



Министерство образования и науки Российской Федерации



РФФИ Российский фонд фундаментальных исследований



Администрация Кемеровской области



Кемеровский научный центр СО РАН



КЕМТИП

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

«КЕМЕРОВСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ»

МАТЕРИАЛЫ
МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОРБЦИОННЫХ И МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ

*При поддержке Российского фонда
фундаментальных исследований
(проект № 14-03-20316)*

Кемерово 2014



КЕМТИП

Кемерово 2014

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ
И ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
СОРБЦИОННЫХ И МЕМБРАННЫХ
ПРОЦЕССОВ

МАТЕРИАЛЫ
МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ



Министерство образования и науки Российской Федерации



Российский фонд фундаментальных исследований



Администрация Кемеровской области



Кемеровский научный центр СО РАН



ФГБОУ ВПО «Кемеровский технологический институт
пищевой промышленности»

Материалы
Международной конференции

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОРБЦИОННЫХ И МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ

*При поддержке Российского фонда фундаментальных исследований
(проект № 14-03-20316)*

Кемерово 2014

УДК 66.081:664
ББК 24.58:65.304.25
Т 33

Под общей редакцией
доктора технических наук, профессора Т.А. Красновой

Т 33 Теоретические и практические аспекты сорбционных и мембранных процессов: материалы Международной конференции / под общ. ред. Т.А. Красновой; ФГБОУ ВПО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности». – Кемерово, 2014. – 229 с.
ISBN 978-5-89289-704-4

Материалы изданы в авторской редакции на русском, испанском, казахском языках. В сборник вошли результаты научных работ по заявленной тематике.

Мнение редколлегии и организационного комитета Международной конференции может не совпадать с мнением авторов статей, опубликованных в сборнике материалов.

При поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-20316).

УДК 66.081:664
ББК 24.58:65.304.25

ISBN 978-5-89289-704-4

© Кемеровский технологический институт
пищевой промышленности, 2014

УДК 665.7.032.53:547.992.2

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ТОРФА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

И.И. Лиштван, Академик НАН Беларуси,
Заслуженный деятель науки и техники Республики Беларусь,
Лауреат Государственной премии Республики Беларусь, д.т.н., профессор

Институт природопользования НАН Беларусь

В лаборатории физико-химической механики природных дисперсных систем Института природопользования НАН Беларуси проводятся фундаментальные исследования по изучению физико-химических свойств гуминовых веществ торфа и получению новых видов продукции на их основе. В данном докладе представлены результаты исследований, выполненных в лаборатории за последних 15 лет. Аргументированы принципы использования гуминовых препаратов для окультуривания территорий, нарушенных хозяйственной деятельностью человека и обоснованы перспективные направления (технологии) получения новых видов продукции как в настоящее время, так и в будущем для охраны окружающей среды.

Гуминовые вещества (ГВ) играют исключительную роль в природе и жизни человека, что получило в последние десятилетия закономерное подтверждение и особенно в области инженерной экологии, т. е. в области практического решения проблем охраны окружающей среды. Именно эта область, как ни какая другая, позволяет данному классу природных высокомолекулярных соединений (ВМС) и препаратов на их основе как инструменту решать широкий спектр задач повышения плодородия почв и охраны окружающей среды. ГВ - широкий класс соединений, которые выполняют необходимые посреднические функции между живым и минеральным миром. Так, темная окраска ГВ прямо влияет на регулирование теплового режима почв и климата планеты в целом. Полифункциональность ГВ обеспечивает им доминирующую роль в аккумуляции и миграции ионов металлов (Me) в недрах, почвах и наземных ландшафтах. Специфическая гидрофильность и молекулярная структура определяют ГВ уникальную роль структурообразователей почв, регулятора их воздушного и водного режимов, средств для рекультивации территорий, нарушенных хозяйственной деятельностью человека, а также других целей.

Гуминовые кислоты (ГК) - базовый компонент ГВ. ГК как природные ВМС представляют собой широкий класс гомологов, состоящих из соединений, отличающихся структурой, составом, количеством и топографией молекулярных фрагментов. В зависимости от генезиса сырья, степени его метаморфизма в составе ГК могут преобладать как низкомолекулярные, так и высокомолекулярные соединения с разным содержанием алифатических и ароматических фрагментов, функциональных групп. Поэтому ГК, выделенные из различных видов сырья, отличаются по составу и свойствам. При обезвоживании и сушке структура фрагментов ГК также претерпевает существенную трансформацию с изменением и состава активных центров ассоциатов ГК, и физико-химических свойств препарата в целом, а значит, и активность их как регуляторов структуры, водных свойств, процессов переноса влаги, ионообменных свойств почвенных систем соответственно изменяется.

Склонность к ассоциации и, наоборот, к растворению зависит от функционального состава и молекулярной структуры ГК. В составе последних преобладают кислородсодержащие функциональные группы, прежде всего карбоксильные. Чем больше содержание функциональных групп в структуре соединения, тем выше его сродство к полярному растворителю, а следовательно, и растворимость. Преобладание неполярных фрагментов повышает гидрофобность соединения, тем самым уменьшая его растворимость в полярных растворителях. В результате соединения гидрофильной природы при растворении образуют

истинный раствор, а гидрофобные - в воде полуколлоидно-высокомолекулярные системы. Налицо молекулярно-дисперсное равновесие: истинный раствор $\leftrightarrow$ золь $\leftrightarrow$ гель $\leftrightarrow$ коллоидно-ассоциатное строение. Именно исходя из данных свойств фракции ГК имеют разную молекулярно-ассоциатную структуру. Поэтому фракционирование ГК торфа выполняли по их растворимости в воде в зависимости от рН среды, т. е. по способности растворения в определенном диапазоне рН раствора. На основе исследований разработана технология коллоидно-химического фракционирования ГК с целью получения стандартизированных фракций ГК при использовании гуминового сырья различного генезиса.

Методом дифференциального потенциометрического титрования ГК определено содержание функциональных групп, способных участвовать в обменном процессе в широком диапазоне рН. На основании этих данных рассчитаны константы диссоциации функциональных групп фракций.

Природу активных центров ГК исследовали, используя кислотно-основные индикаторы. Оценку молекулярно-массового распределения фракций ГК выполняли методом гель-хроматографии.

Рост степени диссоциации фракций ГК с увеличением рН раствора объясняется переходом растворов ГК из коллоидно-ассоциатного состояния в истинный раствор, что увеличивает способность функциональных групп ГК к процессу обмена и повышает реакционную способность фрагментов ГК. Содержание диссоциированных групп во фракциях коррелирует с содержанием кислорода в составе ГК, а величина обменной емкости максимальна для фракции ГК с максимальным содержанием кислорода О и минимальна для фракций, содержащих минимальное количество кислородсодержащих функциональных групп.

Одновременно установлено, что элементный состав фракций ГК имеет существенное различие по таким элементам их молекулярной структуры, как углерод С, водород Н, азот N, кислород О. Показано, что чем выше молекулярная масса (ММ) фракций ГК, тем больше содержат они N, H, C и, наоборот, чем меньше ММ ГК, тем больше содержание в них О, т. е. кислородсодержащих функциональных групп. С позиций потенциальной агрономической ценности как органических соединений наибольшее внимание обращают на себя высокомолекулярные ГК как носители органического N, т. е. экспериментально показано, что технологии фракционирования ГК позволяют установить природу таких сложных природных полимеров, так и обосновать направления их практического использования.

Исследованиями показано, что статическая обменная ёмкость (СОЕ) для фракций ГК по отношению к ионам Cu^{2+} и Ni^{2+} при рН среды ≤ 4 находится в прямой зависимости от содержания карбоксильных групп в ГК, при отсутствии образования в среде гидроксидов ионов данных поливалентных Me, а при таких условиях значения СОЕ для ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} практически идентичны.

Процессы комплексообразования ГК с ионами поливалентных Me являются принципиально важными, определяющими как технологию получения гуминовых препаратов (ГП) избирательного действия, так и область их практического использования.

Исследованиями взаимодействия ионов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и солевых форм ГК установлено, что осаждение продуктов комплексообразования солевых форм ГК с ионами поливалентных Me зависит как от природы катиона, так и от концентрации солевых форм ГК, а структурообразование ГК начинается при достижении некоторой критической концентрации катиона в растворе. Для растворов солевых форм ГК критическая концентрация (при переходе от Fe^{3+} к Sr^{2+}) увеличивается на порядок, а комплексообразующая активность ГК симбатно коррелирует с ионным потенциалом сорбируемого Me, т. е. чем больше величина ионного потенциала металла, тем выше степень очистки раствора.

Из бинарного раствора солей Fe^{3+} и Cu^{2+} ГК в первую очередь связывают Fe^{3+} и лишь в небольших количествах Cu^{2+} , что обусловлено как меньшей величиной ионного потенциала Cu^{2+} , так и состоянием нахождения его в растворе. В бинарных растворах Cu-Zn, Cu-Sr и Cu-Ca ГК преимущественно взаимодействуют с Cu^{2+} , а концентрация Zn, Sr и Ca в растворе остается практически неизменной.

Для очистки воды от ионов Me принципиальным моментом является не только образование комплекса «ГК-катион», но и выведение комплексов из раствора. При малой концентрации ионов поливалентных Me образующиеся органоминеральные водонерастворимые комплексы стабилизированы ионами Me , либо полярными группами ГК, вследствие чего они не образуют компактных структур. И, наоборот, при концентрации ионов поливалентных Me , эквивалентной содержанию функциональных групп в ГК (способных к формированию комплексов), наблюдается образование компактных структур с большей степенью структурной упорядоченности. Оба состояния имеют место и для гуминового комплексообразователя.

Для оценки влияния ионной силы раствора на селективность и эффективность взаимодействия Me с солевыми формами ГК исследована сорбция Cu^{2+} ГК в присутствии $NaCl$, $CaCl_2$, $AlCl_3$. Установлено, что с ростом ионной силы раствора сорбция ионов Me солевыми формами ГК уменьшается. Причем с увеличением ионной силы среды величина сорбции Cu^{2+} снижается на 22 %, Ca^{2+} - на 52 % и Al^{3+} - на 58 %, т. е. с ростом ионного потенциала Me в сложных растворах величина сорбции Cu^{2+} (при равной ионной силе раствора) тем меньше, чем выше ионный потенциал ионов Me .

Таким образом, ГК как природные комплексообразователи по своей природе являются экологосовместимыми и представляют собой тот класс соединений, которые в почве, грунтах выступают как геохимический барьер, а будучи растворимыми в водной среде являются эффективными сорбентами для их очистки от ионов тяжелых Me . На основе исследований разработаны технологические процессы производства и использования сорбентов ионов тяжелых Me на базе ГК.

ГВ торфа, а также ГК содержат как гидрофильные, так и липофильные фрагменты. Первые растворимы в полярных растворителях, вторые - в неполярных, т. е. одни растворимы в воде, другие - в углеводородных растворителях. Экспериментально показано, что количество веществ, растворимых в хлороформе, снижается от фракций ГК, выделенных при щелочной реакции среды до кислой, т. е. структура ГК, экстрагируемых при щелочной реакции среды, обладает более липофильными свойствами, а содержание Н в структуре ГК коррелирует с их битуминозностью (коэффициент корреляции – 0,94).

На основе исследований специфики липофильногидрофильного баланса ГК разработаны технологии производства сорбентов нефтепродуктов, неполярных углеводородов и их использования для решения задач охраны окружающей среды, которые прошли испытания под Новороссийском, Туровом, Гомелем при ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов.

Для более обширного раскрытия возможностей ГВ торфа и других каустобиолитов выполнены исследования по обоснованию возможности использования их при производстве новых видов продукции для охраны окружающей среды, медицины, промышленности и так далее, разработаны процессы их переработки с целью получения новых материалов.

ГВ - неотъемлемый компонент почвенных систем, природных ландшафтов, т. е. их функция абсолютно важна с позиций ее понимания не только как физической субстанции, но и как регулятора переноса массы.

Перенос влаги (массы) в капиллярно-пористых материалах в общем случае представляет собой поток порового раствора по капиллярам или в виде пленочной влаги по поверхности частиц почвы под воздействием градиента движущих сил. Для перемещения в объеме материала молекула воды либо растворенного соединения должна преодолеть воздействие своих соседей, а в пределах межфазных слоев влаги - дополнительно и воздействие поверхностных сил частиц твердой фазы, т. е. равновесие в системе «поверхность частицы - поровый раствор» определяет интенсивность переноса влаги и растворенных веществ (преимущественно ионов) в почвенной системе.

Физическими методами практически невозможно изменить величину межфазного взаимодействия. Модификация почвы поверхностно-активными веществами, высокомолекулярными соединениями позволяет активно воздействовать как на заряд поверхности твердой фазы, структуру межфазных слоев влаги, так и на свойства поровой влаги в целом: К числу таких модифицирующих соединений относятся и ГП. Чем больше

молекулярная масса ГК, либо ее солевой формы, тем выше их эффективность как комплексообразователя, т. е. как депрессора переноса влаги, ионов в почвенных системах. Одновременно, чем больше ионный потенциал катиона, тем выше его склонность к комплексообразованию с ГК, ее солевыми формами. Натриевые формы ГК имеют максимальное значение СОВ, т. е. как природные полимеры-комплексообразователи ГК выполняют универсальную функцию защиты природных экосистем от их загрязнения как ионами тяжелых Ме, так и водорастворимыми гуминовыми соединениями (ГС).

Использование ГП позволяет, естественно, существенно снизить поступление радионуклидов в растения. Набухающие структуры ГС, формирующиеся в почве при ее модификации ГП, увеличивают содержание в ней связанной влаги. Как результат миграционная подвижность растворенных в поровой влаге соединений снижается, а значит, уменьшается и вероятность их поступления в растения. Аналогичные процессы имеют место в органогенных почвенных системах при изменении их кислотности (рН), т. е. при повышении заряда поверхности частиц. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об особой роли ГС, поверхностных явлений в целом, влиянии их на подвижность ионов в почвенных системах.

Высокая емкость обмена ГК открывает широкие возможности для производства на их основе ионообменных сорбционных материалов, предназначенных для очистки сточных и технологических вод от ионов тяжелых Ме, а также ГП - для озеленения засоленных территорий, т. е. специфический конгломерат свойств липофильно-гидрофильной структуры ГК обеспечивает данному классу природных полимеров возможность использования их в качестве селективного сорбента неполярных углеводородов в природных средах, рекультивации территорий, загрязненных неполярными углеводородами.

Высокая гидрофильность ГВ природных каустобиолитов открывает практически неограниченные возможности разработки на их основе ионообменных мелиоративных материалов для рекультивации территорий, нарушенных хозяйственной деятельностью человека и, прежде всего, деградированных территорий и загрязненных тяжелыми Ме, радионуклидами.

На основе вышеприведенных исследований разработано и организовано производство в РБ более 20 новых материалов для охраны окружающей среды: сорбентов ионов тяжелых Ме и нефтепродуктов; гуминовых мелиорантов почв, загрязненных тяжелыми Ме (радионуклидами); гуминовых мелиорантов песчаных почв, а также территорий, нарушенных хозяйственной деятельностью человека; мелиорантов засоленных почв с целью их зеленого обустройства; ГП для решения задач охраны окружающей среды на основе ГВ природных каустобиолитов, либо их агломерированных композиций, модифицированных солевыми формами ГК и др.

Среди перечисленных материалов наибольшую экономическую отдачу в настоящее время обеспечивают мелиоративные виды продукции, востребованные в странах арабского региона, и имеющие устойчивые перспективы к обеспечению сбыта производимой продукции. В связи с чем, начиная с 2002 г. в такие страны, как Объединенные Арабские Эмираты, Королевство Бахрейн, Катар, Королевство Саудовской Аравии, Иорданию и др., были поставлены установочные и коммерческие партии мелиоративных продуктов с целью их регистрации, сертификации в данных странах с последующим использованием для решения задач озеленения. Производство экспортоориентированной продукции организовано в РБ на сырьевой и производственной базе ОАО «Торфобрикетный завод Житковичский»; ООО «ЭридГроу Продакшн»; ОДО «Завод новых продуктов» для использования их с позиций озеленения, охраны окружающей среды.

Экспорт продукции производства РБ (в том числе и наукоемкой) является абсолютно необходимым условием как для обеспечения здорового функционирования экономики страны, так и для ее высокого имиджа среди стран мирового сообщества. С позиций же задач национальной науки делом чести является всемерная иммобилизация интеллектуального потенциала в направлении создания новых материалов и технологий охраны окружающей среды, востребованных не только внутри республики, но и среди других стран. Именно эти задачи являются первоочередными при обосновании задач использования гуминового сырья и направлений его переработки для повышения экспортного потенциала страны, обеспечения экологического благосостояния РБ.

УДК 66.081:622(517.3)

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СОРБЕНТОВ ИЗ УГЛЕЙ
ПЕРСПЕКТИВНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ МОНГОЛИИ**

Ж. Дугаржав, д.т.н.

Институт химии и химической технологии АИ Монголии

В последние годы в Монголии возрастает загрязнение окружающей среды вредными веществами; ртутью, цианидами и соединениями тяжелых металлов, таких как кадмий, свинец, хром. В защите окружающей среды от различных промышленных и бытовых отходов важную роль играют активные угли (АУ). Они занимают ведущее место среди фильтрующих материалов; широко используются для очистки и изготовления сиропов, масел, жиров, органических кислот, медицинских препаратов очистки воды, пива, вина, а также сточных вод от техногенных примесей. В Древнем Египте древесный уголь использовали в медицинских целях уже за 1,5 тыс. лет до н.э. В активных углях различают три категории пор: микро-, мезо- и макропоры. Микро- и мезопоры составляют наибольшую часть поверхности активированных углей. Соответственно, именно они вносят наибольший вклад в их адсорбционные свойства. Микропоры особенно хорошо подходят для адсорбции молекул небольшого размера, а мезопоры - для адсорбции более крупных органических молекул. Определяющее влияние на структуру пор активированных углей оказывают исходные материалы для их получения. При активации происходит процесс вытеснения смолистых веществ, забитых в порах в угольном веществе паром и взаимодействия пара и угольного вещества, ведущий к образованию новых пористых структур. В результате формируется высокоразвитая пористая структура с большой поверхностью. Установлено, что эффективность процесса получения АУ в целом зависит от интенсивности проведения стадии активации. что осуществимо при использовании новой техники, обеспечивающей высокую скорость диффузионных процессов.

Монголия располагает крупнейшими ресурсами бурых и каменных углей, общие геологические запасы которых составляют 175 млрд. т. По степени углефикации угли изменяются от слабометаморфизованных бурых до среднетематоморфизованных каменных. Бурые угли распространены в центральной и восточной части Монголии, каменные угли залегают в западной и в южной ее частях. Каменные угли приурочены к отложениям карбона и перми, бурые – к отложениям мезозоя, главным образом нижнего мела.

Качество углей различных месторождений Монголии изменяется в широких пределах: теплота сгорания от 10 до 36 МДж/кг, зольность (балансовых запасов) 9-35%, естественная влажность 2-35%, содержание серы 0.3-3.0%

В настоящее время известно более 40 месторождений пространственно расположенных в 15 аймаках Монголии. Большинство месторождений мелких, имеющих местное значение. К крупным относятся Тавантолгой с отдельными пластами коксующихся углей и Хартарбагатай с одним мощным (до 85 м) пластом каменного угля марки Д. Открытым способом разрабатываются бурые угли марок Б₂-Б₃ Баганурского и Тугругнурского месторождений (запасы соответственно 560 и 3118 млн. т). Однако следует отметить, что при достаточно значимых запасах твердых горючих ископаемых в Монголии промышленная переработка их в целевые химические продукты достаточно низкая.

Одним из перспективных направлений глубокой переработки углей является получение углеродных сорбентов различного назначения. Определяющим свойством углеродных адсорбентов является развитая пористая текстура, зависящая от исходного углеродсодержащего прекурсора и условий получения. Однако присутствие минеральных компонентов в исходном сырье также определяет качество конечного продукта. И при наличии токсичных или технологически вредных примесей применение получаемого углеродного сорбента будет весьма проблематично.

В данной работе представлены результаты исследований химического состава углей ряда месторождений Монголии и изучения условий получения на их основе активных углей. Изучен элементный состав и распределения основных золообразующих минеральных компонентов в образцах углей: **1** - Разрез «ХООТ»; **2** - Разрез «Ховил» (блестящий); **3** - Разрез «Ховил» (матовый); **4** - Разрез «Багахангай»; **5** - Месторождение Баганур, пласт 2-а; **6** - Месторождение Шиве-Овоо, пласт 2.

Технический анализ углей проводили стандартными методами. Золу для химического анализа получали медленным озолением аналитических проб углей в муфельной печи при температуре 850⁰С в течение 3 ч. Состав органической массы углей определяли методами элементного анализа.

В таблице 1 приведены результаты технического анализа и элементный состав изученных образцов углей. Из представленных результатов видно, что угли в основном среднезольные и характеризуются сравнительно высоким выходом летучих веществ. По данным характеристикам исследованные монгольские угли можно отнести к буроугольной стадии зрелости.

Таблица 1

Характеристика исследованных проб углей

№ образца	Технический анализ, %				Элементный состав, % на <i>daf</i>				Атомное отношение		Q _i ^r , Мдж/кг	f _a
	W ^a	A ^d	V ^{daf}	S _t ^d общ	С	Н	N	О	Н/С	О/С		
1	2.9	9.9	47.2	0.7	75.1	5.4	2.1	17.4	0.86	0.17	22.8	0.61
2	1.6	3.8	46.2	1.6	75.1	5.2	0.8	18.9	0.83	0.19	22.7	0.61
3	3.3	10.8	46.2	1.1	75.3	5.3	1.2	18.2	0.84	0.18	20.7	0.61
4	4.5	10.5	49.4	0.8	69.8	5.0	1.2	24.0	0.86	0.26	18.0	0.58
5	3.8	5.7	44.2	0.2	70.9	5.2	1.0	22.9	0.88	0.24	18.3	0.58
6	2.9	16.0	41.2	0.9	73.1	3.9	1.0	22.0	0.64	0.22	19.1	0.67

Выход летучих веществ, изученных образцов углей, хорошо коррелирует с их атомным отношением Н/С, с ростом которого увеличивается выход летучих продуктов. Известно, что атомное отношение Н/С, наряду с атомным отношением О/С, определяет степень ароматичности органического вещества бурых углей. Среднее значение ароматичности f_a бурых углей России составляет ~ 0.6. При этом наиболее ароматичным является органическое вещество мацералов группы инертинита (f_a = 0.68), а наименее ароматичным – вещество мацералов группы липтинита (f_a = 0.48). Витиринит занимает промежуточное положение при f_a = 0.58. Следовательно, по величине f_a, рассчитанной по формуле: f_a = 1.007 – 0.3857 (Н/С) – 0.3725 (О/С), можно предположить, что в образцах № 4 и 5 содержится достаточно много витринита.

Общая сера относится к числу важнейших показателей качества углей, так как от ее содержания часто зависит выбор направления их использования. По величине S_t^d (%) угли разделяются на низкосернистые (до 1.5%), среднесернистые (1.5 – 2.5%), сернистые (2.5 – 4%) и высокосернистые (более 4%). Аналитические данные показывают (табл. 1), что сера содержится во всех исследованных образцах углей, причем содержание ее колеблется от долей процента до 1.6% (образец №2). Следовательно, представленные образцы углей являются низкосернистыми.

На основании элементного состава органической массы углей по формуле Д.И. Менделеева была рассчитана низшая теплота сгорания, которая колеблется в достаточно узком интервале от 15.7 до 23.2 МДж/кг и по данному показателю монгольские угли можно отнести к российским бурым углям марок 2Б или 3Б.

Таким образом, можно полагать, что представленные образцы углей являются весьма перспективным сырьем для производства углеродных сорбентов по традиционной методике их получения (карбонизация углей с последующей окислительной активацией).

Химический состав проб золы исследованных углей приведен в таблице 2.

Видно, что содержание основных оксидов, составляющих минеральную часть углей, изменяется в достаточно широких пределах. Например, в золе образца угля №1 содержится самое большое количество оксида железа (20.8%). Величина отношения (I_0), рассчитанная по формуле: $(Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O) / (SiO_2 + Al_2O_3)$, для всех образцов углей меньше единицы, что указывает на низкую основность золы.

Таблица 2

Химический состав проб золы исследованных углей (масс. %)

№ образца угля	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	прочие	I ₀
1	50.1	1.9	20.8	7.4	2.0	<0.1	0.6	0.5	1.7	14.9	0.6
3	27.8	17.5	2.1	18.2	9.9	0.5	0.6	0.5	<0.1	22.8	0.7
4	21.9	17.0	5.2	18.5	7.0	1.5	1.6	0.7	0.9	25.7	0.8
5	27.8	13.4	7.0	23.6	3.1	1.1	0.8	0.6	1.4	21.2	0.8
6	36.9	11.5	3.7	13.1	6.1	0.6	0.1	<0.1	2.9	25.0	0.5

Наличие в золе исследованных образцов углей оксидов кремния и алюминия должно способствовать улучшению адсорбционных свойств получаемых из них окислительной активацией сорбентов, а присутствие кальция, как катализатора окисления, может положительно сказаться на процессе окислительной активации карбонизатов углей.

Для получения сорбентов с ионообменными свойствами активные угли подвергают окислению. В различных областях народного хозяйства Монголии применяются немалое количество импортных активных углей и сфера их применения постоянно расширяется. В связи с этим в Институте химии и химической технологии АН Монголии последние годы проводятся исследования с целью разработки специфической технологии получения активных углей из местных углеродсодержащих материалов. Так предлагается использование окисленных в пластах бурых углей Баганурского месторождения Монголии в качестве дешевых сорбентов для концентрирования микроэлементов из промышленных сточных вод. Также данные окисленные угли можно применять для концентрирования вымываемых из почв водой питательных для растений веществ, а полученные обогащенные вещества угли могут использоваться в качестве удобрения широкого спектра действия для полей с сельскохозяйственными культурами. Изучается возможность получения высококачественных активных углей путем карбонизации и активации углей Монголии.

В качестве объектов исследования были использованы образцы каменных углей марки Д (Алагтогийское месторождение) и марки Г (Нарийнсухайтское месторождение). Результаты технического и элементного анализа данных углей представлены в таблице 3.

Таблица 3

Технический анализ и элементный состав углей Алагтогийского и Нарийнсухайтского месторождений

№	Образцы	Технический анализ, %			Элементный состав %				
		W ^a ,	A ^d ,	V ^{daf} ,	C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	S ^{daf}	O ^{daf}
1	Нарийнсухайт	1,65	3,69	32,90	84,85	4,53	-	0,82	9,80
2	Алагтоогоо	5,36	8,13	46,96	75,87	5,22	-	0,53	18,19

Карбонизацию исходных углей осуществляли в лабораторных условиях в реторте емкостью 300 см³ со скоростью нагрева 20 °С /мин до конечной температуры 800 °С.

Карбонизаты с размером частиц 1.5 – 0.63 мм активировали паром в кварцевом реакторе при температуре 800 °С, в течение 60-200 мин.

Сорбционную ёмкость полученных продуктов оценивали поглощению йода. Удельную поверхность определяли одноточечным методом БЭТ по адсорбции азота при 77 К на анализаторе удельной поверхности «Сорбтометр-М» (производство ЗАО «Катакон»).

Результаты карбонизации исходных углей представлены в таблице 4. Как видно из таблица 4, выход твердого карбонизата (полукокса) Нарийнсухайтского угля выше чем для Алагтогийнского. В соответствии с этим выход смолы и газа больше у Алагтогийнского угля, что связано со степенью их углефикации. Ароматические звенья, входящие в структурные фрагменты органического вещества угля, соединены между собой углеводородными цепями той или иной длины. Менее углефицированные угли состоят из ароматических колец, соединенных более длинным углеводородными цепочками или циклами, включающими кислородсодержащие группы по сравнению с углями более высокой степени углефикации. В последних ароматические циклы связаны короткими цепями, на что указывает малый выход смолы и газа.

Таблица 4

Технический анализ карбонизатов и состав продуктов карбонизации

№	Образцы	Тех. анализ карбонизата		Выход продукта карбонизации на daf, %		
		A ^d , %	V ^{daf} , %	карбонизат	жидкие продукты (смола+вода)	газ
1	Нарийнсухайт	4,59	1,12	70,63	14,32	15,05
2	Алагтоого	12,16	1,09	57,84	22,17	19,99

В таблице 5 приведены результаты исследований по паровой активации полученных карбонизатов. Из таблицы видно, что с увеличением времени активации происходит увеличение как степени обгара так и адсорбционной способности полученных образцов активных углей. Так к 180 мин активации показатели полученных образцов сорбента достигли практически максимальной величины. При этом сорбционная ёмкость по йоду и удельная поверхность нарийнсухайтского образца составляли 60,68 % и 829,5 м² соответственно, что соответствует некоторым промышленным активным углям.

Таблица 5

Результаты активации карбонизованных остатков

№	Образцы	время активации, мин	Выход АУ на daf, %	Показатели полученных образцов АУ	
				Сорбция йода, %	Удельная поверхность, м ² /г
1	Нарийнсухайт карбонизат	-	-	1,26	-
1.1	Опыт 1	60	97,56	1,58	-
1.2	Опыт 2	100	60,95	9,67	-
1.3	Опыт 3	140	85,53	27,17	-
1.4	Опыт 4	180	64,7	60,68	829,5
1.5	Опыт 5	190	65,07	58,8	-
2	Алагтоого карбонизат	-	-	1,10	-
2.1	Опыт 1	60	90,00	9,26	143,0
2.2	Опыт 2	100	84,58	15,07	292,8
2.3	Опыт 3	140	75,51	35,69	446,4
2.4	Опыт 4	180	58,50	35,20	-
2.5	Опыт 5	190	60,25	35,39	-
2.6	Опыт 6	200	60,98	35,55	-
3	Промышленные АУ	-	-	30-70	> 500,0

Таким образом, на основании полученных данных была показана возможность получения из низкометаморфизованных углей углеродных сорбентов высокого качества, особенно в случае использования в качестве прекурсора угля Нарийнсухайтского месторождения.

Также рассмотрена возможность получения активных углей путем пиролиза и активации углей на примере образцов Сайхан-Овойского месторождения.

Исследования по пиролизу угля проводили в лабораторном вертикальном трубчатом реакторе из нержавеющей стали. Активацию полученного полукоксового продукта осуществляли в кварцевом трубчатом реакторе при 850 °С в потоке водяного пара.

Состав органической массы угля определяли методами элементного анализа. Содержание металлов в золе анализировали рентгенофлуоресцентным методом. Параметры надмолекулярного строения угля изучали методом рентгеновской дифракции. Удельную поверхность измеряли методом тепловой десорбции азота, сорбционную способность - по поглощению метиленового голубого и йода из водных растворов.

Исследуемый уголь имел следующие технические характеристики: $A^d = 10,6\%$, $W^t = 2,24\%$, $V^{daf} = 8,2\%$, теплотворная способность - 8052 ккал/кг.

Состав органической массы угля характеризуется низким содержанием водорода (2,8%) и серы (0,35% с преобладанием серы органической S_{org}).

По концентрации малых элементов наблюдаются заметные превышения над средними кларковыми содержаниями для таких токсичных элементов как Sr, Mn, Cu, Zn (в 2-3 раза). Тем не менее, их концентрации, как и концентрации других элементов, не превышают уровня ПДК.

Низкий выход летучих веществ свидетельствует о сравнительно высокой термостабильности исследуемого угля: в процессе полукоксования при 600-650 °С выход смолы+пирогенетической воды составил всего 5.3 %, газа - 3.9 %, а полукокса - 90.8 %.

Сравнительные данные по рентгеноструктурным характеристикам исходного угля и после паровой активации карбонизата показывают, что органическая масса исходного угля содержит лишь небольшое количество мало упорядоченных гамма-компонент (23%). Основная часть структурирована в виде упорядоченной фазы, представленной графитоподобными пачками (толщиной $L_c = 1,95$ нм), состоящими из плотно упакованных слоев плоских поликонденсированных ароматических молекул (в среднем 6.7 слоев в пачке) с межслоевым расстоянием $d_{002} = 0.345$ нм. Коэффициент графитизации C_T , определенный по формуле $C_T = 10^{-2} L_c / (d_{002} - 0.335)$, составляет 1,95.

Паровая активация приводит к разложению наименее упорядоченной γ_2 -компоненты. При этом несколько увеличивается доля графитоподобной компоненты, изменяются ее структурные характеристики: межслоевое расстояние d_{002} увеличивается до 0.360 нм, число слоев n в пачках уменьшается до 4.8, а их толщина L_c до 1,35 нм, значительно (почти в 4 раза) уменьшается коэффициент графитизации (до 0,54). Размер пачек L_a при этом мало изменяется (2.43-2.57 нм). Отмеченные изменения структурных параметров свидетельствуют о разрыхлении структуры ОМУ в ходе активации, в результате чего достигается достаточно высокая удельная поверхность (455 м²/г).

Полукоксовый продукт обладал незначительной сорбционной активностью при поглощении йода (1.26 %) и практически не сорбировал крупные молекулы метиленового голубого. После паровой активации при 850 °С сорбционная активность возросла по поглощению йода до 30.2 %, метиленового голубого - до 12.1 мг/г.

Таким образом, вещественный состав и свойства данного угля позволяют путем пиролиза и термопаровой активации получить из него углеродные материалы с развитой удельной поверхностью и сорбционной активностью.

Представленные результаты свидетельствуют о возможности получения активных углей высокого качества на основе местного углесодержащего сырья, что позволит более эффективно решать проблему защиты окружающей среды Монголии от техногенных загрязнений.

УДК 66.081.3:661.183.2

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АДСОРБЦИИ КИСЛОРОД-, ХЛОР-, АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА АКТИВНЫХ УГЛЯХ

Т.А. Краснова, Заслуженный эколог РФ, д.т.н., профессор

Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

В настоящее время наблюдается высокий уровень загрязнения окружающей среды, представляющий опасность для экосистем и здоровья населения.

Поверхностные воды испытывают большую антропогенную нагрузку, подвергаясь загрязнению сточными водами предприятий горнодобывающей, топливно-энергетической, металлургической, коксохимической, химической, деревообрабатывающей промышленности, агропромышленного комплекса и коммунального хозяйства.

Особенно сложная экологическая ситуация сложилась в регионах на территории которых функционируют производства органического синтеза, являющиеся источником малоконцентрированных многокомпонентных органо-минеральных смесей и относящихся к особо сложной для очистки группе сточных вод.

Анализ известных методов очистки вод от органических соединений различных классов позволяет сделать заключение, что несмотря на кажущееся их разнообразие, не существует такого универсального и одновременно экономичного метода, который можно было бы рекомендовать для очистки любых вод от органических соединений в широком концентрационном диапазоне, с выделением ценных компонентов из очищаемой воды, ощущается недостаток сведений по извлечению целого ряда соединений. Широкие перспективы открывает в этом направлении применение адсорбционных методов очистки природных и сточных вод. Адсорбционные методы характеризуются высокой эффективностью, способностью очищать воду, содержащую малые концентрации органических веществ, до величины ПДК и глубже, возможностью выделять ценные продукты из воды. Адсорбционные установки для очистки воды привлекают внимание своей компактностью, простотой аппаратного оформления и ведения технологического процесса, небольшой стоимостью при высокой степени очистки. Адсорбционная очистка воды, как правило, может быть регенеративной, т.е. с извлечением вещества из сорбента и его утилизацией, и деструктивной, при которой извлеченные из воды загрязнения уничтожаются как не представляющие технической ценности.

Значительный вклад в развитие теории и практики сорбционных процессов внесли М.М. Дубинин, А.М. Когановский, А.Н. Фрумкин, Р.М. Марутовский, Н.В. Кельцев, В.Б. Фенелонов и др. Эффективными и широко используемыми адсорбентами для извлечения органических веществ являются углеродные материалы. Вместе с тем, сведения об адсорбционном поведении таких систем носят либо теоретический характер, в основном связанный условиями заполнения поверхности и пористой системы активных углей при адсорбции газов и паров и сопровождаются сложнейшим математическим моделированием, не учитывающим возможное специфическое взаимодействие сорбент – сорбат, либо при разработке технологий проводятся практические частные исследования какого-то этапа адсорбционной очистки, и на основании этих данных даются рекомендации. Сведения о сорбционных свойствах активных углей часто носят отрывочный, а иногда и противоречивый характер. Единый подход к разработке технологий, учитывающий природу сорбтива, физико-химические свойства сорбента и возможность их изменения, механизмы адсорбции и массопереноса, индивидуальный подход к оптимизации на основе фундаментальных уравнений адсорбции отсутствует.

Поэтому представляет интерес разработка теоретических основ адсорбционных процессов очистки природных и сточных вод от кислород-, хлор- и азотсодержащих органических соединений сорбентами различного типа, обеспечивающих охрану окружающей среды, ресурсосбережение и сохранение здоровья населения.

С этой целью на кафедре аналитической химии и экологии в течение более двадцати лет проводятся комплексные исследования адсорбции органических соединений различных классов как из водных растворов индивидуальных веществ, так и смесей различных составов, имитирующих сточные воды промышленных предприятий активными углями, отличающимися природой, структурой и состоянием поверхности.

Нами исследована возможность и эффективность очистки природных и сточных вод от широкого спектра кислород-, хлор-, азотсодержащих органических соединений методом адсорбции на активных углях. Установлены закономерности, особенности и механизм адсорбции органических веществ в зависимости от их природы, присутствия минеральных солей в растворах и свойств активных углей. Разработаны способы повышения адсорбционной емкости. Получены равновесные, кинетические и динамические характеристики активных углей, позволяющие создать экологически безопасные, ресурсосберегающие технологии очистки сточных вод и природных вод.

В данной работе представлены основные результаты, полученные за последние 10 лет.

1. Адсорбция кислород- и хлорсодержащих соединений из водных растворов активными углями

Фенолы являются одним из наиболее часто встречающихся загрязнителей источников водоснабжения. Их присутствие в поверхностных и подземных водах является следствием вымывания из угольных пластов, а также сброса стоков предприятий горнодобывающей, топливно-энергетической и коксохимической промышленности. Использование соединений хлора при водоподготовке приводит к трансформации фенолов в более токсичные хлорфенолы.

Адсорбция фенола из индивидуальных водных растворов протекает, в основном, за счёт дисперсионного взаимодействия, т.е. компонентом заполняются доступные по размеру микропоры. Доля специфической адсорбции мала. Предельная адсорбция фенола исследованными активными углями меняется в ряду $KсАУ > АГ-ОВ-1 > СКД-515 > АГ-3 > КАД-йодный > АБГ$. Влияние минеральных компонентов на извлечение фенола неоднозначно. Так присутствие $KSCN$ мало сказывается на адсорбции фенола, тогда как наличие в растворе NH_4Cl или его смеси с $KSCN$ снижает этот показатель в 1.5 – 2 раза. Уменьшение адсорбции связано не с конкуренцией между органическим и минеральными компонентами за адсорбционные места, а изменением структуры раствора. Известно, что фенол способен встраиваться в пространственную сетку воды за счёт образования водородных связей, тем самым упрочняя её, тогда как ионы NH_4^+ и SCN^- , наоборот, разрыхляют структуру водных кластеров. Наблюдаемое уменьшение адсорбции фенола в присутствии солей, вероятно, является суммарным эффектом действия двух противоположных процессов. Предварительная обработка адсорбентов раствором HCl повышает адсорбцию фенола в 2 – 2.5 раза. Это связано, вероятно, с адсорбцией модификатора на поверхности активного угля, приводящей к частичной конверсии поверхностных фенольных групп в карбонильные/хиноидные и, как следствие, увеличению доли специфически адсорбированных молекул фенола. При этом реализуется механизм образования комплексов переноса заряда между кислородом карбонильной группы и π -электронной системой ароматического кольца.

Введение электроотрицательного заместителя (например, атома хлора) в структуру молекулы фенола увеличивает извлечение компонента из водного раствора. Так адсорбция *n*-хлорфенола выше адсорбции фенола в 1.5 – 3.5 раза в зависимости от марки активного угля. В зависимости от марки адсорбента максимальная адсорбция компонента изменяется в ряду

БАУ > АГ-3 ≥ АГ-ОВ-1 > СКД-515. Как и в случае фенола, предварительная обработка АУ минеральными кислотами повышает адсорбцию *n*-хлорфенола. Прирост предельной адсорбционной ёмкости достигает 80 – 100%.

