 в). Интервалы времени между вводами порций сорбента были приняты 3 мин. Перед вводом новой порции отбирались пробы на определение концентрации взвешенных веществ в очищенной воде.

Фильтрование прекращалось при достижении предельных потерь напора на фильтре 1,2–1,5 кг/см^2. Давление на входе в фильтр изменялось от 1 до 2,8 кг/см^2. После этого проводили сброс отработанного материала и обратную промывку. Отметим, что данный эксперимент был проведен на концентрированных суспензиях сорбентов, в то время как при реализации данной технологии предполагается предварительное осаждение большей части частиц сорбента. Тем не менее, данные результаты позволяют определить расчетную удельную нагрузку по взвеси на поверхность фильтра по исследуемым сорбентам. Полученные результаты расчета представлены в табл. 3.8.

Таблица 3.8

Зависимости перепада давления на патронном фильтре от количества сорбентов, задержанных намывным слоем

Показатель	Время от начала опыта, мин.				
	0	3	6	9	12
Масса введенного сорбента, г	0	20	40	60	80
Суспензия модифицированной глины «МГ - 8» в водопроводной воде					
Концентрация взвешенных веществ в фильтрате, мг/л	7,5	5	3,5	1,5	1
Толщина намытого слоя, мм	3,5	5	6	7,5	8
Перепад давления при скорости фильтрования 23 м/ч, кг/см^2	0,2	0,5	0,74	1,03	1,2
Суспензия смесевого сорбента (монтмориллонит : доломит : торф 5:4:1) в водопроводной воде					
Концентрация взвешенных веществ в фильтрате, мг/л	10	7	5,5	5	–
Толщина намытого слоя, мм	3	4	5	5,5	–
Перепад давления при скорости фильтрования 23 м/ч, кг/см^2	0,2	0,5	1	1,57	–

Слой задержанного сорбента «МГ - 8» (модифицированной глины) намывался равномернее, перепад давления на фильтре рос значительно медленнее, чем при равных условиях на смесевом сорбенте. При вводе в систему сорбента МГ массой 80 г сопротивление слоя стало критическим. После этого провели сброс намытого слоя и промывку системы, затем повторили опыт со смесевым сорбентом.

При задержании намывным слоем смесевого сорбента толщина слоя задержанных частиц росла медленнее, а в фильтрате наблюдались тонкие частицы компонентов сорбента, что коррелирует с концентрацией взвешенных веществ в фильтрате. При вводе смесевого сорбента массой 60 г сопротивление фильтра при скорости фильтрования 23 м/ч превысило 1,5 кг/см^2, что явилось основанием для прекращения дальнейшего дозирования сорбента.

Результаты эксперимента по разделению суспензий сорбентов, приготовленных на водопроводной воде, были проверены на реальной сточной воде гальванического производства. Предварительный этап нейтрализации сточных вод и отделения осадка гидроксидов металлов был выполнен в соответствии с приведенной выше методикой, в результате чего

были получены две пробы сточной воды объемом по 40 л. Оптимальные дозы сорбентов были определены в предварительных экспериментах: 1 г/л модифицированной глины и 1,6 г/л смесевого сорбента. Поэтому в первую пробу ввели 40 г модифицированной глины, а во вторую – 64 г смесевого сорбента.

Результаты замеров перепада давления на фильтре и толщины слоя через 10 мин фильтрования при скорости фильтрования 23 м/ч (расход 36 л/мин) приведены в табл. 3.9. В этом эксперименте также были определены концентрации ионов тяжелых металлов на всех этапах: в исходной сточной воде гальванического производства; после нейтрализации до pH 8 и отстаивания 30 мин; после контакта с сорбентом в течение 90 мин и отстаивания 30 мин; после фильтрования через намывной слой. Результаты химических анализов представлены в табл. 3.10.

Таблица 3.9

Основные параметры эксперимента по разделению сорбентов на намывном патронном фильтре

Показатель	Модифицированная глина «МГ - 8»	Смесевый сорбент
Масса введенного сорбента, г	40	64
Доза сорбента, г/л	1	1,6
Концентрация взвешенных веществ в фильтрате, мг/л	1,5	5,5
Толщина намытого слоя, мм	6,5	4
Перепад давления при скорости фильтрования 23 м/ч, кг/см^2	0,69	1,1

Таблица 3.10.

Сводная таблица по эффективности удаления ИТМ после основных этапов очистки

Ион	Концентрация, мг/л		Эффективность очистки, %	Смесевой сорбент с дозой 1,6 г/л				Модифицированная глина «МГ - 8» с дозой 1 г/л				$ПДК_{р/х}$, мг/л
	исходная сточная вода	после нейтрализации и отстаивания		после сорбции и отстаивания		после намывного фильтра		после сорбции и отстаивания		после намывного фильтра		
				концентрация, мг/л	эффективность, %	концентрация, мг/л	эффективность, %	концентрация, мг/л	эффективность, %	концентрация, мг/л	эффективность, %	
Cd	0,01832	0,0109	40,5	0,0081	25,7	0,0007	91,4	0,0071	34,9	0,0001	98,6	0,005
Pb	0,0721	0,0521	27,7	0,0127	75,6	0,0007	94,5	0,0052	90	0,0032	38,5	0,006
$Fe_{общ}$	2,63	1,165	55,7	0,081	93	0,054	33,3	0,054	95,4	0,054	0	0,1
Zn	0,0721	0,059	18,2	0,026	55,9	0,011	57,7	0,021	64,4	0,0108	48,6	0,01
Ni	0,0259	0,0112	56,8	0,005	55,4	0,005	0	0,006	46,4	0,006	0	0,01
Al	38,7	2,8	92,8	0,333	88,1	0,06	82	0,237	91,5	0,032	86,5	0,04
Cu	0,01	0,008	20	0,003	62,5	0,0013	56,7	0,002	75	0,0011	45	0,001
Cr^{3+}	0,122	0,007	94,3	0,007	0	0	100	0,001	85,7	0	100	0,02
ΣИТМ		4,113		0,4758		0,1327		0,3333		0,1072		

Модифицированная глина по данные табл. 3.10 показала преимущество перед смесевым сорбентом. При меньшей дозе достигалось более глубокое удаление ИТМ и обеспечивалось практически полное достижение $ПДК_{рыбохоз}$.

Зависимости перепада давления от удельной массы введенных сорбентов представлены на рис. 3.11.

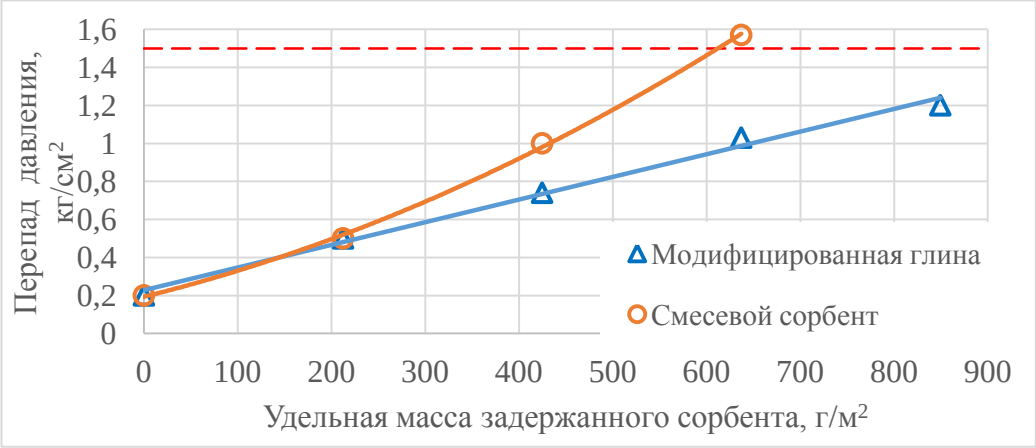


Рис. 3.11. Зависимость перепада давления на намывном патронном фильтре от удельной массы вводимого сорбента при скорости фильтрования 23 м/ч

Эксперименты, проведенные на установке с патронным намывным фильтром, позволили подтвердить рекомендуемую производителем скорость фильтрования – 23 м/ч и установить удельную нагрузку по взвеси на поверхность фильтра: для модифицированной глины – 850 г/м^2, для смесевого сорбента – 680 г/м^2, исходя из возможности работы без превышения перепада давления 1,2 кг/см^2.

Фильтроцикл намывного фильтра складывается из трех фаз: намыв перлита, фильтрование и обратная промывка (сброс слоя перлита с задержанными частицами). Для расчета продолжительности фазы фильтрования в дополнительном эксперименте были определены концентрации взвешенных веществ после различных режимов сорбционной обработки и последующего отстаивания с применением коагулянта и без него.

Методика эксперимента была аналогична описанной выше в данном разделе: исходную сточную воду нейтрализовали до pH 8 и отстояли в течение 30 мин. В осветленную воду ввели смесевой сорбент

(монтмориллонит: доломит: торф 5:4:1) с дозами 1 и 1,6 г/л и модифицированную глину с дозой 1 г/л. Полученные суспензии перемешивали в течение 90 мин. в стеклянных стаканах объемом 500 мл с помощью магнитных мешалок. В опытах без применения реагентов пробы отстаивали в течение 30 мин. В двух опытах с одинаковыми дозами 1 г/л смесевого сорбента и модифицированной глины «МГ - 8» по истечении 90 мин. контакта без разделения фаз вводили коагулянт. При этом проводили быстрое перемешивание в течение 2 мин., затем медленное перемешивание 15 мин. со средней скоростью перемешивания 250 и 50 об/мин соответственно. Оптимальная доза коагулянта «Аква-Аурат-30™» 40 мг/л по Al_2O_3 была определена в предварительных опытах с пробным коагулированием (исследованный диапазон 10–50 мг/л по Al_2O_3). После отстаивания в течение 30 мин. осветленную воду отбирали сифоном для определения концентрации взвешенных веществ.

Расчетную продолжительность фазы фильтрования, ч, определили по формуле:

$$T_ф = GF/CQ, \qquad (3.1)$$

где G – расчетная удельная нагрузка по взвеси на поверхность фильтра, г/м^2; F – площадь намывного слоя, м^2; C – концентрация взвешенных веществ в осветленной воде, г/м^3; Q – расход, м^3/ч.

Результаты расчета (табл. 3.10 и 3.11) свидетельствуют о необходимости коагуляционной обработки суспензии «отработанный сорбент – очищенная сточная вода» и преимуществе модифицированной глины «МГ-8» перед смесевым сорбентом с точки зрения разделения фаз.

Таблица 3.11

Изменение продолжительности фильтрования в зависимости от вида сорбента и последующей обработки

Условия эксперимента	Взвешенные вещества, мг/л	Продолжитель-ность фильтроцикла		Количество регенераций в сутки
		мин	ч	
Модифицированная глина «МГ - 8», доза1 г/л, безреагентное отстаивание	125	18	0,3	81
Модифицированная глина «МГ - 8», доза 1 г/л, доза коагулянта 40 мг/л по Al_2O_3	8	278	4,63	5
Смесевой сорбент, доза 1,6 г/л, безреагентное отстаивание	350	5,1	0,08	284
Смесевой сорбент, доза 1 г/л, безреагентное отстаивание	315	5,6	0,09	255
Смесевой сорбент, доза 1 г/л, доза коагулянта 40 мг/л по Al_2O_3	15	118,5	1,98	12

Результаты исследований позволили получить исходные данные для расчета фильтровальной установки в составе технологической схемы сорбционной доочистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, в том числе кислотно-щелочных сточных вод гальванического производства.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. Применение нового сорбента Модифицированная глина «МГ-8» на стадии биологической очистки городских сточных вод для удаления ионов цинка, марганца, железа, кадмия, никеля, меди и свинца при исходной суммарной концентрации ИТМ 1,56 мг/л до $ПДК_{рыбхоз}$ потребовало дозы 10 г/л.

2. При использовании сорбента Модифицированная глина «МГ-8» на этапе доочистки городских сточных вод при исходной суммарной концентрации ИТМ 2,795 мг/л, его доза, необходимая для достижения $ПДК_{рыбхоз}$ по ИТМ, снизилась до 1 г/л. Однако требуемые высокие дозы сорбента делают данный метод экономически неприемлемым для очистки и доочистки городских сточных вод.

3. Доза предлагаемого сорбента «МГ-8» для доочистки сточных вод гальванических производств от ионов тяжелых металлов с суммарной

исходной концентрацией до 4,113 мг/л может быть принята 0,5-1 г/л, необходимое время контакта составляет 60 мин., при наличии ионов алюминия – 90 мин.

4. Определено, что среди исследованных исходных не модифицированных природных материалов наилучшими сорбционными свойствами обладает монтмориллонит, обеспечивая достижение ПДК по всем металлам, кроме алюминия, при дозах от 0,1 до 0,9 г/л. Торф был наиболее эффективным по извлечению никеля, его расчетная доза составила 0,1 г/л. Доломит оказался единственным материалом, обеспечивающим нормативное удаление алюминия при дозе 1 г/л. Предложено для доочистки сточных вод гальванических производств от ионов тяжелых металлов с исходной концентрацией до 2,35 мг/л применение смесевого сорбента, составленного из не модифицированной смеси компонентов в соотношении монтмориллонит: доломит: торф = 5:4÷ 10:1 с дозой 1-1,6 г/л.