При обеззараживании воды хлорсодержащими реагентами в процессе водоподготовки при разложении легкоокисляемых органических соединений, присутствующих в водоёмах образуется ряд хлорорганических соединений, среди большую долю которых составляет хлороформ.

Исследование равновесия адсорбции хлороформа из индивидуальных водных растворов позволило определить, что адсорбция компонента протекает в микропорах только за счёт Ван-дер-Ваальсовых сил. Об этом свидетельствуют как формы изотерм адсорбции (*L*-тип по классификации Гильса), так и близость значений отношения предельной адсорбционной ёмкости адсорбента к объёму микропор АУ ($a_0 / V_{\text{микро}}$) для активных углей различных марок. Рассчитанный из последнего соотношения коэффициент позволяет оценить теоретически с погрешностью, не превышающей ошибку определения хлороформа по стандартной методике, величину предельной адсорбции этого вещества для пористого углеродного материала [8]. Максимальная адсорбция хлороформа исследованными активными углями меняется в ряду КАУ > СКД-515 > АГ-3 > АГ-ОВ-1 > ПФС > БАУ. Присутствие солей (NaCl и NaF) не влияет на извлечение хлороформа из водных растворов. Однако модифицирование адсорбента растворами минеральных кислот и оснований приводит к снижению адсорбции органического компонента в 1.5 – 2.5 раза, что связано с частичной адсорбцией модификатора на поверхности активного угля и блокирования потенциальных центров адсорбции.

Другой способ обеззараживания питьевой воды – озонирование – также приводит к образованию токсичных побочных продуктов – формальдегида и ацетальдегида.

Изотермы адсорбции формальдегида из водных растворов активными углями имеют классический вид, соответствующий физической адсорбции компонента. Расчёты теплоты адсорбции с использованием уравнения полимолекулярной адсорбции (БЭТ) и характеристической энергии адсорбции по уравнению Дубинина – Радускевича подтверждают предположение об адсорбции этого компонента в доступных микро- и мезопорах. Извлечение формальдегида из водных растворов исследуемыми АУ уменьшается в ряду КсАУ > АГ-ОВ-1 > АГ-3 > СКД-515 > БАУ > АБГ. Обработка АУ раствором HCl на величину адсорбции формальдегида не оказывает.

Изотермы адсорбции ацетальдегида в области из индивидуальных водных растворов относятся к *H*-типу по классификации Гильса, что подразумевает наличие сильного специфического взаимодействия с поверхностью активного угля. Можно предположить образование водородной связи с поверхностными фенольными группами сорбента. Рассчитанные с использованием уравнения ТОЗМ величины предельного адсорбционного объёма (0.09 - 1.06 см³/г) и характеристической энергии адсорбции (14.9 – 15.9 кДж/моль) свидетельствуют об адсорбции ацетальдегида в доступных по размеру микропорах. Предельная адсорбционная ёмкость исследованных АУ по отношению к ацетальдегиду меняется в ряду: КсАУ > АГ-3 > АБГ.

Анализ адсорбционного поведения при извлечении хлороформа, фенола, *n*-хлорфенола и ацетальдегида из индивидуальных водных растворов адсорбентом одной марки показал хорошую корреляцию величины предельной адсорбционной ёмкости с растворимостью вещества (рис. 1). Отклонение от этой зависимости в области высоких концентраций адсорбционного поведения формальдегида (растворимость формальдегида в воде – до 40 %, хлороформа – 1 %, фенола – 6.7 %, *n*-хлорфенола - 2.7 %, ацетальдегид смешивается с водой) связано, вероятно, с особенностями его строения. Формальдегид - полярное химически активное вещество. Его взаимодействию с водой приводит к образованию моно- и полигидратов, кроме того, при высоких концентрациях он способен димеризоваться. Возможно, образование димеров формальдегида на поверхности активного угля и обуславливает его высокую адсорбцию.

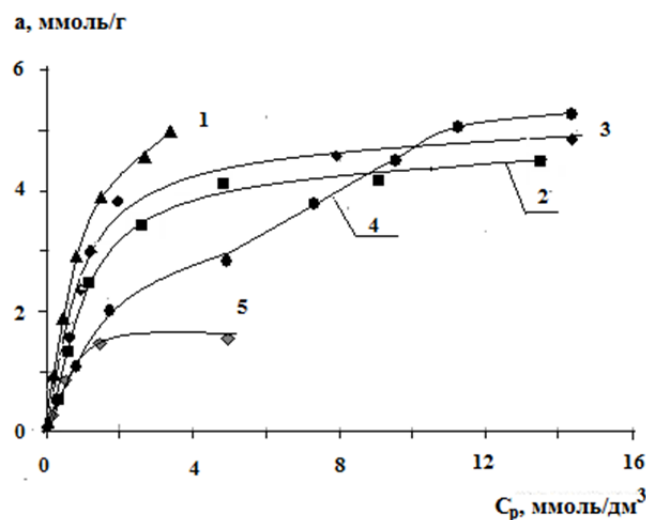


Рис. 1. Изотермы адсорбции органических веществ из индивидуальных водных растворов активным углем марки АГ-3

1- хлороформа; 2- фенола; 3- *n*-хлорфенола; 4- формальдегида; 5- ацетальдегида

Природная вода, как правило, содержит смесь веществ, поэтому представляет интерес анализ влияния исследуемых компонентов при совместной адсорбции.

При совместной адсорбции фенола и *n*-хлорфенола при соотношениях, соответствующих реальному содержанию данных компонентов в обеззараженной хлором воде (1:99 для фенола и *n*-хлорфенола), заметного влияния присутствия фенола на извлечение его хлорпроизводного не наблюдается. Изменение соотношения компонентов до 1:9 приводит к снижению предельной адсорбции *n*-хлорфенола на 5 -10 %. Адсорбция обоих компонентов преимущественно за счёт дисперсионного взаимодействия позволила изучить возможность теоретического расчёта адсорбционного поведения адсорбции смеси фенола и *n*-хлорфенола с использованием данных извлечения для индивидуальных компонентов и термодинамических характеристик веществ. Сопоставление рассчитанных изотерм адсорбции с полученными экспериментальными данными показало достаточно высокую точность их соответствия (расхождение не превышает 4.2 %). Это позволяет использовать данную методику для прогнозирования адсорбционного поведения смеси данных компонентов при различных соотношениях без проведения трудоёмких экспериментальных исследований.

Исследование адсорбции хлороформа и фенола при совместном присутствии показало, что из смеси каждый из компонентов адсорбируется слабее, чем из его индивидуального водного раствора. При этом адсорбция хлороформа снижается в меньшей степени, что хорошо согласуется с теоретическими положениями, согласно которым менее растворимый компонент вытесняет более растворимый с поверхности адсорбента. Расчёты теплоты адсорбции и предельного адсорбционного объёма (W_0) компонентов показали, что сорбция как хлороформа, так и фенола, как и в случае извлечения из индивидуальных водных растворов, протекает за счёт дисперсионного взаимодействия в доступных микро- и мезопорах. Суммарный объём микропор, занимаемых компонентами при адсорбции из смеси, превышает значение W_0 , рассчитанное по данным моноадсорбции фенола, но ниже аналогичной характеристики для хлороформа. Такое поведение объясняется различием в доступности для каждого из компонентов потенциальных адсорбционных центров на поверхности АУ. Молекулы хлороформа, имеющие меньший размер (0.64 нм по сравнению с 0.67 нм для фенола), способны проникнуть в микропоры меньшего размера. Исследование влияния *pH* растворов на адсорбцию смеси фенола и хлороформа выявило снижение степени очистки воды от фенола при *pH* > 8, что связано с образованием фенолят-ионов, и, как следствие, подавлению адсорбции этого компонента. Влияния *pH* раствора на адсорбцию хлороформа не наблюдалось. Предварительная обработка адсорбентов раствором HCl, как и

в случае адсорбции из индивидуального водного раствора, повышает адсорбцию фенола, но не отражается на адсорбции хлороформа.

При совместной адсорбции хлороформа и *n*-хлорфенола также возникает конкуренция за адсорбционные места между органическими компонентами. Также, как и в случае смеси фенол – хлороформ, из каждый из компонентов адсорбируется слабее и адсорбция хлороформа снижается в меньшей степени, чем *n*-хлорфенола. При этом наблюдается изменение формы изотерм адсорбции *n*-хлорфенола с классической на *S*-образную (рис. 2). Такое поведение предполагает ослабление взаимодействия сорбент – сорбат и адсорбцию органического компонента на единичных центрах. Причиной этого могут быть как более жёсткая по сравнению с фенолом конкуренция *n*-хлорфенола за адсорбционные центры, связанная с меньшим различием в растворимости компонентов смеси, так и усиление специфического взаимодействия *n*-хлорфенола с поверхностью активного угля. Закономерности изменения суммарного объёма микропор, занимаемых компонентами при адсорбции из смеси, аналогичны выведенным для системы фенол – хлороформ.

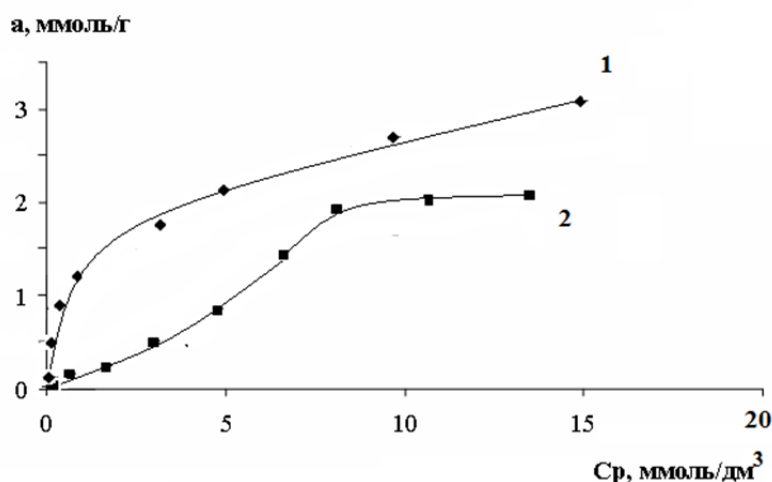


Рис. 2. Изотермы адсорбции *n*-хлорфенола активным углем марки АГ-3
1- из индивидуального водного раствора; 2- из смеси с хлороформом.

Исследование адсорбции смеси фенола и формальдегида из водных растворов привело к неожиданным результатам. Более чёткое проявление второй ступени на изотермах адсорбции формальдегида из смеси по сравнению с индивидуальным раствором (рис. 3) предполагает образование в присутствии фенола более структурированных ассоциатов формальдегида, т.е. усиление образования его димеров. Кроме того, наблюдается аномальное адсорбционное поведение как фенола, так и формальдегида. Введение в раствор второго компонента не влияет на адсорбционное извлечение фенола во всём интервале исследуемых концентраций. Снижение адсорбции формальдегида наблюдается только в области концентраций выше 80 мг/дм³. Можно предположить, что при малой степени заполнения поверхности активного угля между адсорбированными молекулами фенола и формальдегида не наблюдается конкуренции за потенциальные адсорбционные центры. Кроме того, возможно проявление специфического взаимодействия между адсорбированными молекулами обоих веществ за счёт образования водородной связи. Рост теплоты адсорбции формальдегида с 10 – 12 кДж/моль до 16 – 22 кДж/моль косвенно подтверждает это предположение. ИК-спектроскопические исследования АУ после адсорбции формальдегида и фенола показали, что помимо образования димерных структур формальдегида на поверхности адсорбента происходит также взаимодействие между обоими органическими компонентами. Следовательно, фенол и формальдегид способны выступать в качестве вторичных адсорбционных центров друг для друга. Предварительная кислотная обработка углеродных сорбентов соляной кислотой повышает адсорбцию фенола из смеси и не влияет на величину адсорбции формальдегида.

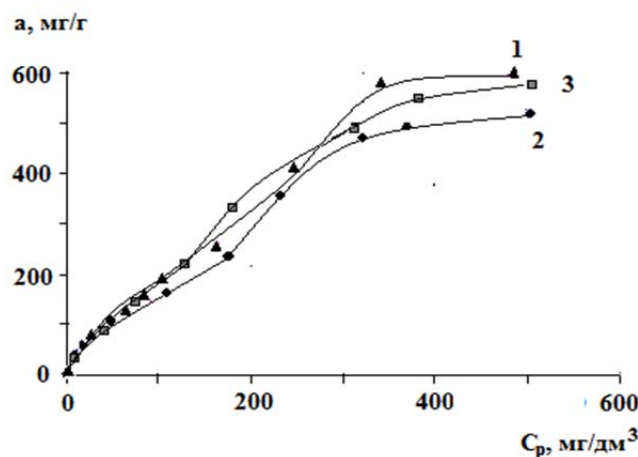


Рис. 3. Изотермы адсорбции формальдегида активным углем марки АГ-3

1- из индивидуального водного раствора; 2- из смеси с фенолом; 3- из смеси с ацетальдегидом

При адсорбции смеси формальдегид – ацетальдегид также наблюдается аномальное поведение. Так адсорбция ацетальдегида в пределах ошибки эксперимента не изменяется, хотя он более растворим, чем формальдегид. Изотермы адсорбции обоих компонентов из смеси сохраняют форму, наблюдаемую при адсорбции из индивидуальных водных растворов. Снижение адсорбции формальдегида (рис. 3), также как и в случае смеси с фенолом, наблюдается в области концентраций, превышающих значение 80 мг/дм^3 . Расчёт теплоты адсорбции формальдегида показал рост данной характеристики, как и для смеси фенол – формальдегид, до значений $16 - 22 \text{ кДж/моль}$, что позволяет предположить и в случае смеси формальдегид – ацетальдегид усиления специфического взаимодействия за счёт образования водородных связей между компонентами смеси и поверхностью активного угля.

2. Адсорбция азотсодержащих соединений из водных растворов активными углями

Появление в поверхностных водоёмах азотсодержащих органических соединений часто является следствием сброса промышленных сточных вод. Нитробензол присутствует в стоках производств взрывчатых веществ, анилиноокрасочной и фармацевтической промышленности. Источником поступления ϵ -капролактама являются стоки его производства. Пиридин присутствует в стоках коксохимических, металлургических, фармацевтических производств. Анилин является одним из компонентов сточных вод предприятий органического синтеза, в частности анилиноокрасочного, производства диафена и т.д.

Использование адсорбционных методов при очистке промышленных сточных вод от азотсодержащих органических соединений возможно как на стадии доочистки общих стоков, недостаточно очищенных при использовании традиционных методов, например биологического разложения (азотсодержащие соединения плохо поддаются биодеструкции), с целью предотвращения сброса загрязнителей в водоёмы, так и для очистки сточных вод конкретных стадий производства. В последнем случае возможно извлечение адсорбированных веществ и возврат их в производственный цикл.

Адсорбция нитробензола из индивидуальных водных растворов протекает за счёт дисперсионного взаимодействия в доступных микропорах. Максимальная адсорбция компонента исследованными активными углями меняется в ряду $\text{СКД-515} > \text{АГ-5} > \text{АГ-ОВ-1} > \text{АБГ}$. Анализ изотерм адсорбции нитробензола в области низких концентраций показал, что форма изотерм адсорбции нитробензола зависит от состояния поверхности адсорбента. Так для АУ марки АГ-ОВ-1 изотерму адсорбции можно отнести к L -типу по классификации Гильса, а для АГ-5, для которого характерно большее суммарное содержание поверхностных карбоксильных групп ($0.186 \text{ ммоль-экв/г}$ по сравнению с $0.110 \text{ ммоль-экв/г}$ для АГ-ОВ-1) - к S -типу (рис. 4). Такое поведение можно объяснить взаимным отталкиванием объёмных электроотрицательных групп адсорбента и адсорбата, что препятствует закреплению молекул нитробензола на поверхности активного угля.

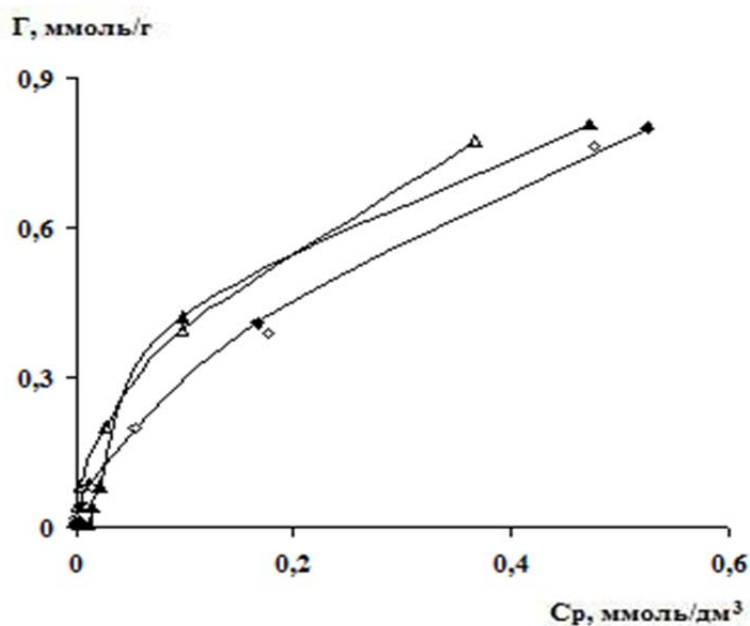


Рис. 4. Изотермы адсорбции нитробензола (начальные участки) АУ марки АГ-ОВ-1 (◆) и АГ-5 (▲) из индивидуальных водных растворов (заштрихованный маркер) и смеси с анилином(пустой маркер)

При адсорбции нитробензола активным углём марки АГ-5 из смеси с анилином происходит изменение формы изотермы с S на L - тип (рис. 4), что свидетельствует об усилении взаимодействия адсорбент – адсорбат. Молекулы анилина, вероятно, взаимодействуя с кислородсодержащими функциональными группами (КФГ) кислотного типа на поверхности активного угля, экранируют последние, что способствует усилению адсорбции нитробензола. Форма изотерм адсорбции нитробензола из смеси с анилином остальными исследуемыми АУ подобна изотермам адсорбции из индивидуальных растворов. Максимальная адсорбция нитробензола при этом уменьшается незначительно.

Изотермы адсорбции ϵ -капролактама из индивидуального водного раствора имеют классический вид, что предполагает адсорбцию за счёт физического взаимодействия. Предельная адсорбционная ёмкость АУ меняется в ряду АГ-5 > БАУ > СКД-515 > АГ-ОВ-1 > АГ-3. Процесс адсорбции протекает преимущественно в микро- и мезопорах, о чём свидетельствуют рассчитанные значения предельного адсорбционного объёма W_0 , и полуширины пор заполняемых компонентом χ (0,88 – 1,07 нм при линейных размерах молекулы ϵ -капролактама 0,8 x 0,6 нм). Значение теплот адсорбции предполагает наличие специфической адсорбции, вероятно за счёт образования водородной связи между амидной группой капролактама и поверхностными КФГ. Присутствие в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ уменьшает адсорбцию капролактама при равновесных концентрациях выше 5 ммоль/дм³.

Изотермы адсорбции пиридина из индивидуальных водных растворов относятся к H -типу по классификации Гильса. Для всех изотерм характерны наличие максимума и области отрицательной адсорбции, появление и протяжённость которых зависят от свойств адсорбента (рис. 5). Такое поведение свидетельствует о наличии сильного специфического взаимодействия адсорбент – адсорбат и изменении состава раствора (соотношения растворитель : растворённое вещество) на поверхности адсорбента в процессе адсорбции. Максимальная адсорбция компонента исследованными активными углями меняется в ряду ПФС > КАУ > АБГ > АГ-5 $\geq$ АГ-ОВ-1 $\geq$ СКД-515 > КАД - йодный > Пуrolат > БАУ.

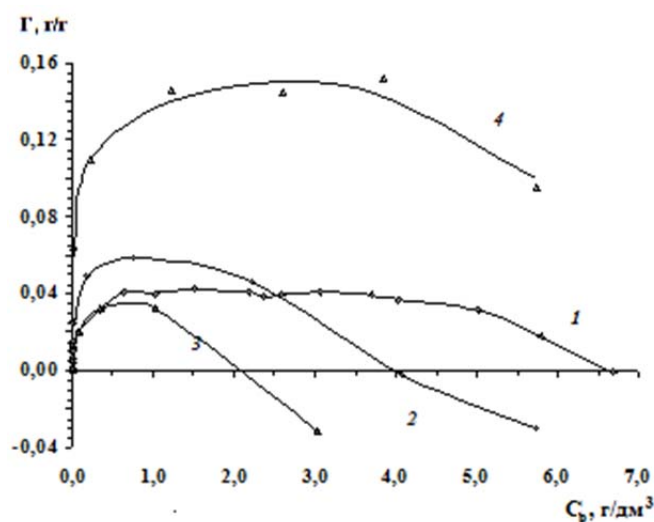


Рис. 5. Изотермы адсорбции пиридина из индивидуальных водных растворов активными углями марок: 1- АГ-ОВ-1; 2- КАУ; 3- СКД-515; 4- ПФС

Сопоставление рассчитанных значений предельного адсорбционного объема W_0 и характеристической энергии адсорбции E показали несоответствие полученных величин. Так согласно E (18 – 21 кДж/моль) пиридин адсорбируется в ультрамикропорах, в которых может разместиться только одна молекула адсорбата (рассчитанные значения полуширины занимаемых пор χ 0.56 – 0.59 нм, а линейные размеры молекулы пиридина 0.63 – 0.67 нм), т.е. адсорбция должна быть высока. Однако величина предельного адсорбционного объема для большинства АУ равна 0.04 – 0.11 см³/г и меньше объема микропор в 3 – 6 раз, что предполагает отсутствие не только объемного заполнения микропор, но и, возможно, даже монослоя компонента. Можно предположить, что пиридин адсорбируется на поверхности угля в виде гидратов переменного состава, поскольку для него характерно образование в растворах комплексов, состав которых варьируется от $Pu \cdot (H_2O)_2$ до $Pu_2 \cdot H_2O$ в зависимости от концентрации компонентов. Именно изменение гидратации молекулы пиридина в приповерхностном слое, возможно, приводит к появлению отрицательной адсорбции в области высоких равновесных концентраций. Полученные данные позволяют предположить, что адсорбция пиридина за счёт специфического взаимодействия является определяющей. Присутствие минеральных компонентов повышает адсорбцию пиридина в 2 – 2.5 раза. Наибольший эффект оказывает присутствие в растворе NH_4Cl или его смеси с $KSCN$. Рост адсорбции пиридина, очевидно, связан с изменением структуры водных кластеров.

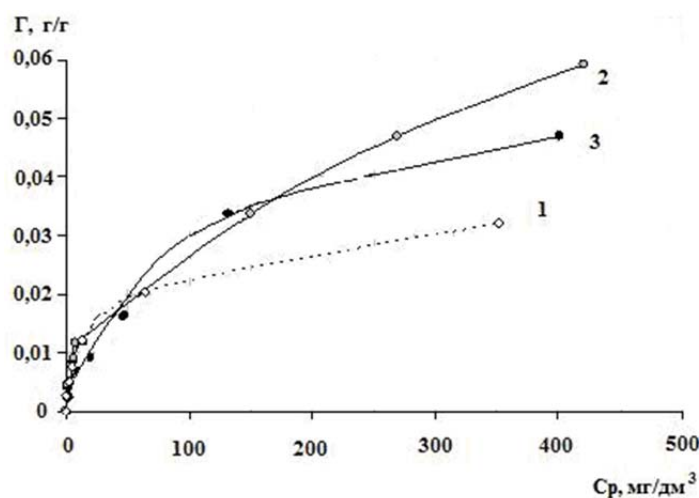


Рис. 6. Изотермы адсорбции пиридина АУ марки СКД-515 из водных растворов: индивидуального (1); смеси при соотношении пиридин : фенол 1:1 (2) и 5:1 (3)

При адсорбции пиридина из смеси с фенолом (рис. 6) также наблюдается рост извлечения пиридина в 2.5 раза. При этом происходит изменение формы его изотермы адсорбции с *H*- формы на *L*. Наибольшее отклонение характерно для системы пиридин – фенол при соотношении 5:1. Наблюдаемые изменения могут быть связаны как с образованием связи пиридин – фенол, так и с изменением структуры водной матрицы, поскольку для пиридина характерна её деструкция (разрушение крупных водных ассоциатов на более мелкие фрагменты и отдельные молекулы), а для фенола – структурирование (формирование стабилизированных крупных кластеров). В результате происходит снижение степени гидратации пиридина и, наоборот, усиление связей фенол – вода. Введение в исследуемую смесь минеральных солей не изменяет адсорбцию пиридина.

Изучение адсорбции анилина из индивидуальных водных растворов показало, что для него, вероятно, преобладающей является адсорбция за счёт дисперсионного взаимодействия в доступных по размеру микропорах. Об этом свидетельствуют рассчитанные значения предельного адсорбционного объёма (W_0) и полуширины щелевидных пор (χ) (линейные размеры молекулы анилина составляют 0.65 – 0.69 нм). Возможность возникновения специфического взаимодействия с кислородсодержащими группами поверхности активного угля, косвенно подтверждается высокими значениями теплоты адсорбции ($-Q$), величина которых колеблется в интервале 15 – 22 кДж/моль. Максимальная адсорбция анилина исследованными активными углями изменяется в ряду ПФС > АГ-5 > АГ-ОВ-1 > СКД-515 > АБГ > Пуrolat.

Исследование равновесия адсорбции анилина из смеси с нитробензолом показало резкое снижение адсорбции анилина, что объясняется конкуренцией молекул этих веществ за активные центры на углеродной поверхности при вытеснении молекул воды из адсорбционной фазы. Поскольку адсорбция обоих веществ протекает преимущественно за счёт дисперсионного взаимодействия, нитробензол, как менее растворимый компонент (предельная растворимость нитробензола 0.19%, анилина 3.64%), вытесняет анилин и занимает свободные места.

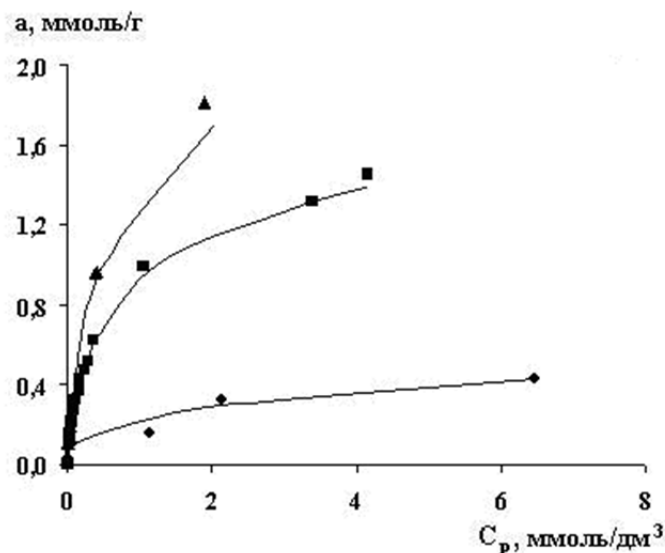


Рис. 7. Изотермы адсорбции анилина активным углем марки АГ-ОВ-1 из водных растворов: индивидуального (■); в присутствии нитробензола (●); в присутствии даутерма (▲).

Следует отметить изменение формы изотермы адсорбции анилина на АУ марки АГ-5 (рис. 8) для анилина с *L* на *H*, что может свидетельствовать об изменении механизма адсорбции и усилении взаимодействия сорбент - сорбат. Можно предположить, что нитробензол, вытесняя молекулы воды с поверхности угля, облегчает молекулам анилина доступ к поверхностным КФГ кислотного типа, т.е. увеличивает долю его специфической адсорбции.

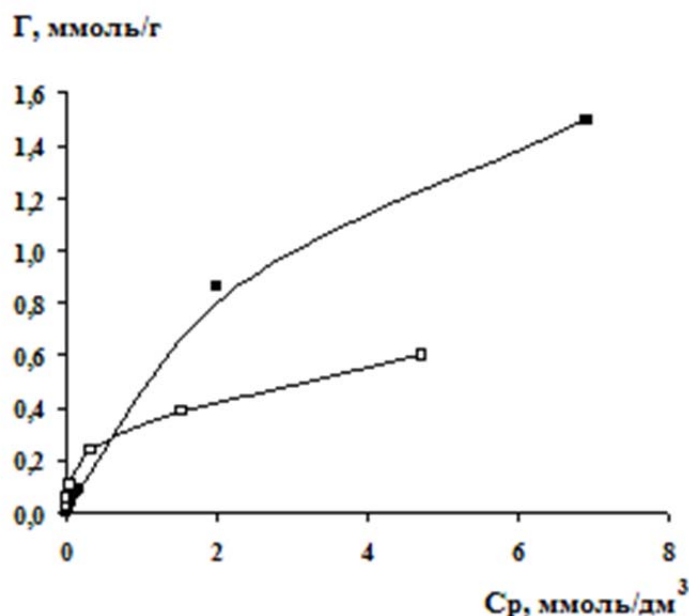
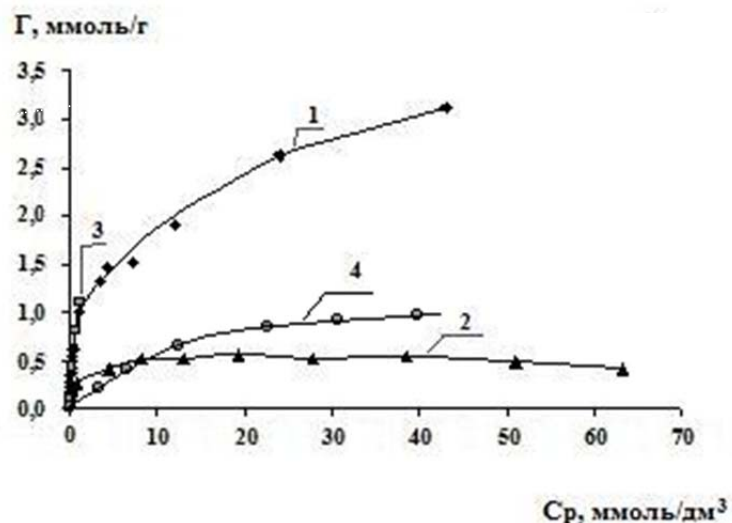


Рис. 8. Изотермы адсорбции анилина АУ марки АГ-5 из индивидуального водного раствора (заштрихованный маркер) и смеси с нитробензолом (пустой маркер)

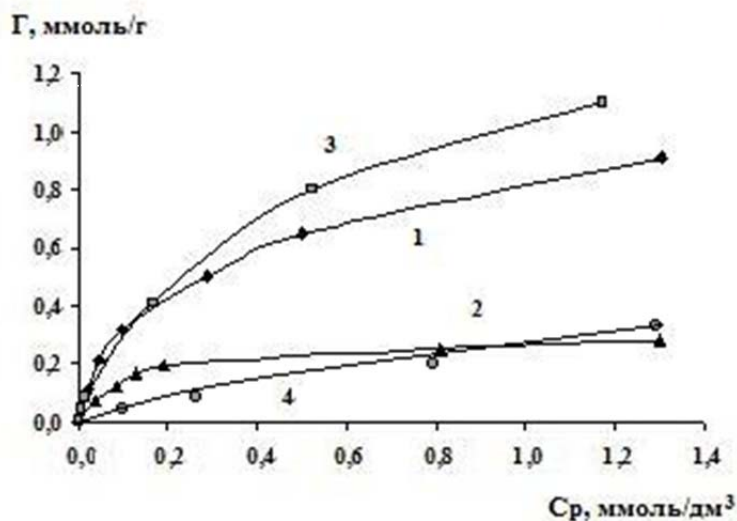
Значения характеристической энергии адсорбции E и полуширины доступных пор (χ) свидетельствуют о том, что сорбция анилина из смеси с нитробензолом идет в основном в микропорах адсорбентов. Рассчитанная величина суммарного предельного адсорбционного объема (W_0), занимаемого обоими компонентами, близка к значениям, полученным из суммы предельных адсорбционных объемов исследуемых веществ при адсорбции из индивидуальных растворов.

Исследование адсорбции анилина из смеси с даутермом (эвтектическая смесь дифенила и дифенилового эфира) показала несколько неожиданные результаты. Добавление даутерма к водному раствору анилина приводит росту адсорбционного извлечения последнего (рис. 7), что противоречит термодинамике адсорбции, поскольку растворимость даутерма составляет 0.02%. Величина теплоты адсорбции ($-Q$) 16 – 24 кДж/моль свидетельствует о наличии специфического взаимодействия анилина с поверхностью активного угля. Расчёт предельного адсорбционного объема W_0 показал, что для данной системы характерна адсорбция не только в доступных по размеру микропорах, но и на поверхности мезопор и макропор. Рост адсорбции анилина зависит от структуры адсорбента (соотношения микро- и мезопор). Адсорбция даутерма позволяет вытеснить растворитель с поверхности адсорбента, увеличивая тем самым доступ молекулам анилина к поверхностным КФГ, уменьшая однако долю анилина в объеме микропор, поскольку объёмные молекулы дифенила и дифенилового эфира блокируют часть микропор. При этом они, адсорбируясь на поверхности мезопор, могут выступать для молекул анилина вторичными адсорбционными центрами.

Анализ адсорбционного поведения исследованных азотсодержащих веществ при извлечении из индивидуальных водных растворов адсорбентом одной марки показал хорошую корреляцию величины предельной адсорбционной ёмкости с растворимостью вещества только в области высоких концентраций (рис. 9). Так высокое содержание на поверхности активного угля функциональных групп кислорода может привести к тому, что в области заполнения монослоя адсорбция менее растворимого компонента оказывается выше.



а)



б)

Рис. 9. Изотермы адсорбции анилина (1), пиридина (2), нитробензола (3) и ϵ -капролактама из индивидуальных водных растворов АУ марки АГ-ОВ-1
а) в широком интервале концентраций; б) в области низких равновесных концентраций

Поскольку особенностью адсорбционного поведения многих азотсодержащих веществ является их склонность к специфическому взаимодействию с поверхностью адсорбентов, представляет интерес рассмотрение влияния изменения состояния поверхности адсорбента в результате модифицирования на адсорбцию азотсодержащих соединений. Наличие неподелённой пары электронов у атома азота также позволяет образовывать сильные водородные связи, а кроме того донорно-акцепторные связи. Модифицирование проводилось раствором соляной кислоты и окислителями различного типа. Окислители были подобраны таким образом, чтобы модифицирование приводило к изменению определённой группы поверхностных групп. Так при обработке H_2O_2 приводит к снижению карбонильных групп и незначительному росту фенольных, обработка O_3 резко повышает количество карбоксильных групп, а прогрев при повышенной температуре (250°C) приводит к значительному росту количества фенольных групп и перераспределению соотношения карбоксильных групп различной силы.

Предварительная обработка адсорбентов всеми исследуемыми реагентами приводит к изменению формы изотерм адсорбции нитробензола в области низких концентраций с L на

S- тип (рис. 10). Наиболее резкое изменение наблюдается для образца, обработанного кислотой. Очевидно, изменение состояния поверхности, происходящее в процессе модифицирования, снижает долю потенциальных адсорбционных центров, с которыми взаимодействует нитробензол. Такое поведение сорбата ещё раз подтверждает физический характер адсорбции данного компонента.

Анилин, ϵ -капролактамы и пиридин содержат в структуре молекулы атом азота, входящий в состав аминной/амидной группы, и, следовательно, способный к образованию водородной связи с карбоксильными и фенольными поверхностными группами кислорода. Поэтому изменение состояния поверхности должно благоприятно сказаться на адсорбции данных веществ.

Исследование адсорбции анилина, ϵ -капролактама и пиридина на обработанном кислотой адсорбенте показало, что адсорбция анилина и ϵ -капролактама увеличивается, тогда как пиридина – уменьшается (рис. 11). Снижение адсорбции пиридина связано, очевидно, с поведением модификатора, который способен адсорбироваться на поверхности активного угля. Адсорбированные ионы водорода взаимодействуют с молекулами пиридина с образованием иона пиридиния ($C_5H_5NH^+$) (процесс контролируется кинетически). Это приводит к снижению доли молекулярного пиридина, и, следовательно, его адсорбции, поскольку ионизированные молекулы адсорбируются гораздо хуже.

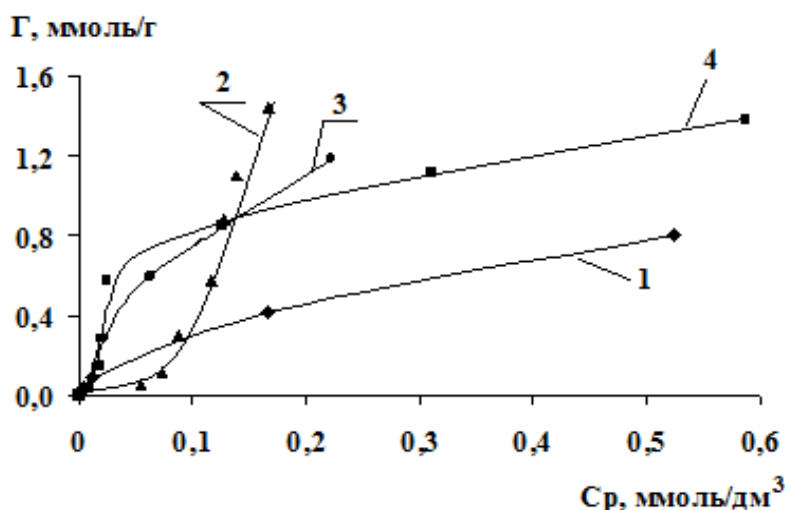


Рис. 10. Изотермы адсорбции нитробензола из индивидуальных водных растворов АУ марки АГ-ОВ-1

1- исходным; 2- обработанным раствором HCl; 3- прогревом на воздухе при 250 °C; 4- окисленном O₃.

Предварительная обработка АУ пероксидом водорода (рис. 11) повышает адсорбцию ϵ -капролактама и пиридина, но снижает анилина. Вероятно, незначительное повышение количества фенольных групп, способных к образованию водородной связи, в данном случае не компенсирует уменьшение количества активных центров, на которых анилин адсорбируется за счёт дисперсионного взаимодействия. Такое поведение ещё раз подтверждает предположение о преимущественно физическом характере адсорбции анилина.

Обработка АУ как кислородом воздуха при повышенной температуре, так и озоном приводит к росту адсорбции анилина, ϵ -капролактама и пиридина. Наибольший эффект оказывает обработка озоном. Очевидно, что прирост адсорбции в данном случае связан увеличением доли специфического взаимодействия между молекулами исследуемых веществ, фенольными (в случае термической обработки) и карбоксильными (в случае обработки озоном) поверхностными группами.

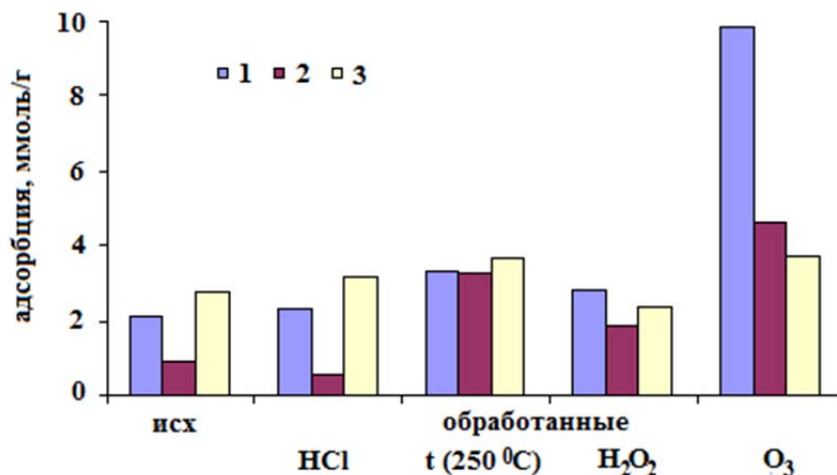


Рис. 11. Изменение адсорбционной ёмкости активного угля марки АГ-ОВ-1 по отношению к органическим веществам при модифицировании различными реагентами: 1- ε-капролактам; 2- пиридин; 3- анилин

Анализ адсорбции анилина, ε-капролактама и пиридина АУ, модифицированными окислителями выявил следующую закономерность: рост адсорбции компонентов обратно пропорционален их растворимости. Так увеличение адсорбции анилина (растворимость 3.64 %) не превышает 15 - 35.5 %, тогда как для ε-капролактама (растворимость 525 г на 100 г воды) она составляет от 35 до 370 %, а для пиридина (смешивается с водой) от 112 до 420 %. Можно предположить, что чем более растворимо вещество, тем в большей степени вклад в суммарную адсорбцию оказывает специфическое взаимодействие.

Выводы.

Комплексное исследование адсорбции органических соединений различных классов позволило сделать следующие выводы. На адсорбцию веществ, взаимодействующих с поверхностью за счёт дисперсионных сил, влияние оказывает только структура активного угля. Введение в данном случае минеральных веществ не оказывает влияние на извлечение компонентов. Введение в раствор второго органического компонента может привести к снижению адсорбции, степень которой зависит от соотношения растворимости обоих компонентов. Изменение состояния поверхности адсорбента может неблагоприятно сказаться на адсорбции таких веществ.

Адсорбция веществ, имеющих в своей структуре группы, способные к специфическому взаимодействию, зависит от состояния поверхности АУ. Так, обработка активного угля кислотой благоприятно сказывается на адсорбции фенолов, поскольку адсорбированные на поверхности АУ ионы водорода подавляют их диссоциацию и, следовательно, увеличивают адсорбцию. В случае азотсодержащих соединений с аминным/амидным азотом (анилин, ε-капролактам, пиридин) наибольший эффект достигается при использовании окислительного модифицирования, приводящего к росту на поверхности адсорбента карбоксильных и фенольных групп.

В случае хорошо растворимых, т.е. способных к образованию водородных связей с молекулами воды, веществ большую роль при адсорбции также оказывает изменение структуры растворов. Введение минеральных и/или органических веществ, способных упрочить данную связь, будет приводить к уменьшению адсорбции, тогда как ослабление связи растворитель – растворённое вещество будет увеличивать адсорбцию.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА СИСТЕМ,
СОДЕРЖАЩИХ ПРИРОДНЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ**

В.В. Котов, Заслуженный деятель науки, д.т.н., профессор

Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I

Одной из важнейших задач физической химии ионообменных мембран является установление степени влияния веществ, содержащихся в контактирующих с ними жидких фазах, на исходные свойства мембран. Известно, что наиболее сильно изменяют свойства мембран органические вещества, в особенности полиэлектролиты. Исследования электромембранных систем, включающих полиэлектролиты, началось с работ японских авторов на рубеже 60-70-х годов XX века.

Наряду с получением фундаментальных особенностей исследуемых систем авторами ставилась практическая цель – разделение смесей электролитов, содержащихся в морской воде. В более позднее время изучение мембранных систем с полиэлектролитами продолжилось в работах советских и российских ученых. Исследование таких систем показало, что вследствие комбинированных электростатических и гидрофобных взаимодействий в них проявляются как негативные последствия, выражающиеся в увеличении электросопротивления и снижении общей селективности, так и позитивные, проявляющиеся в повышении электромассопереноса ионов низкой зарядности. Было также установлено, что при формировании электромембранных систем с образованием полимера непосредственно в фазе путем полимеризации, мембраны приобретали смешанную ионно-электронную проводимость.

Однако подавляющее количество работ проводилось с использованием синтетических сильно диссоциирующих в водной среде полиэлектролитов, не затрагивая природных веществ. Природные полиэлектролиты обладают рядом особенностей, главными из которых являются нерегулярное строение их матрицы и наличие слабодиссоциирующих функциональных групп, чаще всего карбоксильных. Эти особенности данных веществ требуют специального исследования включающих их электромембранных систем.

Одним из важнейших природных полиэлектролитов является пектин – карбоксилсодержащий полисахарид в основе строения молекул которого лежат цепи полигалактуроновой кислоты. Пектин является важнейшим детоксикантом, способствующим выделению из организма тяжелых металлов и радионуклидов. При исследовании мембранных систем с пектином, помимо выявления их фундаментальных особенностей, актуальным является решение прикладной проблемы – совершенствование технологии получения пектина из растительного сырья, имеющей существенные недостатки – безвозвратную потерю экстрагентов минеральных кислот, большой расход осадителя этанола, высокие энергозатраты. Представляется, что минимизация этих недостатков может быть достигнута использованием электродиализа с ионообменными мембранами с выявлением рациональных параметров процесса.

При электродиализе пектинсодержащего раствора может возникнуть проблема, связанная с сорбцией молекул пектина на мембранах, что требует предварительной оценки влияния этого явления на показатели электромембранного процесса.

Пектины, выделенные из растительного сырья, отличаются молекулярно-массовым распределением и средней молекулярной массой, степенью этерификации, наличием балластных веществ. Поэтому исследование сорбционных явлений в мембранных системах, содержащих растворы пектинов различного происхождения, является актуальным. Следует сказать, что данное исследование, помимо решения прикладных задач, позволяет расширить фундаментальные представления о мембранных системах, содержащих полиэлектролиты.

Представлялось важным выявление закономерностей сорбции пектинов на анионообменной мембране МА-40 и влияния сорбатов на ее структурную организацию. Выбор

мембраны обусловлен тем, что полианионы пектина являются для нее противоионами, и поэтому следует ожидать определенного изменения ее исходных свойств.

Проведенные исследования показали, что характер изотермы адсорбции зависит от молекулярной массы пектина. Так на кривой сорбции более высокомолекулярного яблочного пектина ($M = 30,3 \text{ kDa}$) наблюдаются ступени, первые две из которых соответствуют изотерме Ленгмюра. Первая из них, наиболее ярко выраженная, по-видимому, определяется ионообменным механизмом сорбции по схеме:



где R^+Cl^- и R^+PCOO^- – мембрана соответственно в хлор- и пектат-форме, $P-COOH$ – молекула пектина. Последующие ступени определяются молекулярной сорбцией вследствие сорбат-сорбатных взаимодействий за счет образования водородных связей между молекулами пектина.

На изотерме сорбции менее высокомолекулярного свекловичного пектина ($M = 11,2 \text{ kDa}$) наблюдается участок, соответствующий изотерме Ленгмюра, что также связано с ионообменным механизмом сорбции, и намечается вторая ступень. Установлена большая величина удельной сорбции свекловичного пектина, имеющего меньшую молекулярную массу, что объясняется доступностью большего числа активных центров (фиксированных ионов) мембраны. Следует сказать, что при анализе равновесных растворов не наблюдается их закисления, которое, казалось бы, должно проявляться при ионообменной сорбции полианионов пектина и образовании в растворе хлороводородной кислоты (уравнение 1). Причиной этого может быть связывание ионов водорода вследствие протонирования вторичных и третичных атомов азота матрицы мембраны.

Оценка и сопоставление интенсивности и топохимических особенностей сорбционного процесса для пектинов различного происхождения показало, что предельная удельная сорбция ниже для яблочного пектина, что связано с большей молекулярной массой и меньшей доступностью активных центров мембраны по сравнению со свекловичным. Однако, при этом более высокое значение константы адсорбционного равновесия указывает на более прочную связь с материалом мембраны.

Исследовано методом эталонной порометрии влияние сорбентов на структуру мембран. Данные показали, что по сравнению с исходной мембраной содержание воды в мембранах, приведенных в равновесие с пектинсодержащими растворами, во всем интервале пор выше, что связано с высокой гидрофильностью сорбатов.

Анализ полученных данных можно сделать по дифференциальным порометрическим кривым (рис. 1). Зависимость распределения пор по радиусам исходной мембраны содержит один явно выраженный максимум при $r = 12.7 \text{ нм}$ ($\lg r = 1.105 \text{ нм}$) и два относительно слабо выраженных при $r = 2.2$ и 1.2 нм . На кривых, характеризующих мембраны, сорбирующие пектины, проявляется один максимум близкий по значению к тому, что и у исходной мембраны 13.3 нм ($\lg r = 1.125 \text{ нм}$), но появляются ярко выраженные максимумы при $\lg r = 0.730$; 0.485 и 0.115 нм (r соответственно 5.4 ; 3.1 и 1.3 нм). Это указывает на протекание сорбционного процесса в этих участках мембраны. Обращает на себя внимание возрастание высот этих максимумов в ряду свекловичный пектин 0.2% – яблочный пектин 0.2% – яблочный пектин 1% по отношению к максимуму $r = 13.3 \text{ нм}$, что указывает на большую интенсивность сорбционных взаимодействий в этой области мембраны. С одной стороны, большая интенсивность сорбционного процесса яблочного пектина связана с его повышенным сродством к мембране по сравнению со свекловичным, а с другой – с большим градиентом концентраций яблочного пектина в процессе сорбции, в результате чего для сорбата становятся доступными более удаленные от поверхности мембраны ее активные центры.

Данные показывают, что исследуемая мембрана содержит значительное количество нанопор с радиусами от 0.7 до 50 нм (диаметр $1.4 - 100 \text{ нм}$) и по сорбционной способности к исследуемым пектинам является типичным наносорбентом.

Проведена оценка принципиальной возможности сорбции достаточно крупных молекул пектина в области мелких нанопор мембраны. Расчет показал, что объем молекулы исследуемого яблочного пектина составил 28.52 нм^3 , а свекловичного 10.54 , а радиусы соответственно 2.20 и 1.58 нм . При таких размерах сорбция молекул пектинов в наиболее

мелких порах ($r = 1.3$ нм) исключена, но в более крупных (3.1 и 5.4 нм) вполне возможна. Однако гидратированные молекулы пектина имеют не сферическую, а выпрямленную форму, что делает возможным их сорбцию в наиболее мелких порах. Однако не исключено, что отмеченные максимумы соответствуют прочно связанной воде, входящей в состав гидратных оболочек функциональных групп молекул пектина, сорбирувавших в более крупных порах мембраны.

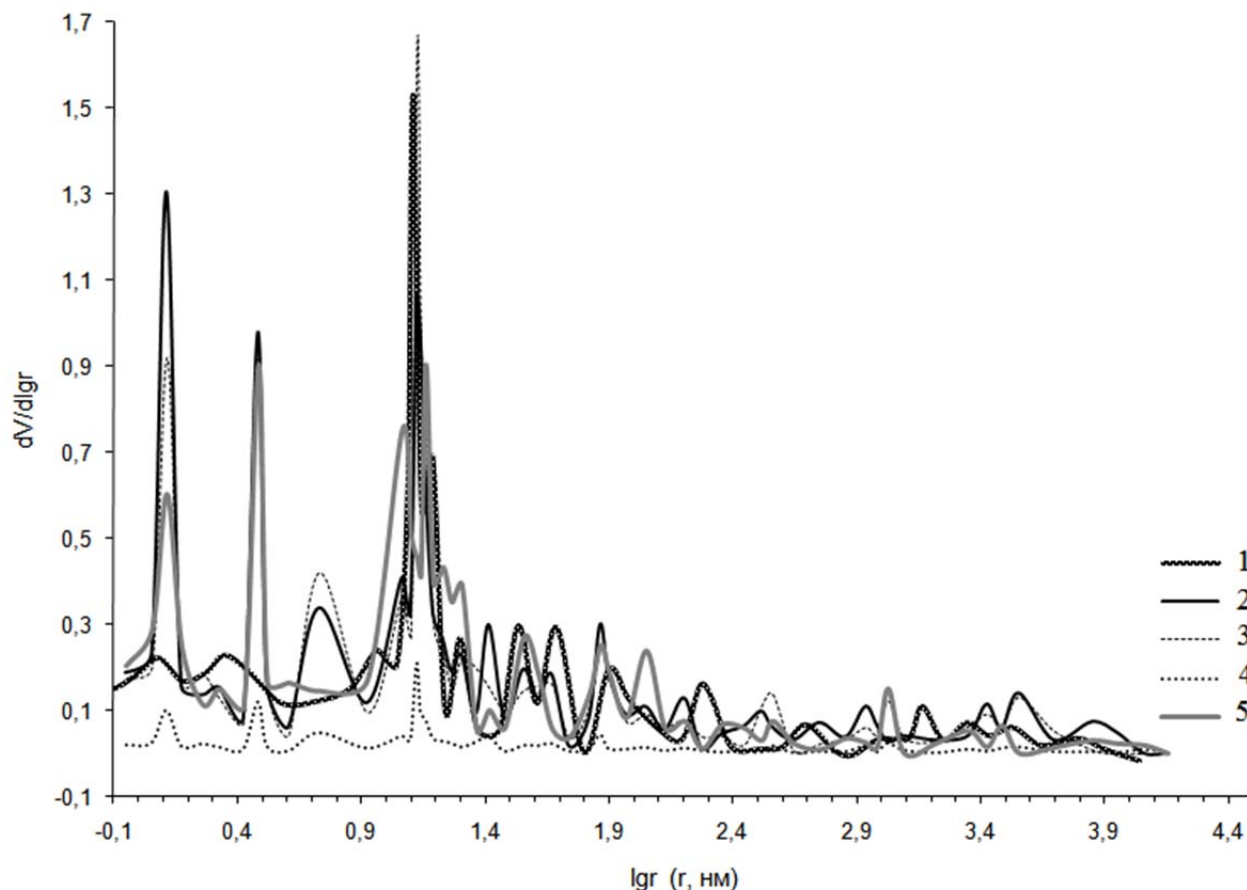


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения воды (V) по величинам радиусов пор (lgr) в мембранах МА-40

1 – исходная, 2 и 3 – сорбирувавшая яблочный пектин из 1% и 0.2% растворов соответственно, 4 – сорбирувавшая свекловичный пектин из 0.2% раствора, 5 – отмытая водой после сорбции яблочного пектина из 1 %-ого раствора

Представляло интерес сопоставить особенности сорбционного процесса для каждого из вариантов сорбции. Для этого проведен расчет относительной высоты максимумов на дифференциальных порометрических кривых. В качестве стандартной для исходной мембраны взята высота максимума при $lgr = 1.105$ нм, а для сорбирувавших пектин при $lgr = 1.125$, присутствующая на всех кривых. Полученные данные показали, что сорбция пектинов из растворов равных концентраций (0.2%) имеет близкие результаты, а из 1% раствора яблочного пектина в гораздо большей степени изменяет структурную организацию мембраны в области мелких нанопор.

Проведен расчет внутренней межфазной поверхности мембран в области микро- ($lgr > 1.7$, $d > 100$ нм) и нанопор.

Данные показали увеличение влагосодержания, общей удельной поверхности и ее гелевой части, сорбирувавших пектины мембран, по сравнению с исходной, а также уменьшение площади поверхности в области нанопор (S_n). По-видимому, это связано с перераспределением воды в мембране при сорбции гидрофильных молекул пектина за счет увеличения степени гидратации функциональных групп, основная часть которых содержится в гелевой части

мембраны. Показано возрастание удельной поверхности пор с $r > 1$ нм в случае яблочного пектина по сравнению со свекловичным. Связанное, по-видимому, с тем, что сорбция сопровождается раздвижением макроцепей материала мембраны, которое проявляется сильнее в случае более высокомолекулярного сорбата. Этот процесс проходит в основном в области мелких нанопор (1.3 – 3.1 нм), в то время как в области более крупных нанопор, а также микропор, структурные изменения практически не наблюдаются. Следует отметить также, что при сорбции пектинов расстояния между активными центрами мембраны, сорбиравшими пектин, в несколько раз превышает расстояние между фиксированными ионами, что связано с наличием карбоксилат-ионов не в каждом звене макромолекулы пектина.

Выявлено, что характерной особенностью растворов пектина является довольно резкое увеличение вязкости с повышением концентрации, обусловленное процессами структурообразования за счет межмолекулярных взаимодействий, в основном водородных связей. Выше определенной концентрации пектины образуют студни с очень низкой текучестью.

Растворы пектинов, как полиэлектролитов, способны проводить электрический ток. Известно, что в соответствии с правилом Вальдена электропроводность электролитов обратно пропорциональна их вязкости. Однако в случае растворов пектина эта закономерность не должна соблюдаться вследствие структурирования с образованием пространственной сетки, что препятствует свободной диффузии молекул полиэлектролита. Это обстоятельство позволяет провести аналогию между структурированным раствором пектина и слабо сшитым ионообменником, в котором электрическая проводимость осуществляется по двум фазам – пространственной сетке полиэлектролита и водному раствору, заключенному внутри этой сетки.

Представлялось целесообразным исследование особенностей электропроводности растворов пектина при различных его концентрациях, что способствовало бы расширению фундаментальных представлений о физико-химических свойствах систем, включающих полиэлектролиты.

Объектами исследования были растворы яблочного пектина с молекулярной массой 30.1 кДа, содержанием карбоксильных групп в молекуле 2.44 ммоль/г и рК этих групп 4.4.

Концентрация растворов задавалась в пределах 0.5-5 г/дм³.

Полученные результаты показали, что ход концентрационных зависимостей удельной электропроводности характерен для изменения электропроводности растворов других электролитов с постепенным снижением ее приращению. Особенностью концентрационной зависимости электропроводности растворов пектина в области концентраций 3-4 г/дм³ является перегиб, что, возможно, связано со структурными изменениями в растворе.

При выявлении механизмов вязкого течения растворов яблочного пектина было показано связанное со структурными изменениями в растворе резкое увеличение числа состояний системы при концентрациях раствора выше 3 г/дм³. Таким образом, концентрация раствора пектина, при которой имеет место резкое изменение как реологических, так и электропроводящих их свойств, достаточно хорошо совпадают. Однако в отличие от растворов низкомолекулярных электролитов в растворах пектина имеет место при резком увеличении вязкости повышение электропроводности. Подобное явление, по-видимому, связано с изменением подвижности носителей заряда и перераспределением их потоков по фрагментам исследуемой системы.

Растворы пектинов, как и других студнеобразующих полимеров, представляют собой двухфазную систему, включающую фазу гидратированного полиэлектролита и фазу свободного раствора. При этом известно, что скорость движения ионов малого размера в гелях не отличается от этого показателя в растворах, из которых они образованы. Поэтому в увеличении электропроводности раствора пектина ионы водорода, содержащиеся в фазе межцепного раствора вследствие диссоциации карбоксильных групп, должны участвовать только за счет повышения их концентрации. Однако известно также, что при определенной концентрации в системах, содержащих полиэлектролиты, образуется так называемый «бесконечный кластер», в котором в процессе перескока носителей заряда реализуется «прыжковая проводимость». В случае растворов пектина это явление возникает выше концентрации 3.5 г/дм³. По-видимому, увеличение электропроводности раствора связано с аномально высокой подвижностью протонов

в проводящих каналах, расположенных вдоль главной оси молекулы полиэлектролита. Подобная аномальная подвижность протонов выявлена в концентрированных растворах аминокислот.

Для оценки электропроводности различных фаз растворов пектина и пектата натрия нами использована известная двухпроводная микрогетерогенная модель, широко используемая при исследовании структурной организации ионообменных мембран. Из полученных данных выявлено, что объемная доля фазы гидратированного пектина (f_1) составляет 0.25, а пектата 0.35. Более высокая величина в случае пектата указывает на большую степень гидратации полностью депротонированных молекул полиэлектролита, по сравнению с пектином.

По экспериментальным данным электропроводности растворов, а также рассчитанным величинам межцепной электропроводности и значениям объемных долей гелевой f_1 и межгелевой f_2 частей системы были вычислены величины электропроводности гелевой части растворов пектина и пектата (рис. 2).

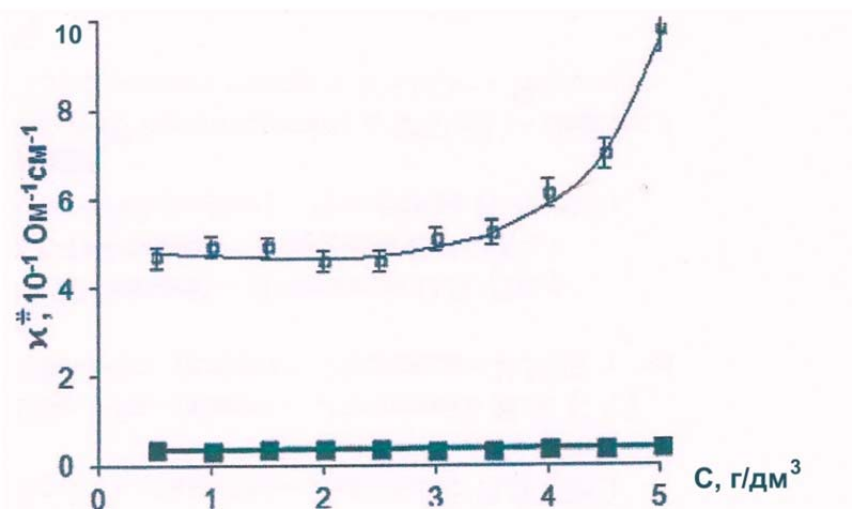


Рис. 2. Зависимости удельной электропроводности (x^*) гелевой части растворов пектина (1) и пектата (2) от концентрации (C)

На концентрационной зависимости величины x^* в растворе пектина наблюдается горизонтальный участок в области концентраций $0.5\text{--}3.5 \text{ г/дм}^3$, а далее имеет место значительный рост электропроводности. Эти результаты еще раз подтверждают данные о повышении интенсивности процесса структурирования в растворах с концентрациями выше 3.5 г/дм^3 .

Выявление закономерностей массопереноса в системах, содержащих низкомолекулярные электролиты, является одной из фундаментальных задач мембранной электрохимии. Вследствие сорбционного взаимодействия полиэлектролитов с ионообменной мембраной на поверхности образуется слой с зарядом, противоположным заряду фиксированных ионов, в результате чего из-за меньшего электростатического отталкивания наблюдается повышенный мембранный перенос однозарядных ионов натрия по сравнению с ионами более высокого заряда. Другой концепцией влияния полиэлектролита на перераспределение потоков разнозарядных ионов в мембране является представление о селективности мембран как конкурирующей гидратации противоионов.

Согласно технологии пектин извлекают из растительной продукции (яблочных выжимок, свекловичного жома и др.) кислотной экстракцией. Электродиализная обработка такого раствора, при соответствующем расположении мембран в электродиализаторе позволит с одной стороны регенерировать хлороводородную кислоту, решая тем самым прикладную задачу — возврат в производство экстрагента пектина, а с другой — выявить особенности переноса противоионов в мембранах из пектинсодержащих растворов.

Исследован массоперенос при электродиализе с ионообменными мембранами 0.05 М растворов хлороводородной кислоты, содержащих 0.2% пектинов различной молекулярной массы (яблочный и свекловичный с молекулярными массами, соответственно, 30.3 и 11.2 кДа).

Выбор мембраны определяется тем, что полианионы пектина являются для неё противоионами, и следует ожидать определенного изменения её исходных свойств.

Электродиализ проводили в аппарате, представленном на рис. 3.

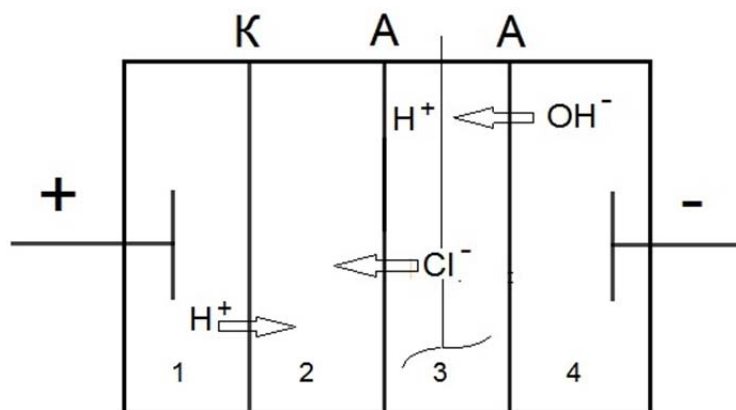


Рис. 3. Схема электродиализатора

К – катионообменная, А – анионообменные мембраны; 1 - 4 – секции аппарата

Исследуемый раствор помещали в секцию 3 аппарата, а другие секции заполнялись: 1 – 0.01 М раствором серной кислоты, 2 – дистиллированной водой, 4 – 0.01 М раствором гидроксида натрия. Катионообменная мембрана, разделяющая секции 1 и 2, находилась в H^+ -форме, анионообменные: между секциями 2 и 3 в Cl^- -форме, а между секциями 3 и 4 – OH^- -форме. Сущность процесса заключалась в следующем. На аноде генерировались ионы водорода, которые переносились через катионообменную мембрану в секцию 2, где образовывали хлороводородную кислоту с переносимыми из секции 3 через анионообменную мембрану хлор-ионами. Одновременно генерируемые на катоде гидроксид-ионы переносились из секции 4 через другую анионообменную мембрану в секцию 3, где нейтрализовывались ионами водорода. Образовавшиеся после опытов растворы смесей пектина и хлороводородной кислоты анализировались методом потенциометрического титрования с использованием функции Грана для определения точки конца титрования хлороводородной кислоты и начала титрования пектина. По результатам анализа растворов секций 2 и 3 рассчитывали выход по току, степень деминерализации исследованного раствора и степень регенерации кислоты.

Полученные данные позволили отметить следующее.

Независимо от молекулярной массы пектина наблюдается практически линейное возрастание содержания хлороводородной кислоты в секции концентрирования 2 и аналогичное снижение её содержания в секции 3 с увеличением плотности тока 4 мА/см^2 . При дальнейшем повышении плотности тока процесс замедляется, причём в большей степени в случае содержания в растворе более высокомолекулярного пектина. Максимально достигнутая концентрация кислоты в секции 2 при электродиализе раствора, содержащего образец яблочного пектина, составляет 0.043 моль/дм^3 , что определяет степень её регенерации 86%, а для свекловичного – 0.046 моль/дм^3 (степень регенерации 92 %). Степени деминерализации растворов от хлороводородной кислоты при этом составляют 87 и 90 % соответственно. Выход по току практически не зависит от плотности тока вплоть до 4 мА/см^2 при электродиализе растворов, содержащих более высокомолекулярный пектин и 5 мА/см^2 для менее высокомолекулярного. При более высоких плотностях тока выход по току снижается, что связано с высокой степенью деминерализации растворов и достижением предельной плотности тока.

Показано, что значения выхода по току значительно ниже известных чисел переноса противоионов в мембране МА-40 [9]. Причиной этого может быть сорбция пектина на поверхности мембран.

Полученные результаты связаны с особенностями протекания поляризационных явлений в исследуемой электромембранной системе (рис.4)

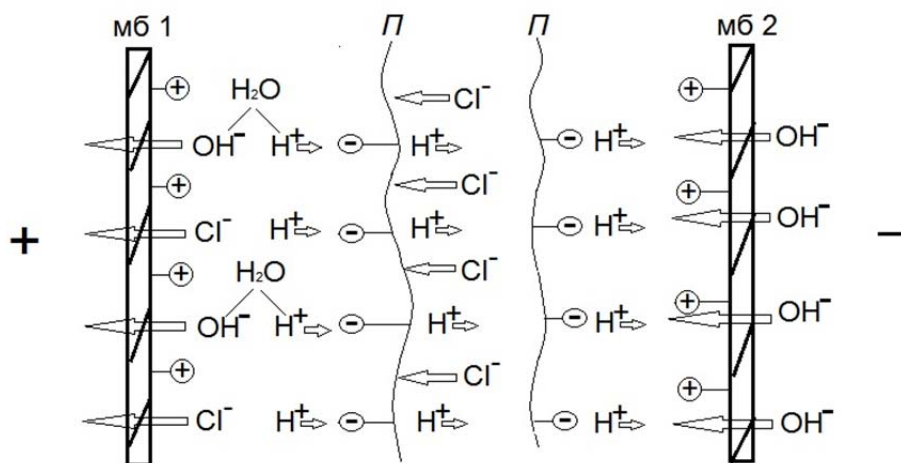


Рис. 4. Явления, происходящие у поверхностей мембран, ограничивающих секцию 3. П – полианионы пектина

Из массы раствора секции 3 полианионы пектина мигрируют, а молекулы диффундируют в сторону анода к поверхности мембран (рис. 4, мембрана мб 1), где происходит индуцированная электрическим полем дополнительная диссоциация карбоксильных групп. Полианионы пектина вследствие больших размеров не переносятся через мембрану, а образуют у поверхности биполярный слой, в котором проходит известный эффект дополнительной диссоциации воды. Образующиеся гидроксид-ионы совместно с хлор-ионами переносятся через мембрану в секцию 2, частично нейтрализуя ионы водорода, переносимые из анодной секции, что выражается в снижении величины выхода по току. При этом движущиеся в сторону катода ионы водорода частично протонируют полианионы, а частично нейтрализуются гидроксид-ионами, переносимыми из катодной секции. Диффундирующие к поверхности мембраны, разделяющей секции 3 и 4 (рис. 4, мембрана мб 2), против градиента электрического потенциала молекулы пектина взаимодействуют с гидроксид-ионами, переносимыми из секции 4, но сразу же протонируются ионами водорода, мигрирующими в растворе секции 3 в сторону катода. Вследствие этого биполярный слой у поверхности мембраны не образуется, а имеет место лишь молекулярная сорбция. Следует сказать, что более высокие значения выхода по току хлороводородной кислоты в секции 3 по сравнению с секцией 2 объясняются тем, что числа переноса гидроксид-ионов в мембране, разделяющей секции 3 и 4, выше чисел переноса хлор-ионов в мембране, разделяющей секции 2 и 3, так как полианионы пектина биполярного слоя из-за электростатического отталкивания частично препятствуют миграции хлор-ионов из массы раствора к поверхности мембраны.

Более высокая интенсивность массопереноса при электродиализе растворов, содержащих менее высокомолекулярный пектин может быть связана с тем, что биполярный слой у поверхности мембраны, разделяющий секции 2 и 3, образуя менее компактные мультислои, слабее выражен, чем сформированный более высокомолекулярным.

Данные по исследованию мембранного массопереноса сопоставлены с результатами ИК-спектроскопического исследования мембран МА-40. Мембраны после электродиализа извлекались из аппарата, высушивались, с их поверхностей, обращенных к секции 3, были сделаны соскобы и по методике нарушенного полного внутреннего отражения на спектрофотометре Vertex-70 были получены ИК-спектры (рис. 5).

В спектре исходной мембраны (кривая 1) наблюдается максимум 1472 см^{-1} , характеризующий деформационные колебания С-Н-связей в связующем ионообменном материале полиэтилене, а маятниковые колебания этих связей составляют максимум 717 см^{-1} . Слабые полосы 1358 и 1298 см^{-1} характеризуют деформационные колебания связей С-Н и О-Н в материале матрицы мембраны (анионит ЭДЭ-10П). Широкая, но слабая полоса с максимумом 1628 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям фиксированных ионов мембраны. Достаточно широкая полоса с максимумом 1043 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям С-О-связей в матрице мембраны.

Спектр мембраны, разделяющей секции 2 и 3 (кривая 2), содержит те же ярко выраженные или близкие к ним полосы, характеризующие материал мембраны, однако в нем проявляются достаточные отличительные особенности. Во-первых, резко увеличивается интенсивность полосы 1628 см^{-1} и появляется полоса с максимумом 1558 см^{-1} . Такие изменения соответствуют асимметричным валентным колебаниям карбоксилат-ионов. Во-вторых, увеличиваются максимум 1358 см^{-1} вследствие проявления симметричных валентных колебаний этих групп, а также деформационных колебаний О-Н-связей, и полоса 1298 см^{-1} , что связано с наличием связей С-О в карбоксилатах [12]. В-третьих, резко возрастает максимум 1050 см^{-1} , указывающий на колебания связей С-О в спиртовых фрагментах. Все эти особенности спектра свидетельствуют о присутствии в мембране сорбированных молекул пектина. Аналогичные особенности с близкими полосами поглощения имеет спектр мембраны, разделяющей секции 3 и 4 (кривая 3).

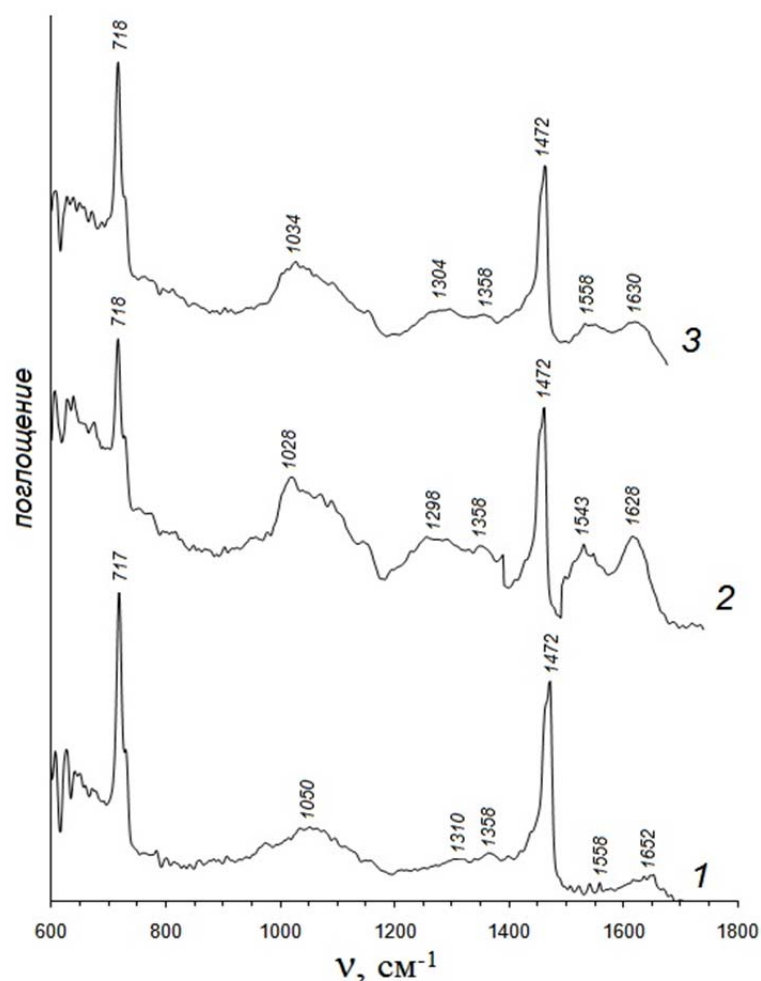


Рис. 5. ИК-спектры анионообменных мембран МА-40: 1 – исходной, 2 – разделяющей секции 2 и 3, 3 – разделяющей секции 3 и 4

Представляет интерес оценить интенсивность сорбционных явлений на анионообменных мембранах, обращенных в сторону анода и катода. Сопоставление спектров проводилось методом базовой линии. Данные показаны на рис. 6. В качестве стандартной была выбрана полоса 1472 см^{-1} , присутствующая во всех спектрах, и как наиболее близкая ко всем анализируемым максимумам. Относительная высота пиков для мембраны, около которой образуется биполярный слой (рис. 4, мб 1), во всех спектрах в два и более раз выше, чем для мембраны, отделяющей секцию обессоливания от катодной (рис. 4, мб 2), что указывает на более интенсивное сорбционное взаимодействие мембраны с пектином. Полученные спектроскопические данные подтверждают данные электролиза и соответствуют предложенной модели, описывающей явления у поверхности мембран (рис 5).

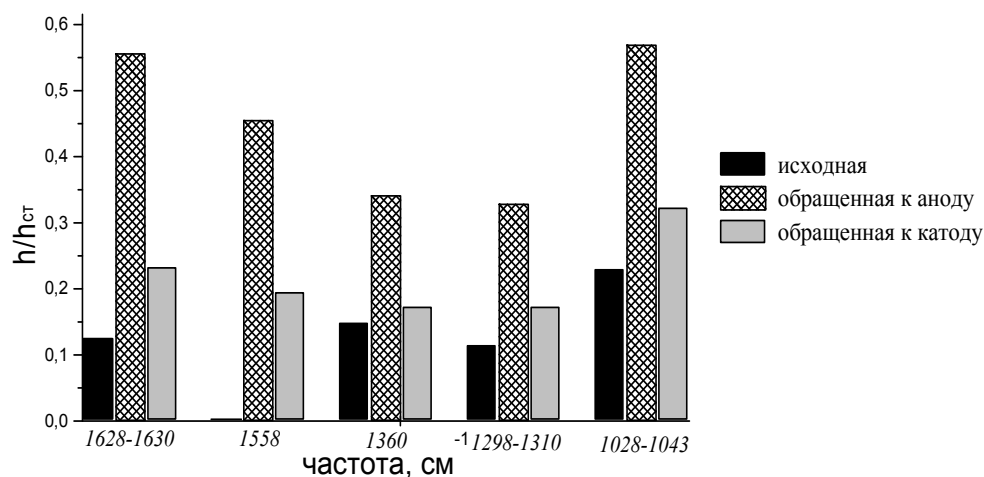


Рис. 6. Отношение высот ($h/h_{ст}$) характеристических максимумов мембран МА-40

Таким образом, выявлено, что сорбированные мембранами молекулы пектина в определенной мере изменяют структуру и свойства. Однако эти изменения не являются полностью негативными.

Проведенная работа позволила предположить и обосновать модель электродиализа кислых пектинсодержащих растворов и показать принципиальную возможность применения электродиализа для получения из технологического раствора пектина и хлороводородной кислоты с целью повторного использования.

Другими природными полиэлектролитами являются гумусовые кислоты, молекулы которых содержат функциональные группы различной химической природы с преобладанием карбоксильных. Они выделяются из почв щелочной экстракцией с последующим осаждением гуминовых кислот минеральными кислотами. Полученные препараты сильно минерализованы, что не дает достоверной информации о свойствах органического материала, необходимого для их идентификации и применения в качестве химических реактивов. Представляется, что повышение степени чистоты гумусовых кислот может быть достигнуто уже на ранней стадии деминерализацией методом электродиализа щелочных почвенных экстрактов.

Так как органические полиэлектролиты, сорбируясь на ионообменных мембранах, изменяют их свойства.

Было изучено влияние гумусовых кислот на структуру и электрохимические свойства мембран.

Структурные особенности исходных и сорбировавших анионы гумусовых кислот мембран МА-40, были исследованы методом контактной эталонной порометрии. На рис. 7 показано распределение пор мембран по величинам их радиусов.

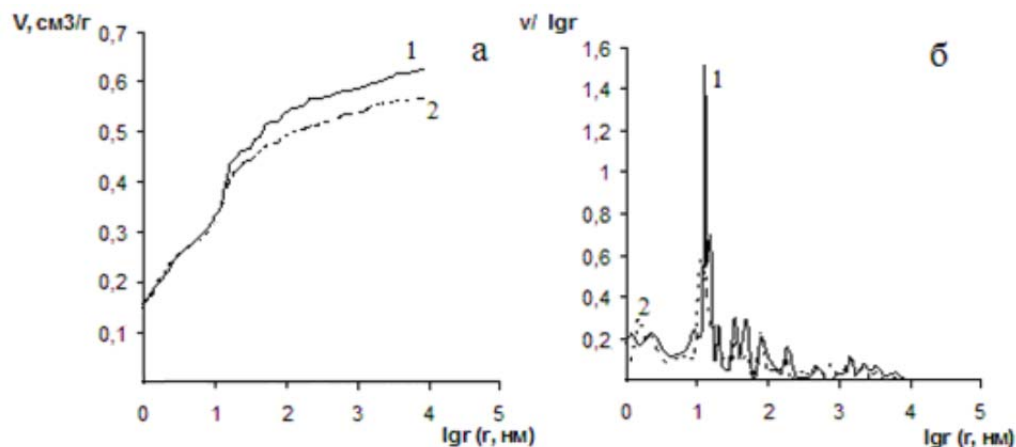


Рис. 7. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения пор по величине радиусов в исходной (1) и сорбировавшей анионы гумусовых кислот (2) мембране МА-40

Сопоставление полученных зависимостей для мембран, сорбирующих и не сорбирующих анионы гумусовых кислот, показывает, что сорбция проходит в основном в мезо- и макропорах радиусом более 10 нм, не затрагивая более мелкие, относящиеся к гелевым участкам ионообменного материала мембраны, и тем самым не изменяя основных токопроводящих её фрагментов.

В таблице 1 приведена характеристика мембраны сорбирующей и не сорбирующей гумусовые вещества, рассчитанные из порометрических определений.

Таблица 1

Данные расчета характеристик мембраны МА-40 из порометрических определений

Мембрана	V_0	P	S_1 (при $r > 1$ нм)	S_2 (при $r < 1$ нм)	$S_{\text{общ}}$
Исходная	0,62	1,09	182	323	505
Сорбирующая гумусовые вещества	0,56	1,25	165	320	485

V_0 - относительный объем воды в мембране; p - плотность, г/см³; S - площадь внутренней поверхности пор в мембране, м²/г.