5. Доказана возможность извлечения отработанных сорбентов после этапа сорбции при помощи намывного фильтра. Определены параметры работы намывного фильтра: скорость фильтрования 20-25 $м^3/(ч·м^2)$; расчетная удельная нагрузка по взвеси на поверхность фильтра 850 и 680 $г/м^2$ для модифицированной глины «МГ - 8» и смесевого сорбента соответственно. Использование коагулянта при предварительном отделении отработанных сорбентов позволило снизить концентрацию взвешенных веществ перед намывным фильтром до 8 мг/л для модифицированной глины и до 15 мг/л для смесевого сорбента. Расчетная продолжительность фазы фильтрования составила 4,6 и 2 ч соответственно. Доказано преимущество термически модифицированного сорбента – модифицированной глины «МГ - 8» по сравнению со смесевым сорбентом, приготовленным без термической обработки по меньшей дозе, большей глубине очистки и лучшим параметрам отделения суспензии отработанного сорбента от очищенной воды.

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА И ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СОРБЦИОННОЙ ДООЧИСТКИ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

4.1 ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГЛИН

Для осуществления технологии доочистки сточных вод с применением новых сорбентов на основе природных материалов необходимо разработать решения по их производству, поскольку данные сорбенты на рынке в настоящее время отсутствуют. С этой целью была разработана производственная линия, которая осуществляет все технологические операции, которые использовались для приготовления лабораторных образцов. Она предусматривает следующие операции:

1. прием исходных материалов в бункеры;
2. просушка исходных компонентов;
3. пиролиз торфа;
4. размол;
5. приготовление сырой массы;
6. отжиг в печи при температуре 550°С, выдержка и постепенное остывание с плавным снижением температуры;
7. вторичный размол;
8. фасовка и упаковка.

Блок-схема процессов производства и вид производственного участка с расположением основного оборудования, требуемого для приготовления сорбентов, представлены на рис. 4.1 и 4.2.

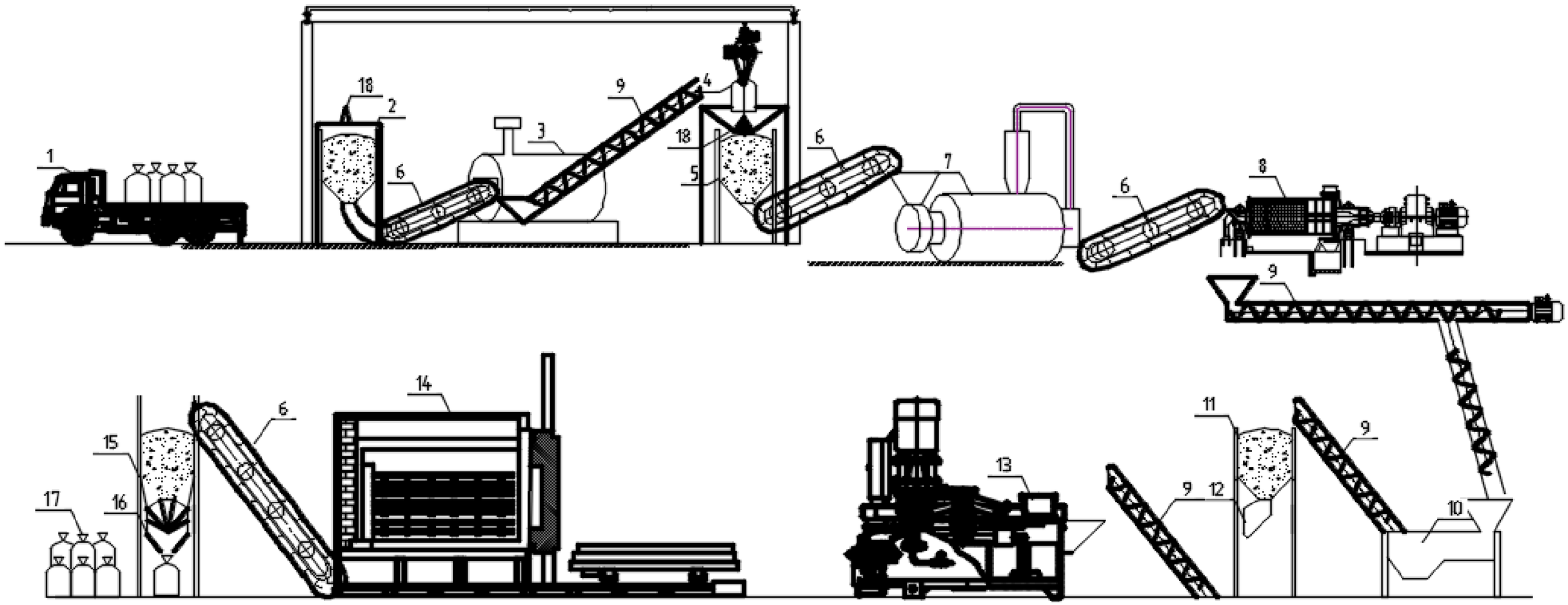


Рис. 4.1. Блок-схема участка по производству сорбентов на основе глин: 1 – привоз исходных компонентов; 2 – приёмный бункер торфа; 3 – установка пиролиза; 4 – кран-балка; 5 – бункеры исходных материалов; 6 – ленточные конвейеры; 7 – барабанная сушилка; 8 - шаровая мельница; 9 - шнековый транспортер; 10 – вибросито; 11 – бункеры размолотых компонентов; 12 – дозаторы весовые; 13 – смеситель принудительного действия; 14 – электропечь с выкатным подом; 15 – бункеры готовой продукции; 16 – узел вторичного размола и упаковки; 17 – склад готовой продукции; 18 - растариватель «Биг-Бэгов»

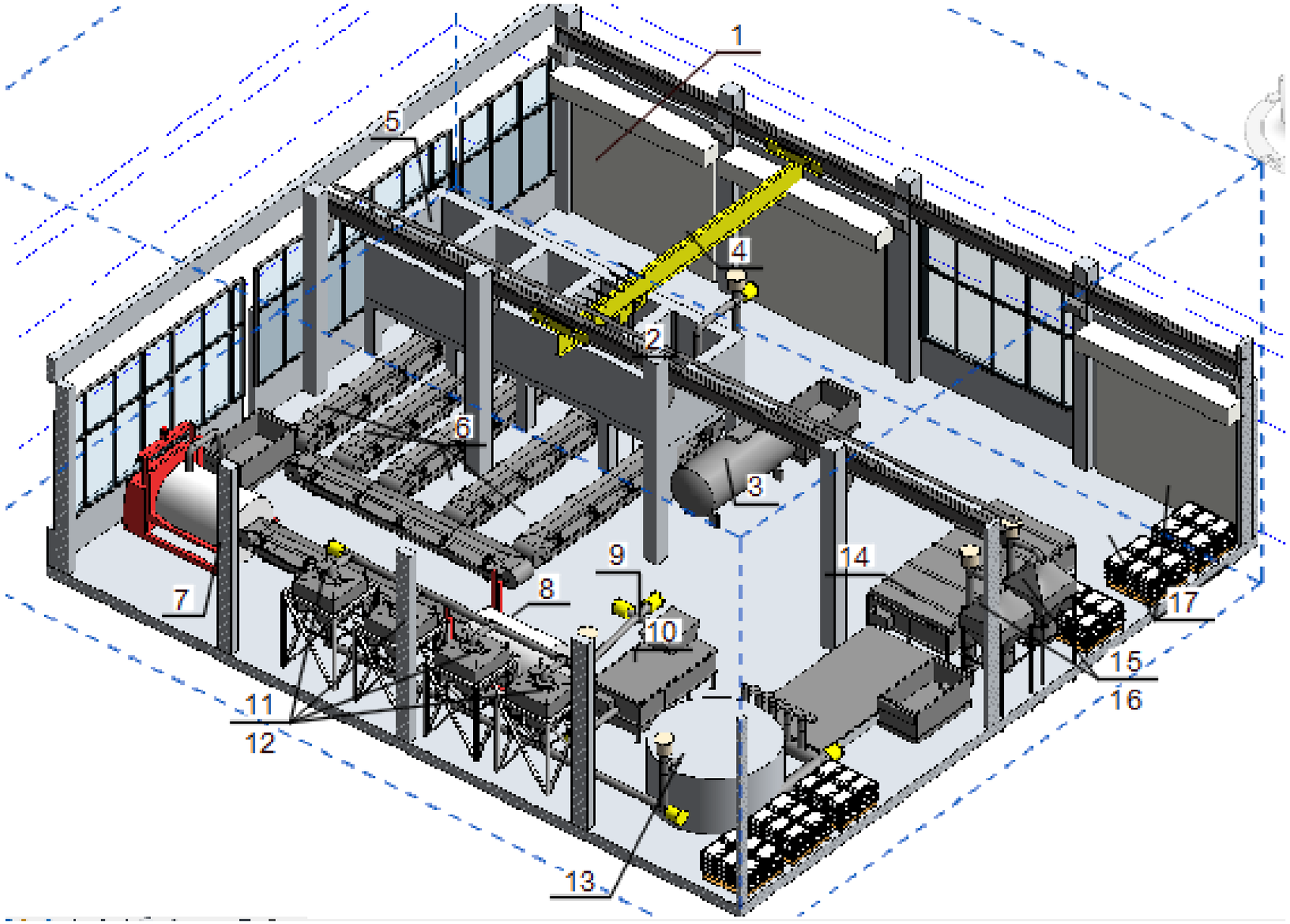


Рис. 4.2. Вид здания по производству сорбентов на основе глин: 1 – ворота для привоза исходных компонентов; 2 – приёмный бункер торфа; 3 – установка пиролиза; 4 – кран-балка; 5 – бункеры исходных материалов; 6 – ленточные конвейеры; 7 – барабанная сушилка; 8 - шаровая мельница; 9 - шнековый транспортер; 10 – вибросито; 11 – бункеры размолотых компонентов; 12 – дозаторы весовые; 13 – смеситель принудительного действия; 14 – электропечь с выкатным подом; 15 – бункеры готовой продукции; 16 – узел вторичного размола и упаковки; 17 – склад готовой продукции

Подготовка торфа ведется на установке пиролиза, который осуществляется без доступа кислорода при 600°С. Исходные компоненты с помощью электрической кран-балки попадают в бункеры исходных материалов, из бункеров по ленточным конвейерам поочередно подаются на сушку в сушильный барабан трехконтурного типа. Сушка проводится с постоянным перемешиванием при температуре 105°С. Просушка для глин и доломита нужна для качественного размола и получения необходимой дисперсности. От степени дисперсности зависит сорбционная емкость изготавливаемого сорбента. После сушки компоненты поочередно подаются на размол в шаровую мельницу и рассеиваются с помощью вибросита. Подача рассеянных фракций осуществляется шнековым транспортером в бункеры размолотых компонентов, оборудованные весовыми дозаторами. При помощи весовых дозаторов формируется необходимое соотношение компонентов. В качестве затворителя используется вода. Для смешения компонентов предусмотрен двухвальный смеситель принудительного действия. Полученную массу при помощи распределительных шнековых транспортеров распределяют на выкатном поде и отправляют на отжиг в печь с выкатным подом в кислородсодержащей среде. Печь программируют на постепенный нагрев до 550°С, выдержку и постепенное остывание. Запекшуюся массу подают на вторичный размол, который происходит в узле вторичного размола и упаковки. Фасовочный узел готового сорбента порошкообразной структуры оборудован бункером приема готового сорбента и устройством для упаковки в «Биг-Бэги» [74].

Расчет стоимости сорбента «модифицированная глина» выполнен в ценах II квартала 2022 г. для участка производительностью 2,5 т/сут по готовому продукту. При расчете была выбрана финансовая модель, предполагающая минимальные финансовые вложения при организации производства. Было принято, что помещения для производства сорбента площадью 360 м^2 арендуется по цене 180 руб./м^2 (с НДС) в месяц. Оборудование общей стоимостью 9028,1 тыс. руб. (табл. 4.1) берется в лизинг. Условия лизинга: первоначальный взнос 30 % от

стоимости, три года рассрочки на оставшуюся сумму, удорожание 7%. Амортизационные отчисления определены исходя из расчетного срока службы оборудования 10 лет.

Таблица 4.1.

Стоимость оборудования участка производства сорбента

Название	Цена, руб.	Коли-чество, шт.	Стоимость, руб.
Линия активации (пиролиза) торфа производительностью 500 кг/час	445 833	1	445 833
Конвейеры ленточные, шнековые транспортеры, комплекс	104 166	8	826 417
Сушильный комплекс, производительность 1-3 т/ч	1 758 333	1	1 758 333
Комплекс размола с шаровой мельницей производительность от 0,4-6,8 т/ч	1 226 083	1	1 226 083
Бункеры хранения и весовые дозаторы, комплекс	655 833	1	655 833
Двухвальный смеситель принудительного действия Q=3,2 м^3/ч	1 463 417	1	1 463 417
Печь с выкатным подом ОАО Сикрон $М_{загр}$=7,2 т	2 582 917	1	2 582 917
Узел хранения, размола и фасовки готовой продукции	34 633	2	69 267
ИТОГО			**9 028 100**

Масса исходных компонентов (монтмориллонит, каолинит, торф и доломит), необходимая для получения 2,5 т сорбента «модифицированная глина», составляет 3,7 т (табл. 4.2).