Относительный объем воды в мембране, сорбирующей гумусовые вещества, снижается на 6%, по сравнению с исходной. Расчет показывает, что плотность увеличивается в 1,14 раза, а общая внутренняя поверхность уменьшается в 1,04 раза. Обращает на себя внимание изменение внутренней поверхности для участков мембраны с радиусом пор больше и меньше 1 нм. Если для более крупных пор (r больше 1 нм), S_1 уменьшается со 182 до 165 м²/г, т.е. в 1,1 раза, то для мелких пор (S_2) эта величина практически не изменяется. Это подчеркивает неизменность состояния основных токопроводящих путей мембраны.

Электрохимические свойства мембран исследованы методами измерения чисел переноса и электропроводности.

Таблица 2

Числа переноса хлор – ионов в мембранах МА-40

Мембрана	Числа переноса хлор-ионов при концентрации NaCl, М				
	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001
Исходная	0,50	0,72	0,74	0,74	0,73
Сорбирующая анионы гумусовых кислот	0,47	0,69	0,73	0,74	0,73

Результаты показывают, что сорбированные мембраной анионы гумусовых кислот вызывают снижение чисел переноса хлор-ионов в растворах относительно высоких концентраций до значения характерного для инертных мембран. В разбавленных растворах числа переноса противоионов в исходных и сорбирующих гумусовые вещества мембранах, практически не различаются.

Данные по электропроводности мембран МА-40 сорбирующих и не сорбирующих анионы гумусовых кислот, полученные контактно-разностным методом, показаны на рис. 8.

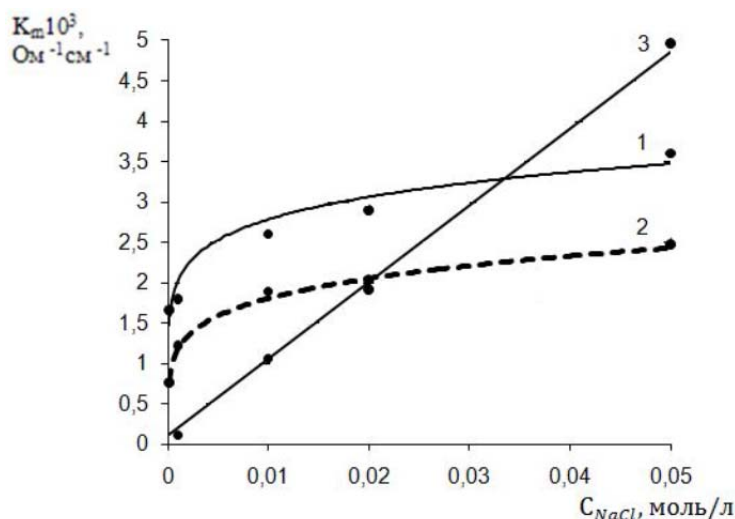


Рис. 8. Зависимость удельной электропроводности (K_m) мембран МА-40, не сорбировавших (1) и сорбировавших (2) анионы гумусовых кислот и хлорида натрия (3) от равновесной концентрации соли (C_{NaCl})

Согласно современным представлениям ионообменная мембрана является микрорегетерогенной системой и состоит из нескольких фаз с различной проводимостью. Использование этих представлений позволило применить для описания зависимости электропроводящих свойств мембран от концентрации равновесного раствора электролита положения теории обобщенной проводимости, согласно которой свойства гетерогенной системы зависят от свойств составляющих её фаз и их взаимного расположения. В гетерогенных ионообменных мембранах можно выделить минимум три фазы: гелевые участки, инертное связующее и межгелевые промежутки, заполненные равновесным раствором.

В области разбавленных растворов электропроводность гелевых участков остается постоянной, т.к. эффект доннановской сорбции незначителен. Учитывая равенство нулю электропроводности инертного связующего, можно считать, что зависимость электропроводности ионообменного материала от концентрации равновесного раствора обусловлена только изменением электропроводности межгелевых промежутков. По-видимому, некоторое снижение электропроводности связано именно с сорбцией гумусовых кислот в этих элементах структур мембран.

В практике для извлечения гумусовых кислот используется экстракция смесью гидроксида и пиродифосфата натрия. С целью выявления возможности деминерализации щелочных почвенных экстрактов электродиализом изучены процессы массопереноса в электродиализаторе с целлофановыми и анионообменными мембранами. Схема установки представлена на рис. 9.

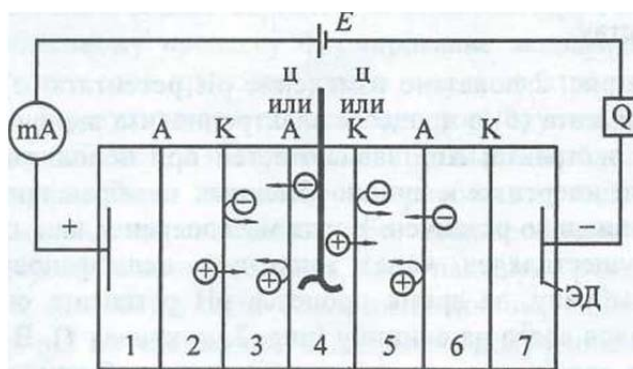


Рис. 9. Схема установки для электродиализа

E - источник постоянного тока, ЭД - электродиализатор, 1-4 - секции электродиализатора, А - анионообменные, К - катионообменные, Ц - целлофановые мембраны, Q - кулонометр, mA - миллиамперметр, + - катионы, - - анионы

Сущность процесса заключалась в следующем.

Исследуемый щелочной экстракт заливали в снабженную мешалкой секцию 4 аппарата, секции 7, 3, 5 и 7 заполняли дистиллированной водой, а буферные секции 2 и 6 - 2 м. раствором нитрата калия. Электродиализ проводили при плотности тока 10 мА·см^{-2} , обеспечивающей высокую интенсивность процесса при минимальном разогреве растворов. При электродиализе анионы из исследуемого экстракта переносились через целлофановую или анионообменную мембрану в секцию 3, куда мигрировали через катионообменную мембрану из секции 2 катионы калия. Аналогично катионы исследуемой смеси мигрировали в секцию 1, а из секции 6 - нитрат-ионы. Через каждые 30 мин растворы секции 3 (пермеаты) сливались, и она снова заполнялась дистиллированной водой. Параллельно при выключенном токе проводили измерение pH в растворе секции 4 (ретентате) на иономере pH-150. Пермеаты и исходный экстрагент анализировали на содержание протоноакцепторных ионов потенциометрическим титрованием.

Ход зависимостей при использовании инертных и анионообменных мембран принципиально различен. Когда массоперенос анионов осуществлялся через инертную целлофановую мембрану, за время процесса pH ретентата снижался всего на единицу (рис. 10, а, кривая 1). В то же время при электродиализе с ионообменными мембранами pH уменьшался от 11 до 2 (рис. 10, а, кривые 2, 3). Это указывает на значительно более высокую интенсивность процесса электродиализной деминерализации экстракта с использованием ионообменных мембран. Наблюдаемое значительное различие в характере изменения pH ретентата и соответствующих пермеатов в процессе электродиализа указывает на изменение соотношения ионного состава растворов.

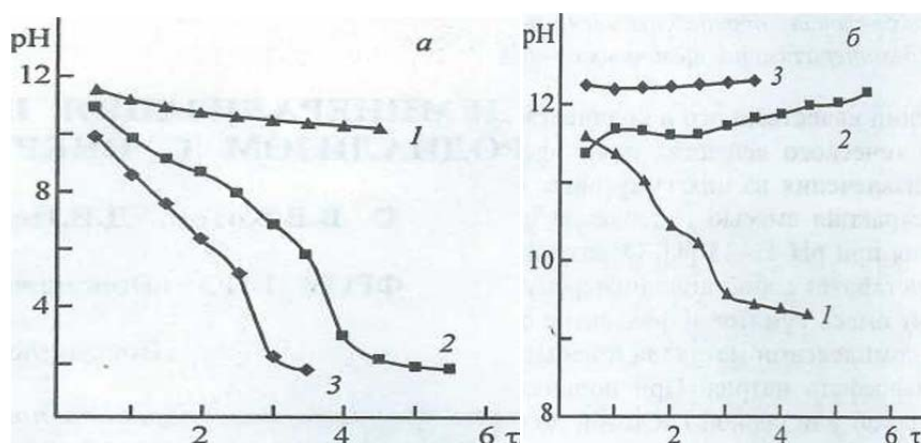


Рис. 10. Зависимость pH ретентата (а) и пермеата (б) от времени электродиализа τ (ч) с целлофановыми (1) и анионообменными мембранами МА-40 (2), МА-41 (3)

Известно, что пирофосфорная кислота имеет 3 константы ионизации. Поэтому в зависимости от концентрации пирофосфата и pH ионный состав раствора изменяется. При расчете чисел переноса анионов в мембранах этот факт учитывался.

На рис. 11 показаны числа переноса анионов в мембранах при электродиализе. На начальной стадии процесса при электродиализе с целлофановыми мембранами (рис. 3, а) проходит удаление из ретентата избытка гидроксид-ионов (кривая 1), а массоперенос проходит в основном за счет пирофосфат-ионов (кривая 2). Далее со снижением pH ретентата (рис. 11, а, кривая 1) происходит совместный перенос пирофосфат- и гидропирофосфат-ионов (рис. 11, а, кривые 2, 3). Суммарные значения чисел переноса (рис. 11, а, кривая 4) в начале процесса близки к 0.5, что соответствует природе инертных мембран. Однако далее эта величина снижается и в конце процесса составляет около 0.2. Последнее значение азывает на то, что инертная мембрана проявляет электрохимическую активность и приобретает свойства катионообменной. Причиной этого является сорбционное взаимодействие с мембраной присутствующих в ретентате солей гумусовых кислот - гуматов и фульватов. Гумусовые кислоты содержат функциональные карбоксильные и

фенольные гидроксильные группы, из которых при полученных величинах рН карбоксильные практически полностью депротонированы. Сорбируемые целлофановой мембраной гуматы и фульваты образуют на их поверхности модифицирующий отрицательно заряженный слой, создающий препятствие для массопереноса анионов.

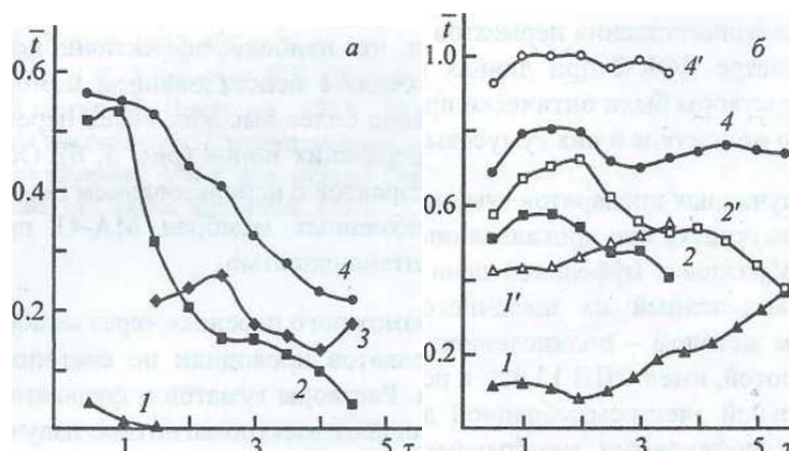


Рис. 11. Зависимость чисел переноса t от времени электролиза τ (ч) с целлофановыми (а) и ионообменными мембранами (б)

Ионообменная мембрана: 1, 2, 4 - МА-40; 1', 2', 4' - МА-41

Анион: 1, 1' - гидроксид; 2, 2' - пиродифосфат; 3, 3' - гидропиродифосфат; 4, 4' - X/

Закономерности массопереноса анионов из ретентата через анионообменные мембраны (рис. 11, б) резко отличаются от аналогичных для целлофановых мембран. Перенос гидроксид-ионов наблюдается на всем протяжении процесса, что соответствует изменению рН (рис. 10, б), и постепенно повышается к его концу. Числа переноса пиродифосфат-ионов, проходя некоторый максимум, далее снижаются (рис. 11, б, кривые 2, 2') вследствие достижения значительной степени деминерализации ретентатов. Причиной значительного массопереноса гидроксид-ионов так же, как и в случае с целлофановыми мембранами, является сорбция гуматов и фульватов поверхностью анионообменных мембран. В отличие от инертных мембран сорбция происходит как за счет электростатических взаимодействий с фиксированными ионами мембран, так и за счет образования водородных связей сорбат-мембрана и сорбат-сорбат. При этом благодаря ионообменному процессу формирование модифицирующего слоя проходит уже в начале электролиза. В результате на поверхности формируется биполярный слой, в котором за счет повышенной диссоциации воды начинают генерироваться гидроксидионы, переносимые через анионообменную мембрану, и ионы водорода, поступающие в ретентат и способствующие более интенсивному снижению рН по сравнению с данными, полученными для инертных мембран (рис. 2).

Полученные результаты показывают значительные различия в массопереносе анионов через мембраны МА-40 и МА-41. В начале процесса числа переноса пиродифосфат-ионов через мембрану МА-40 (рис. 11, б, кривая 2) явно превосходят этот показатель для гидроксид-ионов (кривая 1), и только в его конце их значения становятся близкими. В случае мембраны МА-41 числа переноса пиродифосфат-ионов постепенно снижаются, а гидроксид-ионов повышаются, однако их величины различаются незначительно (рис. 11, б, кривые 1', 2'). Обращают на себя внимание очень высокие, более 0.9 (рис. 11, б, кривая 4'), суммарные значения чисел переноса анионов через мембрану МА-41, значительный вклад в которые вносят гидроксид-ионы, в то время как для МА-40 эти значения равны 0.7-0.8 (кривая 4). Причины этих различий заключаются в следующем. В основе строения гумусовых веществ лежат цепи фенилкарбоновых кислот. Поэтому необменная сорбция гуматов и фульватов мембранами МА-41 более интенсивна благодаря ароматической природе как сорбента, так и сорбата. Вследствие этого модифицирующий слой на мембране МА-41 более выражен, чем на МА-40, имеющей алифатическую матрицу. Причиной же

повышения чисел переноса гидроксид-ионов в обеих мембранах с течением процесса и резкого снижения рН ретентатов (рис. 10, б) является достижение предельного диффузионного тока с понижением концентрации электролита. Различие в наступлении предельного тока соответствует данным работы и, по-видимому, связано с неодинаковым состоянием поверхности мембран.

Оценку эффективности массопереноса через каждую из исследуемых мембран проводили по степени деминерализации ретентата от гидроксид- и фосфорсодержащих ионов. Удаление из экстрактов избытка гидроксид-ионов, оставшихся в растворе после взаимодействия с почвой, согласно данным рис. 10, 11 прошло полностью, т.е. была достигнута полная степень деминерализации. Результаты деминерализации экстрактов от фосфорсодержащих ионов показаны на рис. 12. Сравнение результатов показывает, что наиболее эффективно деминерализация проходит с использованием мембраны МА-40 вследствие более высоких чисел переноса в ней фосфорсодержащих ионов (рис. 11, б). Обессоливание же экстрактов с использованием целлофановых и анионообменных мембран МА-41 проходит с близкой интенсивностью.

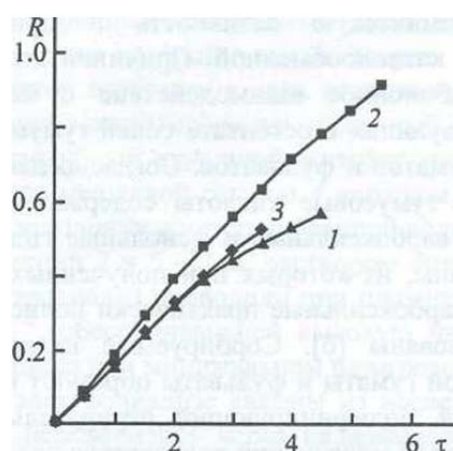


Рис. 12. Зависимость степени деминерализации R щелочного экстракта от времени электролиза τ (ч) при переносе ионов через целлофановые (7) и анионообменные мембраны МА-40 (), МА-41(5)

Оценку возможного переноса через мембрану гуматов и фульватов проводили по светопоглощению пермеатов. Растворы гуматов и фульватов окрашены и поглощают электромагнитное излучение в видимой области спектра. Согласно результатам измерения светопоглощения пермеатов на электрофотоколориметре КФК-2 при длинах волн 465 и 665 нм все растворы были оптически прозрачными, что показало отсутствие в них гумусовых веществ.

Чистоту полученных препаратов гуминовых кислот оценивали по остатку при прокаливании (ОПП) высушенных образцов в муфельной печи при 900°C. Препарат, выделенный из щелочного экстракта стандартным методом - подкислением хлороводородной кислотой, имел ОПП 13.4%, а полученные с предварительной электромембранной деминерализацией с целлофановыми мембранами, МА-40 и МА-41 - соответственно 4.0, 6.6 и 2.5%.

Полученные результаты позволили установить следующие. Метод электролиза с ионообменными мембранами позволяет с достаточно высокой эффективностью проводить деминерализацию щелочных почвенных экстрактов и получать препараты гуминовых кислот повышенной чистоты. Оптимальным является применение сочетания катионообменных мембран с анионообменными МА-40 алифатической природы по сравнению с МА-41, имеющей ароматическую матрицу. Инертная целлофановая мембрана вследствие сорбции гуматов и фульватов в процессе электролиза приобретает свойства катионообменной. Выявлен повышенный массоперенос гидроксид-ионов через мембрану МА-41, связанный с дополнительной диссоциацией воды в биполярном слое.

УДК 628.16:001.895

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОДООЧИСТКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОВРЕМЕННЫХ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Л.Ф. Комарова, Заслуженный эколог РФ, д.т.н., профессор

Алтайский государственный технический университет имени И.И. Ползунова

Экономически эффективное и экологически безопасное водопользование, предотвращение загрязнения водных объектов от производственных, бытовых и других видов стоков является актуальной задачей для многих регионов нашей страны, в том числе юга Западной Сибири.

Существенные ограничения для водопользования возникают в связи с природными и антропогенными загрязнениями как подземных, так и поверхностных вод. Это приводит к ухудшению качества воды и невозможности ее использования для питьевых нужд и промышленности без предварительной очистки. Как правило, для водоподготовки, создания на предприятиях водооборотных циклов необходимы современные технологии и новые эффективные материалы.

Кафедра химической техники и инженерной экологии ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» (АлтГТУ) в течение 15 лет ведет работы по созданию новых, экологически ориентированных технологий очистки воды. В настоящее время финансирование этих работ осуществляется по госзаказу Минобрнауки № 261 на 2014 г. «Разработка ресурсосберегающих инновационных технологий получения полифункциональных материалов» и госзаданию в сфере научной деятельности Минобрнауки № 13.773.2014/К на 2014-2016 гг. «Разработка инновационных технологий водоподготовки, водоочистки, минимизации жидких токсичных отходов».

Использование сорбционных и мембранных процессов на основе материалов, изготовленных из побочных продуктов и отходов производства, позволяют снизить затраты, повысить эффективность очистки воды и одновременно утилизировать отходы.

В качестве альтернативных, традиционно используемым в практике водоочистки фильтровальным грузкам, могут применяться переработанные отходы термопластов, целлюлозы, текстиля, стеклокремнизита, полимерные и минеральные волокна и др.

Минеральное волокно, полученное из расплава горных пород (базальта), можно рассматривать как перспективный фильтровально-сорбционный материал, так как оно не гниет, не выделяет токсичных веществ в воздушной и водной среде, не горит, невзрывоопасно, не образует вредных соединений с другими веществами, имеет неограниченный срок годности и сравнительно низкую стоимость.

Альтернативой им могут быть планарные сорбенты на основе модифицированных базальтовых волокон. В качестве катализатора в данном случае могут выступать оксидные пленки Mn_2O_3 и MnO_2 .

Эффективные и доступные сорбенты можно изготавливать и из вторичного сырья, например, из отходов деревоперерабатывающей, целлюлозно-бумажной, пищевой промышленности, что позволит решить две задачи: очистку воды и одновременно утилизацию отходов.

В качестве таких материалов могут быть использованы различные продукты растительного происхождения, например, семена люцерны, клевера, фасоли,

рисовая шелуха, пневая древесина торфяной залежи, древесные опилки. Учитывая значительное количество деревоперерабатывающих предприятий на территории России, одним из перспективных направлений разработки сорбентов на основе природных материалов является использование древесных отходов, в частности, опилок.

Процессы переработки древесины отличаются сравнительно невысокими коэффициентами использования сырья и образованием большого числа отходов, из-за которых из хозяйственного оборота исключаются значительные территории. При длительном хранении древесные отходы разлагаются с выделением углекислого газа, фенольных соединений и других веществ, которые обладают токсичными и мутагенными свойствами. Поэтому проблема рационального использования древесного сырья представляется важной с точки зрения предотвращения загрязнения окружающей среды и выбора оптимальных направлений утилизации древесных отходов.

Однако непосредственное применение природных материалов в качестве сорбентов ограничивается в силу их невысоких сорбционных характеристик. В этой связи возникает задача повышения их сорбционной способности путем применения различных способов модификации с использованием доступных реагентов и простых технологических операций.

Сорбционная емкость модифицированных опилок по отношению к ионам металлов оказалась примерно в 1,5 раза больше, чем немодифицированных.

Улучшение сорбционных свойств модифицированных древесных опилок по сравнению с немодифицированными можно объяснить тем, что в процессе обработки реагентами увеличивается удельная поверхность опилок, возрастает количество активных функциональных групп и их доступность для ионов металла.

С целью еще большего увеличения сорбционной способности опилок на последние наносили бентонитовые глины. Основные свойства бентонита – дисперсность, адсорбционную и связующую способность, набухаемость, способность к катионному обмену и образованию суспензий определяет монтмориллонит, входящий в состав бентонита.

Как показали ранее проведенные исследования по сорбции ионов тяжелых металлов, бентониты обладают большей сорбционной емкостью по сравнению с древесными опилками, однако в чистом виде не могут быть использованы ввиду образования с водой трудноотделимой суспензии.

Для увеличения и регулирования пористой структуры, изменения химической природы поверхности и увеличения сорбционной емкости бентонитовые глины подвергали различным видам обработки. Лучшей оказалась содовая активация, именно бентонит такой активации использовался для приготовления сорбционно-ионообменных материалов. Бентонит смешивался с опилками различных модификаций в соотношении 1:2 и подвергался дальнейшей обработке. Полученный сорбент, названный «Беном», показал значительное увеличение сорбционной емкости, в частности, для извлечения ионов меди.

Для удаления из воды соединений марганца был получен каталитически активный материал на основе модифицированных базальтовых волокон с функциональным покрытием из MnO_2 и Mn_2O_3 («Марганосорб»). Он позволяет проводить деманганизацию природной воды с эффективностью до 98 %, что делает возможным доводить воду из подземных источников до санитарных норм.

Соединения железа предложено удалять материалом «Бентосорб», представляющем из себя комбинацию базальтовых волокон и активированных бентонитовых глин.

Умягчение подземных вод можно проводить на сорбенте, полученном на материале из бентонита и парафина, обладающего большой сорбционной емкостью и достаточной прочностью.

Наряду с синтезом новых сорбционно-ионообменных материалов очистку подземных вод от солей жесткости и соединений железа изучали с помощью мембранных методов.

Исследования по умягчению воды проводились на обратноосмотической установке с использованием рулонных мембранных элементов производства Кореи марок CSM RE 1820-50 и RE 4040 BLV. Мембраны изготовлены из тонкопленочного композита на основе полиамида с отрицательным зарядом поверхности. Изучены зависимости эффективности и проницаемости от рабочего давления при разной концентрации солей в исходной воде. Эффективность разделения при этом может достигать 100 %.

Для очистки подземных вод от железа, которое чаще всего присутствует в двухвалентной форме в виде бикарбоната $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, использовали ультрафильтрационные мембраны с предварительной упрощенной аэрацией в рециркуляционном режиме. Создавалась высокая скорость над мембраной (до 4 м/с) для предотвращения образования над мембраной гидроксида трехвалентного железа и дальнейшего гелеобразования. Удаление избытка железа из циркулирующего раствора может быть осуществлено различными способами: коагуляцией (электрокоагуляцией), фильтрованием на микрофильтрах или методом «сухой» фильтрации через незатопленную загрузку.

На основании проведенных исследований разработаны технологические схемы очистки природных и сточных вод от различных загрязняющих веществ с целью организации водооборотных циклов на промышленных предприятиях и снабжения населения водой питьевого качества.

Список литературы

1. Сомин В.А., Комарова Л.Ф. Новые сорбционные материалы для очистки природных и сточных вод. Монография. Барнаул: изд-во АлтГТУ, 2014. – 212 с.
2. Чигаев И.Г., Комарова Л.Ф. Современные способы обезжелезивания подземных вод с применением мембранных методов. Водочистка, № 6, 2014. – с. 28 - 32.
3. Сомин В.А., Фогель А.А., Комарова Л.Ф. Очистка воды от ионов металлов на сорбентах из древесных отходов и минерального сырья. Экология и промышленность России, февраль, 2014. – с. 56-60
4. Куртукова Л.В. Умягчение подземных вод Алтайского края сорбционным и обратноосмотическим методами. Автореферат дисс. канд. техн. наук: 12.11.2013. Барнаул, 2013. – 16 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРОВОГО ПРОСТРАНСТВА ПОЛУПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН

Д.О. Абоносимов, С.И. Лазарев

Тамбовский государственный технический университет

В работе приведены результаты исследования рентгеновской степени кристалличности мембраны МГА-95. Получены рентгеновские дифрактограммы от образцов полимерной мембраны в сухом и набухшем виде. Рассчитаны и проанализированы степени кристалличности мембраны.

Ключевые слова: мембраны, рентгеновское рассеяние, степень кристалличности.

Для решения ряда теоретических и практических вопросов при разработке мембранных аппаратов с использованием мембран на основе аморфно – кристаллического полимера, необходимы знания соотношения в нем кристаллической и аморфной фаз, а так же не менее важно иметь сведения по изменению этого соотношения в процессе эксплуатации.

В данном сообщении приводятся результаты исследования рентгеновской степени кристалличности гетерофазной мембраны МГА-95, на основе ацетат – целлюлозы, с целью определения влияния адсорбированной воды на структуру мембраны.

Полученные результаты специфических влияний, возникающих при взаимодействии пенетрата с полимерной матрицей мембраны, необходимо учитывать при реализации технологического процесса очистки вод.

Рентгенодифрактометрические измерения осуществляли в области углов от 2° – 40° на дифрактометре Дрон-3 с автоматической записью результатов на ПК в геометрии на отражение. Монохроматизация обеспечивалась Ni-фильтром.

На рис. 1 представлены полученные дифрактограммы, которые содержат размытые мало интенсивные пики с максимумами при углах примерно равных 8° , 16° , 22° , 25° , при этом легко заметить, что происходит перераспределение интенсивности и увеличение диффузной составляющей рассеяния в образце мембраны, насыщенном водой (рис. 1В). Однако, положение максимумов при углах 16° , 22° , 25° для образцов мембраны в различных состояниях почти не меняется. В тоже время максимум при угле 8° не только сильно расширяется, но и наблюдается его смещение в область больших углов у образца мембраны насыщенного водой.

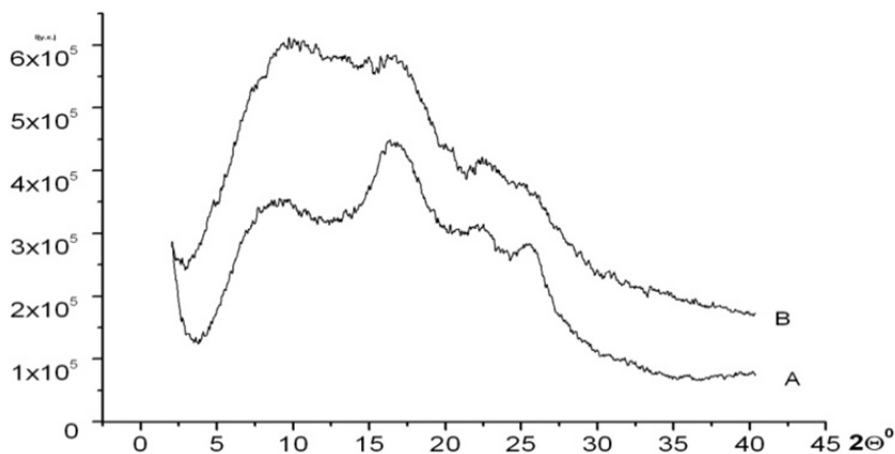


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы от образцов полимерной мембраны МГА-95 (А – сухой; В – набухшей водой)

Наблюдаемые закономерности указывают на то, что в процессе насыщения образца водой, происходит увеличение внутренней поверхности капиллярно-пористой среды, приводящее к перестройке гетероструктуры мембраны. Именно это уменьшает интенсивность рассеяния и уширение максимумов, соответствующих кристаллической фазе и возрастанию рассеяния от аморфной составляющей.

Чтобы получить объяснение этим экспериментальным данным в мембранах на основе аморфно-кристаллических полимеров, были выполнены расчеты рентгеновской степени кристалличности. Известно, что формирование мезофазы при увеличении концентрации полимера вызывает рост интенсивности рентгеновского рефлекса в области углов примерно 7° - 8° и уменьшение интенсивности рефлексов в интервале углов 20° - 21° , отвечающих за кристаллизацию полимера [1].

Поэтому, рефлекс при угле 8° следует соотнести с дифракцией от аморфной мезофазы особого вида структурного упорядочения надмолекулярной спирали определенной ориентацией. Кристаллографические расчеты для рефлексов при углах 16° , 22° , 25° выполненные по уравнению Брэгга:

$$d = \lambda \cdot (2 \sin \vartheta)^{-1}, \quad (1)$$

дают следующие величины межплоскостных расстояний: $d_{16,5} = 0,597 \text{ нм}$; $d_{22,5} = 0,439 \text{ нм}$; $d_{25,5} = 0,387 \text{ нм}$, что согласуется в пределах 10% ошибки с параметрами кристаллической решетки целлюлозы 1 фазы при радиальной дифракции от атомов находящихся в кристаллографических плоскостях: (100); (010); (110) [2]. Таким образом, рефлексы в области этих углов дифракции, следует, очевидно, идентифицировать как структурное состояние кристаллической части ацетата-целлюлозы. Для расчета рентгеновской степени кристалличности применялась методика Аггарвала – Тили, сущность которой заключается в том, что на дифрактограмме полимерного материала разделяют отражения, связанные с кристаллической и аморфной фазами, а расчет производится по соотношению:

$$CK = \frac{I_k}{I_k + I_a} \cdot 100\%, \quad (2)$$

Расчет степени кристалличности для образца сухой мембраны составил 57%, а для набухшей водой -27%. Такие величины представляются нам заниженными при сравнении с литературными данными, очевидно, это связано с достаточно произвольным выделением аморфной и кристаллической частей на слишком размытой дифрактограмме (Рис. 1). Если рассмотреть область на рис. 2 дифракции в интервале углов от 3° до 20° , то можно заметить наложение друг на друга пика с индексом (100) при угле $=16^\circ$ и пика от мезофазы при угле 8° , которые разделяются бимодальной функцией Гаусса. Следовательно, можно воспользоваться наиболее адекватным методом нахождения степени кристалличности по формуле:

$$CK = \frac{I_{16,5^\circ} - I_x}{I_{16,5^\circ}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где $I_{16,5}$ - (интенсивность в пике) расстояние от базовой линии до вершины дифракционного пика при угле $2\theta = 16,5^\circ$; I_x - (интенсивность в минимуме) расстояние от базовой линии до минимума кривой рассеяния между дифракционными пиками при углах $2\theta = 8,4^\circ$, $16,5^\circ$ (рис. 2) (значение угла при котором перекрываются две кривые бимодальной функции Гаусса для сухой мембраны $=13,4^\circ$, для набухшей $=13,9^\circ$).

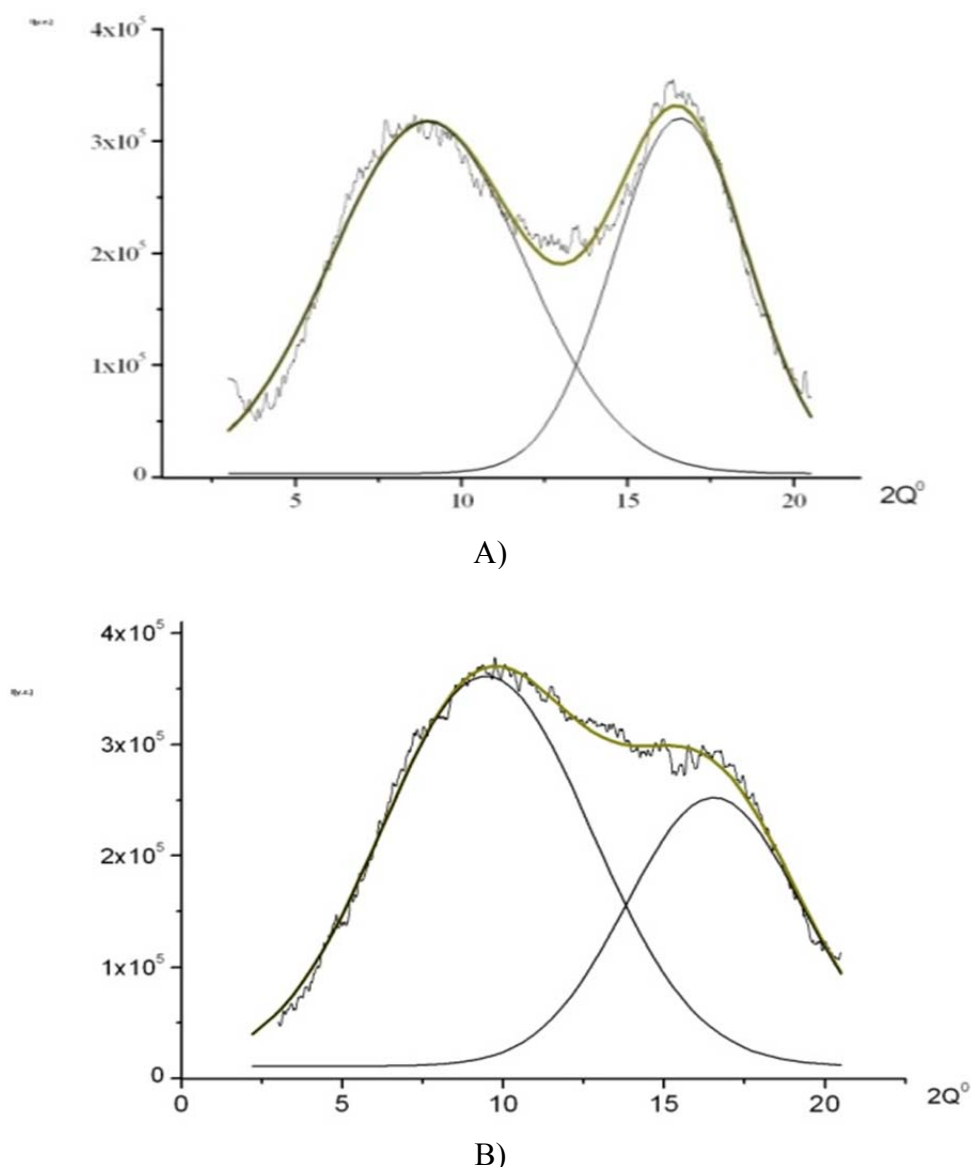


Рис. 2. Дифракционные максимумы при углах рассеяния $2Q$ $8,4^\circ$ и $16,5^\circ$
(А–сухой мембраны; В–набухшей водой; сплошные тонкие линии - бимодальный Гауссиан)

Полученные значения степени кристалличности по данной методике оказались равными 70%- для сухой и 40%– для набухшей мембраны.

Результаты расчетов СК указывают на то, что доля аморфности в набухшем образце мембраны увеличилась почти в два раза. Подобное изменение СК скорее всего можно объяснить адсорбционными свойствами молекул воды, которые обладают малым молекулярным объемом и сильной тенденцией к донорно-акцепторным взаимодействиям с ионами потенциал-образующих поверхностей капиллярно-пористого пространства мембраны, нарушая межмолекулярные взаимодействия ацетата-целлюлозы, тем самым увеличивая долю аморфности.

Список литературы

1. Шиповская А. Б. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора наук, Саратов. 2009. 41 с.
2. Алешина Л.А. и др. «Современные представления о строении целлюлоз». Химия растительного сырья //2001. №1. С. 5-36.

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ МЕМБРАНЕ МГА-95

С.И. Лазарев, Ю.М. Головин, Ю.М. Тялин, Д.С. Лазарев, В.Н. Холодилин, В.М. Поликарпов

Тамбовский государственный технический университет

Предложен электростатический механизм перехода аморфной фазы в жидкокристаллическую за счет возникновения дополнительного отрицательного заряда, который образуется на молекулах ацетатцеллюлозы при сорбции дипольных молекул воды по протонноакцепторному типу на анионах $-OH$ и $-C=O$ и разрыва межмолекулярных водородных связей.

Ключевые слова: водородная связь, гидратная оболочка, аморфность, жидкокристаллическая фаза, капиллярность, сорбция, электрический заряд.

Вопросы переноса веществ в полупроницаемых мембранах до настоящего времени остается дискуссионными [1]. По одной из гипотез молекулы воды, проникая в аморфные области, связываются водородными связями с функциональными группами полимера. По этому проводились исследования ИК-спектров диффузного отражения ацетатцеллюлозной поверхности мембраны на ИК-Фурье спектрометре FT/IR-6200, (Япония). Для термоанализа использовался термогравиметрический анализатор EXSTAR TG/DTA 7200, Япония. Запись кривых ТГ, ДТГ, ДТА производилась со скоростью $5^{\circ}C/мин$ в интервале от $16^{\circ}C$ до $200^{\circ}C$. Для исследования выбирались два образца мембраны МГА-95, один хранился в закрытом контейнере воздушно-сухой среды, а другой оставляли на 3 часа в водной среде для процесса водонабухания при комнатной температуре.

При сопоставлении ИК-спектров воздушно-сухого и набухшего образцов в области частот от 600см^{-1} до 1800см^{-1} колебаний пиранозных циклов и ацетильных групп, отмечается их идентичность. Это фактически исключает возможность говорить о различных пространственных расположениях ротамеров и пиранозных циклов в макромолекулах ацетатцеллюлозы.

Согласно концепции Соколова Н.Д. [2] это свидетельствует об образовании между гидроксильными группами ацетат целлюлозы как внутри, так и межмолекулярных водородных связей. Колебания свободных гидроксогрупп, как правило [3] регистрируются выше 3650см^{-1} . В то же время в набухшем образце полоса поглощения в области от 3000см^{-1} до 4000см^{-1} с максимумом 3300см^{-1} заметно меньшей интенсивности, а на ее контуре наблюдаются выступы при частотах 3010см^{-1} , 3070см^{-1} , 3450см^{-1} , 3645см^{-1} .

Этот факт заслуживает специального обсуждения. Известно, что сорбция воды происходит в основном в аморфных областях и частично на поверхностях кристаллитов. Аморфная фаза формируется на определенной стадии технологического цикла получения ацетатцеллюлозной мембраны. Она представляет собой относительно симметричный клубок «сломанных», перепутанных, скрученных макромолекул связанных сеткой водородных связей различной силы. Поэтому в ИК-спектре воздушно-сухого образца наблюдается бесструктурная широкая полоса поглощения ОН-групп в области $3000\text{см}^{-1} - 4000\text{см}^{-1}$.

При набухании молекулы воды сорбируются на гидрофильных активных ОН-группах и карбонильных $-C=O$ в гидрофобных ацетильных группах ацетатцеллюлозной мембраны с образованием водородных связей по протоноакцепторному типу. Эти водородные связи проявляются выступами при 3010см^{-1} и 3070см^{-1} .