Таблица 4.2.

Стоимость и расход исходных компонентов в сутки

Исходные компоненты	Цена, руб./т	Навеска по исходным компонентам, т	Стоимость, руб.	Масса компонентов после пиролиза, сушки и обжига, т
Монтмориллонит	165	1,19	196,4	1,012
Каолинит	200	1,19	238,0	1,012
Торф	1250	1,19	1487,5	0,417
Доломитовая мука	1500	0,119	178,5	0,101
Вода, м^3	29,03	3,57	103,6	0
ВСЕГО	-	**7,259**	**2204,0**	**2,541**

Затраты электроэнергии участка производства сорбента «модифицированная глина» определены для производительности 2,5 т/сут при его работе в одну смену, исходя из мощности оборудования, продолжительности и

количества циклов его работы. Расход электроэнергии составил 139,8 кВт·ч/сут (табл. 4.3). Стоимость электроэнергии принята в расчетах 4,32 руб./кВт·ч.

Таблица 4.3

Расчет затрат электроэнергии на производство сорбента в сутки

Операции	Длитель-ность цикла, ч	Мощность, кВт	Коли-чество циклов	Расход электро-энергии, кВт·ч
Пиролизная установка, 500 кг/ч	0,25	14	6	21
Рассеивание (грохот)+пылеуловитель	0,17	0,75	1	0,125
Ленточные транспортеры	2	2,2	1	4,4
Шнековые транспортеры	2	1,1	1	2,2
Барабанная сушилка	2	3	4	24
Мельница шаровая	0,2	22	4	14,67
Смеситель	0,5	19	2	19
Весовой дозатор	1	0,8	1	0,8
Вторичный размол и упаковка	4	2,6	1	10,4
Освещение, сигнализация, вентиляция	8	5,4		43,2
Всего при односменной работе				**139,8**

Затраты газа на одну смену работы участка определены по удельному расходу газа, продолжительности работы и массе нагреваемого сырья. Расход газа составил 356 м^3/сут (табл. 4.4). Цена за газ принята 5,54 руб./м^3.

Таблица 4.4

Расчет затрат газа на производство сорбента в сутки

Вид операции	Время работы, ч/сут	Удельный расход газа, м^3/(т·ч)	Масса сырья, т	Объем газа, м^3
Барабанная сушилка	8	3,7	3,689	109,2
Печь с выкатным подом	4	8,5	7,259	246,8
Всего за смену				**356,0**

Фонд оплаты труда рассчитан исходя из работы двух операторов с окладами 30 тыс. руб./мес. с учетом страховых взносов в размере 30%. Ежегодные затраты на ремонт взяты в размере 1% от стоимости технологического оборудования. Прочие расходы приняты в количестве 6% от суммарной стоимости эксплуатационных затрат без учета амортизационных отчислений. Распределение по статьям затрат приведено в табл. 4.5 для расчетного срока эксплуатации

участка по производству сорбентов – 10 лет. При этом выделено три расчетных периода. В первый год необходимо внести первоначальный взнос за оборудование, выполнить его монтаж, внести лизинговые платежи и оплатить все эксплуатационные расходы. Во 2-й и 3-й годы, наряду с эксплуатационными расходами, оплачиваются лизинговые платежи. В последующие 4-10-й годы остаются только эксплуатационные расходы.

Таблица 4.5

Распределение затрат на изготовление сорбента «модифицированная глина» по годам

Статьи затрат	Годовые затраты, руб. без НДС		
	1-й год	2 и 3-й годы	4-10 годы
Технологическое оборудование, первоначальный взнос	2 708 430	-	-
Бункеры исходных компонентов	118 000	-	-
Монтаж оборудования	996 457	-	-
Лизинговые платежи	2 341 930	2 341 930	-
Амортизация оборудования	973 422	973 422	973 422
Сырье	544 385	544 385	544 385
Электроэнергия	124 303	124 303	124 303
Газ	405 953	405 953	405 953
ФОТ	936 000	936 000	936 000
Аренда помещения	648 000	648 000	648 000
Текущий ремонт	97 342	97 342	97 342
Прочие расходы	165 359	165 359	165 359
Всего затрат	**10 059 581**	**6 236 694**	**3 894 764**

Цена за сорбент модифицированная глина «МГ-8» 11785 руб./т рассчитана таким образом, чтобы все инвестиции на создание описанного выше участка производительностью 2,5 т/сут, окупились за 5 лет эксплуатации. Суммарная прибыль за 6-10-й годы работы участка составит 16,9 млн. руб.

Производство сорбента МГ - 8 возможно на предприятиях по производству строительных материалов. Так, ОАО «Самарский комбинат керамических материалов» и ООО «Полимер» подтвердили такую возможность при модернизации технологических линий.

4.2. РАСЧЕТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА, ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА И МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПРОЦЕССА СОРБЦИОННОЙ ДООЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НА ПРИМЕРЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

На основании проведенных исследований для доочистки сточных вод предприятий гальванического производства разработана технология, которая может применяться при отведении очищенных вод в системы централизованной канализации. При расходе сточных вод более 200 $м^3$/сут рекомендуется схема непрерывного действия. На рис. 4.3 приведена схема данного процесса, которая для наглядности включает повсеместно применяемые этапы их предварительной очистки: усреднение исходных сточных вод, нейтрализации щелочью и отстаивание. Подщелачивание стоков проводится в проточном реакторе, оборудованном перемешивающим устройством. Подача раствора щелочного реагента осуществляется от установки дозирования в соответствии с сигналами pH-метра до значений pH, соответствующих минимальной растворимости соединений тяжелых металлов с учетом оптимальных интервалов pH для каждого из металлов (обычно в диапазоне 8,5-10,5). Образовавшаяся взвесь гидроксидов тяжелых металлов оседает в отстойнике.

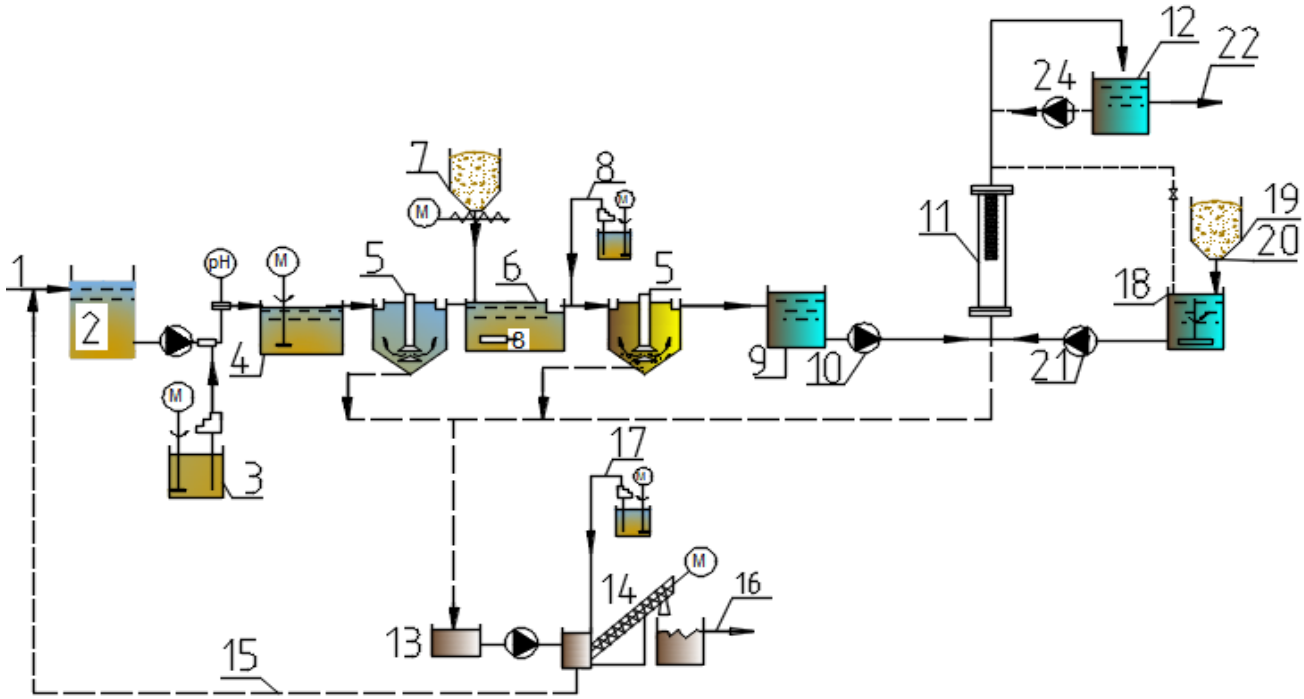


Рис. 4.3. Предлагаемая схема очистки сточных вод постоянного действия от ионов тяжелых металлов: 1 – исходные сточные воды; 2 - усреднитель; 3 – установка приготовления и дозирования раствора щелочи; 4 – реактор-нейтрализатор; 5 – отстойник; 6 – адсорбер-смеситель; 7 - дозатор сорбента; 8 – установка приготовления и дозирования коагулянта; 9 – промежуточный бак; 10 – насос подачи на фильтр; 11 – намывной фильтр; 12 – бак очищенной воды; 13 – бак осадка; 14 – установка механического обезвоживания; 15 – фильтрат установки обезвоживания; 16 – обезвоженный осадок; 17 – установка приготовления и дозирования флокулянта; 18 – бак приготовления намывной суспензии; 19 – бункер для перлита; 20 – секционный дозатор перлита; 21 – насос для намыва перлита; 22 – очищенные сточные воды

Далее проводится этап сорбционной доочистки в статических условиях, разработанный в соответствии с результатами проведенных исследований. Осветленная сточная вода поступает в проточный сорбционный реактор, где продолжительность взаимодействия сорбента с раствором принимается из условия достижения равновесной концентрации по каждому из металлов. Сорбент дозируется в адсорбер в сухом виде с помощью секционного дозатора и поддерживается во взвешенном состоянии с помощью перемешивающего устройства. В отводящий лоток реактора, оборудованный смесительным устройством, от установки реагентного хозяйства вводится раствор коагулянта. Отработанный сорбент отделяется в отстойнике, а осветленная вода поступает в промежуточную емкость.

Для доочистки сточных вод от остаточного количества взвеси, представляющей собой отработанный сорбент, применяется установка с намывным патронным фильтром. Подача воды на доочистку осуществляется насосом. Патронный фильтр содержит фильтрующий элемент, в виде сетки треугольного сечения с прозорами 100 мкм из нержавеющей стали. В режиме циркуляции на поверхность сетки намывается фильтрующий слой, который может состоять из перлита или кизельгура. Намывную суспензию подготавливают в баке, оборудованном перемешивающим устройством. Намывной материал поступает из бункера в необходимом количестве с помощью секционного дозатора. Толщина намыва регулируется от 2 до 10 мм. Намыв и сброс отработанного слоя осуществляется автоматически. Продолжительность намыва фильтрующего слоя (5-10 минут) зависит от требуемой толщины и площади патронного фильтра. Очищенные сточные воды собираются в баке очищенной воды и отводятся в коллектор городской канализации.

При повышении перепада давления между входным и выходным патрубками патронного фильтра свыше установленной величины, происходит открытие клапана сброса, и находящиеся на поверхности патрона слои перлита и отработанного сорбента в виде смеси поступают в бак осадка и далее на установку механического обезвоживания. Новые порции намывной суспензии готовятся на очищенной сточной воде.

Смесь осадков, содержащих гидроксиды тяжелых металлов, отработанный сорбент с задержанными ИТМ и перлит, собираются в баке уплотнения осадка. Для улучшения процессов обезвоживания используется флокулянт. Полученный после обезвоживания фильтрат возвращается в усреднитель. Из бака уплотненный осадок вывозится на полигон для захоронения как отход *IV* класса опасности.

Для расхода сточных вод менее 200 $м^3$/сут предлагается схема периодического действия (рис. 4.4).

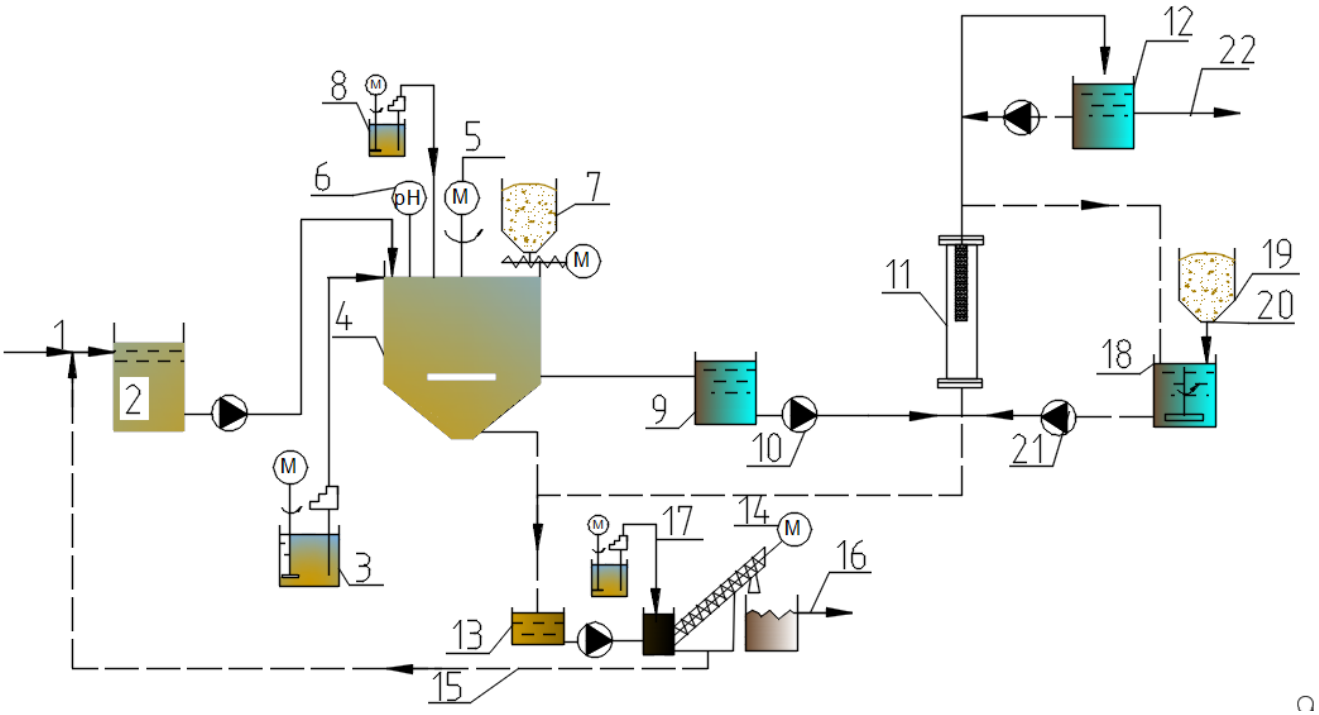


Рис. 4.4. Предлагаемая схема очистки сточных вод от ИТМ периодического действия: 1 – исходная вода; 2 – усреднитель; 3 – установка приготовления и дозирования раствора щелочи; 4 – реактор-отстойник; 5 – мешалка; 6 – датчик pH; 7 – секционный дозатор сорбента; 8 – установка приготовления и дозирования коагулянт; 9 – промежуточный бак; 10 – насос подачи ;11 – намывной фильтр; 12 – бак очищенной воды; 13 – бак уплотнения осадка; 14 – установка механического обезвоживания; 15 – дренаж; 16 – обезвоженный осадок;17 – установка приготовления и дозирования флокулянта; 18 – бак приготовления намывной суспензии; 19 – бункер для перлита; 20 - секционный дозатор перлита; 21 – циркуляционный насос; 22 – очищенные сточные воды;

Схема периодического действия также включает усреднение исходных сточных вод. Процессы нейтрализации щелочью и отстаивания в ней объединены с сорбцией в одном сооружении - реакторе-отстойнике, оборудованном перемешивающим устройством, однако разделены во времени. Подача раствора щелочного реагента осуществляется от установки дозирования в соответствии с сигналами pH-метра до значений pH, соответствующих минимальной растворимости соединений тяжелых металлов с учетом оптимальных интервалов pH для каждого из металлов (обычно в диапазоне 8,5-10,5). После нейтрализации перемешивание прекращается, образовавшаяся взвесь гидроксидов тяжелых металлов оседает на дно реактора-отстойника и отводится в блок механического обезвоживания. После этого вновь включается перемешивание и в реактор-

отстойник дозируется сорбент. После заданного времени взаимодействия сорбент/раствор, дозируется коагулянт и отработанный сорбент оседает в течение 30 мин. на дно, после чего осадок отводится на механическое обезвоживание. Осветленные воды подаются в промежуточный бак и с помощью насоса направляются на установку патронного намывного фильтра, устроенную аналогично схеме непрерывного действия. Очищенная вода отводится в коллектор городской канализации.

Оборудование для доочистки располагаются в технологическом здании. Благодаря автоматизированной системе управления технологическим процессом очистки, работа сооружений предусмотрена с минимальным количеством обслуживающего персонала,

Результаты исследований приняты для разработки одного из вариантов мероприятий по улучшению работы существующих очистных сооружений ПАО «ОДК - Кузнецов» и АО «Авиакор-авиационный завод» (см. приложение).

Методика расчета сооружений доочистки сточных вод от ИТМ заключается в следующем. В качестве исходных данных для технологического расчета принимают концентрации загрязнений и расходы сточных вод, которые с вероятностью 85-90 % не будут превышены в ходе эксплуатации.

Расчетный часовой расход сточных вод определяется исходя из максимального суточного расхода, поделенного на продолжительность работы очистных сооружений в сутки (может быть принято 8, 16 или 24 ч/сут).

Усреднитель поз. 2 на рис. 4.3 и 4.4 рассчитывается с учетом графика притока и откачки сточных вод. Сооружения нейтрализации сточных вод рассчитываются по известным методикам [56]. Далее определяется расчетная продолжительность взаимодействия сорбента со сточными водами. Для этого по табл. 4.6 для каждого металла, концентрация которого в сточных водах, поступающих на доочистку, превышает ПДК, находят время наступления равновесия и выбирают максимальное. Таблица 4.6 составлена по результатам исследований, изложенных в главе 3. Расчетное время взаимодействия может уточняется в процессе эксплуатации в зависимости от исходных концентраций и

других характеристик. Объем адсорбера рассчитывается, как произведение расчетного часового расхода на расчетную продолжительность. Такой подход обеспечивает заданную степень очистки по всем ИТМ.

Таблица 4.6

Необходимое время для установления равновесия при сорбции ИТМ сорбентом «МГ-8»

ИТМ	Время для установления равновесия, мин.
Fe^{3+}	60
Zn^{2+}	60
Pb^{2+}	30
Cu^{2+}	60
Cd^{2+}	60
Ni^{2+}	60
Al^{3+}	90

Ввиду относительно небольших различий в составе сточных вод гальванического производства после нейтрализации до оптимального значения pH, доза сорбента «МГ–8» может быть принята 1 г/л, для смесевого сорбента - 1,6 г/л (с возможным экспериментальным уточнением).

Расчетная площадь рабочей поверхности намывного патронного фильтра составляет, м^2:

$$F_{\text{нпр}} = \frac{q_{\text{ч}}}{\upsilon_{\text{нп}}}, \qquad (4.1)$$

где $q_{\text{ч}}$ – максимальный расход сточных вод, м^3/ч; $\upsilon_{\text{нп}}$ - расчетная скорость фильтрования, 20-25 м/ч.

Используя значение $F_{\text{нпр}}$, подбирается типоразмер с ближайшей большей площадью или несколько фильтров с суммарной площадью больше расчетной. Принимается один резервный намывной патронный фильтр.

Суточный расход перлита, кг/сут:

$$M_{\text{п}} = F_{\text{нп}} \cdot \delta_{\text{п}} \cdot \rho_{\text{п}} \cdot \frac{\text{Т}}{\tau_{\text{нп}}}, \qquad (4.2)$$

где $F_{\text{нп}}$ – принятая площадь поверхности патронного фильтра, м^2; $\delta_{\text{п}}$ – толщина намываемого слоя перлита, обычно 0,003 м; $\rho_{\text{п}}$ – плотность перлита, 96,3 кг/м^3; Т – продолжительность работы станции, ч/сут; $\tau_{\text{нп}}$ – продолжительность

фильтроцикла, принимается 4,6 ч для «МГ-8» и 2 ч для смесевого сорбента из не модифицированных минералов.

Общее количество осадка по сухому веществу, образующееся на ступенях очистки и доочистки, может быть определено по формуле, кг/сут:

$$M_{\text{сух}} = \left(\sum_{i}^{n} \frac{C_{\text{исх}i} - C_{\text{н}i}}{A_i} \cdot M_{\text{гм}i} \cdot 10^{-3} + \frac{d_k \cdot M_{\text{Г}}}{A_{\text{Me}}} \cdot 10^{-3} + d_p \right) \cdot Q_{\text{сут}} + M_{\text{п}}, \quad (4.3)$$

где $C_{\text{исх}i}$ – исходная концентрация i–го металла, г/м^3; $C_{\text{н}i}$ – нормируемая концентрация i–го металла, г/м^3; A_i – атомная масса i–го металла; $M_{\text{гм}i}$ – молекулярная масса гидроксида i–го металла; d_k - доза коагулянта по металлу, г/м^3; $M_{\text{Г}}$ – молекулярная масса гидроксида алюминия или железа; A_{Me} – атомная масса металла коагулянта; $Q_{\text{сут}}$ – максимальный суточный расход, м^3/сут; d_p – доза сорбента, кг/м^3.

Расчетная производительность установки механического обезвоживания осадков по сухому веществу может быть определена по формуле, кг/ч:

$$q_{\text{ор}} = \frac{M_{\text{сух}}}{\text{Т}}. \quad (4.4)$$

Данное значение используется для подбора серийной модели ближайшей большей производительности $q_{\text{ос}} \geq q_{\text{ор}}$. Для данной цели может быть применен шнековый дегидратор.

Расход флокулянта на механическое обезвоживание, г/ч:

$$q_{\text{фл}} = q_{\text{ос}} \cdot d_{\text{фл}}, \quad (4.5)$$

где $d_{\text{фл}}$ - удельная доза флокулянта, 4-6 г/кг сухого вещества осадка. На основании часового расхода аналогично определяется расход флокулянта в сутки, в месяц.

Методика расчета внедрена в учебный процесс ФГБОУ ВО «СамГТУ» по направлению подготовки 08.04.01 «Строительство», профиль «Водоотведение и очистка сточных вод» (см. приложение).

4.3. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И ВНЕДРЕНИЕ ПРЕДЛАГАЕМОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДООЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИТМ

Технико-экономическое сравнение нового строительства сооружений доочистки предварительно нейтрализованных и осветленных кислотно-щелочных сточных вод гальванического производства выполнено по двум вариантам:

1-й вариант – сорбция с использованием сорбента модифицированная глина с последующим отделением отработанного сорбента фильтрованием на намывном фильтре;

2-й вариант – фильтрование на механических и цеолитовых фильтрах.

Схема по варианту 1 представлена на рисунке 4.3 и описана в разделе 4.2.

Принципиальная схема сооружений по варианту 2 представлена на рисунке 4.5. Ее начало, т.е. этап основной ступени очистки нейтрализацией и отстаиванием, от приема сточных вод в усреднитель до отстойника поз. 5 совпадает с вариантом 1. Этап доочистки осуществляется после промежуточного бака, сточная вода сначала поступает в механический фильтр с антрацитовой загрузкой, где снижается концентрация взвешенных веществ, и далее осветленная вода поступает в фильтр с цеолитовой загрузкой, где происходит извлечение ИТМ. Очищенная вода поступает в промежуточную емкость, а затем на сброс. При исчерпании сорбционной емкости, цеолит выгружается в бункер отработанной загрузки. Загрузку свежего цеолита проводят с помощью эжектора гидроперегрузки. Взрыхление и промывка загрузки проводятся с помощью насоса 10. Осадок, содержащий гидроксиды тяжелых металлов, собирается в баке уплотнения осадка. Для улучшения процессов обезвоживания используется флокулянт. Полученный после обезвоживания фильтрат возвращается в усреднитель. Из бака уплотненный осадок вместе с отработанным цеолитом вывозится на полигон для захоронения как отход *IV* класса опасности.