В результате на молекулах ацетатцеллюлозы создается избыточный отрицательный электрический заряд. Электрическое поле, взаимодействуя с близко расположенными отрицательными атомами расталкивает фрагменты изогнутых молекул и разрывает слабые межмолекулярные водородные связи. Это приводит к уменьшению интенсивности валентных колебаний ОН-групп для всех межмолекулярных связей без исключения [2]. Таким образом, макромолекулы выпрямляются и принимают наиболее устойчивые формы, вокруг которых образуется гидратный слой молекул воды. Очевидно, структура этого слоя состоит из ориентированных диполей воды перпендикулярно оси полимерной молекулы, отрицательный

полнос которых расположен во внешнюю сторону. Что касается выступа при 3450 см^{-1} , то его проявление, связано, вероятнее всего, с взаимодействием молекул воды первого гидратного слоя с ассоциативными молекулами воды следующего, так называемого деструктивного слоя [4]. Следовательно, в набухшем образце мембраны аморфная фаза имеет вполне определенный уровень структурной организации. Между компланарно расположенными ацетатцеллюлозными молекулами образуются капиллярные пространства, скорее всего, плоской формы, в которых вода, выступая как пластификатор, сближает макромолекулы и удерживает их в устойчивом состоянии. Поэтому, неудивительно, что рентгенодифракционные исследования [5] показали изменения расстояния между молекулами от 1,13 нм до 1,03 нм. Отметим при этом, что вода в этих пространствах находится в разных ассоциатах: кристаллогидратная (замороженная), абсорбированная (деструктурированная), в которой молекулы воды подвергаются примерно одинаковому по величине, но разному по направлению ориентирующему влиянию со стороны соседних молекул воды и молекул гидратной оболочки. Деструктурированный слой воды граничит с диффузным слоем, в котором вода сохраняет обычные свойства [4] и проявляется колебаниями ОН- групп с частотой 3645 см^{-1} . Такое упорядочение ассоциатов воды на поверхностях молекул ацетат целлюлозы соответствует структуре двойного электрического слоя, дзета-потенциал которого по абсолютной величине уменьшается при набухании образца мембраны МГА – 95 с 53мВ до 20мВ [6]. Т.е. вода способствует переходу аморфной фазы в жидко-кристаллическую (ЖК) фазу с характерными анизотропными свойствами. [7]. В наших исследованиях эти свойства наблюдаются в расщеплении полосы поглощения антисимметричного дважды вырожденного валентного колебания метильной группы CH_3 при 2921 см^{-1} воздушно-сухого образца на две полосы с максимумами 2921 см^{-1} и 2985 см^{-1} в набухшем образце.

Для выяснения структурной организации водородных связей и состояния воды в образцах полимерной мембраны, были проведены, как дополнительные, термогравиметрические и ДТА исследования. Обнаружено, что при 21°C в воздушно-сухом образце начинается процесс деструкции и заканчивается при 50°C с потерей массы на 2% и эндотермическим эффектом. При последующем повышении температуры проявляется следующий эндотермический эффект от 120°C до 175°C с максимальной скоростью потери массы при 146°C , которая заканчивается около 190°C и составляет 6,5%.

Вполне вероятно, что в этом температурном интервале происходит удаление с поверхности сорбированной влаги, но самое главное – процесс разрушения неравновесных водородных связей с выделением воды.

Совершенно удивительная картина наблюдается в набухшем образце мембраны. Начало потери массы происходит при 21°C и заканчивается около 65°C с максимальной скоростью при 51°C и составляет 42% при общей влагоемкости в 70%. Процесс происходит с одним эндотермическом эффектом от 20°C до 65°C .

Список литературы

1. Мудлер М. Введение в мембранную технологию: пер. с англ./ под ред. С.И.Япольского, В.П.Дубяги. – М.: Мир, 1999. – 513 с.
2. Водородная связь. Отв. редакт. Н.Д.Соколов // М.: Наука. 1981. – 285 с.
3. Жбанков Р.Г., Козлов П.В. Физика целлюлозы и ее производных. // Минск: Наука и техника. 1983. – 295 с.
4. Панков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. // М.: Химия. 1976. - 260 с.
5. Поликарпов В.М., Лазарев С.И., Головин Ю.М. и др. Экспериментальное исследование пористой структуры обратноосмотических композиционных мембран методом МУРР // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т.12. №4. С. 382-385.
6. Лазарев С.И., Головин Ю.М., Лазарев Д.С. Рентгенодифрактометрические исследования кристалличности ацетатцеллюлозной обратноосмотической мембраны // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т.16. №3. С. 294-297.
7. Шиповская А.Б. Фазовый анализ систем эфир целлюлоза–межфазогенный растворитель: автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора наук. // Саратов: 2009. - 41 с.

ВЛИЯНИЕ СЕЛЕКТИВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН НА РАЗВИТИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

А.Г. Семенов

Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

Мембранные технологии зарекомендовали себя, как мощный инструмент промышленной переработки многокомпонентных жидких и газообразных сред, позволяющий эффективно разделять отдельные компоненты [1]. В молочной промышленности широко используются баромембранные технологии; так, ультрафильтрация применяется для выделения и концентрирования белков молочной сыворотки, имеющих высокую пищевую и биологическую ценность [2].

Задачи совершенствования мембранного оборудования требуют повышения уровня теоретических исследований мембранных процессов, основанных в первую очередь на адекватных математических моделях. Между тем, подавляющая часть существующих теоретических моделей мембранных процессов рассматривает мембрану, как идеальный объект, полностью задерживающий отделяемое вещество. Это не соответствует реальным условиям протекания процессов, которые характеризуются неполным задержанием целевых компонентов. Необходима соответствующая корректировка теоретических подходов.

Способность ультрафильтрационных мембран отделять белковые молекулы от прочих компонентов сыворотки обусловлена их структурой. Мембрана представляет собой тонкий слой мелкопористого полимерного или керамического материала. Размер пор таков, что они относительно свободно пропускают молекулы воды и низкомолекулярных компонентов сыворотки, но задерживают молекулы белков с молекулярной массой в несколько десятков кДа. Исходя из этого, селективность ультрафильтрационных мембран характеризуется тремя основными параметрами:

- средний размер мембранных пор;
- отсекаемая молекулярная масса;
- коэффициент задержания.

Средний размер пор является условной характеристикой, т.к. большинство мембран не имеют геометрически правильных пор и по структуре напоминают нетканый волокнистый материал. Средний размер пор определяют экспериментально по косвенным данным (например, по величине давления, уравнивающего капиллярные эффекты) [3].

Отсекаемая молекулярная масса («molecular weight cut-off», MWCO) определяется, как минимальная масса молекул такого вещества, которое задерживается мембраной не менее чем на 90% [4]. Ее можно определить путем экспериментов по фильтрации растворов различных высокомолекулярных соединений (ВМС) в тупиковых ячейках с интенсивным перемешиванием раствора.

Коэффициент задержания показывает, какая доля молекул отделяемого ВМС задерживается мембраной. Его величина определяется выражением (1).

$$\sigma = 1 - \frac{c_{пер}}{c_0}, \quad (1)$$

где $c_{пер}$ – концентрация ВМС в пермеате (растворе, прошедшем через мембрану), c_0 – концентрация ВМС в растворе, подводимом к мембране.

Две последних характеристики также являются условными, поскольку степень

задержания вещества определяется не только массой, но и формой его молекул. Так, при одинаковой молекулярной массе молекулы, имеющие линейную структуру, легче проникают через поры мембраны, нежели глобулярные. Соответственно, коэффициент задержания для них будет меньше, тогда как для любых молекул с массой, равной $MWCO$, он по определению должен быть равен 0,9. На коэффициент задержания влияют также свойства материала мембраны, характер взаимодействия молекул ВМС с ее поверхностью, наличие слоя связанной воды на этой поверхности и другие физико-химические эффекты. Поэтому связь трех перечисленных характеристик между собой носит характер корреляции, параметры которой точно не определены. Практически характеристики селективности необходимо определять отдельно для каждой конкретной пары «мембрана – ВМС».

При ультрафильтрации молочного сырья широко используются мембраны в виде полимерных или керамических трубок. Фильтруемая среда движется по внутреннему каналу, в котором создается избыточное давление порядка 0,2 – 0,3 МПа. Пермеат собирается с внешней стороны трубки и удаляется, конечный продукт (ретентат) отводится с выхода канала. Такой процесс называется тангенциальной фильтрацией, или фильтрацией из потока.

Движение раствора по каналу сопровождается концентрационной поляризацией – образованием концентрационного пограничного слоя с повышенной концентрацией. Повышение концентрации ВМС в пристенной зоне канала мембраны приводит к образованию покрывающего поверхность слоя геля, который препятствует протеканию пермеата, т.е., снижает эффективность мембранной фильтрации. Поэтому важной задачей при моделировании мембранных процессов является определение влияния селективности мембраны на развитие и уровень концентрационной поляризации.

Процесс развития поляризации по длине канала при тангенциальной фильтрации (рис. 1) выглядит следующим образом. Гидродинамический пограничный слой сравнительно быстро заполняет все сечение канала, что приводит к формированию (при ламинарном режиме движения потока) параболического профиля скорости, описываемого формулой Хагена-Пуазейля (2).

$$u(r) = 2U_{cp} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) = \frac{2Q}{\pi R^2} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right), \quad (2)$$

где Q – объемный расход раствора, U_{cp} – средняя скорость потока, R – радиус канала, r – радиальная координата, отсчитываемая от оси канала.

Гидродинамический начальный участок при анализе поляризации можно не рассматривать.

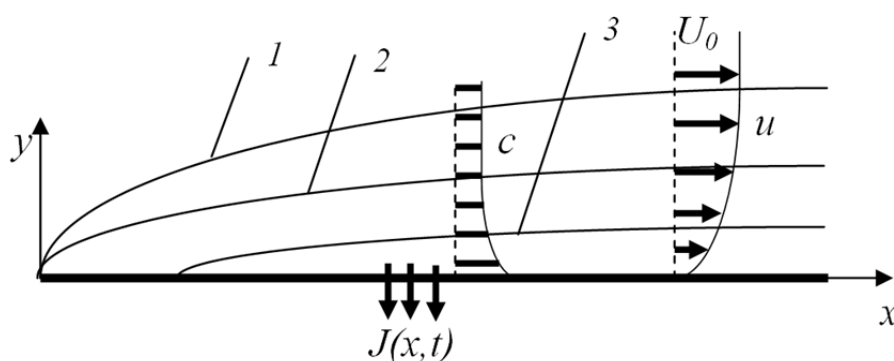


Рис. 1. Схема движения потока вдоль поверхности мембраны
1 – гидродинамический пограничный слой, 2 – поляризационный слой,
3 – слой геля на поверхности мембраны

Поляризационный слой в растворе ВМС намного тоньше динамического. Его толщина настолько мала, что при анализе переноса в этом слое можно пренебречь кривизной поверхности канала.

По мере продольного развития поляризации концентрация ВМС у поверхности мембраны увеличивается и в какой-то точке достигает величины c_g , при которой начинается образование геля. Модель развития поляризации на участке до начала образования геля была рассмотрена в [5]. На ее основе были получены приближенные формулы, позволяющие определить изменение толщины поляризационного слоя δ и поверхностной концентрации ВМС по длине канала c_w :

$$p \approx \frac{2\xi^{0,723-0,190\sigma}}{0,098 + 0,122\sigma + \xi^{0,723-0,190\sigma}},$$

$$\theta_w \approx \frac{\sigma \xi^{0,723-0,190\sigma}}{(0,098 + 0,122\sigma) + \xi^{0,723-0,190\sigma}(1-\sigma)}.$$
(3)

В формулах (3) использованы безразмерные переменные

$$p = \frac{J}{D}\delta, \quad \theta_w = \frac{c_w - c_s}{c_s}, \quad \xi = \frac{Pe_D^2}{16} \left(\frac{J}{U_{cp}} \right)^3 \cdot \frac{x}{R},$$
(4)

где J – плотность потока пермеата через мембрану (рис. 1), $\text{м}^3/\text{м}^2\text{с}$ (или просто $\text{м}/\text{с}$); D – коэффициент диффузии ВМС, $\text{м}^2/\text{с}$; c_s – концентрация ВМС в ядре потока раствора; $Pe_D = 2U_{cp}R/D$ – число Пекле.

Расчеты показывают, что степень поляризации существенно зависит от величины коэффициента задержания σ . На рис. 2 показаны результаты расчета распределения безразмерной поверхностной концентрации по длине мембраны при разных значениях коэффициента задержания на основании формул (3).

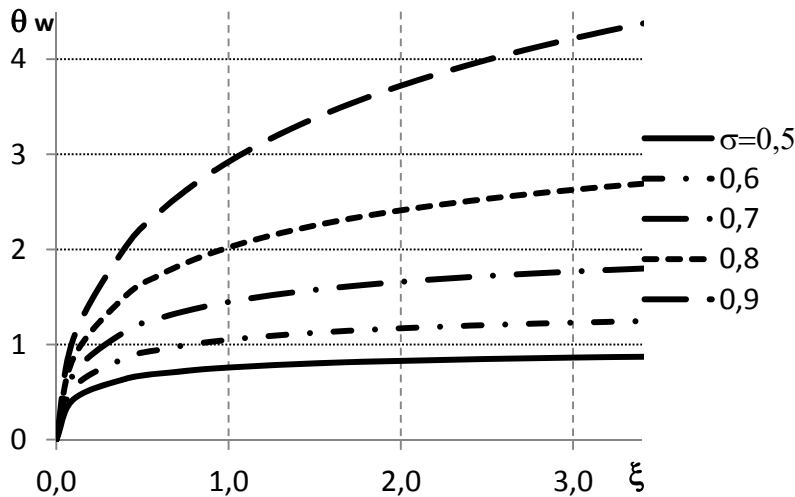


Рис. 2. Влияние селективности мембраны на распределение поверхностных концентраций

Из рис. 2 видно, что при прочих равных условиях уменьшение коэффициента задержания приводит к уменьшению поверхностной концентрации раствора, а значит – к затягиванию образования геля. Так, если принять безразмерную концентрацию гелеобразования θ_g равной 2 (для сывороточных белков эта величина составляет около 1,83 [6]), то для идеально селективной мембраны ($\sigma=1$) безразмерная координата точки начала

гелеобразования будет равна примерно 0,324. При $\sigma=0,7$ начало гелеобразования затягивается до значения координаты $\xi_g \approx 9,1$. При еще более низкой величине коэффициента задержания мембраны можно считать, что образование геля в этом случае ($\theta_g=2$) вообще не происходит.

После достижения точки начала гелеобразования толщина поляризационного слоя продолжает увеличиваться, вследствие чего растет и поверхностная концентрация ВМС. На мембране начинает нарастать слой геля. Это приводит к постепенному падению потока пермеата, что влечет за собой ослабление поляризации. В этом переходном режиме параметры поляризационного слоя изменяются как по длине мембраны, так и во времени.

В конечном итоге уменьшение потока пермеата приводит к установлению стационарного состояния, при котором концентрация ВМС на поверхности мембраны поддерживается на уровне, не превышающем c_g , поэтому образование геля прекращается. Поток ВМС, подводимый к мембране за счет движения пермеата, разделяется на две части:

- 1) обратный поток ВМС за счет диффузии;
- 2) поток ВМС, переносимый пермеатом через слой геля и мембрану.

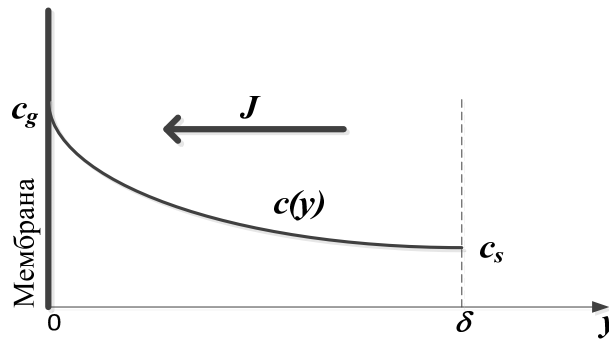


Рис. 3. К оценке толщины диффузионного слоя

Подтекая к поверхности мембраны со скоростью J , пермеат приносит поток ВМС, равный Jc_g . Часть этого потока переносится пермеатом через слой геля и мембрану. Она равна $(-Jc_{пер})$. Остальная часть ВМС отводится в обратном направлении за счет диффузии. Этот поток равен $-D(dc/dy)$. Общий баланс потоков имеет вид:

$$Jc_g + Jc_{пер} + D \frac{dc}{dy} = 0 \quad (5)$$

Если ввести, аналогично (1), обобщенный коэффициент задержания системы «гель-мембрана» σ^* , выражение (5) можно привести к виду:

$$D \frac{dc}{dy} + \sigma^* Jc_g = 0 \quad (6)$$

Приблизительно заменяя профиль концентрации ВМС в поляризационном слое квадратичным выражением:

$$\frac{c - c_s}{c_s} = \frac{c_g - c_s}{c_s} \left(1 - \frac{y}{\delta}\right)^2 \quad (7)$$

аналогично тому, как это было сделано в [5], получим из (6)

$$\frac{2D}{\delta} (c_g - c_s) = \sigma^* Jc_g \quad (9)$$

Таким образом, связь между потоком пермеата и толщиной поляризационного слоя в установившемся режиме имеет вид:

$$\delta = \frac{2D}{\sigma^* J} \frac{c_g - c_s}{c_g}, \quad (10)$$

или, с учетом (4):

$$\delta = \frac{2D}{\sigma^* J} \left(\frac{\theta_g}{\theta_g + 1} \right), \quad (11)$$

Величина σ^* должна быть выше, чем σ . Однако даже после образования геля ультрафильтрационные мембраны продолжают пропускать часть ВМС, о чем свидетельствуют результаты анализа состава пермеата, проводившиеся в ходе исследований процесса концентрирования сывороточных белков. Таким образом, $\sigma < \sigma^* < 1$.

Эксперименты по ультрафильтрации молочной сыворотки показывают, что плотность потока пермеата устанавливается на уровне около 5 л/м²ч. Если принять $\sigma^*=0,95$, $D=10^{-10}$ м²/с, $\theta_g=1,83$ [6], формула (11) дает оценочное значение толщины диффузионного слоя в установившемся режиме, равное 98 мкм. Это значение близко к величине толщины слоя в точке начала гелеобразования (91 мкм), полученной путем оценки на основе (3). Можно сделать вывод, что после начала гелеобразования толщина поляризационного слоя практически стабилизируется. Этот факт важен для разработки оборудования по мембранному концентрированию сывороточных белков, использующего явление концентрационной поляризации [2, 5].

Список литературы

1. Мембраны и мембранные технологии / А.Б.Ярославцев (ред.). – М.: Научный мир, 2013. – 612 с.
2. Семенов, А.Г. Мембранные методы в технологии продуктов на основе молока и молочной сыворотки / А.Г. Семенов, Б.А. Лобасенко. – Кемерово: Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2014. – 147 с.
3. Свитцов, А.А. Введение в мембранные технологии / А.А.Свитцов. – М.: ДеЛиПринт, 2007. – 208 с.
4. Маннапперума, Д.Д. Разработка и оценка эффективности мембранных систем / Д.Д. Маннапперума // Пищевая инженерия: справочник с примерами расчетов / К. Дж. Валентас, Э. Ротштейн, Р.П. Сингх (ред.). – СПб: Профессия, 2004. – Гл. 5. – С. 209-260.
5. Semenov, A.G. Intensification of ultrafiltration concentrating by the separation of the concentration boundary layer / A.G.Semenov, B.A. Lobasenko // Foods and Raw Materials. – 2013. –V. 1. – № 1. –P. 74-81.
6. Сафонов, А.А. Разработка и исследование мембранного аппарата с комбинированным отводом диффузионного слоя: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.18.12 / Сафонов Антон Александрович. – Кемерово. – 2004. – 16 с.

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ СОЛЕЙ АММОНИЯ ПРИ СВЕРХПРЕДЕЛЬНЫХ ПЛОТНОСТЯХ ТОКА

В.А. Шапошник, О.М. Аминов

Воронежский государственный университет

Изучена зависимость потоков аммония через катионообменную мембрану как функция плотности тока. Уменьшение потока аммония при сверхпределных плотностях тока мы объяснили барьерным эффектом, а возрастание потоков аммония сопряженным транспортом с водородными ионами.

Ключевые слова: аммоний, электродиализ, ионообменные мембраны, сверхпределные плотности тока, барьерный эффект, сопряженный транспорт.

Среди минеральных удобрений одними из самых распространенных являются соли аммония, необходимые для синтеза белков при росте листьев и стеблей. В современной промышленности первой стадией получения аммонийных солей является синтез аммиака (Нобелевские премии Ф. Габера в 1918 г. и К. Боша в 1931 г.). Так как почвы проявляют катионообменные свойства, то применение азотных удобрений в виде солей аммония наиболее рационально. Сточные воды производства солей аммония в настоящее время наиболее целесообразно концентрировать для повторного использования электродиализом с ионообменными мембранами [1]. Электродиализ разбавленных растворов при использовании плотностей тока ниже предельных имеет низкую производительность, поэтому для её увеличения применяет плотности тока, значительно превышающие предельные диффузионные плотности тока, особенно, если электролиты не содержат катионы щелочноземельных металлов, вызывающих осадкообразование на мембранах. При электродиализе солей слабых кислот и оснований, а также амфолитов, становится реальностью создание нелинейной среды в связи неравномерным распределением внутренних источников энергии – джоулева тепла, образующегося при диссипации электрической энергии и энергий диссоциации – рекомбинации молекул воды. Результатом этих взаимодействий является появление нелинейных эффектов при переносе ионов. Как было показано при электродиализе аминокислот [2], при превышении предельных плотностей тока зависимость потока ионов через ионообменные мембраны имеет нелинейный характер. Он вызван сначала снижением потоков ионов аминокислот, а затем их повышением в связи с сопряжением ионов аминокислот с водородными и гидроксильными ионами, образованными при неравновесной диссоциации воды [3]. В данной работе ставится задача исследовать транспорт ионов аммония через катионообменную мембрану при электродиализе в широком интервале плотностей тока, включая сверхпределные.

Эксперименты были проведены в электродиализаторе, изготовленном из семи плексигласовых секций, скрепленных шпильками. Анод аппарата был выполнен из платиновой проволоки, катод из нержавеющей стали. Секции были разделены чередующимися катионообменными МК-40 и анионообменными мембранами МА-41 производства ОАО «Щекиноазот». Источником постоянного тока был стабилизированный выпрямитель АИП-Б5, поддерживавший постоянную силу тока (гальваностатический режим).

На рис. 1 представлена зависимость потоков ионов аммония от плотности тока, имеющая три различных участка. Первый линейный участок соответствует плотностям тока ниже предельных диффузионных плотностей тока. Для него характерен перенос через мембрану только противоионов, которыми в нашем эксперименте были катионы аммония.

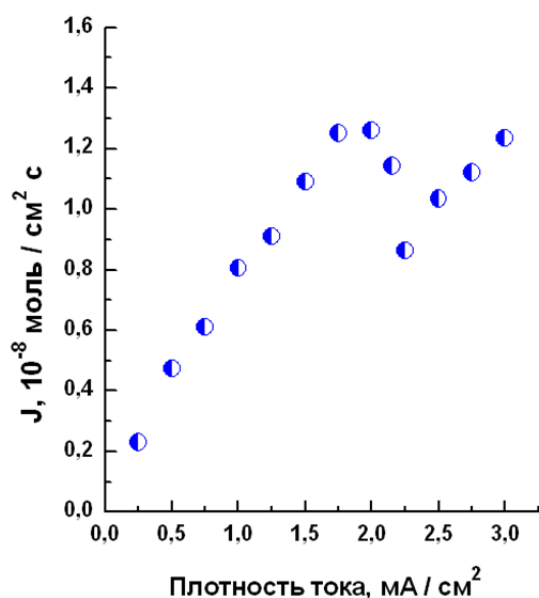


Рис. 1. Зависимость потока ионов аммония через катионообменную мембрану от плотности тока при электродиализе

При превышении предельного тока на межфазной границе катионообменной мембраны и раствора соли аммония возникает процесс необратимой диссоциации молекул воды, при котором водородные ионы, как один из продуктов диссоциации необратимо мигрируют через катионообменную мембрану.

С позиций теории Брёнстеда аммоний является слабой кислотой



с константой диссоциации $5.55 \cdot 10^{-10}$. В щелочном диффузионном пограничном слое катионы аммония вступают в реакцию с гидроксильными ионами и превращаются в сопряженное с ними основание, имеющее большую величину константы диссоциации $1.8 \cdot 10^{-5}$, чем ион аммония как кислота



Уменьшение концентрации ионов аммония при протекании реакции (2) в диффузионном пограничном слое на границе раствора секции 4 с катионообменной мембраной приводит к снижению потока ионов. По аналогии с явлением, которое нами наблюдалось при электродиализе аминокислот [3], мы называем снижение потоков аммония барьерным эффектом.

Процессы необратимой диссоциации проходят как на межфазной границе раствора нитрата аммония с катионообменной мембраной МК-40, так и на границе с анионообменной мембраной МА-41. Было установлено, что генерация гидроксильных ионов на границе анионообменной мембраны МА-41 проходит значительно более интенсивно, чем генерация водородных ионов на межфазной границе катионообменной мембраны МК-40 [6]. Следствием этого является миграция водородных ионов от межфазной поверхности анионообменной мембраны к поверхности катионообменной мембраны, нейтрализация щелочной среды и сопряженная миграция водородных и аммонийных ионов через катионообменную мембрану. Результатом является увеличение потоков аммонийных ионов при плотности тока выше 2.4 мА/см^2 . Общий результат явлений переноса представлен на рис 2.

Выбранная нами схема электродиализатора дала возможность исследования концентрационной поляризации на катионообменной мембране [4].

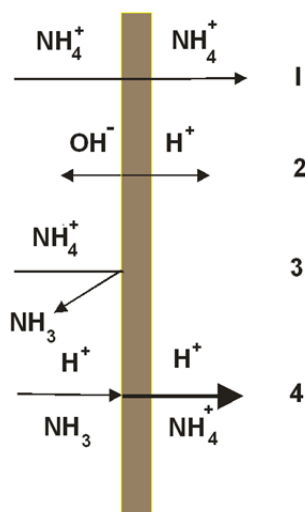


Рис. 2. Схема барьерного эффекта и сопряженного транспорта ионов аммония через катионообменную мембрану при электродиализе.

1 – линейный транспорт ионов аммония при плотностях тока ниже предельных диффузионных, 2 – необратимая диссоциация молекул воды, 3 – барьерный эффект, превращающий катионы аммония в сопряженное основание, 4 – нейтрализация аммиака водородными ионами, образованными на межфазной границе анионообменной мембраны, разделяющей секции 3 и 4, и раствора, и сопряженный транспорт ионов аммония с водородными ионами через катионообменную мембрану

Полученные результаты позволяют сделать обобщения для традиционного варианта электродиализатора, в котором концентрации растворов, подаваемых во все секции обессоливания равны. В этом случае нужно учитывать, что скорость генерации гидроксильных ионов на границе растворов с анионообменными мембранами значительно больше скорости генерации водородных ионов границами растворов с катионообменными мембранами. Следовательно, в секциях концентрирования рН будет увеличиваться в связи с нейтрализацией кислоты встречными интенсивными потоками гидроксильных ионов. В результате из всех секций концентрирования будет вытекать раствор щелочной раствор гидроксида аммония, который называют аммиачной водой. Он находит применение как удобрение, для аммонизации кормов, в производстве соды, ферросплавов и красителей. При повышении рН, так же как и при понижении рН по сравнению величиной 5.1 (собственная величина рН 0.1 М солей аммония) снижается его ионная сила в связи с действием одноименного иона сильного электролита. Однако природные почвы являются слабокислотными катионообменниками, в которых основными ионогенными группами являются карбоксильные и оксигруппы. С увеличением рН увеличивается диссоциации ионогенных групп почвы, и тем самым увеличивается сорбция катиона аммония в почвах.

Список литературы

1. Siminiceanu I., Cotet I.L. Electridialysis of ammonium sulfate solutions: Experimental study and mathematical modelling // Scientific Study & Research. – 2005. – V. VI (2). – 205-210.
2. Shaposhnik V.A., Eliseeva T.V. Barrier effect during the electrodialysis of ampholytes // Journal of Membrane Science. – 1999. – V. 161. – P. 223-228.
3. Шапошник В.А., Кастючик А.С., Козадёрова О.А. Необратимая диссоциация молекул воды на межфазной границе ионообменной мембраны и раствора электролита при электродиализе // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 9. – С.1155-159.
4. Шапошник В.А., Козадёрова О.А. Перенос водородных и гидроксильных ионов через ионообменные мембраны при сверхпредельных плотностях тока // Электрохимия. – 2012. – Т.48, № 8. – С. 870-875.

МЕХАНИЗМ ИОННОГО ПЕРЕНОСА В ПОРАХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

В.М. Седелкин, Л.Н. Потехина, Д.Ф. Олейникова, Е.О. Горохолинская

Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного
технического университета имени Ю.А. Гагарина

При исследовании ультрафильтрации многокомпонентных водных растворов, содержащих белки и минеральные вещества, представленные ионами Ca^{2+} , Cl^- , Na^+ и K^+ , было установлено, что в процессе фильтрации имеет место изменение не только концентрации белков, радиус которых составлял (3-30) нм, но и указанных ионов.

Ионы имеют радиусы по Полингу $r_{\text{Ca}^{2+}}=0,099\text{нм}$, $r_{\text{Cl}^-}=0,026\text{ нм}$, $r_{\text{Na}^+}=0,095\text{ нм}$ и $r_{\text{K}^+}=0,133\text{нм}$ и должны без затруднений просеиваться сквозь поры исследованных ацетатцеллюлозных мембран с $r_p > 2\text{ нм}$.

Ввиду того, что использованные в опытах мембраны не содержали ионоактивные группы, было сделано предположение о миграции и частичной адсорбции ионов на стенках пор. Адсорбированные в нанокapиллярных порах ионы образуют квазикристаллическую решетку. Под действием тепловых флуктуаций часть ионов выходит из узлов квазирешетки, образуя дефекты Френкеля, а трансмембранная ионная диффузия происходит посредством замещения дефектов Френкеля. Распределенный в нанокapиллярных порах ионный заряд соответствует внутримембранному электрическому потенциалу φ . Кроме того, следует учитывать и потенциал электрической асимметрии мембраны φ_a , возникающий из-за разности плотности электрического заряда на границах мембраны с концентратом и пермеатом. В целом, описанный выше механизм ионного переноса отвечает модели «рыхлого квазикристалла».

Для теоретического анализа кинетики ионного переноса и кинетики мембранной фильтрации в целом была составлена и решена система следующих уравнений при условии электронейтральности мембраны:

$$Y_- = \frac{\sigma_1}{F^2} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x} + F \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right), \quad (1)$$

$$Y_+ = - \left[\frac{\sigma_2}{F^2} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x} + F \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) + \frac{\sigma_3}{4F^2} \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial x} + 2F \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) + \frac{\sigma_4}{F^2} \left(\frac{\partial \mu_4}{\partial x} + F \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \right], \quad (2)$$

$$Y_+ + Y_- = 0, \quad (3)$$

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i - F\varphi_a, \quad (4)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C, \quad (5)$$

$$\mu_i^0(0) - \mu_i^0(h) = \mathcal{G}_m(P - P_0), \quad (6)$$

$$\sigma_i = \frac{D_i C_i F^2}{RT}, \quad (7)$$

где Y_- [моль/(м²с)] - поток анионов Cl^- ; Y_+ - суммарный поток катионов K^+ , Ca^{2+} , Na^+ ; $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4$ [См/м] – удельная электропроводность мембраны по ионам Cl^- , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ ; $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \mu_4$ [Дж/моль] – химические потенциалы ионов Cl^- , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ ; $F=96487$ [Кл/моль] - число Фарадея; φ [В] - внутримембранный электрический потенциал; φ_a [В] - потенциал электрической асимметрии; μ_i^0 [Дж/моль] - стандартный химический потенциал; D_i [м²/с] - коэффициент диффузии i-ого иона; C_i [г/моль] - концентрация i-ого иона; v_m [м³/моль] - молярный объем воды; x [м] - координата, нормальная к мембране, изменяющаяся в пределах от $x=0$ (граница концентрат/мембрана) до $x=h$ (граница мембрана/пермеат); h -толщина мембраны, мкм; $R = 8,314$ [Дж/(моль К)], T [К] - абсолютная температура.

Уравнение (3) представляет собой условие электронейтральности мембраны.

Как известно, если в мембране с определенной толщиной h имеются распределенные ионные заряды, то электрическое поле в этой мембране описывается уравнением Пуассона:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{F}{\varepsilon\varepsilon_0} \cdot \sum_i z_i C_{oi} e^{-\frac{z_i F \varphi}{RT}}, \quad (8)$$

с граничными условиями:

$$\varphi(x=0) = \varphi_0, \quad (9)$$

$$\varphi(x=h) = \varphi_h, \quad (10)$$

где ε - относительная диэлектрическая проницаемость мембраны; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ [Ф/м] - абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума.

Таким образом, внутримембранный электрический потенциал φ имеет концентрационную природу.

Интегрированием уравнения Пуассона (8), с учетом теоремы Остроградского - Гаусса, можно получить выражение для заряда, накопленного в мембране (обменная емкость):

$$q = \pm \sqrt{2\varepsilon\varepsilon_0 RT \sum_i C_{oi} e^{-\frac{z_i F \varphi_0}{RT}} - 1}, \quad (11)$$

Если составить систему уравнений Нернста-Планка с учетом условия электронейтральности, то из неё можно исключить градиент внутримембранного электрического потенциала $d\varphi/dx$, после чего интегрированием этой модифицированной системы, при условии взаимосвязи между парциальной электропроводностью σ_i и коэффициентом трансмембранной диффузии D_i по соотношению Нернста-Эйнштейна с учетом влияния давления P и доннановского потенциала электрической асимметрии мембраны $\varphi_a = \varphi_0 - \varphi_h$ можно, в конечном итоге, получить следующее уравнение кинетики трансмембранного переноса (миграции) i - того иона:

$$\frac{C_{hi}}{C_{oi} - C_{hi}} = e^{\frac{v_m(P - P_0)}{RT}} \cdot e^{-\frac{h^2}{2D_i\tau}} \cdot e^{-\frac{z_i F \varphi_a}{RT}}, \quad (12)$$

где C_{hi} [г/моль] - концентрация i - того иона на границе мембраны с пермеатом, v_m [м³/моль] - молярный объем концентрата; $P_0 = 0,101$ [МПа] - атмосферное давление; τ [с] - время трансмембранного переноса.

Уравнение (12) подтвердилось в экспериментах по фильтрации растворов, содержащих анионы хлора и катионы кальция через нанопористые ацетатцеллюлозные мембраны в диапазоне времен $\tau = 10 - 40$ мин и давлений $P = 0,2 - 0,5$ МПа при коэффициентах диффузии анионов хлора $D = (1,70 - 6,83) \cdot 10^{-8}$ см²/с и катионов кальция $D = (2,17 - 6,73) \cdot 10^{-8}$ см²/с. Энергия активации трансмембранного переноса катионов кальция составила $A_D = 58,8$ кДж/моль при аррениусовской предэкспоненте $D_\infty = 148$ см²/с.

В диапазоне $\tau_\infty \geq 40 - 60$ мин устанавливаются стационарные значения $\frac{C_{hi}}{C_{oi} - C_{hi}} = const$

(см. рисунок), которые могут отвечать условию $\tau_\infty \gg h^2 / 2D_i$, приводящему к выражению:

$$const = e^{\frac{v_m(P - P_0)}{RT}} \cdot e^{-\frac{z_i F \varphi_a}{RT}}, \quad (13)$$

При совместном действии давления и потенциала электрической асимметрии мембраны возможен и другой механизм ионного переноса, основанный на движении ионного заряда относительно плоскости Гельмгольца двойного электрического слоя стенок нанопор вместе с потоком жидкости, т.е. осмос.

Соответствующее теоретическое рассмотрение данного механизма ионного переноса приводит к кинетическим уравнениям вида:

$$\frac{C_{hi}}{C_{oi} - C_{hi}} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A_i \varphi_a \xi_0 (\tau - \tau_0) e^{\frac{\nu_m (P - P_0)}{RT}}}{\eta \alpha m_{oi} h R T (1 - e^{-\frac{z_i F \varphi_a}{RT}})} \cdot \sum_i U_i \left(\sum_i C_{oi} - \sum_i C_{hi} e^{-\frac{z_i F \varphi_a}{RT}} \right), \quad (14)$$

для времен трансмембранного ионного переноса $\tau_0 \leq \tau \leq \tau_\infty$ и

$$\frac{C_{hi}}{C_{oi} - C_{hi}} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A_i \varphi_a \xi_\infty (\tau_\infty - \tau_0) e^{\frac{\nu_m (P - P_0)}{RT}}}{\eta \alpha m_{oi} h R T (1 - e^{-\frac{z_i F \varphi_a}{RT}})} \cdot \sum_i U_i \left(\sum_i C_{oi} - \sum_i C_{hi} e^{-\frac{z_i F \varphi_a}{RT}} \right), \quad (15)$$

для времен трансмембранного ионного переноса $\tau \geq \tau_\infty$.

где ξ_0 и ξ_∞ [В] - начальное и конечное значение электрокинетического потенциала («дзета» - потенциал); τ_0 [с] - время заряда нанопор мембраны; η [Па·с] - вязкость электролита в капиллярах нанопор мембраны; m_{oi} [г] - исходная масса растворенного иона; A_i - атомная масса i -того иона, U_i [м²/(В·с)] - подвижность i -того иона.

Полученные уравнения осмотического переноса ионов через фильтрационные мембраны отвечают линейному росту относительной выходной концентрации $\frac{C_{hi}}{C_{oi} - C_{hi}}$ со временем при $\tau_0 \leq \tau \leq \tau_\infty$ и установлению стационарного значения $\frac{C_{hi}}{C_{oi} - C_{hi}}$ при $\tau \geq \tau_\infty$, что также подтверждается в экспериментах (см. рис. 1.).

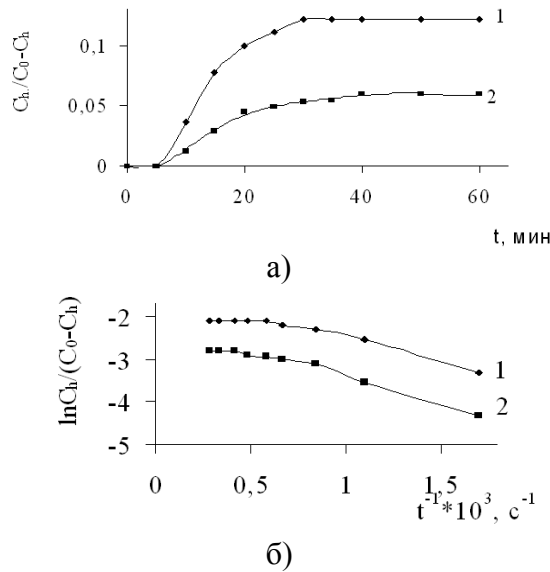


Рис. 1.

Зависимости $\frac{C_h}{C_0 - C_h} - \tau(a)$ и $\ln \frac{C_h}{C_0 - C_h} - \tau^{-1}(b)$, полученные для осмотической миграции анионов хлора (1) и катионов кальция (2) в мембране №1

Приведенные теоретические выкладки, а также результаты экспериментальных исследований позволяют утверждать, что для рассмотренной системы не соблюдается неравенство $\tau_\infty \gg h^2 / 2D_i$, при $\tau_0 \leq \tau \leq \tau_\infty$ реализуется механизм трансмембранной ионной миграции, а при $\tau \geq \tau_\infty$ - электроосмотический перенос.

В таблице приведены итоговые результаты исследований. Видно, что мембраны разной толщины и пористости обладают и разными характеристиками переноса ионов Cl^- и Ca^{2+} . Так наиболее толстая и наименее пористая мембрана №3, изготовленная из 10% масс. Раствора диацетата целлюлозы (ДАЦ) в ацетоне с добавлением 15% масс. этилового спирта, имеет наиболее отрицательные потенциалы электрической асимметрии, наибольшие

длительности индукционного периода и времени установления стационарного состояния. Повидимому, эти характеристики ионного переноса связаны с наибольшим среди исследованных мембран отношением поверхность/объем поры, которое в грубом приближении цилиндрических пор составляет $S/V=2 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$. Такое отношение отвечает максимальной плотности адсорбированного поверхностью поры ионного заряда, что приводит к наибольшей концентрации дефектов Френкеля в квазирешетке «рыхлого квазикристалла» и самым высоким значениям ζ - потенциалов, т.е. к очень эффективной работе механизмов осмотической миграции ионов.