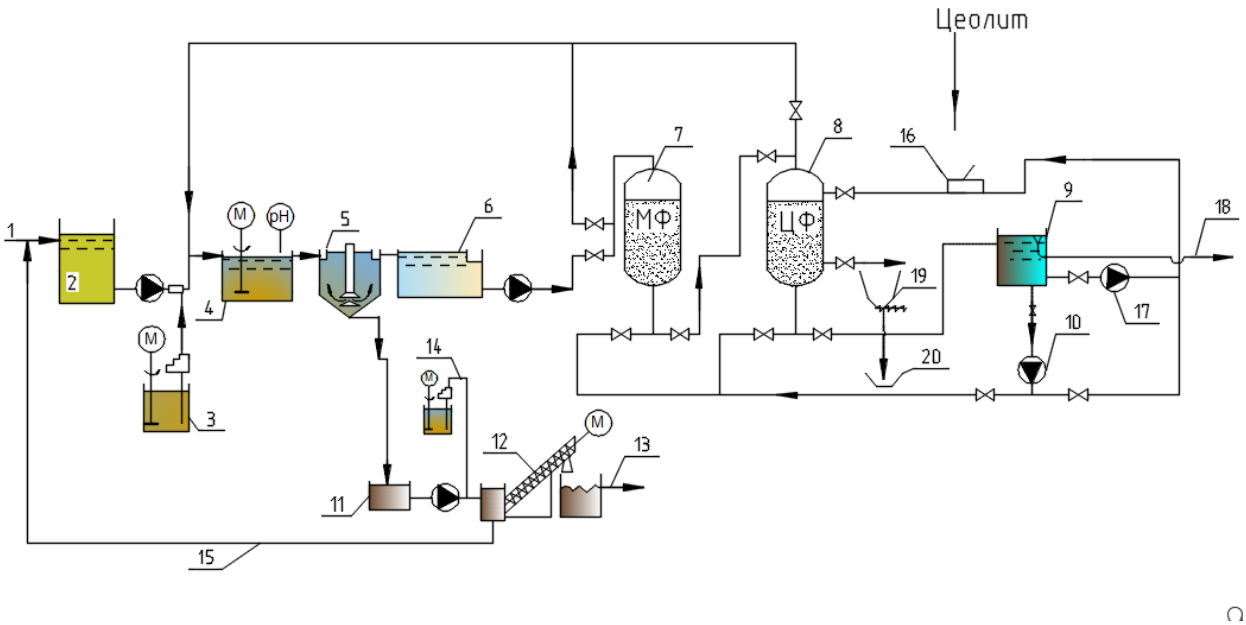


Рис. 4.5. Схема очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с доочисткой на антрацитовом и цеолитовом фильтрах:
1 – исходные сточные воды; 2 – усреднитель; 3 – установка приготовления и дозирования раствора щелочи; 4 – реактор-нейтрализатор; 5 – вертикальный отстойник; 6 – промежуточный бак; 7 – механический фильтр; 8 – цеолитовый фильтр; 9 – бак очищенной воды; 10 – насос обратной промывки; 11– бак осадка; 12 – установка механического обезвоживания; 13 – обезвоженный осадок; 14 – установка приготовления и дозирования флокулянта; 15 – дренаж; 16 – эжектор гидроперегрузки; 17 – насос гидроперегрузки; 18 – очищенная вода; 19 – бункер отработанного цеолита; 20 – отработанный цеолит

Сравнение выполнено для среднесуточного расхода сточных вод 216,7 м^3/сут и максимального суточного расхода 260 м^3/сут. Расчетные концентрации ИТМ в исходной сточной воде и воде после этапов очистки и доочистки представлены в таблице 4.7. Качество очищенной воды принято на уровне ПДК$_{рыбхоз.}$

Таблица 4.7

Расчетные концентрации ИТМ в исходной сточной воде и воде после этапов очистки

Ион	Исходная сточная вода	Сточная вода после нейтрализации и отстаивания	Сточная вода после доочистки
Кадмий	0,183	0,0109	0,005
Свинец	0,0721	0,0521	0,006
Железо общее	2,63	1,165	0,1
Цинк	0,0721	0,059	0,01
Никель	0,0259	0,0112	0,01
Алюминий	38,7	2,8	0,04
Медь	0,01	0,008	0,001
Хром (III)	0,122	0,007	0,005

Поскольку этапы очистки и доочистки сточных вод используют общий узел обезвоживания осадков, при проведении технико-экономического сравнения в обе схемы включены одинаковые сооружения для усреднения и нейтрализации сточных вод раствором щелочи. Стоимости оборудования приняты по коммерческим предложениям заводов-изготовителей. К установке приняты стеклопластиковые подземные усреднители, технологические емкости из углеродистой стали с антикоррозионной обработкой, комплектные установки реагентного хозяйства. Затраты электроэнергии на технологическое оборудование, отопление и вентиляцию, освещение, шкафы управления взяты из расчета - 4,32 руб./кВт·ч. Все расчеты выполнены в ценах II квартала 2022 г. Капитальные затраты и стоимость сооружений сведены в таблицу 4.8.

Таблица 4.8.

Основные параметры, влияющие на стоимость сооружений и капитальные затраты по сравниваемым вариантам

Наименование	Ед. изм.	Вариант 1 Модифицированная глина	Вариант 2 Цеолит
Площадь фильтров ФСУ	$м^2$	-	1,77
Площадь фильтров ФОВ	$м^2$	-	1,54
Объём емкости адсорбера-смесителя	$м^3$	16	-
Объем отстойника	$м^3$	6	-
Требуемая площадь фильтрующих элементов намывных фильтров	$м^2$	0,47	-
Габаритные размеры технологического здания	длина х ширина х высота, м	12(м)х18(м)х5(h)	18(м)х18(м)х5(h)
Основное технологическое оборудование	Руб.	10 441 000	12 636 667
Технологическое здание	Руб.	9 052 200	14 212 800
Пусконаладочные работы	Руб.	780 000	780 000
Строительно-монтажные работы	Руб.	5 356 780	7 313 140

Основные эксплуатационные характеристики представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9

Основные эксплуатационные характеристики

Наименование	Единицы измерения	Вариант 1 Модифицированная глина	Вариант 2 Цеолит
Сорбент	т/год	65,5	-
Перлит	$м^3$/год	2,9	-
Коагулянт	т/год	8,7	-
Антрацит	т/год	-	0,5
Цеолит	т/год	-	169,9
Флокулянт	т/год	0,324	0,0
Едкий натр	т/год	11,4	11,4
Отходы, в т.ч. осадок	т/год	341,3	211,3
Электроэнергия	тыс. кВт·ч/год	71,9	29,5
Обслуживающий персонал	чел.	1	1

При расчете стоимости реагентов были использованы их рыночные стоимости на 2022 год. Средний срок работы оборудования до замены (насосов, мешалок, и др.) принят 7 лет. Затраты на текущий ремонт определены в размере 0,5% от стоимости зданий и сооружений и 1% от стоимости оборудования.

В таблицу 4.10 сведены ежегодные эксплуатационные затраты и единовременные расходы, деленные на их периодичность в годах.

Таблица 4.10

Статьи эксплуатационных затрат, тыс. руб./год

Наименование	Вариант 1 Модифицированная глина	Вариант 2 Цеолит
Сорбент и загрузка фильтров	793	4589
Реагенты	957	287
Электроэнергия	317	130
Оплата труда, включая страховые взносы	468	468
Текущий ремонт	180	238
Обращение с отходами	863	543
Замена технологического оборудования	523	600
ИТОГО	4101	6855
Экономический эффект	2755	-

Наименьшая сумма эксплуатационных затрат, по данным таблицы, в варианте №1 с применением разработанного сорбента, причем результат – экономический эффект по годовым эксплуатационным затратам составил 2755 тыс. руб. /год - определила разница в стоимости сорбентов – модифицированной глины и цеолита.

Для экономического анализа систем водоснабжения и водоотведения опубликован алгоритм, где представлены показатели с использованием понятия «стоимость жизненного цикла» (LCC) [2, 9].

В уравнении (4.6) элементы затрат жизненного цикла представлены в денежных единицах:

$$LCC = C_{ic} + C_{in} + C_e + C_o + C_m + C_s + C_{env} + C_d, \text{ы} \quad (4.6)$$

где C_{ic} – стоимость строительно-монтажных работы и оборудования; C_{in} – стоимость пуско-наладки и монтажа; C_e – стоимость электроэнергии; C_o – текущие затраты; C_m – затраты на ремонт и замену оборудования; C_s – затраты по простою; C_{env} – затраты на предотвращение ущерба и хроану окружающей среды и; C_d – затраты на утилизацию.

Значение текущих затрат состоит из оплаты труда, стоимости реагентов и загрузок. Величина состоит из затрат на текущий ремонт и плановую замену технологического оборудования, которые далее учитываются раздельно. Затраты по причине простоя или потери производительности в данном расчете не учитывались, т. к. рассматриваемые сооружения имеют равную степень надежности. Затраты на охрану окружающей среды и предотвращение ущерба складываются из платы за негативное воздействие на окружающую среду сбросами вредных веществ в водные объекты и размещением на полигоне отхода *IV* класса опасности – осадка из отстойников и отработанной загрузки. Затраты на ликвидацию объектов и их остаточная стоимость не учитывались.

Среди перечисленных выше затрат необходимо выделить капитальные затраты, денежные средства на которые выделяются только один раз, выражающиеся суммой в ценах 2021 г.:

, (4.10)

Остальные составные элементы *LCC* определяются за расчетный срок, поэтому важным этапом расчета является приведение затрат более позднего года к базисному году с помощью коэффициента дисконтирования α, который вычисляется по формуле (4.11) :

$$\alpha = \left[\frac{(1+p)^1}{(1+i)^1}\right] + \left[\frac{(1+p)^2}{(1+i)^2}\right] + \ldots + \left[\frac{(1+p)^n}{(1+i)^n}\right], \qquad (4.11)$$

где *n* – расчетный период, лет; *i* – процентная ставка, принимается с учетом депозитных ставок банков высшей категории надежности; *p* – годовой темп инфляции.

В настоящем расчете приняты *i*=0,075 и *p*=0,05. Расчетный строк эксплуатации очистных сооружений установлен 25 лет. Замена технологического оборудования принята в 7, 14 и 21-м годах расчетного периода. Результаты расчета *LCC* представлены в таблице 4.11.

Таблица 4.11

Затраты жизненного цикла, руб.

Наименование	Обозначение	Вариант 1	Вариант 2
Капитальные затраты	C_i	25 629 980	33 419 807
Стоимость энергии	C_e	5 918 341	2 430 911
Текущие затраты	C_{o2}	41 424 478	99 823 928
Текущий ремонт	C_{m1}	3 368 626	4 443 373
Замена оборудования	C_{m3}	7 971 639	9 090 087
Затраты на ООС	C_{em}	16 112 783	10 135 362
ИТОГО	*LCC*	100 425 848	159 343 468
Экономический эффект	*ΔLCC*	58 917 620	

Анализ затрат жизненного цикла показывает, что наибольшая величина *LCC* у второго варианта. Лучшим вариантом, т.е. технологией с наименьшим показателем *LCC*, оказался первый вариант – с разработанным в диссертационной работе сорбентом «МГ - 8» на основе природных материалов. Сумма финансирования по данному варианту с учетом инвестирования на этапе

строительства и двадцатипятилетней эксплуатации меньше, чем по второму варианту на 58,9 млн. руб.

Выполненные расчеты позволяют рекомендовать строительство сооружений для доочистки сточных вод гальванических предприятий с применением сорбента «МГ - 8» с последующим отделением отработанного сорбента на намывных фильтрах.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Разработана технология производства предлагаемого нового сорбента на основе местных природных материалов и определена его цена, которая составила 11785 руб./т. Стоимость рассчитана для производительности цеха 2,5 т/сут по готовому продукту и окупаемостью за 5 лет эксплуатации.
2. Разработаны технологические схемы доочистки сточных вод гальванического производства непрерывного и периодического действия, которые рекомендуются при производительности более и менее 200 $м^3$/сут соответственно.
3. Разработана методика расчета сооружений доочистки сточных вод от ИТМ с применением предлагаемых сорбентов - модифицированной глины и сорбента из смеси немодифицированных природных материалов.
4. Технико-экономическое сравнение сооружений доочистки сточных вод гальванического производства с расходом 260 $м^3$/сут от ИТМ до $ПДК_{рыбохоз}$ показало, что по стоимости жизненного цикла (*LCC*) за 25 лет эксплуатации сорбционная технология с предлагаемым сорбентом модифицированная глина имеет преимущество по сравнению с вариантом доочистки, основанном на применении цеолитовых фильтров, на 58,9 млн. руб. Экономический эффект от применения предлагаемого варианта по годовым эксплуатационным затратам составил 2755 тыс. руб./год.
5. Результаты работы рекомендованы в качестве одного из вариантов при планировании реконструкции очистных сооружений заводов АО «Авиакор-авиационный завод» и ПАО «ОДК-Кузнецов». Заинтересованность в

производстве разработанного сорбента подтверждена АО «Самарский комбинат керамических материалов» и ООО «Полимер». Методика расчета внедрена в учебный процесс ФГБОУ ВО «СамГТУ» для обучающихся по направлению подготовки 08.04.01 «Строительство», профиль «Водоотведение и очистка сточных вод».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Анализ современных технологий доочистки сточных вод показал, что наиболее перспективными для удаления ИТМ являются сорбенты на основе природных материалов.

2. Экспериментально подобрано массовое соотношение композиции компонентов монтмориллонита, каолинита, торфа, доломита 1:1:1:0,1, обладающее наилучшими сорбционными свойствами для доочистки сточных вод от ионов меди, железа, марганца, цинка и свинца. Время установления равновесия при очистке в статических условиях составило не более 90 мин.

3. Для разработанного сорбента модифицированная глина «МГ–8», полученного термической модификацией при 550 ^{o}C указанного в п. 2 состава, экспериментально определены коэффициенты изотерм сорбции. Установлено, что сорбция цинка, меди и свинца наилучшим образом описывается уравнением Фрейндлиха, а поглощение железа и марганца – уравнением Тоха, что связано со строением атомов металлов. Сорбционные емкости при удалении ИТМ из многокомпонентного раствора до ПДК водных объектов рыбохозяйственного значения составили, мг/г: Cu^{2+} – 0,48; Fe^{3+}– 0,97; Zn^{2+} – 0,38; Pb^{2+} – 0,61.

4. Экспериментально определены дозы разработанного сорбента «МГ–8» для доочистки сточных вод до рыбохозяйственных ПДК по ИТМ: городских – 1 г/л; гальванических производств – 0,5 - 1 г/л; доза сорбентов из немодифицированных местных материалов для доочистки сточных вод гальванического производства – до 1,6 г/л. Необходимое время контакта составило 60 мин, при концентрации цинка и алюминия в исходной воде выше ПДК – 90 мин.

5. Разработана технология и методика расчета сооружений доочистки сточных вод гальванического производства с применением новых сорбентов и извлечением отработанных сорбентов коагуляцией и последующим фильтрованием. Использование коагулянта позволило снизить концентрацию взвешенных веществ в осветленной воде до 8 мг/л для сорбента – модифицированная глина и до 15 мг/л –для смесевого сорбента из немодифицированных компонентов. Определены параметры работы намывного фильтра: скорость фильтрования 20-25 $м^3/(ч \cdot м^2)$; расчетная удельная нагрузка по взвеси на его поверхность 850 и 680 $г/м^2$ для модифицированной глины и смесевого сорбента соответственно.

6. Разработана технология производства предлагаемого нового сорбента «МГ– 8» и определена его цена – 11785 руб./т. Технико-экономическое сравнение по затратам жизненного цикла за 25 лет эксплуатации сооружений очистки сточных вод гальванического производства производительностью 260 $м^3$/сут от ИТМ до ПДК водных объектов рыбохозяйственного значения показало, что технология с сорбентом модифицированная глина имеет преимущество перед вариантом доочистки на цеолитовых фильтрах на 58,9 млн. руб.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы: определение для разработанных сорбентов типа изотерм сорбции ионов никеля, кадмия и хрома (III); уточнение состава композиции предлагаемых сорбентов в зависимости от соотношения концентраций ИТМ в очищаемых сточных водах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адельшин А.Б., Леонтьева С.В. Перспективы использования намывных фильтров в технологическом водоснабжении плавательных бассейнов // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2008. №1. С. 145−151.
2. Баженов В.И., Кривощекова Н.А. Экономический анализ систем биологической очистки сточных вод на основе показателя – затраты жизненного цикла // Водоснабжение и санитарная техника. 2009. № 2. С. 69−78.
3. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
4. Виноградов С.С. Организация гальванического производства. М., 2005. 231 с.
5. Водоотводящие системы промышленных предприятий / С.В. Яковлев, Я.А. Карелин, Ю.М. Ласков, Ю.В. Воронов; под ред. С.В. Яковлева. М.: Стройиздат, 1990. 511 с.
6. Временные рекомендации по электрохимической очистке промышленных сточных вод от шестивалентного хрома с использованием стальных электродов / ВОДГЕО. М., 1978. 32 с.
7. Генкин В.Е. Научные исследования в области физ.-хим. очистки промышленных сточных вод: сб. научн. тр. / Всесоюз. комплекс, н.-и. и конструкт.-технол. ин-т водоснабжения, канализации, гидротехнических сооружений и инж. гидрогеологии. М. 1989. 37 с.
8. Голованева Н.В., Фарносова Е.Н., Каграманов Г.Г. Особенности механизма и влияние основных технологических параметров на характеристики нанофильтрации. Часть 1. Механизм мембранного разделения в процессе нанофильтрации // Химическая промышленность сегодня. 2014. № 1. С. 47−52.
9. ГОСТ Р 58785-2019. Качество воды. Оценка стоимости жизненного цикла для эффективной работы систем и сооружений водоснабжения и водоотведения.
10. Долина Л.Ф. Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов: монография. Днепропетровск: Континент, 2008. 254 с.
11. Доочистка сточных вод от тяжелых металлов природными и модифицированными глиносодержащими сорбентами / Стрелков А.К., Степанов С.В., Панфилова О.Н., Арбузов А.В. // Водоснабжение и Санитарная Техника. 2021. № 5. С. 30−37. DOI 10.35776/VST.2021.05.
12. Есмаил Гамил Касим Мохаммед. Са-монтмориллонитовая глина и ее модификации для очистки вод и определения тяжелых металлов: автореф. дис. … канд. хим. наук. Краснодар: Кубанский государственный университет. 2016. 21 с.
13. Жмур Н.С. Технологические и биохимичекие процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М., 2003. 512 с.
14. Заявка SU № 4796828Д Способ очистки сточных вод от тяжелых металлов / Пшежецкий В.С., Вайнберг Ю.П., Ладыгин А.Е., Шкинев В.М.
15. Зубченко В.Л., Захаров В.И. Гибкие автоматизированные гальванические линии: справочник. М., 1989. 672 с.

16. Ивановский М.Д., Васильев В.Д. // Цветные металлы. 1969. №14. С. 18−21.

17. Киприянова Е.Н., Крупина Н.Н., Смирнова В.О. Очистка производственных сточных вод от ионов тяжелых металлов с применением шлака мусоросжигательного завода // Метрологическое обеспечение инновационных технологий: международный форум. Санкт-Петербург, 2019. С. 75−76.

18. Кобякова Н.И., Генкин В.Е., Жаворонкова В.Н. О возможности электрохимической очистки производственных сточных вод, содержащих одновременно соединения шестивалентного хрома и соли тяжелых металлов // Труды института ВОДГЕО. 1978. Вып. 71. С. 28−32.

19. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. Л.: Химия, 1980. 152 с.

20. Колонина И.П., Моксакова Р.П. Испытание новых сорбентов на способность поглощать никель, кобальт, медь из слабокислых и сульфатных и аммиачно-карбонатных растворов // Прикладная химия. 1977. №11. С. 2464−2467.

21. Кормош Е.В. Модифицирование монтмориллонит содержащих глин для комплексной сорбционной очистки сточных вод: дис. … канд. техн. наук. Белгород, 2009. 184 с.

22. Костин А.В., Мосталыгина Л.В., Бухтояров О.И. Изучение механизма сорбции ионов меди и свинца на бентонитовой. М., 2012. С. 949–957.

23. Кульский Л.А., Гороновский И.Т. Справочник по свойствам и методам анализа и очистки воды. Киев, 1980. Ч. 1−2. 1206 с.

24. Ланина Т. Д. Удаление тяжелых металлов из сточных вод методом сорбции // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2015. № 5. С. 32–36.

25. Ласкорин Б.Н. Ионный обмен и иониты. Л.: Наука, 1970. 334 с.

26. Ласкорин Б.Н. Теория и практика экстракционных и сорбционных процессов. М.: Металлургия, 1970. 127 с.

27. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 456 с.

28. Лухнева О.Л. Повышение эффективности очистки сточных вод гальванического производства с использованием адсорбционного метода доочистки // Вода и Химия. 2010. №10. С. 50−53.

29. Макаров А.В. Процессы адсорбционной доочистки промышленных сточных вод от ионов никеля и цинка в адсорберах с псевдоожиженным слоем: дис. … канд. техн. наук. М., 2013. 154 с.

30. Мембранные методы в промышленной водоподготовке / А.А. Пантелеев, Б.Е. Рябчиков, О.В. Хоружий, С.Л. Громов, А.Р. Сидоров. М.: ДеЛи плюс, 2012. 429 с.

31. Морозова К.М. Принципы расчета систем биологической очистки сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. 2009. №. 1. С. 26−31.

32. Мосталыгина Л.В., Елизарова С.Н., Костин А.В. Бентонитовые глины зауралья. Курган, 2010. 148 с.

33. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России / под общ. ред. А.В. Тарасова. М.: Металлургия, 2000. 352 с.

34. Назарян М.М., Ефимов В.Т. Электрокоагуляторы для очистки промышленных стоков. Харьков, 1983. 144 с.

35. Нанотехнология глубокой очистки сточных вод аэропортов от токсических загрязнений, материалы и оборудование для ее реализации / Викарчук А.А., Соснин И.М., Степанов С.В., Степанов А.С. // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2018. № 12 (132). С. 18–23.

36. Никанорова П. Справочник по гидрохимии / под ред. А.М. Никанорова. Л.: Гидрометеоиздат, 1989. 391 с.

37. Николадзе Г.И., Сомов М.А. Водоснабжение. Учебник для вузов. М.: Стройиздат, 1995. 688 с.

38. НПО Экология. Природные технологии жизни // Очистка от тяжелых металловводы: [сайт]. www.promc.ru, http://www.promc.ru/zeolite/index.

39. Обуздина М.В., Руш Е.А. Исследование закономерностей сорбционного извлечения органических загрязнителей из промышленных сточных вод цеолитами // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. 2011. №1. С. 117−123.

40. Осадчий Ю.П., Никифирова Т.Е., Блиничев В.Н. Выбор типа мембран для очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2007. Т. 50, №10. С. 111−113.

41. Осадчий Ю.П., Никифорова Т.Е. Баромембранная очистка сточных вод промышленных предприятий от солей тяжелых металлов // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2007. Т.50, №6. С. 75−78.

42. Осборн Г. Синтетические ионообменники. М.: Мир, 1964. 560 с.

43. Оценка эффективности удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод в форме гидроксидов / В.П. Святохина, О.Ю. Исаева, С.В. Пестриков, Н.Н. Красногорская // Журнал прикладной химии. 2003. Т.76, № 2. С. 330–332.

44. Очистка сточных вод от нефтепродуктов на модифицированном диатомите и регенерация сорбента / М.В. Бузаева, Е.М. Булыжев, И.Т. Гусева, Е.С. Климов // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2011. №4. С. 125−127.

45. Панфилова О.Н. Доочистка городских сточных вод от ионов тяжелых металлов с использованием новых сорбционных материалов // Градостроительство и архитектура. 2020. Т.10, №2. С. 22−28. DOI: 10.17673/Vestnik.2020.02.4.

46. Панфилова О.Н. Доочистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с помощью монтмориллонит содержащего сорбента // Яковлевские чтения: XIII Международная научно-техническая конференция, посвященная памяти академика РАН С.В. Яковлева. М.: Московский государственный строительный университет, 2018. С. 104−109.

47. Панфилова О.Н. Степанов С.В. Извлечение ионов тяжелых металлов сорбентом на основе глин Самарского региона // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре: 75 Международная научно-Техническая конференция. С.153-159.

48. Пат. № 2176622 Рос. Федерация, C02F3/02, C02F103/32. Способ биохимической очистки сточных вод / Гончаров В.И., Смолин В.Н., Кальной С.М., Евченко Ю.М.; заявитель Ставропольская государственная медицинская академия,

патентообладатель Гончаров Владимир Ильич. − № 2000104731/12; заявл. 28.02.2000; опубл. 10.12.2001, Бюл. №34. – 5 с.

49. Пичага А.К., Ляуксиминас В.А. Электрохимические методы регенерации металлов из водных растворов // Защита окружающей среды и техника безопасности в гальваническом производстве: сб. статей. М., 1982. С. 54−59.

50. Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н. Адсорбция ионов меди гейландитом кальция // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т.51, №4. С. 370.

51. Постановление Правительства РФ от 29.07.2013 № 644 (ред. от 23.11.2021) «Об утверждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения и о внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации».

52. Приказ Минсельхоза РФ от 13.12.2016 N 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» (Зарегистрировано в Минюсте РФ 13.01.2017 № 45203).

53. Прокопенко Т.А., Степанова С.В., Шайхиев И.Г. Исследование возможности удаления ионов тяжёлых металлов из водных сред отходами от переработки бобовых культур // Вестник Казанского технологического университета. 2011. №8. С. 60−64.

54. Разработка технологии получения сорбентов на основе бентонитовых глин для систем очистки воды / Кошелев А.В., Веденеева Н.В., Заматырина В.А., Тихомирова Е.И., Скиданов Е.В. // Вода и экология: проблемы и решения. 2018. № 2 (74). С. 32−39.

55. Реагентная очистка сточных вод и утилизация отработанных растворов и осадков гальванических производств / Ю.П. Перелыгин, О.В. Зорькина, И.В. Рашевская, С.Н. Николаева.Пенза: Изд-во ПГУ, 2013. 80 с.

56. Рекомендации по проектированию водоснабжения и канализации цехов гальванопокрытий. БЗ-79. М., 1992. 170 с.

57. Рогов В.М. Применение электрокоагуляции – флотации для очистки сточных вод, содержащих высокодисперсные загрязнения: автореф. дис. … канд. тех. наук. Новочеркасск, 1973. 26 с.

58. Розманов В.М., Лебедев К.Б., Крюкова Э.И. Ионный обмен в гидрометаллургии и очистке сточных вод // Труды министерства цветной металлургии СССР. Алма-Ата: Казмеханобр. 1972, №10. С.148−155.

59. Сакуран Хидэ. Электрохимическая очистка сточных вод от тяжелых металлов. 1978, 9, № 9, 51−60.

60. Саргин Ю.Н., Надеждин В.А. Рекомендации по проектированию водоснабжения и канализации цехов гальванопокрытий / СантехНИИпроект. М., 1992. 168 с.

61. Свитцов А.А., Слюнчев О.М. Реагентная ультрафильтрация − новый метод для решения технических и экологических проблем // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. 1990. Т. 35, № 5. С. 649−652.