Таблица 1

Параметры ионного переноса в порах мембран

№ мембраны	Состав мембраны	Ион	h, мкм	r _п , нм	S/V, м ⁻¹	τ ₀ , мин	D·10 ⁸ , см ² /с	Φ _а , мВ	τ _∞ , мин	$\frac{C_h}{C_0 - C_h} \tau = \tau_\infty$
1	(5% масс. ДАЦ в ацетоне+15% этилового спирта)	Cl ⁻	70	18,05	1,1·10 ⁸	5	2,77	-42,9	25	0,111
		Ca ²⁺	70	18,05	1,1·10 ⁸	5	2,36	-29,0	40	0,042
2	(7% масс. ДАЦ в ацетоне+15% этилового спирта)	Cl ⁻	100	13,05	1,5·10 ⁸	10	1,70	-25,2	40	0,146
		Ca ²⁺	100	13,05	1,5·10 ⁸	10	2,17	-11,4	50	0,143
3	(10% масс. ДАЦ в ацетоне+15% этилового спирта)	Cl ⁻	135	9,8	2·10 ⁸	10	6,83	-53	55	0,109
		Ca ²⁺	135	9,8	2·10 ⁸	20	6,73	-50	60	0,067

Наименее толстая и самая крупнопористая мембрана №1, судя по данным таблицы, имеет средние значения коэффициентов диффузии ионов Cl⁻ и Ca²⁺, средние величины экстраполяционных потенциалов электрической асимметрии, наименьшие длительности индукционного периода и времени установления стационарного состояния. Она обладает также и минимальным отношением $S/V=1,1 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$. Судя по всему, в этом случае такие характеристики ионного переноса объясняются тем, что влияние наименьшей плотности адсорбированного поверхностного ионного заряда компенсируется самым большим размером пор, облегчающим электроосмотическую миграцию ионов.

Наконец, мембрана №2, имеющая среднюю толщину и пористость, обеспечивает наименьшие коэффициенты ионной диффузии, наименее отрицательные экстраполяционные потенциалы электрической асимметрии, средние длительности индукционного периода и времени установления стационарного состояния при средней величине $S/V=1,5 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$. Скорее всего, в этом случае средняя плотность адсорбированного поверхностного ионного заряда гармонично сочетается со средним размером пор, обеспечивая режим электроосмотической миграции ионов, близкий к оптимальному.

В качестве критерия полноты фильтрационного разделения белковой и минеральной компонент исследованного раствора можно выбрать величины стационарной относительной выходной концентрации ионов $\xi = \frac{C_h}{C_0 - C_h}$ при $\tau = \tau_\infty$, приведенные в последнем столбце

таблицы. С этой точки зрения наиболее эффективно процесс накопления белка в концентрате протекает в мембране №2 при $\xi=0,146$ по анионам Cl⁻ и $\xi=0,143$ по катионам Ca²⁺. Использование в качестве маркера накопления белка в концентрате относительных выходных концентраций анионов Cl⁻ более целесообразно, поскольку при этом критерий полноты разделения сравнительно мало зависит от параметров мембраны, варьируясь в пределах $\xi=0,109 \div 0,146$ при изменении на 24÷25%, в то время как при кальциевом маркере $\xi=0,042 \div 0,143$, т.е. изменяется на 52÷71%. Таким образом, методическая погрешность применения хлоридного маркера в 2,2÷2,8 раза меньше, чем кальциевого маркера.

Для организации непрерывного контроля полноты фильтрационного разделения белковых и минеральных компонентов растворов можно использовать твердотельный ионоселективный электрод из AgCl с мембраной.

НЕСТАЦИОНАРНАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

В.Л. Головашин

Тамбовский государственный технический университет

Разработана нестационарная математическая модель совместного тепло-массопереноса многокомпонентных растворов в электробаромембранных аппаратах трубчатого типа. Получена система нелинейных дифференциальных уравнений, позволяющая определять концентрацию и температуру пермеата, а так же объем раствора, концентрации и температуру в емкости исходной жидкости. Математическая модель построена с учетом осмотического и электроосмотического переноса растворителя. Проверена адекватность предложенной математической модели.

Ключевые слова: электроосмос, осмос, поток, коэффициент задержания, теплоперенос, математическая модель.

Для описания и объяснения явления массопереноса в электробаромембранных процессах, а также для построения математических моделей и расчета используются различные подходы и уравнения переноса [1] растворенного вещества и растворителя через мембрану для жидкой и мембранной фазы. При проектировании электробаромембранных процессов разделения необходимо знать основные параметры для простейшей схемы электробаромембранного разделения (рис. 1).

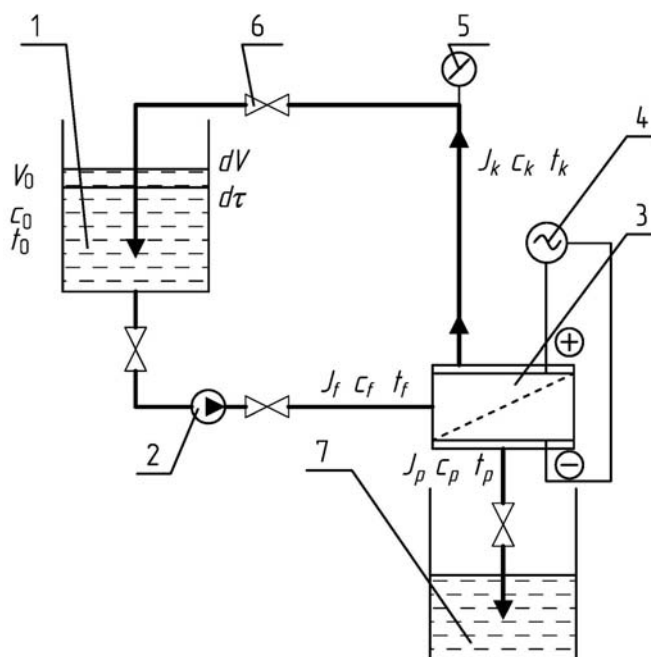


Рис. 1. Схема электробаромембранной установки

- 1 - емкость исходного раствора; 2 - насос; 3 – трубчатый электробаромембранный аппарат;
4 – источник постоянного тока; 5 - манометр; 6 - дроссель; 7 - емкость пермеата

Математическая модель построена при следующих допущениях:

1. Насос обеспечивает постоянство подачи;
2. В промежуточной емкости и емкости пермеата режим идеального перемешивания;

3. Изменением плотности и теплоемкости жидкости пренебрегаем.

4. Теплоемкость подчиняется закону аддитивности.

Основными параметрами для каждой схемы электробаромембранного разделения являются:

$R_{1,2}$ - коэффициент задержания первого и второго компонента;

$V_0, c_{10,20}$ – начальный объем емкости исходной жидкости (м^3) и начальные концентрации компонентов в емкости исходной жидкости ($\text{кг}/\text{м}^3$);

J_f, J_k, J_p - расход исходной жидкости, концентрата и пермеата ($\text{м}/\text{с}$);

$c_{1f,2f}, c_{1k,2k}, c_{1p,2p}$ - концентрация растворенных веществ в исходной жидкости, концентрате и пермеате ($\text{кг}/\text{м}^3$); t_f, t_k, t_p - температура исходной жидкости, концентрата и пермеата (К). Зная параметры для простейшей схемы электробаромембранного разделения и производительность по одному из потоков (в зависимости от цели процесса – разделение или концентрирование) можно рассчитать время для каждой стадии процесса тем самым определить эффективность работы электробаромембранной установки.

Математическая запись задачи для прианодного электробаромембранного аппарата:

Начальные условия для емкости исходной жидкости:

$$V(0) = V_0, \quad (1)$$

$$c_{1f}(0) = c_{1f0}, \quad (2)$$

$$c_{2f}(0) = c_{2f0}, \quad (3)$$

$$t_f(0) = t_{f0}, \quad (4)$$

Начальные условия для емкости пермеата:

$$V_p(0) = V_{p0}, \quad (5)$$

$$c_{1p}(0) = c_{1p0}, \quad (6)$$

$$c_{2p}(0) = c_{2p0}, \quad (7)$$

$$t_p(0) = t_{p0}, \quad (8)$$

Результирующая система уравнений:

$$\frac{dV}{d\tau} = -(J_p + J_e - J_o) \cdot F_m, \quad (9)$$

Компонент 1

$$\frac{dc_{1f}}{d\tau} = \frac{c_{1f} \cdot (J_p + J_e - J_o) \cdot F_m \cdot R_1}{V}, \quad (10)$$

Компонент 2

$$\frac{dc_{2f}}{d\tau} = \frac{c_{2f} \cdot (J_p + J_e - J_o) \cdot F_m \cdot R_2}{V}, \quad (11)$$

$$\frac{dV_p}{d\tau} = (J_p + J_e - J_o) \cdot F_m, \quad (12)$$

$$\frac{dc_{1p}}{d\tau} = \frac{c_{1f} \cdot (J_p + J_e - J_o) \cdot F_m \cdot (1 - R_1)}{V_p}, \quad (13)$$

$$\frac{dc_{2p}}{d\tau} = \frac{c_{2f} \cdot (J_p + J_e - J_o) \cdot F_m \cdot (1 - R_2)}{V_p}, \quad (14)$$

$$t_k = \frac{i^2 \cdot F_m^2 \cdot R_a}{\theta_f \cdot (1,5 \cdot (J_p + J_e - J_o) - J_f)} - t_f \cdot \frac{(J_f + 0,5 \cdot (J_p + J_e - J_o))}{(1,5 \cdot (J_p + J_e - J_o) - J_f)}, \quad (15)$$

$$\frac{dt_f}{d\tau} = \frac{(J_p + J_e - J_o) \cdot (\rho_f \cdot t_f - t_k) - J_f \cdot (t_f - t_k)}{V \cdot \rho_f}, \quad (16)$$

$$\frac{dt_p}{d\tau} = \frac{(J_p + J_e - J_o) \cdot (\rho_f \cdot t_f - t_k)}{V_p \cdot \rho_f}, \quad (17)$$

В формулах (1-17) обозначено:

V, V_p – объем емкости исходной жидкости и емкости пермеата, м³; $\theta_{f,p,k}$ – теплоемкость исходного раствора, пермеата и концентрата, Дж/кг К; $\rho_{f,p,k}$ – плотность исходного раствора, пермеата и концентрата, Дж/кг К; i – плотность тока, А/м²; F_m – рабочая поверхность мембраны, м²; R_a – сопротивление межэлектродного пространства, Ом; $J_{p,e,o}$ – гидродинамический, электроосмотический и осмотический поток растворителя, м/с; τ – время проведения процесса, сек.

Поскольку суммарный поток растворителя и коэффициент задержания мембран являются функциями концентрации и времени система (1÷17) является нелинейной и не имеет аналитического решения, поэтому решаем ее численным методом [2].

Эксперименты проводились на электробаромембранной установке, оснащенной электробаромембранным трубчатый модулем, для многокомпонентных водных растворов (триполифосфат натрия+гидрокарбонат натрия). Температура в системе контролировалась образцовым термометром. Для проведения опытов использовались мембраны марки ОПМ-К, предварительно обжатые при давлении $P=4$ МПа, до постоянных значений производительности.

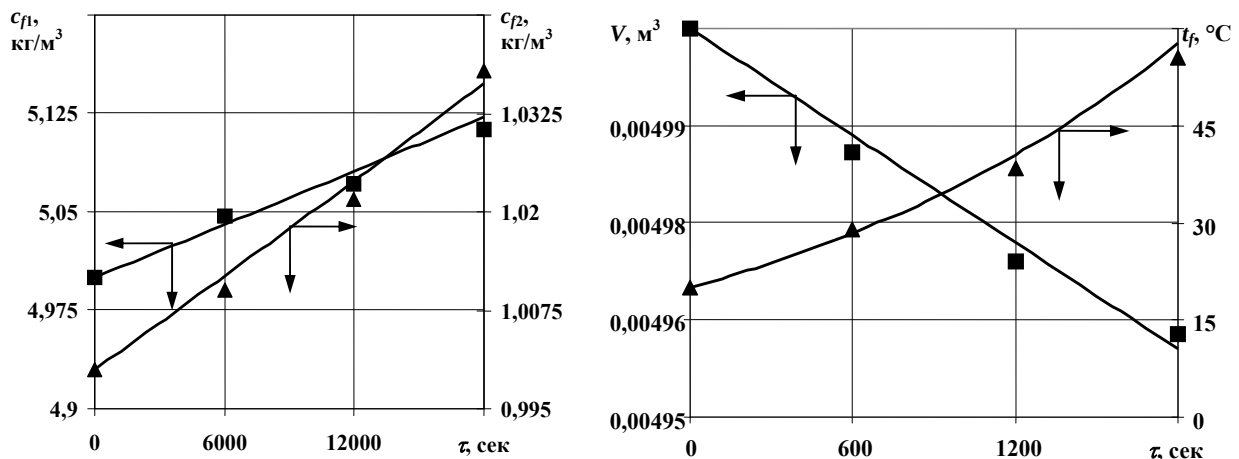


Рис. 2. Сравнение расчетных и экспериментальных данных

Сплошная линия – расчет, точки - эксперимент

Время проведения опытов составляло 18000 секунд, плотность тока 3 А/м², рабочее давление 4 МПа, начальный объем в емкости исходной жидкости 0,005 м³. Сравнение результатов расчета и экспериментальных данных проведено на рис. 2). Из графиков видно, что результаты экспериментов и расчет совпадают достаточно хорошо, что свидетельствует об адекватности предложенной математической модели реальному электробаромембранному процессу и возможности использовать данную модель в инженерных расчетах.

Список литературы

1. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. - М.: Химия. 1978. - 352 с.
2. Демидович Б.П., Марон И.А. Основы вычислительной математики (3-е изд.). М.: Наука, 1966. 664 с.

КОЭФФИЦИЕНТ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ УСАДКИ МЕМБРАН

С.В. Ковалев

Тамбовский государственный технический университет

Представлены исследования гидродинамической проницаемости при исследовании усадки мембран МГА-80 П и ОПМН-П в зависимости от времени проведения эксперимента.

Ключевые слова: мембрана, усадка, процесс.

Изучение усадки полупроницаемых мембран является актуальной задачей, в конечном счете, данное явление может быть связано с массопереносными характеристиками мембран при разделении реальных промышленных стоков и растворов, методика исследования опирается на работу [1]. Экспериментальные данные, полученные при влиянии рабочего давления на усадку пористой нанофильтрационной мембраны ОПМН-П с течением времени представлены на рисунке 1 с одновременным исследованием двух образцов мембран одинакового типа.

Анализируя зависимость коэффициента гидродинамической проницаемости мембраны ОПМН-П при постоянном давлении $P = 1,5$ [МПа] и температуре $t = 295$ [K], рисунок 4.21, можно отметить несколько участков убывания и стабилизации коэффициента гидродинамической проницаемости.

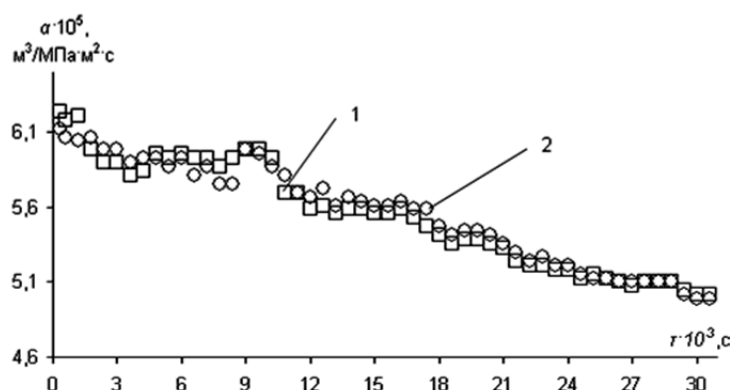


Рис. 1. Зависимость коэффициента гидродинамической проницаемости мембраны ОПМН-П при постоянном давлении $P = 1,5$ МПа и температуре $t = 295$ К от времени проведения процесса

1 – правая камера разделения с мембраной; 2 – левая камера разделения с мембраной

Участки убывания коэффициента гидродинамической проницаемости с течением времени при постоянной температуре и давлении, рис. 1, характеризуются более резким наклоном кривой в сторону уменьшения данного коэффициента, на что оказывает влияние рабочее давление при несформированном уплотненном состоянии пористой структуры мембраны ее матрицы и основания (пористой основы) в интервале времени ($0 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^3$; $9 \cdot 10^3 - 12 \cdot 10^3$; $17,4 \cdot 10^3 - 21,6 \cdot 10^3$ с), наблюдается эффект релаксации мембраны.

Участки стабилизации (уплотненное состояние мембраны) коэффициента гидродинамической проницаемости при постоянном давлении и температуре, в интервале времени ($3 \cdot 10^3 - 9 \cdot 10^3$; $12 \cdot 10^3 - 17,4 \cdot 10^3$; $21,6 \cdot 10^3 - 28,8 \cdot 10^3$; с) в данном случае, вероятно, структура активного слоя и основания мембраны приходит в стабильное состояние. Общая зависимость коэффициента гидродинамической проницаемости от времени проведения

процесса, рис. 1, - убывающая. При периодической смене отработанной в эксперименте дистиллированной воды и замене на новую дистиллированную воду (однократно) коэффициент гидродинамической проницаемости в этом случае незначительно возрастает в интервале значения времени ($9 \cdot 10^3 - 10,8 \cdot 10^3$ с), что видимо, связано с исчезновением остаточных деформаций подложки мембраны и активного слоя. Таким образом, можно привести рекомендации, что использование мембраны ОПМН-П для процессов разделения водных растворов и промышленных стоков наиболее приемлемо вести при предварительной обработке данной мембраны с применением дистиллированной воды при $P = 1,5$ [МПа] не менее 14400 - 28800 [с]. Воспроизводимость полученных экспериментальных данных по коэффициенту гидродинамической проницаемости от времени проведения эксперимента подтверждается использованием в исследовании двух типов нанофильтрационных мембран ОПМН-П одинаковой площадью, расположенных в течение некоторого заданного промежутка времени, в первой и второй камерах разделения.

При исследовании аналогичным образом мембран серии МГА-80П, наблюдалась следующая зависимость коэффициента гидродинамической проницаемости от времени проведения эксперимента, рис. 2.

Анализируя зависимость коэффициента гидродинамической проницаемости мембраны МГА-80П при постоянном давлении $P = 1,0$ [МПа] и температуре $t = 295$ [K], рис. 2, можно отметить несколько участков возрастания, убывания и стабилизации коэффициента гидродинамической проницаемости.

Для временного интервала ($0 \cdot 10^3 - 12 \cdot 10^3$ с.) характерно изменение коэффициента гидродинамической проницаемости в сторону возрастания, что связано, вероятно, с постепенным уплотнением структуры мембран под действием рабочего давления.

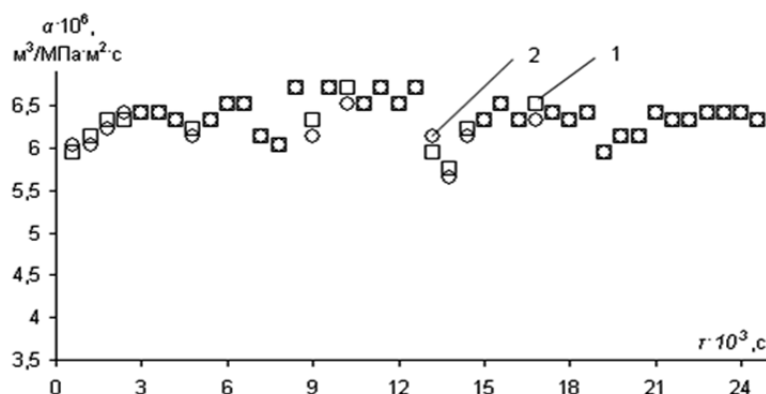


Рис. 2. Зависимость коэффициента гидродинамической проницаемости мембраны МГА-80П при постоянном давлении $P = 1,0$ [МПа] и температуре $t = 295$ [K] от времени проведения процесса

1 – правая камера разделения с мембраной; 2 – левая камера разделения с мембраной

Далее исследуемый коэффициент гидродинамической проницаемости незначительно снижается в интервале времени ($12 \cdot 10^3 - 15 \cdot 10^3$ с) который связан с изменением гидродинамической обстановки в канале камер аппарата, а затем переходит в участок стабилизации ($15 \cdot 10^3 - 24 \cdot 10^3$ с) (уплотненное состояние мембраны) в данном случае, вероятно, структура активного слоя и основания мембраны приходит в стабильное сжатое состояние.

Список литературы

1. Ковалев, С.В. Методика определения коэффициента гидродинамической проницаемости нанофильтрационной мембраны // Хим. и нефт. машиностроение. 2013. № 5. С. 5–9.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИДКИХ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ СМЕСЕЙ

В.М. Седелкин, Л.Н. Потехина, Д.Ф. Олейникова, Е.О. Горохолинская, Д.А. Машкова

Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного
технического университета имени Ю.А. Гагарина

*Целью настоящей работы являлась разработка и исследование полимерных
фильтрационных мембран для разделения жидких полидисперсных смесей.*

Ключевые слова: Фильтрационные мембраны, диацетаты целлюлозы,
ультрафильтрация, вторичное молочное сырье.

Основной тенденцией в развитии современных промышленных технологий является снижение ресурсоэнергопотребления на выработку продукции с соблюдением требований по охране окружающей среды. Реализации этой тенденции способствует разработка технологических процессов на основе мембранных методов.

В различных промышленных технологиях огромную роль играют процессы разделения жидких полидисперсных смесей (растворов). Традиционные процессы разделения растворов (дистилляция, ректификация, экстракция, сорбция-десорбция и др.) характеризуются высокой ресурсоэнергоемкостью. Применение для этих целей мембранной фильтрации приводит к радикальным изменениям в химической, пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности, а также в водоподготовке и водоочистке. В широком внедрении фильтрационных наносистем многие видят точку опоры для революционных изменений в сфере высоких технологий, в том числе, в области разделения белково-углеводных смесей.

Среди белково-углеводных смесей особое место занимает вторичное молочное сырье (ВМС), в частности – молочная сыворотка, которая является биологически ценным пищевым сырьем. В молочной сыворотке обнаружено более 30 макро-, микро- и ультрамикроэлементов. В нее переходят практически все витамины молока, и в первую очередь водорастворимые, а некоторые (например, холин) даже накапливаются. Анализ белкового, углеводного и липидного комплексов свидетельствует о высокой ценности молочной сыворотки как пищевого сырья, промышленная переработка которого необычайно перспективна и экономически целесообразна. Для глубокой переработки ВМС наиболее перспективными являются мембранные технологии.

Среди мембранных методов важнейшее место занимают нано- и ультрафильтрация, которые перспективны для выделения и концентрирования из многокомпонентных смесей веществ с широким диапазоном молекулярных масс ($M=0,1-1000$) кДа (животных, молочных, растительных белков и др.).

Основным элементом любой фильтрационной системы является селективно проницаемая мембрана, принцип работы которой внешне очень прост – пропустить через себя одни вещества и задержать другие. Среди наноразмерных материалов селективно проницаемые фильтрационные мембраны занимают особое положение. Это связано с тем, что по своей морфологии сами мембраны представляют собой сеть пор в матричном каркасе и разделяют две различные фазы, отличающиеся физически и/или химически от фаз мембраны. При этом мембрана обладает свойствами, позволяющими ей под действием приложенных потенциалов управлять процессами массопереноса между разделяемыми фазами, а качественные и количественные характеристики этой управляющей функции в основном зависят от структурной организации материала мембраны.

Фильтрационные мембраны изготавливаются из различного сырья, но основным сырьем для их производства являются полимеры. Мировой рынок полимерных мембран достигает 80 %.

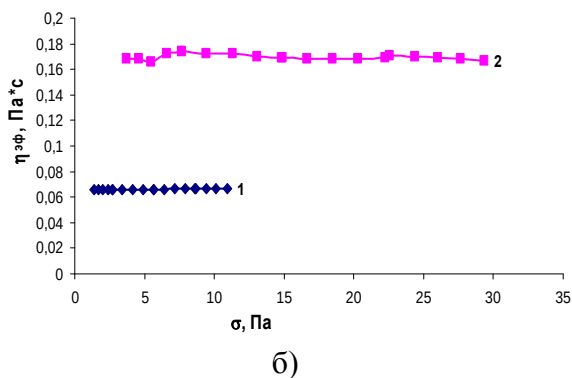
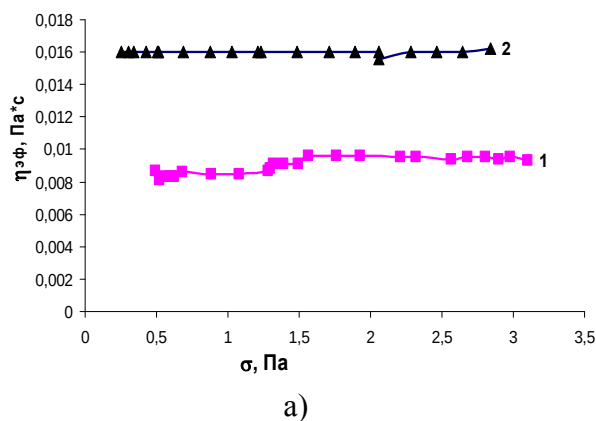
В качестве исходного полимерного сырья в данной работе был использован промышленный порошкообразный воздушно-сухой диацетат целлюлозы (ДАЦ) хлопкового происхождения.

Известно, что на структуру и функциональные свойства фильтрационных полупроницаемых мембран определяющее влияние оказывает рецептура поливочного (формовочного) раствора, и, прежде всего, выбор системы полимер-растворитель. Известно, что наиболее эффективным растворителем при получении мембранных материалов на основе вторичных ацетатов целлюлозы является метилацетат. Однако вместо дорогостоящего химически чистого метилацетата целесообразно использовать более дешевый технически чистый ацетон, который приемлем и по стоимости, и по растворяющей способности. Поэтому именно ацетон использован в качестве растворителя в исследованных нами полимерных смесях.

Эксплуатационные свойства фильтрационных мембран (селективность, проницаемость) в основном определяются их морфологическими особенностями, которые, в свою очередь, в значительной степени зависят от рецептуры и структуры исходного формовочного раствора.

Структурные изменения полимерных растворов проявляются через конформационное состояние макромолекул – их форму, построение, расположение. Наиболее информативными методами изучения конформаций макромолекул в растворах является измерение их реологических и оптических характеристик.

Основной реологической характеристикой полимерных растворов является их вязкость. Для характеристики вязких течений полимерных растворов используются предельное число вязкости (характеристическая вязкость) $[\eta]$ и эффективная вязкость $\eta_{эф}$.



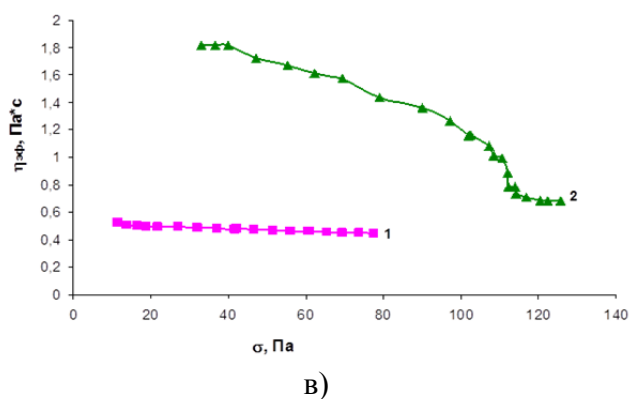


Рис. 1. Кривые течения полимерных растворов ДАЦ в ацетоне различной концентрации
 а) 1 – 3% ДАЦ; 2 – 5% ДАЦ; б) 1 – 7% ДАЦ; 2 – 10% ДАЦ; в) 1 – 15% ДАЦ; 2 – 20% ДАЦ

Как видно из рис. 1, вязкость полимерных растворов очень сильно зависит от концентрации. Вязкость растет с увеличением содержания полимера в растворе, причем эта зависимость нелинейная. Концентрация полимера в растворах, используемых для формирования полупроницаемых мембран, изменяется в диапазоне 3-10 % (при сухом способе формирования) и 10-20 % (при мокром способе формирования). В этом диапазоне концентраций полимера в растворе вязкость последнего, при прочих равных условиях, изменяется в ≈ 200 раз.

Для управления структурообразованием при переходе золя в гель к полимеру и растворителю могут добавляться другие компоненты (соразтворители, агенты набухания, нерастворители-порообразователи, твердые дисперсные наполнители). Спектр взаимодействий отдельных веществ в таких многокомпонентных полимерных смесях еще более сложный, чем спектр взаимодействий полимер - один растворитель. Состояние и поведение отдельных компонент в многокомпонентных смесях будет зависеть от природы полимера и его концентрации, природы и концентрации других веществ, добавляемых в раствор.

На рис. 2 приведены кривые течения для растворов ДАЦ, включающих кроме основного растворителя различные нерастворители-порообразователи (протофильные добавки). В качестве добавок были выбраны вещества, обладающие определенным сродством к полимеру и растворителю и обеспечивающие необходимый спектр их взаимодействий.

Сравнение реологических свойств полученных растворов (см. рис. 2) показывает, что введение добавок снижает вязкость формовочных растворов.

Более детальное изучение структуры растворов с привлечением метода спектра мутности указывает на повышение изотропности растворяющих систем в присутствии нерастворителей-порообразователей. Их введение в раствор сопровождается уменьшением размеров микрогелевых частиц (дисперсной фазы раствора в виде агрегатированных макромолекул) и увеличением их числа в единице объема.

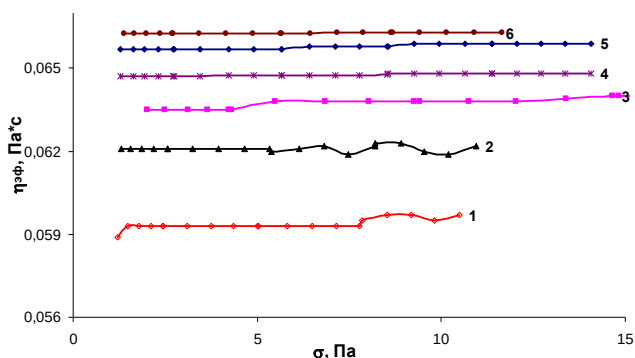


Рис. 2. Кривые течения ацетоновых растворов ДАЦ, включающих нерастворители-порообразователи (протофильные добавки)
 1 – 7%ДАЦ +5% воды; 2 – 7%ДАЦ+3% воды; 3 – 7%ДАЦ+1% воды; 4 – 7%ДАЦ+15% этилового спирта; 5 – 7%ДАЦ+5% этилового спирта; 6 – 7%ДАЦ

Степень дезагрегирующего действия различных протофильных веществ на МГЧ различна и зависит от концентрации этих веществ и степени их несовместимости с сольватируемым полимерным компонентом отливочного раствора. Под действием протофильных добавок МГЧ распадаются на более мелкие фрагменты, вплоть до агрегатов с размерами $\approx 0,02-0,05$ мкм. При этом раствор становится более однородным и менее вязким. Например, при введении в 7%-ный исходный раствор ДАЦ в ацетоне этилового спирта размеры МГЧ уменьшаются от 0,62 мкм (раствор без спирта) до 0,32 мкм (содержание спирта 15%). Снижение концентрации полимера в растворяющей системе приводит к уменьшению размеров МГЧ. Так в 5%-ных растворах ДАЦ размеры МГЧ составляют, соответственно, 0,5 и 0,26 мкм.

Добавление воды в полимерный раствор может играть двоякую роль. При низких концентрациях (до $\sim 5\%$) вода действует как соразтворитель, способствуя ускорению набухания полимера и его сольватации через межмолекулярные и внутримолекулярные водородные связи. Являясь амфипротонным веществом, вода дополняет основной растворитель – ацетон, имеющий сильнополярные связи с карбонильной группой полимера, своими сильнополярными связями с гидроксильной группой полимера, ускоряя и улучшая его растворение. Об этом свидетельствует более низкая вязкость растворов ДАЦ в ацетоне с водой в количестве 1, 3 и 5%, а также более высокая их изотропность. При концентрациях воды $> 5\%$ ее добавление будет снижать растворяющую способность системы за счет уменьшения относительной концентрации ацетон-полимер, что приведет к росту агрегатирования МГЧ с увеличением их размеров.

Известно, что разделяющая способность мембранных материалов, их производительность и стабильность характеристик зависят не только от химической природы полимера, рецептуры формовочных смесей, но и от технологии получения изделий.

Опытные образцы изделий изготавливались нами методом полива тщательно перемешанной формовочной смеси на гладкую стеклянную подложку толщиной 20 мм. Подложка шлифовалась к торцу специальной цилиндрической формы диаметром 70 мм, которая позволяла отливать изделия различной толщины.

Одной из основных структурных характеристик фильтрационных мембранных материалов является их пористость.

Нами изучена пористость мембран, полученных из растворов с составом 7%ДАЦ+ацетон+5% воды и 7%ДАЦ+ацетон+5% этилового спирта.

Анализ интегральных порометрических кривых показывает, что введение таких жидкостей, как спирт и вода в формовочный раствор приводит к росту пористости мембран. Введение 5% спирта увеличило пористость до 14,3%, а введение 5% воды повысило пористость до 21,5%.

Характер влияния этилового спирта на формирование мембран отличается от характера влияния воды. Это можно объяснить тем, что спирт не обладает, как вода, полярными связями с функциональными группами ацетата целлюлозы и не участвует, находясь в растворе, в процессах набухания и сольватации полимера. Действительно, как показали исследования, пористость мембран, изготовленных из раствора с добавлением воды, в 1,5 раза больше, чем у мембран, изготовленных из раствора с добавлением спирта.

Результаты дифференциальной порометрии показали, что для образца, сформованного из раствора с добавлением воды, характер дифференциальной порограммы существенно изменился по отношению к базовому (7%ДАЦ+ацетон). Установлено, что в данном образце сильно возросло количество средних мезопор, расположенных в интервале радиусов 10-100 нм. За счет образования именно этих пор интегральная пористость мембран, изготовленных по данной технологии, возросла до 21,5%.

Полученные результаты порометрии дают основание отнести эти мембраны по принятой классификации к ультрафильтрационным, предназначенным для задержания ингредиентов с размерами 10-300 нм. Поскольку в данных мембранах 95% всех пор имеют радиусы < 100 нм, то с 95% селективностью все частицы с $r > 100$ нм будут ими задерживаться.

Основными эксплуатационными характеристиками фильтрационных мембран являются проницаемость и селективность.

Для баромембранной фильтрации проницаемость мембран характеризует ее способность пропускать через себя поток фильтрата под действием градиента давления. Для количественного определения проницаемости использовалась удельная производительность мембраны G . Селективность мембраны характеризует ее способность разделять компоненты смеси. Для количественного определения селективности использовалась величина задерживающей способности (фактора разделения) мембраны ϕ . Проницаемость и селективность разработанных мембран определялись в процессе фильтрации многокомпонентной жидкой смеси, в качестве которой (объект исследования) использовалась творожная сыворотка, очищенная от жировых включений в поле центробежных сил.

В опытах исследовалась проницаемость мембран, как по творожной сыворотке, так и по дистиллированной воде.

На рис. 3 приведены экспериментальные данные по изменению проницаемости и селективности разработанных мембран. Рост концентрации полимера в формовочном растворе приводит к падению производительности мембран, что объясняется снижением их пористости (рис. 3а). Проницаемость мембран по сыворотке значительно ниже, чем по воде. Это, видимо, вызвано блокировкой пор мембраны белковыми фракциями.

Селективность мембран, изготовленных из растворов ДАЦ+ацетон, составляет 60-70%. Такая сравнительно невысокая селективность объясняется наличием в данных материалах пор с радиусами > 100 нм. Так как сывороточные белки состоят из пяти фракций, диапазон радиусов частиц которых $r_{\text{ч}}$ составляет $15 \div 100$ нм, то часть частиц с малыми размерами проскакивает через крупные поры, снижая тем самым величину задерживающей способности мембран.

Из рис. 3б видно, что с ростом концентрации спирта в растворе удельная производительность мембран увеличивается, что связано с ростом их пористости. Величина задерживающей способности также зависит от концентрации спирта в растворе. Максимальное значение ϕ имеет место при концентрации спирта 15% и достигает величины 0,80. Столь высокое значение фактора разделения в данном случае связано с тем, что данные мембраны не содержат поры с радиусами > 100 нм и большая часть фракций белка задерживается мембраной.

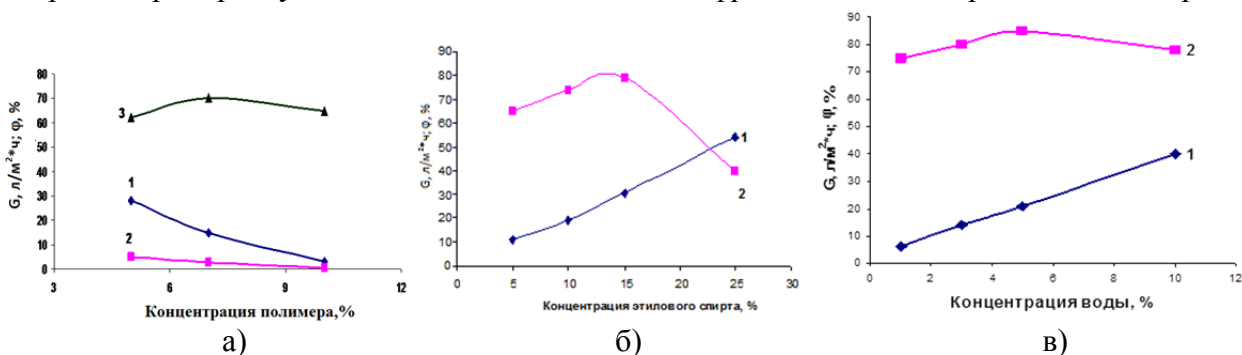


Рис. 3. Зависимости удельной производительности (G) и задерживающей способности (ϕ) от концентрации в формовочной смеси: а) полимера; б) этилового спирта; в) воды
1 – удельная производительность по сыворотке; 2 – селективность по белку; 3 – удельная производительность по воде

Как видно из рис. 4в, в сравнимых условиях проницаемость мембран с добавлением воды выше проницаемости мембран, изготовленных из растворов 7% ДАЦ+ацетон и 7% ДАЦ+ацетон+спирт. Рост проницаемости рассматриваемых мембран объясняется их большей общей пористостью (21,5% против 8% и 14,3%). Селективность данных мембран составляет 75-85%. Максимальное значение задерживающей способности достигает 85% при введении в формующий раствор 5% воды

Проведенные исследования дают основания рекомендовать разработанные полимерные фильтрационные мембраны для разделения жидких полидисперсных смесей, в том числе для установок ультрафильтрации вторичного молочного сырья.

ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИЯ РАСТВОРОВ АМИНОКИСЛОТ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДАЛИЗА

Т.В. Елисеева, А.Ю. Харина, В.И. Кабанова

Воронежский государственный университет

Исследовано влияние типа ионообменной мембраны, природы ионов минеральной соли и строения боковой группы аминокислоты на количественные характеристики деминерализации аминокислотных растворов. Установлены особенности поведения компонентов электромембранной системы при электродиализе модельных растворов аминокислоты и минеральной соли.

Ключевые слова: деминерализация, электродиализ, аминокислота, ионообменная мембрана.

Разделение аминокислот и минеральных солей может быть достаточно эффективно осуществлено методом электродиализа, однако, способность аминокислоты как амфолита к перезарядке и взаимодействиям с продуктами диссоциации воды на межфазных границах мембрана-раствор приводит к ряду особенностей их поведения при деминерализации. Исследование транспорта аминокислот через ионообменные мембраны из смешанных растворов с неорганическими солями позволяет выбрать условия для успешного проведения процесса обессоливания.

Эксперименты проводились в семисекционной электродиализной ячейке лабораторного типа с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами. В работе использовались гетерогенные катионообменные мембраны МК-40 (фиксированные сульфогруппы), анионообменные мембраны МА-41 (фиксированные группы $^{-}\text{N}(\text{CH}_3)_3$) и МА-40 (аминогруппы разной основности) производства ОАО «Щекиноазот», а также гомогенные анионообменные мембраны Selemion[®] AMT (фиксированные группы: $^{-}\text{N}(\text{CH}_3)_3$) и катионообменные мембраны СМТ (фиксированные сульфогруппы) компании «Asahi Glass», Япония. Исходный раствор аминокислоты в смеси с одной из минеральных солей NaCl, LiCl или KCl подавался в 4 среднюю секцию электродиализатора, в соседние камеры 3 и 5 поступала дистиллированная вода, а в 1, 2, 6, 7 - растворы K₂SO₄ или Na₂SO₄. Проводился анализ растворов, вытекающих из 3, 4, 5 -камер.