62. Селективный комплексообразующий анионит для сорбции ионов тяжелых металлов / Е.Е. Ергожин, Т.К. Чалов, К.Х. Хакимболатова, А.И. Никитина // Вода: химия и экология. 2015. № 9(87). С. 58−63.

63. Селицкий Г. А. Методика расчета технологических параметров электрокоагуляционного способа очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов // НПФ «Эко-проект». 2009. №4. С. 72−78.

64. Сергеева А.В., Назарова М.А. Глинистые минералы грязевых котлов термальных полей Южной Камчатки по данным инфракрасной спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии // Исследования в области наук о Земле: материалы XI региональной молодежной научной конференции. Петропавловск-Камчатский. 2013. С. 31–44.

65. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. М.: Химия, 1982. 168 с.

66. Соколов В.Н. Глинистые породы и их свойства // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6, № 9. С. 59−65.

67. Сорбционное концентрирование тяжелых металлов и определение Никеля в производственных растворах. Заводская лаборатория / В.И. Дударев, Е.Г. Филатова, Г.Н. Дударева, О.В. Климова, Л.А. Минаева, О.И. Рандин // Диагностика материалов. 2015. №1, ч.1. Т. 81. С. 16–23.

68. Степанов С.В., Панфилова О.Н. Анализ современных технологий доочистки сточных вод от ионов тяжелых металлов // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре. Строительные технологии: сборник статей. Самара: Самарский государственный архитектурно-строительный университет, 2015. С. 282−287.

69. Степанов С.В., Панфилова О.Н. Доочистка сточных вод от ионов меди на различных типах сорбентов // Приволжский научный журнал. 2018. №1. С. 55−63.

70. Степанов С.В., Панфилова О.Н. Доочистка сточных вод от ионов тяжелых металлов на природных цеолитах // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре. Строительные технологии: сборник статей. Самара: Самарский государственный технический университет, 2017. С. 289−292.

71. Степанов С.В., Панфилова О.Н. Извлечение ионов тяжелых металлов сорбентом на основе глин Самарского региона // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре. Строительные технологии: сборник статей. Самара: Самарский государственный технический университет, 2018. С. 153−159.

72. Степанов С.В., Панфилова О.Н. Извлечение ионов тяжелых металлов с использованием новых сорбционных материалов // В сборнике: Яковлевские чтения: XIII Международная научно-техническая конференция, посвященная памяти академика РАН С.В. Яковлева. М.: Московский государственный строительный университет, 2018. С. 104−109.

73. Степанов С.В., Панфилова О.Н. Доочистка сточных вод от ионов тяжелых металлов новым сорбентом на основе модифицированных глин // Водоснабжение и Санитарная Техника. 2018. № 1. С. 46−50.

74. Степанов С.В., Панфилова О.Н., Абдугаффарова К.К. Физико-химические свойства нового сорбента на основе глин // Градостроительство и архитектура. 2019. Т.9, №1. С. 52–56. DOI: 10.17673/ Vestnik.2019.01.9.

75. Степанов С.В., Степанов А.С., Панфилова О.Н. Физико-химические методы очистки природных и сточных вод. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2020. 148 с.

76. Судиловский П.С. Разработка совмещенного флотационно-мембранного процесса очистки сточных вод от тяжелых металлов: дис. … канд. техн. наук: 05.17.18. М., 2007. 123 с.

77. Сучано Идзуру, Хаяси Сабуро. Извлечение тяжелых металлов их сточных вод ферритами. РРМ. 1976. Т. 7, № 2. С. 61−72.

78. Тунакова Ю.А., Галимова А.Р., Кулаков А.А. Исследование сорбционных характеристик полимерных ионитов, используемых в водоподготовке // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т.16, №10. С. 141−145.

79. Фарносова Е.Н. Очистка вод от тяжелых металлов с использованием мембранных методов // Водопользование. Водоотведение. Водоподготовка. 2014. №1. С. 35−45.

80. Филатова Е. Г. Очистка и доочистка сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанные на интенсификации физико-химических процессов: автореф. дис. …док. техн. наук. Самара, 2015. 46 с.

81. Филиппов В.И., Кривицкая Л.С., Савранская Т.М. Очистка сточных вод на промышленных предприятиях г. Москвы. М: Стройиздат, 1975. 243 с.

82. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г. Цеолиты − новый тип минерального сырья. М.: Недра, 1987. 176 с.

83. Четверикова А.Г. Исследования полиминеральной глины, содержащей трехслойные алюмосиликаты физическими методами // Вестник Оренбургского государственного университета. 2015. № 176 (1). С. 250–255.

84. Шаталов В.В. Промышленные технологии переработки сточных вод гальванических производств // Конверсия в машиностроении. 1998. № 2. С. 47−49.

85. Швецов В.Н., Морозова К.М. Извлечение ионов тяжелых металлов биологически очищенных городских сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. 2012. № 7. С. 59−63.

86. Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. Л., 1987. 312 с.

87. Abdugaffarova K. K. New sorption materials on the basis of aluminosilicates for wasterwater treatment / Abdugaffarova K. K., Dorogov M. V., Vikarchuk A. A., Zabolotskikh V. V. // Nano Hybrids and Composites. - 2017. - V. 13. P. 190–196.

88. Abollinoa O. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of ph and organic substances / O. Abollinoa, M. Acetob, M. Malandrinoa, C. Sarzaninia, E. Mentastia // Water Research. Vol.37 (2003).- P.1619–1627.

89. Ahmaruzzaman M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals // Advances in Colloid and Interface Science. - 2011 - № 1 – 2 (166). P. 36–59.

90. Ahn, K.G. Song, H.Y. Cha, I.T. Yeom, Removal of ions in nickel electroplating rinse water using low-pressure nanofiltration, Desalination 122 (1999) 77–84.

91. Alemayehu, D. D. Assessment of the adsorption capacities of fired clay soils from JIMMA (Ethiopia) for the removal of Cr (VI) from aqueous solution / Alemayehu, D. D., Singh, S. K., & Tessema, D. A. // Universal Journal of Environmental Research and Technology - 2012. Vol.2(5). P. 411–420.

92. Al-Rashdi B.A.M., D.J. Johnson, N. Hilal. Removal of heavy metal ions by nanofiltration // Desalination. – 2013. № 315. p. 2 – 17.

93. Alshameri A. Characteristics, modification and environmental application of Yemen's natural bentonite // Arabian Journal of Geosciences. - 2014. - № 3 (7). P. 841–853.

94. Aulenbach D.B. Removal of Heavy Metals in Activated Sludge Treatment Systems // Chemical Engineering Communications / - 1987. - № 1–6 (60). P 79–99.

95. Aziz H. A. Heavy metals [Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr (III)] removal from water in Malaysia: Post treatment by high quality limestone / Aziz H. A., Adlan M. N., Ariffin K. S. // Bioresource Technology. - 2008. - V. 99. №6.

96. Babel S. K.T. Low-cost adsorbent for heavy metals uptake from contaminated water: a review // Journal of Hazardous Materials. - 2003. (97). - P. 219–243.

97. Babich, H. The mediation of mutagenicity and clastogenicity of heavy metals by physicochemical factors / Babich, H., Devanas, M. A., Stotzky G.. // Environ. Res. 37, 253–286.

98. Badot P. C.G. Sorption Process and Pollution, Conventional and Non-Conventional Sorbents for Pollutant Removal From Wastewaters / C.G. Badot P., Franche-Comté. - 2010.

99. Bentahar Y. Adsorptive properties of Moroccan clays for the removal of arsenic(V) from aqueous solution / Y. Bentahar, C. Hurel, K. Draoui, S. Khairoun, N. Marmier // Applied Clay Science. 2016.Vol. 119. Pp. 385-392

100. Bhattacharyya K.G. Sen Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review / Bhattacharyya K.G., Gupta S. // Advances in Colloid and Interface Science. - 2008. № 2 (140). - P. 114–131.

101. Brown M.J. Metal removal in activated sludge: the role of bacterial extracellular palymers // Water reserch. – 1979. – v.13.- P.817-837

102. Bulut Y. Synthesis of clay-based superabsorbent composite and its sorption capability // Journal of Hazardous Materials. - 2009. № 1–3 (171). - P. 717–723.

103. Cao F. Study on the adsorption performance and competitive mechanism for heavy metal contaminants removal using novel multi-pore activated carbons derived from recyclable long-root Eichhornia crassipes // Bioresource Technology. - 2019. № December 2018 (276). - P. 211–218.

104. Ceylan H. Removal of some heavy metal cations from aqueous solution by adsorption onto natural kaolin // Adsorption Science and Technology. - 2005. № 7 (23). - P. 519–534.

105. Chung J. Experimental determination of nonequilibrium transport parameters reflecting the competitive sorption between Cu and Pb in slag-sand column // Chemosphere. - 2016. (154). - P. 335–342.

106. Churchman G.J. Clays and Clay Minerals for Pollution Control / G.J. Churchman, W.P. Gates, B.K.G. Theng, G. Yuan, F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly (Eds.) // Development in Clay Science, vol. 1, Elsevier Press (2006)

107. Clay A.Sh. Ramazanov. Heavy Metals Removal from Waste Water in Electroplating Industry with the Use of Montmorillonite Ecology and Industry of Russia / Clay A.Sh. Ramazanov, Esmail Gameel Qasim // 2015. Vol. 19. Iss. 12. P. 11 – 15.

108. Colin D Hills. Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: Sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide / Colin D Hills, Gang Xue, Quanyuan Chen, Mark Tyrer // April, 2009, Water Research, 43 - (10).

109. E. A´ lvarez-Ayuso, A. Garc´ıa-Sa´nchez, X. Querol, Purification of metal electroplating wastewaters using zeolites, Water Res. 37 (20) (2003)4855–4862.

110. El-Maghrabi H.H. Removal of Heavy Metals via Adsorption using Natural Clay Material Removal of Heavy Metals via Adsorption using Natural Clay Material // - 2016. - № April 2014.

111. Erdem E. The removal of heavy metal cations by natural zeolites / Erdem E., Karapinar N., Donat R. // Journal of Colloid and Interface Science. - 2004. № 2 (280). - P. 309–314.

112. Erdem E., Karapinar N., Donat R . The removal of heavy metal cations by natural zeolites // Journal Of Colloid And Interface Science. 2004. V 280. P. 309-314.

113. Fenglian Fu. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review / Fenglian Fu , Qi Wang // Journal of Environmental Management

114. Ghosh P., A. Samanta, S. Ray Reduction of COD and removal of Zn^{2+} from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation Desalination. Volume 266, Issues 1–3, 31 January 2011, Pages 213-217https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.08.029

115. Gogoi, H. Removal of Metals from Mining Wastewaters by Utilization of Natural and Modified Peat as Sorbent Materials / Gogoi, H., Leiviskä, T. , Heiderscheidt, E. , Postila, H. & Tanskanen, J.// Mine Water and Circular Economy IMWA. - 2017. P. 218-225.

116. Guigui C. Impact of coagulation conditions on the in-line coagulation / Guigui C., Rouch J.C., Durand-Bourlier L., Bonnelye V., Aptel P. // UF process for drinking water production. Desalination. - 2002. 147, P. 95-100.

117. Gupta S. Sen. Adsorption of Ni(II) on clays / Gupta S. Sen, Bhattacharyya K.G. // Journal of Colloid and Interface Science. - 2006. - № 1 (295). P. 21–32.

118. Ho, Y. S. et al. “Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems.” Water, Air, and Soil Pollution 141 (2002). P. 1-33.

119. Inglezakis V.J. Ion exchange of Pb^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, and Cr^{3+} on natural clinoptilolite: Selectivity determination and influence of acidity on metal uptake / Inglezakis V.J., Loizidou M.D., Grigoropoulou H.P. // Journal of Colloid and Interface Science. - 2003. № 1 (261). P. 49–54.

120. Juang R.S.Wang, Removal of metal ions from the complexed solutions in fixed bed using a strong acid ion exchange resin / Juang R.S., S.H. Lin, T.Y. Wang // Chemosphere 53 (10) (2003) 1221–1228.

121. Karapinar N. Adsorption behaviour of Cu2+ and Cd2+ onto natural bentonite / Karapinar N., Donat R // Desalination. - 2009. № 1 (249). P.123–129.

122. Kashifuddin M. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade // Chemical Engineering Journal. - 2017. Vol. 308, P.438-462.

123. Khoei A.J. Application of physical and biological methods to remove heavy metal, arsenic and pesticides, malathion and diazinon from water // Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences.- 2019. № 1 (19). P. 21–28.

124. Kjeldson P. Present and long term composition of MSW landfill leachate: a review / Kjeldson, M.A. Barlaz, A.P. Rooker, A. Baun, A. Ledin T.H.C. // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2002. (32). - P. 297–336.

125. Krishna Gopal Bhattacharyya. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review / Krishna Gopal Bhattacharyya, Susmita Sen Gupta // Advances in Colloid and Interface Science. - 2008.140 pp.114–131.

126. Król A. An assessment of pH-dependent release and mobility of heavy metals from metallurgical slag / Król A., Mizerna K., Bożym M. // Journal of Hazardous Materials. 2020. № July 2019 (384).