В качестве объектов исследования выбраны α -аминокислоты с различным строением боковой цепи: фенилаланин (Phe), аланин (Ala), триптофан(Trp).

В работе проведено сравнение массопереноса аминокислот при электродиализе раствора аминокислота + NaCl с использованием в системе гетерогенных анионообменных мембран МА-41 и гомогенных анионообменных мембран АМТ для выявления влияния типа мембраны на поток аминокислоты в процессе деминерализации. Сравнение потока алкилароматической аминокислоты Phe через гомогенную и гетерогенную мембраны как функции плотности тока представлено на рис. 1.

Зависимость потоков Phe через гетерогенные ионообменные мембраны от плотности тока (рис. 1) имеет традиционный для амфолита вид с максимумом при достижении предельной плотности тока - начало действия барьерного эффекта, с последующим увеличением массопереноса под действием эффекта облегченной электромиграции. Перенос Phe через гомогенные анионообменные мембраны больше, чем через гетерогенные, поэтому использование гомогенных мембран представляется менее эффективным для деминерализации его растворов с точки зрения увеличения потерь целевого продукта.

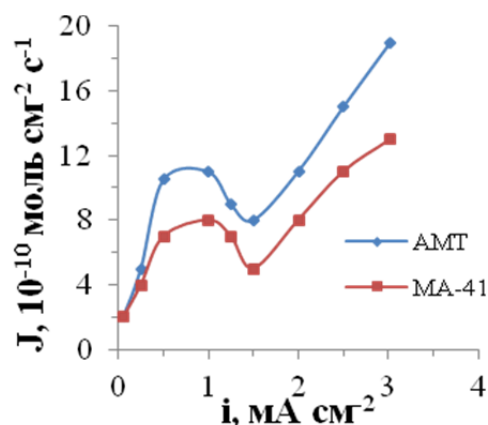
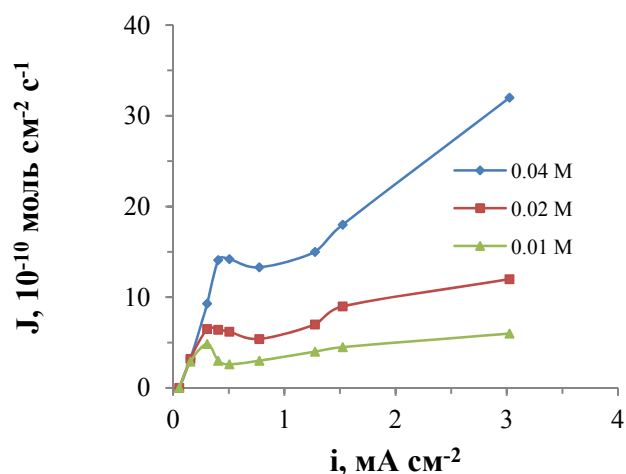
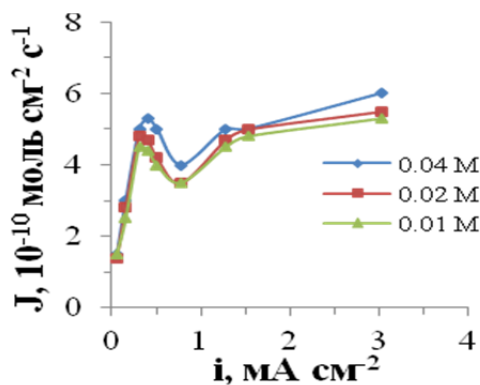


Рис. 1. Зависимость потоков Phe через мембраны MA-41 и AMT от плотности тока при электродиализе смешанных растворов аминокислоты и NaCl

Исследовано также влияние природы и концентрации минеральных катионов на массоперенос аминокислоты через гомогенную катионообменную мембрану CMT. На рисунке 2 показаны зависимости потоков Phe от плотности тока при электродиализе растворов Phe-NaCl и Phe+KCl в диапазоне концентраций минеральных солей от 0.01M до 0.04M.



а)



б)

Рис. 2. Зависимость потоков Phe через мембрану CMT от плотности тока при электродиализе растворов
а) Phe+NaCl, б) Phe+KCl с различной концентрацией минеральной соли

Увеличение содержания ионов Na^+ в системе сильно влияет на массоперенос аминокислоты через мембрану СМТ: при больших концентрациях катионов Na^+ происходит увеличение потока аминокислоты при одной и той же плотности тока. Увеличение концентрации катионов K^+ в исходном растворе не оказывает значимого влияния на транспорт алкилароматической аминокислоты через мембрану СМТ. Подобные зависимости были получены для гетерогенной катионообменной мембраны.

Наличие ионов Na^+ в системе снижает эффективность процесса обессоливания алкилароматических аминокислот за счет увеличения потерь аминокислоты из-за ее сопряженного транспорта в гидратной оболочке этого минерального иона.

Максимально достигаемые степени обессоливания (α) с различными катионообменными и анионообменными мембранами и потери (L) аминокислоты в процессе электродиализа раствора Phe + KCl рассчитаны и представлены в таблице 1.

Таблица 1

α и L аминокислоты при электродиализе раствора Phe+KCl, обусловленные нецелевыми потоками аминокислоты через различные мембраны ($i=3\text{мА/см}^2$)

Мембрана	α , %	L_{Phe} , %
МА-41	98.9	11.3
МК-40	98.9	1.6
АМТ	99.9	14.6
СМТ	99.9	1.9

Применение гетерогенных мембран позволяет сократить потери аминокислот при деминерализации их растворов. Изучение процесса обессоливания растворов аминокислот с различными боковыми группами в смеси с минеральными солями показало, что во всех системах максимальные потери аминокислоты наблюдаются в присутствии LiCl, минимальные - из раствора, содержащего KCl.

Наибольшие степени обессоливания по катионам минеральной соли достигаются для растворов аминокислоты и KCl. Минимальные степени обессоливания наблюдаются для растворов аминокислот, содержащих ионы Li^+ , что согласуется с рядом селективности катионообменной мембраны к исследуемым катионам минеральной соли. Степени обессоливания по анионам минеральной соли достигают меньших величин, чем по катионам минеральной соли при одних и тех же плотностях тока за счет конкурентного переноса электрического тока анионами аминокислоты.

Различия в потоках аминокислот Phe, α -Ala и Trp из смешанных растворов аминокислоты и одной из исследуемых минеральных солей через анионообменную мембрану МА-40 и через катионообменную мембрану МК-40 позволяют выявить наибольшие общие потери α -Ala. Наименьшие потери аминокислоты при ее деминерализации из-за массопереноса как через катионообменную, так и анионообменную мембрану наблюдаются в случае Trp. Это обусловлено его наименьшей подвижностью ввиду наибольшего объема аминокислоты в ряду исследуемых органических амфолитов. Наибольшие потери аминокислоты Phe отмечаются за счет переноса через анионообменную мембрану.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕМБРАННЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА

И.Г. Чигаев, Л.Ф. Комарова, Ж.С. Конышева

Алтайский государственный технический университет имени И.И. Ползунова

Показана актуальность проблемы повышенного содержания железа в подземных водах. Приведены результаты исследований новых осажденных мембран на основе минеральных компонентов, показана перспективность их применения.

Ключевые слова: обезжелезивание, мембранные методы, осажденные мембраны, ультрафильтрация.

В настоящее время подземные воды играют значительную роль в хозяйственно-питьевом водоснабжении населения России, в том числе Западной Сибири, при этом отмечается тенденция к увеличению их использования, что обусловлено лучшим качеством, защищенностью от антропогенного загрязнения и меньшей подверженности сезонным колебаниям по сравнению с поверхностными источниками. Эти и другие преимущества предопределили широкое использование подземных вод для водоснабжения. Однако подземные источники, в ряде случаев, не отвечают нормативным требованиям вод питьевого качества.

В подземных водах Западной Сибири наблюдаются значительные превышения по ионам железа, марганца и общей жесткости. При этом повышенное содержание железа не только вызывает зарастание трубопроводов и запорной арматуры, но и является опасным для здоровья населения.

Существующие на сегодняшний день методы обезжелезивания основываются на фильтровании через зернистую загрузку на скорых фильтрах в комбинации с реагентным или безреагентным окислением. В качестве загрузок применяются различные материалы как инертные, так и каталитические. Номенклатура зернистых сорбентов отличается большим разнообразием и различными характеристиками: условия применения, эффективность очистки, требования по регенерации. Однако можно выделить несколько общих недостатков данных материалов: истираемость нанесенного каталитического слоя, применение химических реагентов, высокое потребление воды на собственные нужды, высокие требования к режимам промывки при регенерации [1].

Относительно современных требований к экологической безопасности при производстве фильтрующих элементов и их эксплуатации, к наиболее перспективным, для обезжелезивания воды, относятся мембранные методы очистки [2].

Были проведены исследования по обезжелезиванию на новых осажденных мембранах, отличительной особенностью которых является высокая проницаемость, и ее малое снижение во времени. Общая схема процесса показана на рис 1.

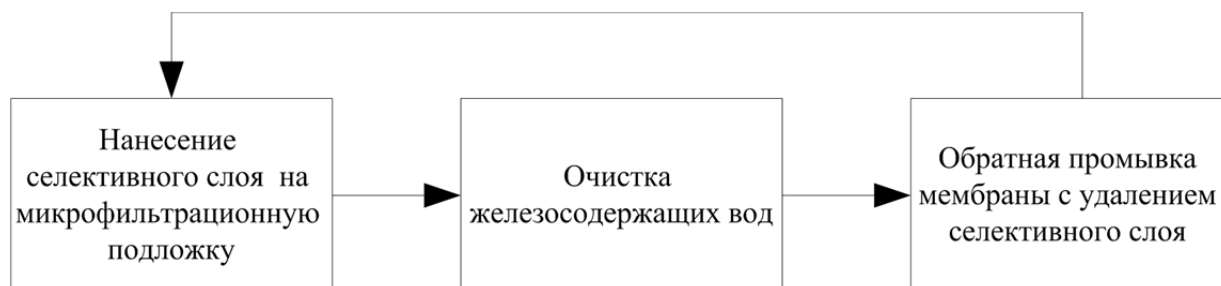


Рис. 1. Блок-схема технологии обезжелезивания с применением осажденных мембран

На рис. 2 показаны зависимости эффективности очистки железосодержащих вод с помощью осажденной мембраны на основе полимерной микрофильтрационной подложки (размер пор 5 мкм) и бентонита, используемого в качестве мембранообразующей добавки (с различными концентрациями в растворе для нанесения). При этом проницаемость мембран составляла не менее $27,3 \cdot 10^3$ л/(м²·ч).

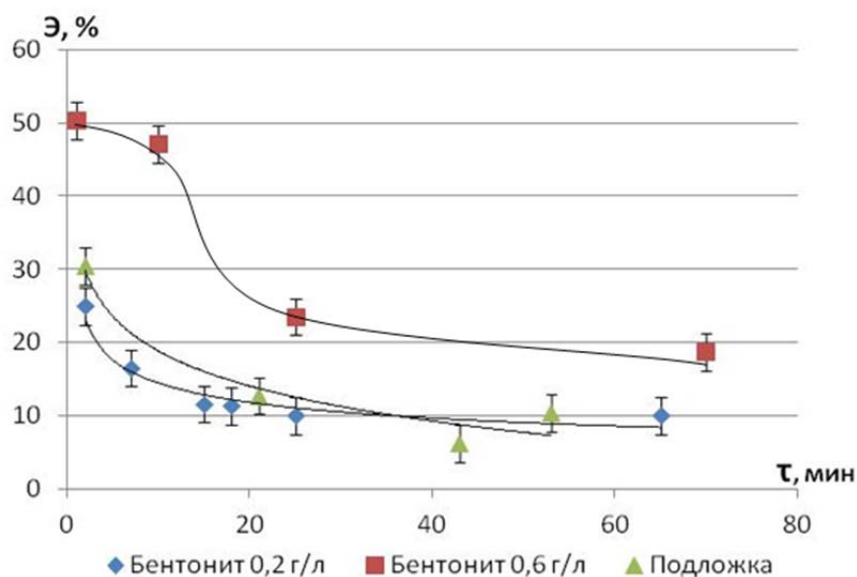


Рис. 2. Зависимость эффективности очистки микрофильтрационной подложки и осажденных мембран на основе бентонита от времени при исходной концентрации железа 2 мг/л

Несмотря на то, что мембраны на основе чистого бентонита обладают высокой проницаемостью, низкая эффективность очистки от ионов Fe^{2+} не позволяет их использовать для обезжелезивания. Поэтому были исследованы осажденные мембраны из раствора бентонита и связующего полимера, в качестве которого были выбраны полиакриламид (ПАА) и полимер диаллилдиметиламмония хлорида (полиДАДМАХ).

На рис. 3 представлены зависимости эффективности очистки от ионов Fe^{2+} осажденных мембран на основе бентонита и органических полимеров.

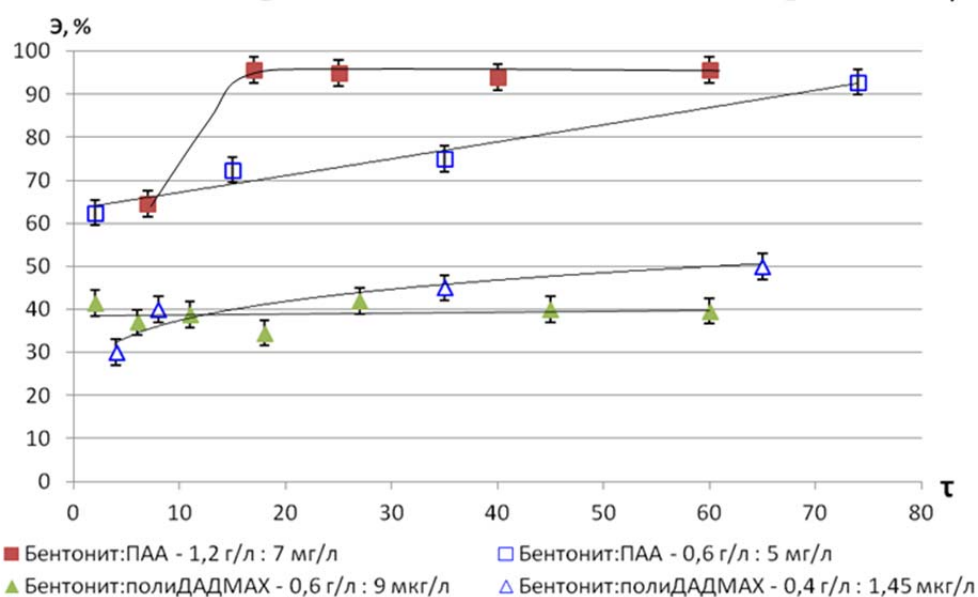


Рис. 3. Зависимость эффективности очистки от соединений Fe^{2+} на осажденных мембранах от времени при исходной концентрации железа 2 мг/л

Из рисунка видно, что наибольшей эффективностью обладают мембраны на основе бентонита и ПАА. При этом происходит изменение проницаемости мембраны во времени, что свидетельствует о модификации слоя забиванием неселективных пор коллоидными частицами. Проницаемость таких мембран значительно снижается в течении первых 20 минут процесса.

Проницаемость мембран на основе бентонита и полиДАДМАХ отличается высокими значениями (от $23 \cdot 10^3$ до $74 \cdot 10^3$ л/(м²·час)) при этом мало снижается во времени. С учетом того, что нанесение мембраны занимает от 2 до 4 часов, а фильтроцикл мембран на основе бентонита и ПАА не превышает 20 минут, при этом наблюдается нестабильность очистки, наиболее предпочтительно использование для обезжелезивания осажденных мембран на основе бентонита и полиДАДМАХ.

Проведенные исследования показали перспективность применения осажденных мембран. Однако не высокая эффективность очистки определяет использование осажденных мембран в последовательной компоновки модулей, либо в качестве модулей предочистки перед ультрафильтрационными полимерными мембранами.

Список литературы

1. Рябчиков, Б.Е. Современная водоподготовка [Текст] – Москва: ДеЛи плюс, 2013, –680 с. ISBN 978-5-905170-49-2.
2. Ярославцев, А.Б. Мембраны и мембранные технологии [Текст] / Коллектив авторов; отв. редактор А.Б. Ярославцев. – Москва: Научный мир, 2013, – 612 с.: ил. – ISBN 978-5-91522-366-9.

УДК 621.512.8

АНАЛИЗ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МЕМБРАННОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Е.К. Рассказова, И.В. Виноградский

Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

Проведен анализ работы мембранного оборудования. Определены основные направления его развития. Критически оценивается оборудование с отводом поляризационного слоя.

Ключевые слова: мембранное оборудование, тенденции развития, поляризационный слой.

В настоящее время перед перерабатывающими предприятиями стоят несколько задач. В первую очередь, остро стоит вопрос о сокращении производственных затрат, с тем, чтобы получить товар с высокой маржинальной стоимостью и при этом сохранить заданное качество выпускаемой продукции, при росте цен на сырье, энергоносители, воду и т.д.

Не менее важный вопрос - улучшение экологической обстановки вокруг молокоперерабатывающих заводов, сокращения выплаты штрафов за загрязнение окружающей среды и, как следствие, сокращение расходов. [1]

Используя различные мембранные процессы в промышленности, в частности, молочной можно уменьшить энергопотребление, увеличить выход продукции с заданным качеством и содержанием белков, снизить содержание микроорганизмов до 99,9 % в молоке-сырье, реализовать безотходное производство за счет полного выделения сухих веществ из сыворотки.

Несмотря на безусловную перспективность мембранных методов и технологий, использование их в промышленности недостаточно. На это в первую очередь влияет невысокая производительность мембранного оборудования.

Целью работы является анализ работы мембранного оборудования и перспективы его развития для различных отраслей промышленности и, в частности, молочной.

Развития мембранного оборудования для повышения его производительности в настоящий момент идет по 3 направлениям:

- 1) увеличение удельной поверхности при сохранении небольших размеров аппарата за счет компактного размещения мембран;
- 2) уменьшение осадкообразования путем снижения влияния концентрационной поляризации за счет использования разнообразных методов очистки (физических, механических, гидродинамических, химических);
- 3) использование явления концентрационной поляризации.

Последний метод является наиболее предпочтительным. Это обусловлено тем, что устранить явление концентрационной поляризации невозможно, ввиду того, что осуществляется фильтрация раствора. Кроме того, на интенсивность образования задерживаемых веществ на поверхности мембраны влияют физико-химические свойства обрабатываемого раствора. В частности, белок, содержащийся в молочных средах имеет высокую водосвязывающую, эмульгирующую, желеобразующую способности, которые способствуют появлению слоя геля на поверхности мембраны.

Перспективным способом является отвод концентрата из всего надмембранного пространства. С этой целью было предложено процесс мембранного концентрирования

осуществлять в фильтрующих каналах, диаметр которых меньше толщины пограничного слоя. Это позволит в процессе циркуляции вытеснять из канала концентрат с высоким содержанием задерживаемых веществ и одновременно избавляться от концентрационной поляризации. Основной сложностью в осуществлении этого способа является трудность изготовления малых размеров каналов аппарата (не более $0,5 \cdot 10^{-3}$ м) и проведения обязательной предварительной фильтрации [2].

В КемТИПП проводятся работы по отводу поляризационного слоя с помощью различных конструктивных решений, которые используются при создании нового оборудования [3]. При этом одновременно осуществляется отвод фильтрата. Сочетание этих процессов позволяет существенно интенсифицировать производительность.

Список литературы

1. Ковалевский Д.Н., Лялин В.А. Производство творога на мембранной установке компании «ЛЭФ» [Текст] /Ковалевский Д.Н., Лялин В.А // Молочная промышленность. - 2011г. -№12. - С.26.
2. Иванец В.Н., Лобасенко Б.А. Методы интенсификации гидромеханических процессов: учебное пособие/ В.Н.Иванец, Б.А. Лобасенко; Кемеровский технологический институт пищевой промышленности.- Кемерово, 2003.-84с.
3. Лобасенко Б.А. Ультрафильтрация молока и молочных продуктов: монография/ Б.А. Лобасенко, Р.Б. Лобасенко; Кемеровский технологический институт пищевой промышленности.- Кемерово, 2006.-117с.

УДК 621.512.8

РАЗРАБОТКА МЕМБРАННЫХ АППАРАТОВ НОВОГО ТИПА

Б.А. Лобасенко, Е.К. Рассказова

Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

Анализируется работа типовых мембранных аппаратов. Оцениваются конструкции мембранных аппаратов, производящие отвод поляризационного слоя. Предлагается конструктивное решение опытно-промышленного мембранного аппарата с отводом поляризационного слоя.

Ключевые слова: мембранные аппараты, поляризационный слой, интенсификация процесса.

Мембранные методы достаточно широко используются в промышленности. Это обусловлено рядом положительных качеств, которыми они обладают. К ним можно отнести: получение разнообразных продуктов высокого качества, снижение отходов производства и создание предпосылок для организации малоотходных технологий при получении продукции различного назначения и т.д.

В настоящее время промышленность использует четыре типа мембранных аппаратов, которые различаются способом укладки мембран:

- с плоскими мембранными элементами;
- трубчатыми мембранными элементами;
- с мембранными элементами рулонного типа;
- с мембранными элементами в виде полых волокон.

Общим недостатком этих конструкций является образование на поверхности мембраны неподвижного слоя с высоким содержанием растворенных веществ, который создает существенное препятствие для прохождения фильтрата и, таким образом, снижает скорость процесса (явление концентрационной поляризации).

Для увеличения производительности действующего мембранного оборудования используются различные способы очистки, снижающие осадкообразование (концентрационную поляризацию) на поверхности мембран. Их можно разделить на четыре основные группы:

- механические;
- гидродинамические;
- физические;
- химические.

Однако, как показывает практика, их действие носит временный характер и не может полностью предотвратить этот процесс. Кроме того, требуются дополнительные энергозатраты. Целесообразно отводить и использовать данный слой в качестве готового продукта, либо в качестве исходного раствора для последующей переработки в случае, если требуется более высокая степень концентрирования [1]. Совмещение процессов отвода фильтрата и примембранного поляризационного слоя позволяет интенсифицировать мембранные процессы.

Данный подход предусматривает создание нового типа аппаратов, принципиально отличающихся от типовых, и мембранных установок, в которых они могут быть использованы.

На основе предложенного способа нами были разработаны конструкции мембранных аппаратов и установок, техническая новизна которых защищена 18 патентами РФ.

Аппараты с отводом поляризационного слоя можно разделить на три группы:

- конструкции, в которых производится отвод слоя;
- конструкции, в которых наряду с отводом слоя периодически осуществляется очистка мембраны;
- конструкции, в которых одновременно с отводом слоя производится очистка мембраны.

Одна из конструкций, относящаяся к первой группе представлена на рис. 1.

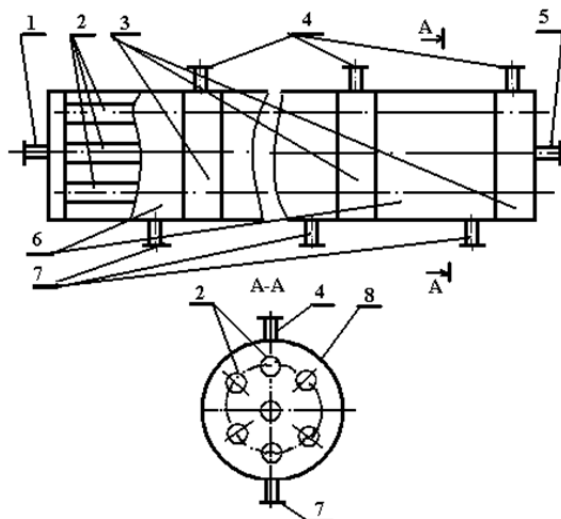


Рис. 1. Конструкция опытно-промышленного мембранного аппарата

1,5-штуцеры для подвода и отвода раствора; 2-мембранные элементы; 3- устройство для отвода поляризационного слоя; 4-штуцеры для отвода поляризационного слоя; 6-секция фильтрующих элементов; 7-штуцеры для отвода фильтрата; 8-корпус

Аппарат состоит из трех секций 6 длиной 0,2 м. На конце каждой из секций находятся устройства для отвода поляризационного слоя 3. Секция состоит из семи фильтрующих элементов, которые находятся в корпусе 8. Общая площадь фильтрующих элементов в трех секциях составляет 0,0525 м².

Аппарат работает следующим образом. Исходный раствор поступает через штуцер 1 в аппарат и далее в мембранные элементы 2, проходя по которым разделяется. Низкомолекулярные соединения в виде фильтрата собираются в корпусе 8, а затем выводятся из штуцера 7. В процессе разделения образуется поляризационный слой, который удаляется из штуцера 4. Обедненный раствор выходит из штуцера 5.

Основным элементом является отводящее устройство и его разработке уделялось особое внимание. При проектировании использовалось 3d моделирование. На рис. 2 представлено устройство в разрезе.

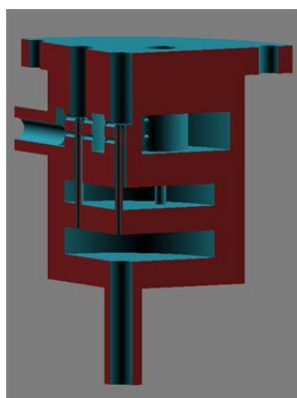


Рис. 2. Разрез 3d модели отводящего устройства

Список литературы

1. Лобасенко Б.А. Ультрафильтрация молока и молочных продуктов: монография/ Б.А. Лобасенко, Р.Б. Лобасенко; Кемеровский технологический институт пищевой промышленности.- Кемерово, 2006.-117с.

УДК 621.512.8

РАЗРАБОТКА НОВОЙ КОНСТРУКЦИИ МЕМБРАННОГО АППАРАТА

А.А. Кириченко, Е.К. Рассказова

Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

Предложена конструкция мембранного аппарата с отводом поляризационного слоя. Конструктивной особенностью аппарата, является полый шток с конусом, к которому крепится подвижный вал с насаженными на него лопастями, делящий мембранный канал на четыре сектора, отличающийся тем, что в трех секторах находится сетка, крепящаяся к лопастям на некотором расстоянии от мембраны, а в четвертом - на валу по всей его длине установлены диски.

Ключевые слова: конструкция, ультрафильтрация, концентрация, мембранный аппарат.

Мембранные методы находят всё большее распространение в различных отраслях промышленности. Это обусловлено рядом преимуществ, которыми они обладают. К ним можно отнести получение продуктов высокого качества с небольшими энергозатратами и создание предпосылок для организации малоотходных производств.

В молочной промышленности актуальна проблема увеличения промышленной переработки вторичного молочного сырья, объемы которого растут с каждым годом. От потери ценного молочного сырья, существует проблема с экологической точки зрения. В этой связи переработка в промышленных масштабах вторичного молочного сырья является одной из глобальных проблем молокозаводов России, которым, прежде всего, приходится платить штрафы за сбросы. Безотходный технологический цикл переработки молочной сыворотки и обезжиренного молока, возврат в продукты питания иммунных белков и других ценных компонентов, а также создание новых продуктов и напитков для различных групп населения, является решением вышеуказанных проблем.

В связи с вышеизложенной проблемой, была предложена новая конструкция мембранного аппарата, на которую получено положительное решение Федеральной службы по интеллектуальной собственности (Роспатент) [1].

На рис. 1 представлен предлагаемый аппарат, который работает следующим образом. Исходный раствор под давлением подается в устройство через штуцер 12. При фильтровании раствора на внутренней поверхности мембраны образуется подвижный диффузионный слой с повышенным содержанием растворенных веществ (явление концентрационной поляризации). Диффузионный слой отводится из штуцера 2 и кожух 3, а основная часть потока – через внутреннюю полость штока 6. Благодаря лопастям 8, поток делится на четыре сектора, в трех из которых осуществляется формирование диффузионного слоя, а в четвертом – очистка мембраны за счет установленных дисков, создающих интенсивную турбулизацию потока. Установленная в трех секторах, цилиндрическая сетка 10 способствует сохранению концентрации в отводимом слое, препятствуя его размытию в радиальном направлении.

По мере загрязнения поверхности мембраны в других секторах производят поворот вала с дисками, для чего подают исходный раствор через штуцер 11. При этом внешние кромки лопастей также осуществляют очистку мембраны. Помимо этого, для очистки внутренних пор мембраны возможна подача газа через штуцер 15.

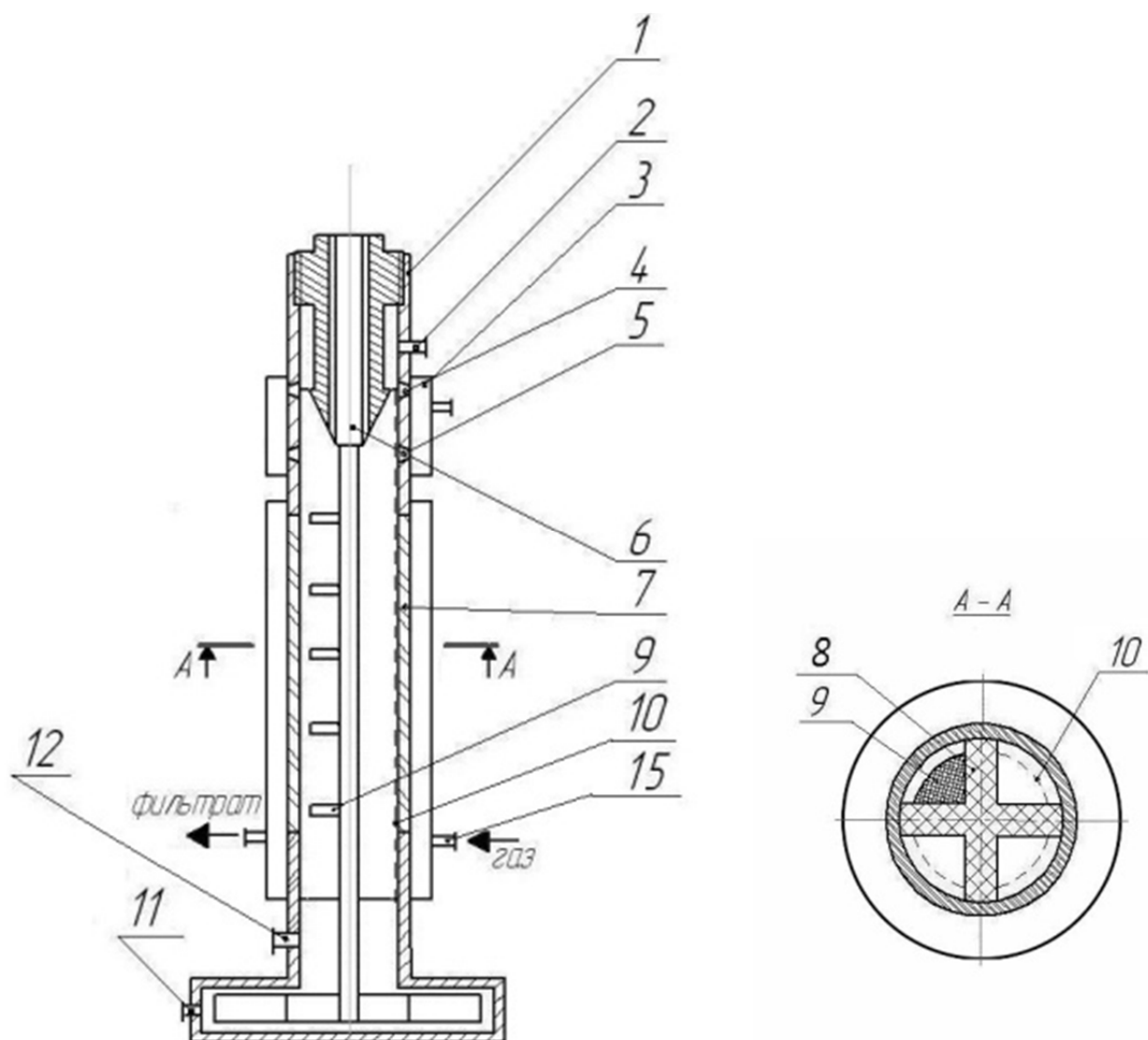


Рис. 1. Мембранный аппарат

Через некоторое время на мембране образуется устойчивый неподвижный слой с повышенным содержанием растворенных веществ, который в дальнейшем может преобразоваться в слой геля. Для предотвращения образования слоя геля и сохранения производительности на высоком уровне осуществляют очистку мембраны, которая производится вращением лопастей путем подачи исходного раствора на лопасти через штуцер. Помимо вращения лопастей, для очистки мембраны применяется подача газа со стороны, противоположной отводу фильтрата.

Список литературы

1. Положительное решение на патент № 2013138003/05(057369) от 13.08.2013 Роспатент.// Лобасенко Б.А., Кириченко А.А., Истратова Е.Е., Котляров Р.В., Мембранный аппарат.

УДК 621.512.8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЦИОНАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ РАБОТЫ МЕМБРАННОГО АППАРАТА С ОТВОДОМ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО СЛОЯ

Б.А. Лобасенко, А.А. Кириченко

Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

Предложена методика экспериментальных работ мембранного аппарата с отводом поляризационного слоя. На основе метода математического планирования эксперимента проведены исследования и получены рациональные значения технологических, конструктивных и режимных параметров работы аппарата.

Ключевые слова: мембранные аппараты, поляризационный слой, рациональные параметры.

Использование мембранных процессов позволяет создать экономически эффективные и малоотходные технологии переработки различных жидких сред, в том числе пищевых продуктов. При этом следует отметить малое инактивирующее воздействие указанных процессов на обрабатываемые среды, что позволяет сохранить высокие органолептические и физико-химические свойства готовых продуктов.

Однако широкое распространение мембранных процессов сдерживается невысокой производительностью типовых мембранных аппаратов (с отводом фильтрата). Это обусловлено накоплением задерживаемых веществ на поверхности мембраны за счет явления концентрационной поляризации. Методы борьбы с этим явлением, направленные на увеличение производительности, малоэффективны.

В последние годы появились конструкции, в которых осуществляется отвод части поляризационного слоя. Целесообразность работ в этом направлении обусловлена тем, что поляризационный слой имеет большую концентрацию, чем раствор, находящийся в центральной части канала. Одновременный отвод поляризационного слоя и фильтрата позволяет значительно интенсифицировать производительность.

В настоящее время разработаны конструкции, которые делятся на три группы: с отводом слоя; с отводом слоя и промежуточной очисткой мембраны; с одновременным отводом слоя и очисткой мембраны. Наиболее перспективной является третья группа. Критический анализ конструкций этой группы позволил определить перспективное направление работ и предложить конструкцию аппарата, которая по своим показателям превосходит прототип [1].

Экспериментальные работы проводили согласно следующей методике:

на первом этапе изучали и анализировали научно – техническую литературу и патентную информацию;

на второй этапе в результате литературно – патентного обзора была разработана конструкция мембранного аппарата, характерной особенностью которой является отвод поляризационного слоя и очистка мембраны.

на третьем этапе осуществляли экспериментальные исследования мембранного аппарата, которые проводились по трем направлениям:

- изучение влияния технологических параметров на концентрацию отводимого поляризационного слоя;
- изучение влияния конструктивных параметров на концентрацию отводимого слоя.

- отработка режимных параметров (определение продолжительности основной и вспомогательной работы);

на четвертом этапе в результате обработки опытных данных получали уравнений регрессий и рациональные значения технологических, конструктивных и режимных параметров.

Для проведения экспериментальных исследований использовался лабораторный стенд. В состав стенда входит разработанная конструкция мембранного аппарата, емкость для исходного раствора, циркуляционный насос УПЛ-0.6 и дросселирующие вентили. Контроль давления осуществлялся при помощи манометра МВПЗ-У.

Для реализации экспериментов использовалась мембрана из карбида кремния с размером пор 0,5 мкм. Исходной средой являлось обезжиренное молоко. Каждый опыт включал в себя следующие стадии: подготовка исходного раствора заданной концентрации; проведение опыта; мойка и дезинфекция установки; подготовка к следующему опыту.

При проведении экспериментальных работ использовали метод математического планирования эксперимента. Полученные данные обрабатывали и получали уравнения регрессий и рациональные значения технологических (давление, скорость течения жидкости, температура), конструктивных (площадь отверстий сетки, шаг крепления дисков) и режимных (соотношение продолжительности основной и вспомогательной работы) параметров.

Список литературы

1. Положительное решение о выдаче патента РФ на изобретение по заявке №2013138003/05(057369), МПК С1 В01 D63/06 от 13.08.2013. Мембранный аппарат / Б.А. Лобасенко, А.А. Кириченко, Е.Е. Истратова, Р.В. Котляров; заявитель и патентообладатель КемТИПП – заявл. 13.08.2013 // М.: Роспатент, 2013.

РАСЧЕТ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОГО АППАРАТА КОМБИНИРОВАННОГО ТИПА ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

В.Ю. Попов, С.И. Лазарев, В.И. Кочетов, В.Ю. Богомолов

Тамбовский государственный технический университет

Аппарат комбинированного типа относится к области разделения, концентрирования и очистки сточных вод методами микрофильтрации, ультрафильтрации и обратного осмоса [1]. Основными несущими узлами корпуса мембранного аппарата являются верхняя и нижняя крышки, которые представляет собой открытую торообразную оболочку, сопряженную по наружному диаметру с кольцом, а по внутреннему отверстию с круглой пластиной [2]. Расчет производился в следующей последовательности

а) круглой пластины и торовой оболочки

$$\left. \begin{aligned} u_A^* + \alpha_{11}(Q_A - Q_A^*) + \alpha_{12}(M_A - M_A^*) &= u_A^{пл} \\ g_A^* + \alpha_{12}(Q_A - Q_A^*) + \alpha_{22}(M_A - M_A^*) &= -g_A^{пл} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

б) торовой оболочки и кольца

$$\left. \begin{aligned} u_A^* + \alpha_{11}(Q_B - Q_B^*) + \alpha_{12}(M_B - M_B^*) &= \xi_B^K; \\ g_B^* + \alpha_{12}(Q_B - Q_B^*) + \alpha_{22}(M_B - M_B^*) &= \varphi_B^K. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Здесь $u_A^*, u_B^*, g_A^*, g_B^*$ радиальные и угловые перемещения торовой оболочки от внутреннего давления p , определяются по формулам

$$u^* = \frac{a(1 + \alpha \cdot \sin \theta)}{Eh_2} (N_\varphi^* - \nu N_\theta^*), \quad (3)$$

$$g^* = -\sqrt{12(1 - \nu^2)} \frac{F_1 \cdot \lambda}{2\pi Eh_2^2} \varphi(\theta) \operatorname{Re}[-\lambda \omega(\theta)], \quad (4)$$

$$N_\theta^* = \frac{pR}{2} \left[\frac{2 + \alpha \cdot \sin \theta}{1 + \alpha \cdot \sin \theta} - \frac{\sin \theta_0}{\sin \theta} \cdot \frac{2 + \alpha \cdot \sin \theta_0}{1 + \alpha \cdot \sin \theta_0} \right] + \frac{F_1}{2\pi\alpha} \cdot \frac{1}{\sin \theta (1 + \alpha \cdot \sin \theta)} - \frac{F_1}{2\pi\alpha} \cdot \frac{\varphi(\theta) \cdot \cos \theta}{1 + \alpha \cdot \sin \theta} \cdot \left\{ \lambda I_m E[-\lambda \omega(\theta)] + \frac{1}{\omega(\theta)} \right\}, \quad (5)$$

$$N_\varphi^* = \frac{pR}{2} \left[1 + \frac{\sin \theta_0}{\alpha} \cdot \frac{2 + \alpha \cdot \sin \theta_0}{\sin^2 \theta} \right] - \frac{F_1}{2\pi\alpha} \cdot \frac{1}{\sin^2 \theta} - \frac{F_1}{2\pi\alpha} \cdot \left\{ -\lambda^2 \varphi(\theta) \omega'(\theta) I_m E'[-\lambda \omega(\theta)] + \lambda \varphi'(\theta) I_m E[-\lambda \omega(\theta)] + \frac{\varphi'(\theta)}{\omega(\theta)} - \frac{\varphi(\theta) \omega'(\theta)}{\omega^2(\theta)} \right\},$$

$$Q_B^* = N_\theta^* \cos \theta - \frac{F_1 \lambda \sin^2 \theta}{2\pi\alpha(1 + \alpha \sin \theta)} \left\{ I_m E[-\lambda \omega(\theta)] + \frac{1}{\lambda \omega(\theta)} \right\}; \quad (6)$$

$$M_\theta^* = \frac{1}{\sqrt{12(1 - \nu^2)}} \cdot \frac{F_1 h_1 \lambda^2}{2\pi R} [\varphi(\theta) \omega'(\theta) \cdot \operatorname{Re} E'[-\lambda \omega(\theta)]]; M_\varphi^* = \nu M_\theta^*,$$

Для длинной торовой оболочки, коэффициенты уравнений (1) и (2) при M и Q определяются по формулам [2]

$$\alpha_{11} = \frac{a}{\alpha} \lambda \omega_0' (1 + \alpha \cdot \sin \theta_1)^2 + \frac{[Re h_{10}]^2 + [I_m h_{10}]^2}{Re h_{10} I_m h_{10}' - I_m h_{10} \cdot Re h_{10}'} \cdot \frac{1}{E h_2}, \quad (7)$$

$$\alpha_{12} = -\sqrt{12(1-\nu^2)} \cdot a(1 + \alpha \cdot \sin \theta_1) \cdot \frac{Re h_{10} \cdot Re h_{10}' + I_m h_{10} \cdot I_m h_{10}'}{Re h_{10} I_m h_{10}' - I_m h_{10} \cdot Re h_{10}'} \cdot \frac{1}{E h_2^2}, \quad (8)$$

$$\alpha_{22} = 12(1-\nu^2) \frac{R}{\lambda \omega_0'} \cdot \frac{[Re h_{10}]^2 + [I_m h_{10}]^2}{Re h_{10} \cdot I_m h_{10}' - I_m h_{10} \cdot Re h_{10}'} \cdot \frac{1}{E h_2^3}. \quad (9)$$

Оболочка считается длинной, если

$$|\omega(\theta_2) - \omega(\theta_1)| > \frac{3,0}{\lambda}. \quad (10)$$

Выражения для линейных и угловых перемещений круговой пластины и кольца, входящие в правую часть уравнений (1) и (2) имеют вид

$$g_A^{III} = -\frac{p_0 r_0^3}{8D_1(1+\nu)} + \frac{M_A r_0}{D_1(1+\nu)}, \quad (11)$$

$u_A^{III} = 0$, т.к. пластина считается в своей плоскости нерастяжимой;

$$\xi_B^K = \frac{N}{EI_1} + \frac{\phi h_3}{2}; \quad (12)$$

$$\phi_B^K = \frac{M}{EI_3}, \quad (13)$$

где g_A^{III} - угол поворота сечения пластины; ξ_B^K - радиальное перемещение сечения кольца; ϕ_B^K - угол поворота сечения кольца; p_0 - давление на круговую пластину [3].