127. Kulbat E. Heavy metals removal in the mechanical-biological wastewater treatment plant «Wschód» in Gdańsk // Polish Journal of Environmental Studies. 2003. № 5 (12). C. 635–641.

128. Kurniawan T.A. et al. / Chemical Engineering Journal 118 (2006) 83–98

129. Le V.G., Vo T.D. H., Nguyen B. S., Vu C.T. Recovery of iron(II) and aluminum(III) from acid mine drainage by sequential selective precipitation and fluidized bed homogeneous crystallization (FBHC). Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 115. 2020. Rr. 135-143. doi.org/10.1016/j.jtice.2020.10.007.

130. Li J. Preparation of thiol-functionalized activated carbon from sewage sludge with coal blending for heavy metal removal from contaminated water // Environmental Pollution. 2018. (234). - P. 677–683.

131. Li X. Electric fields within clay materials: How to affect the adsorption of metal ions / Li X., Li H., Yang G. // Journal of Colloid and Interface Science. - 2017. (501). - P. 54–59.

132. Lo S.F. Adsorption capacity and removal efficiency of heavy metal ions by Moso and Ma bamboo activated carbons // Chemical Engineering Research and Design. 2012. № 9 (90). - P. 1397–1406.

133. Malandrino M. Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands // Journal of Colloid and Interface Science. 2006. № 2 (299). - P. 537–546.

134. Melanie J Brown, J.N Lester.Metal removal in activated sludge: the role of bacterial extracellular polymers.Water Research, Volume 13, Issue 9, 1979,Pages 817-837.

135. Mercado-Borrayo B.M. Optimisation of the removal conditions for heavy metals from water: A comparison between steel furnace slag and CeO2 nanoparticles // Arabian Journal of Chemistry. - 2020. № 1 (13). - P. 1712–1719.

136. Mirbagher S.A., S.N. Hosseini b. Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatmentfor the removal of copper and chromium with the objective of reuse January 2005Desalination 171(1):85-93.

137. Monken A. Water pollution control for paint booths // Metal Finishing. 1998. (6). P. 464–471.

138. Morozova A.G. Utilization of metallurgical slag with presence of novel CaO-MgO-SiO2-Al2O3 as a composite sorbent for wastewater treatment contaminated by cerium // Journal of Cleaner Production. - 2020. (255). -P.120- 286.

139. O'Connell D.W. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review / O'Connell D.W., Birkinshaw C., O'Dwyer T.F. // Bioresource Technology. 2008. № 15 (99). - P. 6709–6724.

140. OmerYavuza. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite / OmerYavuza, YalcinAltunkaynak, FuatGuzel // Water Research. 2003. Vol 37. Pp 948–952.

141. Otero N. Fertiliser characterisation: major, trace and rare earth elements / N. Otero, L. Vitoria, A. Soler A.C. // Applied Geochemistry. 2005. (20 (8)). P.1473–1488.

142. Padilla-Ortega E. R. Flores-Cano Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays / Padilla-Ortega E. R. Leyva-Ramos J. V. // Chemical Engineering Journal. - 2013. (225). P. 535–546.

143. Perić J. Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite - A comparison of adsorption isotherms / Perić J., Trgo M., Vukojević Medvidović N. // Water Research. 2004. № 7 (38). - P. 1893–1899.

144. Prabhu P.P.. A Review on Removal of Heavy Metal Ions from Waste Water using Natural Modified Bentonite / Prabhu P.P., Prabhu B. // MATEC Web of Conferences. - 2018. (144). P. 1–13.

145. Production D. Usgs Datasheet on Zeolite / Production D., Relations N.T. // 2013. - № 703 - P. 2013–2014.

146. Qdais H.A., H. Moussa, Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study, Desalination 164 (2004) 105–110

147. Rou Wang. Removal of transition metal ions from aqueous solution using dialdehyde phenylhydrazine starch as adsorbent / Rou Wang, Jun-Tao Liu, Chun-Yang Li and Rong Li. // Water Science & Technology. - 2014. V. 69 (3). - P. 479-485.

148. Ruey-Shin Juang, Su-Hsia Lin, Tsung-Yuan Wang, Removal of metal ions from the complexed solutions in fixed bed using a strong-acid ion exchange resin,Chemosphere, Volume 53, Issue 10, 2003, Pages 1221-1228,

149. Rule K.L. Diffuse sources of heavy metals entering an urban wastewater catchment / Rule K.L., S.D.W. Comber, D. Ross, A.// Chemosphere. 2006. № 63 (1). - P.64–72.

150. Sablani S.S., M.F.A. Goosen, R. Al-Belushi, M. Wilf, Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review, Desalination 141 (2001) 269–289.

151. Sapari N., A. Idris, N. Hisham, Total removal of heavy metal from mixed plating rinse wastewater, Desalination 106 (1996) 419–422

152. Stepanov S. V. Panfilova O. N. Kinetic and static parameters of a new sorbent based on clays and ways of its determination. IOP Conf. Series: Materials

Science and Engineering. V.775 (2020) 012100 IOP Publishing doi:10.1088/1757-899X/775/1/012100.

153. Stepanov S., Panfilova O. Removal of Heavy Metal Ions with Clay-Based Sorbent. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. V. 272. Available at:https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/272/2/022248.

154. Stepanov S.V., Strelkov A.K., Panfilova O. Removal of heavy metals from wastewater with natural and modified sorbents. Magazine of Civil Engineering. No. 03. Magazine of Civil Engineering .2022. №03 (111)

155. Tounsadi H. Experimental design for the optimization of preparation conditions of highly efficient activated carbon from Glebionis coronaria L. and heavy metals removal ability // Process Safety and Environmental Protection. 2016. (102).

156. Uddin M.K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade // Chemical Engineering Journal. 2017. (308). C. 438–462.

157. Wang R. Removal of transition metal ions from aqueous solution using dialdehyde phenylhydrazine starch as adsorbent // Water Science and Technology. 2014. № 3 (69). C. 479–485.

158. Waste Strategy. New energy goes into battery recycling. // n: Environment for Europeans – Magazine of the E.U. Directorate General of the Environment. 2004.

159. Yavuz Ö. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite / Yavuz Ö., Altunkaynak Y., Güzel F. // Water Research. 2003. № 4 (37). P. 948–952.

160. Yunus Z.M. Removal of heavy metals from mining effluents in tile and electroplating industries using honeydew peel activated carbon: A microstructure and techno-economic analysis // Journal of Cleaner Production. 2020. (251).

161. Yurlova L. Removal of Ni(II) ions from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration / Yurlova L., Kryvoruchko A., Kornilovich B. // Desalination 144 (2002) 255–260

162. Zacaroni L.M. Natural clay and commercial activated charcoal: properties and application for the removal of copper from cachaça / L.M. Zacaroni, Z.M. Magriotis, Md-G. Cardoso, W.D.Santiago, Jog. Mendonça, S.S. Vieira, D.L. Nelson // Food Control. 2015. Vol. 47. P. 536-544.

163. Zhao G. Sorption of copper(II) onto super-adsorbent of bentonite-polyacrylamide composites // Journal of Hazardous Materials. 2010. № 1–3 (173). P. 661–668.

Утверждаю:
Генеральный директор
Управляющей организации
_____ А.В. Гусев
«___» _____ 2023 г.

Акт о внедрении

в технологию доочистки гальванических сточных вод сорбента «МГ-8» на основе природных ископаемых: монтмориллонита, каолинита, торфа и доломита, разработанного на кафедре водоснабжения и водоотведения СамГТУ

Председатель комиссии: руководитель СОТЭППБ и ГЗ Васильева Е.М.

Члены комиссии: главный специалист по ООС Изгарский П.Р.; ведущий инженер-лаборант Руденко Н.С.

Комиссия рассмотрела материалы диссертации старшего преподавателя кафедры Водоснабжения и водоотведения СамГТУ Панфиловой Ольги Николаевны, на тему: «Доочистка сточных вод от тяжелых металлов сорбентами на основе природных материалов».

По результатам обсуждения, составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы, технологические схемы, параметры работы установок и применение сорбента «МГ-8» рекомендованы в качестве одного из вариантов при планировании реконструкции очистных сооружений завода.

Председатель комиссии:

Руководитель СОТЭППБ и ГЗ_____Васильева Е.М.

Члены комиссии:

Главный специалист по ООС_____Изгарский П.Р.

Ведущий инженер-лаборант_____Руденко Н.С.

Соискатель: _____ Панфилова О.Н.

ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ОДК-КУЗНЕЦОВ»

УТВЕРЖДАЮ

Главный инженер

_____ О.Н. Гусев

«15» 12 2022 г.

м.п.

АКТ
о внедрении результатов
диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук
Панфиловой Ольги Николаевны

Комиссия в составе:
Председатель:
Д.В. Ханин, заместитель главного инженера по ОТ, ПБ и ООС

Члены комиссии:
Т.А. Пономарева - начальник отдела охраны окружающей среды
К.С. Пронина - ведущий специалист отдела охраны окружающей среды

составила настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Панфиловой О.Н. на тему: «Доочистка сточных вод от ионов тяжелых металлов сорбентами на основе природных материалов», выполненной в ФГБОУ ВО СамГТУ и представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, приняты для разработки одного из вариантов мероприятий по улучшению работы центральных очистных сооружений (ЦОС) ПАО «ОДК-Кузнецов». Данный вариант предусматривает применение сорбента на основе местных природных материалов (монтмориллонита, каолинита, торфа и доломита) на ступени доочистки сточных вод гальванического производства.

Председатель комиссии _____ Д.В. Ханин

Члены комиссии: _____ Т.А. Пономарева
_____ К.С. Пронина

Соискатель _____ О.С. Панфилова

САМАРСКИЙ КОМБИНАТ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

УТВЕРЖДАЮ:
Директор
АО «Самарский комбинат керамических материалов»
_____Смолев С.В.
«28» сентября 2022 г.

Акт

о внедрении результатов диссертации на соискание ученой степени к.т.н. Панфиловой О.Н. в части производства сорбента «МГ-8» на основе природных ископаемых

Комиссия в составе:

Председатель – Зам.директора по техническим вопросам Грачев Артур Витальевич.

Члены комиссии: Главный технолог Дарюнин Андрей Александрович.

Начальник цеха Минаев Антон Владиславович.

Начальник производства Кулясов Алексей Юрьевич

Рассмотрев материалы диссертации на соискание ученой степени к.т.н. Панфиловой Ольги Николаевны на тему: «Доочистка сточных вод от тяжелых металлов», составили настоящий акт о том, что сорбент «МГ-8», в состав которого входят монтмориллонит, каолинит, торф и доломит, представляет научный интерес для АО «Самарский комбинат керамических материалов».

При модернизации производственной линии и наличии спроса возможен выпуск сорбента «МГ-8» на предприятии АО «СККМ».

Члены комиссии:

Зам.директора по техническим вопросам _____Грачев А.В.

Члены комиссии: Главный технолог _____Дарюнин А.А.

Начальник цеха _____Минаев А.В.

Начальник производства _____Кулясов А.Ю.

Соискатель: _____ Панфилова О.Н.

Юридический адрес: 443099, Самарская обл., г. Самара, ул. Водников, 60
Почтовый адрес:443022, Самарская обл., г. Самара, ул. Заводское шоссе, 25/2
Тел.: 8 (846) 261-63-53 (секретарь)
8 (846) 261-81-79 (отдел продаж)
Факс: 8 (846) 261-78-98
Эл. адрес: org@skkm.ru

Р/счет 40702810454400028110
в Поволжском Банке
ПАО «Сбербанк России» г. Самара
к/счет 30101810200000000607
БИК 043601607 ИНН 6318101435
КПП 631701001 ОГРН 1026301505009
ОКВЭД 23.32 ОКПО 05208863

MEGAPOLIMER
PRODUCTION TRADING COMPANY

ООО «Полимер»
443044 г. Самара,
ул. Товарная 70 Литер Ш, офис 8

УТВЕРЖДАЮ:
Директор производства
ООО «Полимер»
_____ Наумов О.С.
«___» _____2022г

Акт
о внедрении результатов диссертации
на соискание ученой степени к.т.н. Панфиловой О.Н. в части производства сорбента «МГ-8» на основе природных ископаемых

Комиссия в составе:
Председатель:
Главный технолог – Абрамов А.А.
Члены комиссии:
Главный механик – Мешко О.А.
Начальник лаборатории – Коньков А.В.

Рассмотрев материалы диссертации на соискание ученой степени к.т.н. Панфиловой Ольги Николаевны на тему: «Доочистка сточных вод от тяжелых металлов», составили настоящий акт о том, что сорбент «МГ-8», в состав которого входят монтмориллонит, каолинит, торф и доломит, представляет научный интерес для ООО «Полимер».

При модернизации производственной линии и наличии спроса возможен выпуск сорбента «МГ-8» на предприятии ООО «Полимер».

Председатель комиссии
Главный технолог_____Абрамов А.А.
Члены комиссии
Главный механик_____Мешко О.А.

Начальник лаборатории_____Коньков А.В.

Соискатель:_____ Панфилова О.Н.

8 (800) 500-33-03
polimerprom163@mail.ru
www.mega-polimer.ru