для пластины
$$\sigma_{\phi \max} = \frac{6M_{\phi}}{h_1^2}, \quad (14)$$

$$\sigma_{r \max} = \frac{6Mr}{h_1^2} = \nu \cdot \sigma_{\phi \max}, \quad (15)$$

для торовой оболочки

$$\sigma_{\theta \max} = \sigma_{\theta \max}^{(u)} + \sigma_{\theta \max}^{(p)} = \frac{6M_{\theta}}{h_2^2} + \frac{1+0,5\alpha \cdot \sin \theta}{1+\alpha \cdot \sin \theta} \cdot \frac{pr_1}{h_2}, \quad (16)$$

$$\sigma_{\phi \max} = \sigma_{\phi \max}^{(u)} + \sigma_{\phi \max}^{(p)} = \frac{6M_{\phi}}{h_2^2} + \frac{pr_1}{h_2}, \quad (17)$$

где $\sigma_{\theta \max}^{(p)}, \sigma_{\phi \max}^{(p)}$ - напряжения растяжения по безмоментной теории оболочек.

Наибольшее напряжение в кольце

$$\sigma_{\max}^K = \frac{N}{(a+R)} + \frac{M \cdot h_3/2}{(a+R)I_3}. \quad (18)$$

Для торовой оболочки можно использовать простые асимптотические формулы Кларка для максимальных напряжений и перемещений:

$$\sigma_{\theta} = \pm \sigma_v \cdot 2,99(1-\nu^2)^{-1/6} \cdot \alpha^{-1/3} \cdot \beta^{2/3} [\varphi(\theta_*) \omega'(\theta_*)] + \frac{1+0,5\alpha \cdot \sin \theta_*}{1+\alpha \cdot \sin \theta_*} \cdot \frac{pR}{h_2}, \quad (19)$$

где $\sigma_v = \frac{F_0}{2\pi a h_2}$; $F_0 = p\pi r_0^2 + p_0\pi(a^2 - r_0^2)$.

Максимальное осевое перемещение в точке А
($\theta = \theta_1$)

$$\delta_A = u_{XA} = \frac{2}{\lambda^3} \cdot \frac{12(1-\nu^2) \cdot R^3}{4Eh_2^3 \cdot a} \cdot F_1. \quad (20)$$

Максимальный прогиб в центре круглой пластины

$$u_K^{пл} = u_{XA} + \frac{(5+\nu)p_0 r_0^4}{(1+\nu) \cdot 64D_1} + \frac{M_A \cdot r_0^2}{(1+\nu) \cdot 2D_1}, \quad (21)$$

Условие прочности по IV теории прочности

$$\sigma_9^{IV} = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 - \sigma_1\sigma_2 - \sigma_1\sigma_3 - \sigma_2\sigma_3} \leq [\sigma], \quad (22)$$

где $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ - главные напряжения в опасных точках крышки; $[\sigma]$ - допускаемое напряжение для материала крышки.

Условие жесткости

$$u_{X \max} \leq [u_X] \quad (23)$$

где $[u_X]$ – допускаемый прогиб для крышки в осевом направлении.

Наряду с аналитическими решениями, были проведены численные расчеты методом конечных элементов (МКЭ) [4-6], которые дали хорошие результаты совпадений с аналитическими расчетами как по напряжениям, так и по максимальным прогибам в наиболее характерных сечениях крышки.

Для круговой пластины в центре (т.К):

$$\sigma_9^{теор} = 153,7 \text{ МПа}; \sigma_9^{МКЭ} = 159 \text{ МПа}; u_K^{теор} = 1,266 \text{ мм}; u_K^{МКЭ} = 1,2 \text{ мм}.$$

Для торовой оболочки:

$$\theta = -30^\circ, \sigma_9^{теор} = 175 \text{ МПа}; \sigma_9^{МКЭ} = 180 \text{ МПа}; \delta_A^{теор} = 0,68 \text{ мм}; \delta_A^{МКЭ} = 0,6 \text{ мм};$$

$$\theta = 0^\circ, \sigma_9^{теор} = 106,4 \text{ МПа}; \sigma_9^{МКЭ} = 100 \text{ МПа};$$

$$\text{Для кольца: } \sigma_9^{теор} = 39,4 \text{ МПа}; \sigma_9^{МКЭ} = 35 \text{ МПа}.$$

Список литературы

1. Патент РФ №2496560. В01D61/18. Баромембранный аппарат комбинированного типа. Бюл. № 30. 2013.
2. Прочность, устойчивость, колебания. Справочник в 3-х томах. Т.1 под редакцией И.А. Биргера и Я.Г. Пановко. Москва: Машиностроение, 1988 – 415 с.
3. Бояршинов С.В. Основы строительной механики машин. Москва: Машиностроение, 1977 – 457 с.
4. Мяченков В.И. и др. Расчет машиностроительных конструкций методом конечных элементов. Справочник – Москва: Машиностроение, 1989.
5. Лазарев К.С., Ковалев С.В., Арзамасцев А.А. Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2011. Том 17. Стр. 726.
6. Богомоллов В.Ю., Лазарев С.И. Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2013. Том 16. №4. Стр. 805 – 811.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА МЕМБРАННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ВТОРИЧНОГО МОЛОЧНОГО СЫРЬЯ

В.Ю. Богомолов, С.И. Лазарев

Тамбовский государственный технический университет

Рассмотрена схема электробаромембранной установки и методики для исследования кинетических характеристик процесса мембранного концентрирования подсырной сыворотки на мембранных аппаратах собственной разработки.

Ключевые слова: мембрана, коэффициент задержания, удельная производительность, сыворотка.

Традиционным способом переработки молочной сыворотки является выпаривание под вакуумом и сушка. Степень минерализации сыворотки может достигать 70%, что создает дополнительные трудности при ее распылительной сушке [1-3].

Зарубежная практика показала выгодность использования мембранных технологий для концентрирования вторичного молочного сырья [4-6].

В Тамбовском государственном техническом университете при поддержке ФГБУ «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» ведутся исследования по разработке оптимального аппаратного оформления процесса мембранного концентрирования подсырной сыворотки.

Для этих целей предложено использовать электробаромембранные аппараты, учитывающие особенности процесса – необходимость деминерализации сыворотки и недопустимость ее перегрева при прохождении электрического тока. [7]

На лабораторный плоскокамерный мембранный аппарат для концентрирования молочного сырья с наложением электрического поля и отводом избыточного тепла получен патент № 2532813. В настоящее время стоит задача изучения основных кинетических характеристик процесса мембранного разделения в данном аппарате. Для их исследования используется электробаромембранная установка, схема которой представлена на рис.1.

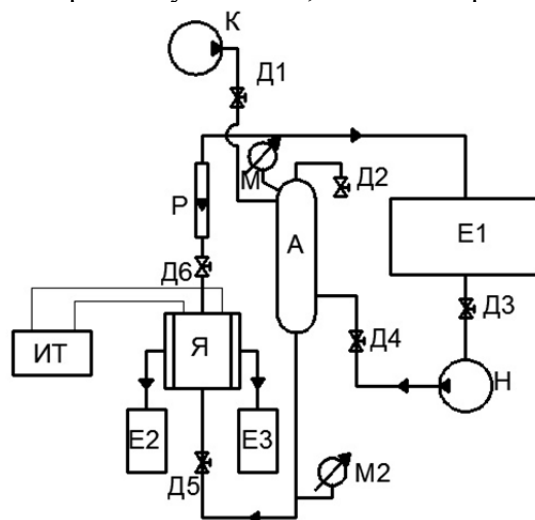


Рис. 1. Электробаромембранная установка

Установка работает следующим образом. Из расходной емкости (Е1), через систему вентилей высокого давления рабочий раствор нагнетается в камеру разделения плунжерным насосом НД100/63 (Н). Пройдя рабочую ячейку (Я), дроссели (Д1-Д6) и поплавковый ротаметр (Р), разделяемый раствор по шлангу возвращается в расходную емкость (Е1). На

рабочую ячейку накладывается электрическое поле от источника тока (ИТ). Для сглаживания пульсаций давления и расхода в системе установлен ресивер (А), который представляет собой цилиндрический сварной сосуд ($V=3,5$ л), предварительно заполняемый сжатым воздухом до давления, составляющего 30÷40% от рабочего, компрессором высокого давления (К). Давление в установке контролируется образцовым манометром (М2), установленным до ячейки (Я) и манометром (М), установленным на ресивере. Расход раствора задается регулированием рабочего хода плунжерного насоса (Н). Жидкость, прошедшая в результате разделения сквозь мембраны, собирается в стеклянные емкости (Е2, Е3). Сброс давления в системе осуществляется игольчатым вентилем (Д2). Колебания давления и расхода на описанной установке не превышают 5% от установленного значения.

На описанной установке проводятся эксперименты по исследованию коэффициента задержания и удельной производительности на различных типах мембран: УАМ-50П, УФМ и УПМ-100 при различных давлениях в модельных растворах и промышленной молочной сыворотке. По полученным значениям объема пермеата рассчитывают удельную производительность мембран по формуле (1):

$$J = \frac{V}{F_M \cdot \tau}, \quad (1)$$

где V – объем собранного пермеата, м^3 ; F_M – рабочая площадь мембраны, м^2 ; τ – время проведения эксперимента, с.

Экспериментальное значение коэффициента задерживания определяли по формуле:

$$K = 1 - \frac{C_{\text{пер}}}{C_{\text{исх}}}, \quad (2)$$

где K - коэффициент задерживания, $C_{\text{пер}}$ - концентрация растворенного вещества в пермеате, $C_{\text{исх}}$ - концентрация растворенного вещества в исходном растворе.

В результате проведенных исследований определяют закономерности влияния давления, температуры [8] и электрического поля в процессе концентрирования подсырной сыворотки на удельную производительность и коэффициент задержания ультрафильтрационных мембран.

Полученные экспериментальные данные позволяют повысить эффективность молочных производств за счет внедрения высокоэффективных мембранных технологий переработки вторичного молочного сырья. Разрабатываемая мембранная линия планируется к внедрению на Бондарском сыродельном заводе.

Список литературы

1. Храмцов А.Г., Нестеренко П.Г. Технология продуктов из молочной сыворотки. – М.: ДеЛи принт, 2004. – 587 с.
2. Полянский К.К., Шапошник В.А., Пономарев А.Н. Деминерализация молочной сыворотки электродиализом. – Молочная промышленность №10, 2004. – с.48 – 49.
3. Кунижев С.М., Шуваев В.А. Новые технологии в производстве молочных продуктов. – М.: ДеЛи принт, 2004. – 203 с.
4. Zeman LJ, Zydney AL. Microfiltration and ultrafiltration: principles and applications. New York: Marcel Dekker; 1996.
5. McGregor WC. Membrane separation in biotechnology. New York: Marcel Dekker; 1986.
6. Richard BW, Williams PM. Adv Colloid Interface Sci 2007.
7. Храмцов А.Г. Феномен молочной сыворотки. – СПб.: Профессия, 2011. – 804 с.
8. Богомолов В.Ю., Лазарев С.И. Вопросы теплопереноса в электробаромембранных аппаратах плоскокамерного типа - Вестник Тамбовского государственного технического университета, т.19, 2013. – с.805 – 813.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРОЦЕССА ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ 2-МЕРКАПТОБЕНТИАЗОЛ

В.Г. Казаков, С.И. Лазарев

Тамбовский государственный технический университет

Рассмотрена схема обратноосмотической установки и проведены исследования процесса разделения промывных вод производства 2-дибензтиазолил дисульфида (альтакса) по коэффициенту задержания и удельной производительности.

Ключевые слова: установка, мембрана, коэффициент задержания, удельная производительность, 2-меркаптобентиазол.

В промышленности имеются традиционные технологии и методы очистки сточных вод, а одним из перспективных методов очистки стоков и промышленных растворов являются мембранные методы. С целью оценки применимости обратноосмотического процесса разделения промывных вод производства 2-дибензтиазолил дисульфида были проведены испытания по разделению данных растворов по определенной методике на лабораторной установке. Схема экспериментальной установки представлена на рис 1. [1-3].

Основным элементом установки является плоскокамерная ячейка, в которой непосредственно происходит процесс разделения раствора. После проведения процесса были исследованы основные показатели (коэффициент задержания и коэффициент удельной производительности), которые рассчитывались по следующей методике. Исследуемый раствор заданного объема нейтрализовался концентрированным раствором хлороводородной кислоты до pH 6. В результате нейтрализации 2-меркаптобензотиазол выпадал в осадок. Полученный раствор фильтровался на воронке Бюхнера на предварительно взвешенном и высушенном при 373 К до постоянной массы бумажном фильтре, после промывали осадок дистиллированной водой. Фильтр с 2-меркаптобензотиазолом высушивался при 373-378 К до постоянной массы и после охлаждения подвергался взвешиванию [5].

Расчет количества образующегося 2-меркаптобензотиазола (С) в пробах проводился по формуле:

$$C = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot V}, \quad (1)$$

где m – масса 2-меркаптобензотиазола, г; M – молярная масса 2-меркаптобензотиазола (каптакса), г/моль; V – объем исследуемого раствора, мл.

Установка работает по следующим принципу. По системе вентилей высокого давления из расходной емкости (1) рабочий раствор нагнетается в камеру разделения плунжерным насосом НД100/63 (2). Разделяемый раствор проходит рабочую ячейку (3), дроссели (4) и поплавковый ротаметр (5), и после по шлангу возвращается в расходную емкость (1). На рабочую ячейку накладывается электрическое поле от источника тока (ИТ). Для сглаживания пульсаций давления и расхода в системе установлен ресивер (6). Давление в установке контролируется образцовым манометром (14), установленным до ячейки (3) и манометром (8), установленным на ресивере. Расход раствора задается регулированием рабочего хода плунжерного насоса (2). Жидкость, прошедшая в результате разделения сквозь мембраны, собирается в стеклянные емкости (13). Сброс давления в системе осуществляется игольчатым вентилем (11).

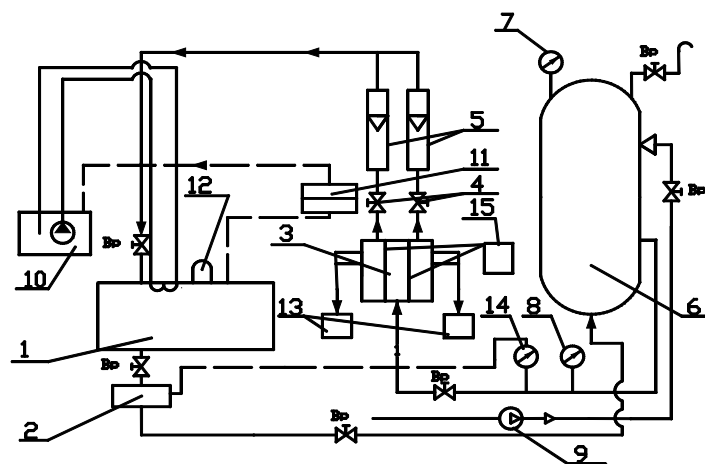
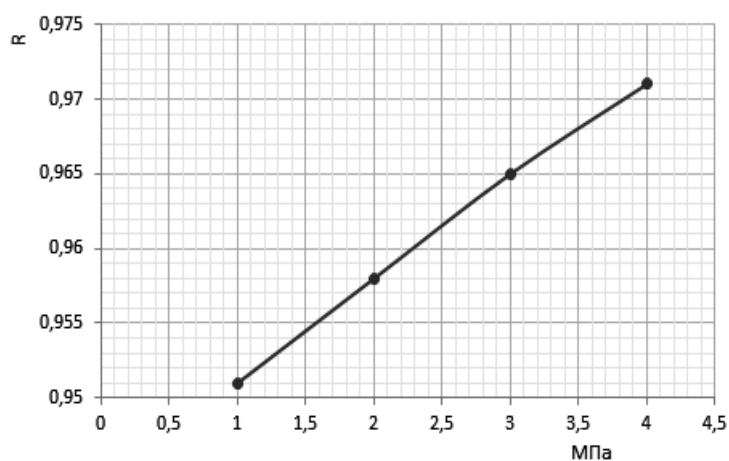
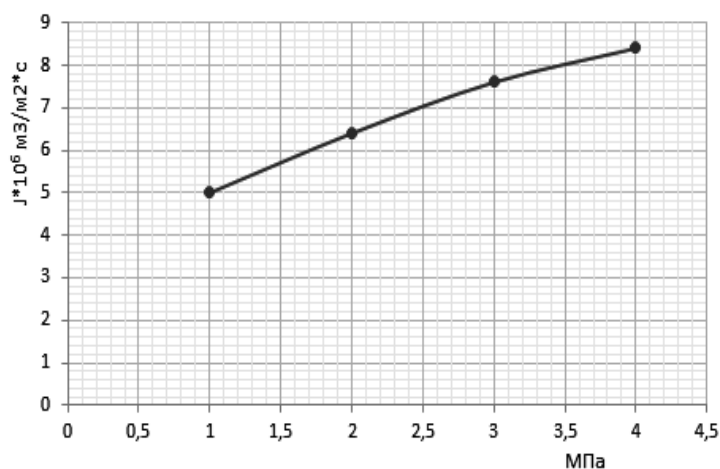


Рис. 1. Экспериментальная обратноосмотическая установка

На рис. 2 представлены зависимости удельного потока растворителя и коэффициента задержания для мембраны ESPA от давления при разделении промывных вод содержащих 2-меркаптобензотиазол, полученных при 295 К в процессе производства 2-дибензотиазола дисульфида.



а)



б)

Рис. 2. Зависимость удельного потока растворителя (а) и коэффициента задержания (б) через мембрану ESPA от давления при разделении промывных вод содержащих 2-меркаптобензотиазол

Из приведенных на рис. 2 зависимостей было выявлено, что увеличение удельного потока растворителя и коэффициента задержания для исследуемого типа мембран происходит при росте давления. Давление является движущей силой процесса обратноосмотического разделения и при повышении давления происходит рост удельного потока растворителя. Это происходит в следствии увеличения конвективного потока проходящего через мембрану при повышении давления. Также анализируя зависимость, приведенную на рис. 2, можно отметить, что в нормальном положении мембраны активный слой, опираясь на крупнопористую основу (подложку), при повышении давления уплотняется, в результате увеличивается коэффициент задержания по 2-меркаптобензотиазолу [2].

Основные выводы и результаты

1. Были получены экспериментальные данные по коэффициенту задержания, удельной производительности в зависимости от давления;
2. Изучение влияния внешних факторов, рабочего давления и исходной концентрации исследуемых растворов, позволяет отметить, что технологические параметры процесса обратноосмотической очистки, такие как коэффициент задержания, удельная производительность зависят от них;
3. На основе анализа работ посвященных мембранному разделению водных растворов неорганических веществ приведен анализ характера изменения кинетических коэффициентов от влияния факторов на процесс разделения;
4. На плоскокамерный обратноосмотический аппарат для разделения промывных вод содержащих 2-меркаптобензотиазола с наложением электрического поля и предотвращением отложения растворенного вещества на поверхности мембраны получен патент на изобретение № 2528263.

Список литературы

1. Свитцов А.А. Введение в мембранную технологию. М.: ДеЛи принт, 2007. 208 с.
2. Дытнерский, Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. М.: Химия, 1986. 272 с.
3. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. 352 с.
4. Кинетика и аппаратурно-технологическое оформление процесса синтеза альтакса на переменном токе : автореф. на соискание ученой степени кандидата наук / Е.Э. Дегтярева. 2008. 16 с.
5. Казаков В.Г., Лазарев С.И. Электробаромембранная очистка промывных вод производства 2,2-дибензотиазол дисульфида - Вестник Тамбовского государственного технического университета, т.19, 2013. – с.614 – 618.

УДК [66.066.4/.5:577.352]:532.71

ВИРТУАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ НА ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОЙ УСТАНОВКЕ

А.М. Акулинчев, О.А. Абоносимов, С.И. Лазарев

Тамбовский государственный технический университет

Проведены экспериментальные исследования, целью которых являлось изучение основных кинетических закономерностей обратноосмотического разделения промышленных сточных вод и на их основе разработка виртуального тренажера.

Ключевые слова: виртуальные тренажеры; обратный осмос; мембрана; среда моделирования LabVIEW; сточные воды.

В качестве объектов исследований были использованы промышленные сточные воды и мембраны МГА-95 и МГА-100.

Эффективность работоспособности мембран рассматривали по значениям коэффициента задержания и водопроницаемости в зависимости от изменения давления над мембраной.

При проведении экспериментальных исследований использовалась лабораторная обратноосмотическая установка плоскорамного типа[1]. На рис. 1, 2 представлены 3D модель лабораторной установки и ее рабочая часть - обратноосмотическая ячейка.

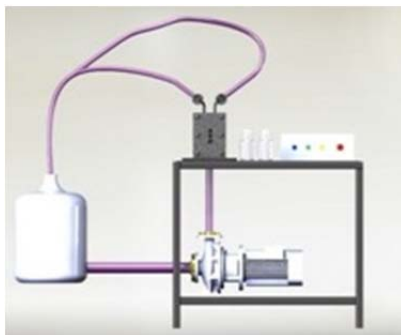


Рис. 1. Лабораторная установка плоскорамного типа



Рис. 2. 3D модель обратноосмотической ячейки

Алгоритм проектирования виртуального тренажерного комплекса включает следующие вопросы: разработка структуры виртуального тренажерного комплекса; анализ нормативной документации; разработка передней панели тренажера; разработка математической модели действий оператора; разработка основных модулей тренажерного комплекса.

Для реализации тренажеров выбрана среда программирования LabVIEW7.0. Ее применение обусловлено возможностью почти полной имитации реальной панели управления оператора, комфортностью среды разработки и совместимостью с современными языками программирования.

В соответствии с методологическими основами разработки виртуальных моделей технических систем [2,3] разработан комплекс виртуальных тренажеров по отработке действий оператора, который рассмотрен на примере последовательного выполнения стадий эксперимента по очистке промышленных сточных вод на обратноосмотической установке.

Основной задачей рассматриваемого тренажера является имитация процесса управления и взаимодействия между стадиями.

После запуска тренажера на экране появляется его передняя панель. Передняя панель тренажера состоит из двух областей: «Рабочее место оператора» (рис. 3) и «Вспомогательная панель» (рис. 4).

При управлении процессом очистки сточных вод необходимо руководствоваться регламентом и использовать кнопки и средства управления, расположенные в области «Рабочее место оператора» и «Вспомогательная панель».

Вспомогательная панель состоит из двух областей: панелей «Показатели исходного и очищенного раствора» и диаграмм, иллюстрирующих зависимости коэффициента задержания и удельной производительности от давления над мембраной.

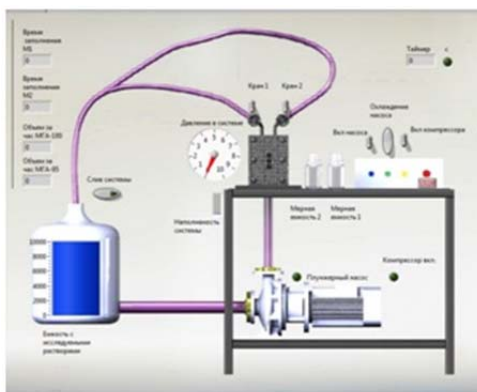


Рис. 3. Рабочее место оператора

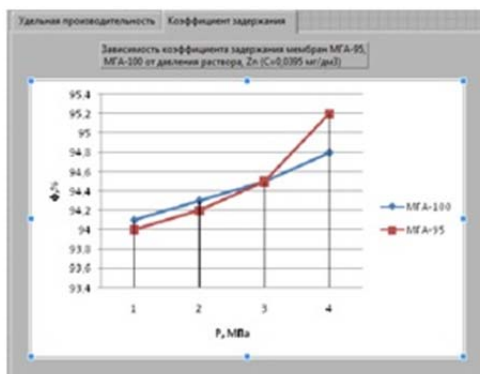


Рис. 4. Вспомогательная панель

На основе методики проведения экспериментальных исследований, конструкции лабораторной обратноосмотической установки и методологических основ разработки виртуальных моделей технических систем, был создан комплекс виртуальных тренажеров, который способствует формированию у операторов практических навыков и умений принятия и выполнения решений по управлению технологическими процессами стадий очистки сточных вод, а также позволяет свести к минимуму ошибки операторов при управлении реальными объектами.

Список литературы

1. Лазарев С.И. Очистка технической воды на обратноосмотической установке плоскокамерного типа. / С.И. Лазарев, В.В. Мамонтов, С.В. Ковалев // Известия вузов. Химия и химическая технология. Иваново, 2006. -Т. 49.-Вып. 9.-С. 52-54.
2. Методы и алгоритмы создания виртуальных моделей химико-технологических систем: монография /В.А. Немтинов [и др.].–Тамбов:Изд-во Тамб.гос. ун-та им.Г.Р.Державина, 2011.–282с.
3. Визуализация информационного пространства при управлении коммунальными системами / В.А. Немтинов [и др.] // Вест. комп. и информ. технологий. – 2010. –№ 3. – С. 14–19.

УДК 66.081:665.7.032.53

ОСТАТОК ПОСЛЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ТОРФА КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н.С. Першай, Ю.Г. Янута, А.М. Абрамец

Институт природопользования НАН Белоруси

Приведены результаты экспериментальных исследований состава функциональных групп и сорбционной активности к ионам тяжелых металлов остатка после гидролиза торфа и бурого угля. Показано, что водонерастворимые продукты гидролиза обладают сорбционной активностью по отношению к ионам тяжелых металлов. Модификация остатка после гидролиза позволяет (более чем в 2 раза) повысить его сорбционную емкость.

Ключевые слова: торф, сорбция, тяжелые металлы, функциональные группы, модификация.

Известно большое количество сорбционных материалов ионов тяжелых металлов (ТМ) на основе каустобиолитов. Существенной проблемой, сдерживающей их использование в практике водоочистки, является вторичное загрязнение сточных вод водорастворимыми компонентами содержащимися в гуминовых веществах каустобиолитов. Снижение содержания водорастворимых гуминовых соединений каустобиолитов позволит существенно повысить качественные показатели сорбентов на их основе. В качестве исходного сырья для получения сорбентов с пониженным содержанием водорастворимых гуминовых соединений использован отход производства, представляющий собой остаток после выделения гуминовых соединений из торфа (ОВ). ОВ состоит из органических, минеральных и органоминеральных компонентов, сорбционная емкость которых различна. В настоящее время ОВ не нашел широкого применения в производстве.

Целью данной работы являлось исследование сорбционных свойств ОВ каустобиолитов.

В качестве исходного сырья для получения ОВ использован верховой пушицевый торф со степенью разложения 45 – 50% и бурый уголь Бриневского месторождения зольностью 28 %. ОВ выделяли из исходного сырья путем обработки каустобиолита водным раствором гидроксида натрия. Продолжительность гидролиза составила 24 часа при периодическом перемешивании, температуре процесса 20°C, гидромодуль – 40. Гидролитическая кислотность смеси перед ее разделением составляла 12,4. Отделение ОВ от водорастворимых продуктов гидролиза осуществляли на центрифуге ЦВ-01/1 при следующих параметрах: время разделения – 20 минут, частота вращения ротора – 6000 1/об, фактор разделения – 3041 g. Полученный ОВ переводили в Н-форму обработкой 0,05 н HCl. Избыток кислоты удаляли промывкой ОВ дистиллированной водой.

Статическую обменную емкость (СОЕ) ОВ по отношению к ионам ТМ определяли по разности между количеством внесенного ТМ и остаточным его количеством в растворе после процесса сорбции. Концентрацию ТМ в растворе определяли титриметрическим методом [1]. При проведении сорбции, ионную силу среды поддерживали на уровне 0,1 м введением в среду раствора NaCl. Общее содержание карбоксильных и гидроксильных функциональных групп определяли по методу [2].

С целью увеличения дисперсности ОВ, проводили его ультразвуковую обработку (УЗО) на установке с пьезоэлектрическим излучателем ИЛ 100–6/1. Концентрацию

водорастворимых компонентов контролировали по оптической плотности фугата на фотоколориметре КФК-2, при длине волны 490 нм.

Сорбционные свойства каустобиолитов: торф, бурый уголь по отношению к ТМ, как правило, определяли преимущественно по наличию -COOH и -ОН групп [3]. Согласно [4], среднее их содержание в гуминовых кислотах торфа и бурого угля колеблется в пределах: карбоксильные группы 1,5 – 5,7 мг-экв/г, гидроксильные – 2,1 – 5,7 мг-экв/г. Результаты определения физико-химических свойств ОВ торфа и бурого угля свидетельствуют, что содержание карбоксильных и гидроксильных групп ОВ торфа равно 1,5 и 0,8 соответственно, а для бурого угля их содержание составляет 1,0 и 2,8 мг-экв/г также соответственно. Содержание кислородсодержащих функциональных групп в ОВ предполагает наличие сорбционных свойств по ионам ТМ. В табл. представлены данные СОЕ и коэффициенты распределения (Кд) ТМ для ОВ каустобиолитов.

Таблица 1

Сорбционные свойства ОВ торфа и бурого угля

Наименование образца	СОЕ, мг-экв/г Кд, см ³ /г					
	Cu ²⁺		Ni ²⁺		Zn ²⁺	
	pH = 2	pH = 7	pH = 2	pH = 7	pH = 2	pH = 7
ОВ верхового торфа	<u>1,38</u> 0,78	<u>1,45</u> 0,89	<u>1,2</u> 0,74	<u>1,34</u> 0,83	<u>0,55</u> 0,22	<u>0,75</u> 0,44
ОВ бурого угля	<u>0,74</u> 0,45	<u>0,85</u> 0,53	<u>0,67</u> 0,42	<u>0,76</u> 0,48	<u>0,55</u> 0,34	<u>0,62</u> 0,36

Известно [4], что СОЕ гуминовых веществ (ГВ) зависит как от pH среды (при сорбции ТМ), так и от сорбируемого катиона. Установлено, что закономерность сорбции катионов ТМ, выявленные для ГВ различных каустобиолитов справедливы и для ОВ торфа и бурого угля. Этот факт подтверждает также подобие механизма сорбции у ГВ и ОВ, т.е. и в первом и во втором случае преобладает ионообменный механизм сорбции по кислородсодержащим функциональным группам. Из представленных данных следует, что СОЕ ОВ как торфа, так и бурого угля в кислой и нейтральной среде суммарно не превышает содержания в них функциональных групп. При этом, можно констатировать, что рост СОЕ имеет место при переходе от кислой в нейтральную среду, что согласно [4], обусловлено изменением степени диссоциации функциональных групп ГВ. Исследование ионообменных свойств ОВ каустобиолитов позволили расположить катионы ТМ по снижению СОЕ в следующий ряд: Cu²⁺ > Ni²⁺ > Zn²⁺, что согласуется с полученными ранее данными по сорбции ТМ фракциями ГВ.

Элементный анализ ГВ, выделенных из ОВ и гумина показал [5], что они содержат в своем составе большое количество кислорода. Данный факт позволил предположить высокие сорбционные свойства ОВ. Результаты определения содержания функциональных групп и СОЕ в ОВ показали, что его сорбционная активность ниже по сравнению с данными [3]. Этот факт может быть обусловлен спецификой механизма протекания сорбции ТМ ОВ, в частности сорбция ТМ ОВ в нейтральной и кислой средах согласуется с механизмом их взаимодействия на межфазной поверхности [4], т.е. в данном процессе участвуют функциональные группы, находящиеся на поверхности ОВ. Для ГВ, при их использовании в нейтральной либо щелочной среде протекает в объеме, с образованием центров

сорбции, переходом их в коллоидное, а затем в агрегативнонеустойчивое состояние. Повышение сорбционных свойств ОВ может быть реализовано путем увеличения его удельной поверхности. С этой целью была проведена обработка ОВ каустобиолитов с использованием ультразвука. Результаты изменения СОЕ ОВ при УЗО свидетельствуют, что УЗО приводит к увеличению сорбционной емкости ОВ торфа в 2,3 раза, а ОВ бурого угля в 3 раза по отношению к ионам Cu^{2+} в нейтральной среде. При этом оптическая плотность фугата, т.е. образование низкомолекулярных фрагментов ГВ, увеличилось незначительно (до 0,023), что соответствует изменению ХПК раствора, на уровне 1,7 мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$. Следует отметить, что влияние УЗО нелинейно и зависит от исходного сырья. При этом четкой зависимости между продолжительностью обработки, подводимой мощностью и типом сырья установить не удалось.

Таким образом, представленные результаты свидетельствуют, что ОВ каустобиолитов может быть использован в качестве сырья для получения экологобезопасных и достаточно эффективных сорбентов ионов ТМ при очистке сточных вод. Показано, что сорбционная активность ОВ торфа и бурого угля увеличивается при переходе от кислой к нейтральной реакции среды и снижается в ряду ТМ: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Это позволяет сделать вывод о схожести механизма сорбции ТМ у ОВ и ГК.

Список литературы

1. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло. М., 1969.
2. Орлов, Д. С., Гришина, Л. А. Практикум по химии гумуса / Д. С. Орлов, Л. А. Гришина. М., 1981.
3. Белькевич, П. И. Торф и проблема защиты окружающей среды / П. И. Белькевич, Л. Р. Чистова. Мн., 1979.
4. Лиштван, И. И. Физико-химическая механика гуминовых веществ / И. И. Лиштван, Н. Н. Круглицкий, В.Ю. Третинник. Мн., 1976.
5. Кононова, М. М. Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения / М. М. Кононова. М., 1963.

**ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА МОРФОЛОГИЮ
ПОВЕРХНОСТИ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ
ГУМАТОВ И СУЛЬФОГУМАТОВ С ПРИРОДНЫМИ И
СИНТЕТИЧЕСКИМИ ПОЛИМЕРАМИ**

З.Г. Аккулова, А.К. Амирханова, А.Х. Жакина, Г.К. Кудайберген,
О.В. Садыкова, Е.П. Василец, К.З. Рахимжанов

Институт органического синтеза и углехимии РК

Проведено исследование влияния многостенных углеродных нанотрубок, природы полимера и гумата на морфологию поверхности и сорбционные свойства гуматных и полимергуматных композиций. Отмечено появление полосатых, пластинчато-складчатых и игольчатых наноструктур при изменении природы гумата и полимера в составе композиций. Введение небольших концентраций многостенных углеродных нанотрубок в гуматные композиции способствует повышению сорбционных свойств по ряду металлов на 5-13% в зависимости от природы гумата и полимера.

В настоящей работе изучено влияние многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) на морфологию поверхности и сорбционные свойства получаемых нанокомпозитов на основе гуматов и сульфогуматов натрия и их полимерных комплексов с природными и синтетическими полимерами. Такие исследования проводятся впервые. Возможность улучшения эксплуатационных характеристик гуминовых материалов в настоящее время является актуальной проблемой.

Источником гуматов для получения нанокомпозиций служили выветрелые угли Шубаркольского месторождения. Сульфогуматы получали сульфированием углей или гуминовых кислот концентрированной серной кислотой. Для получения полимерных комплексов с гуматом и сульфогуматом использовали водорастворимые полимеры (желатин и поливиниловый спирт). Многостенные углеродные нанотрубки, 95% чистоты, были получены из ООО Нанотехцентр (Тамбов). Микрофотография МУНТ, полученная на сканирующем электронном микроскопе, представлена на рисунке 1.

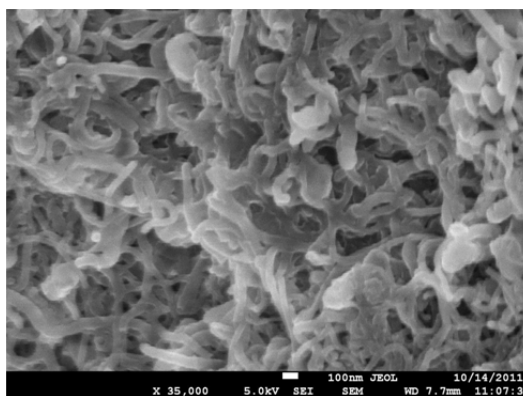


Рис. 1. Микрофотография МУНТ

Диаметр внутренней полости нанотрубок составляет 5-20 нм, толщина стенки 15-20 нм. Длина на несколько порядков превышает диаметр и составляет 3—10 мкм, удельная поверхность трубок 90—120 м²/г.

Морфология поверхности гуминовых нанокомпозитов с МУНТом изучена на атомно-силовом микроскопе JSPM-5400. Сорбционные свойства по ионам металлов определены на

атомно-эмиссионным спектрометре с индуктивно-связанной плазмой и методом комплексонометрии.

Равномерное распределение углеродных нанотрубок в реакционных смесях достигалось ультразвуковой обработкой на диспергаторе ИЛ100-6/2, при 28 гц.

Было показано, что процесс получения полимерных комплексов с углеродными нанотрубками наиболее эффективен при ультразвуковой обработке каждого компонента (полимера, гумата и МУНТ) в водном растворе и затем всей водной смеси. В общей сложности, продолжительность УЗ - диспергирования составляла 15 минут. МУНТ с водой при обработке ультразвуком образует вполне устойчивые коллоидные растворы. В результате протекающих далее процессов самоорганизации смесей во времени (при pH 5-8) получены нерастворимые полимерные комплексы гуматов и сульфогуматов с поливиниловым спиртом и желатином и активной добавкой МУНТ в количестве 1,0 -1,5% от общей массы гумат-полимерной смеси.

Морфологические особенности и профили поверхностей изучаемых композиций представлены на рисунке 2 (а-ж) и в таблице 1. Как видно, под влиянием МУНТ и природы полимера морфология поверхностей гумата и сульфогумата значительно изменяется от пластинчато-складчатой структуры до полосатых и игольчатых структур. Полосатые структуры характерны для композиций с сульфогуматом, игольчатые – для композиций с поливиниловым спиртом в составе. Образование полосатых структур связано, по-видимому, микрофазным расслоением композиции под действием сульфогумата. В таблице 1 в цифровых данных показано изменение шероховатостей и профилей поверхности от природы композиций с активной добавкой МУНТ.

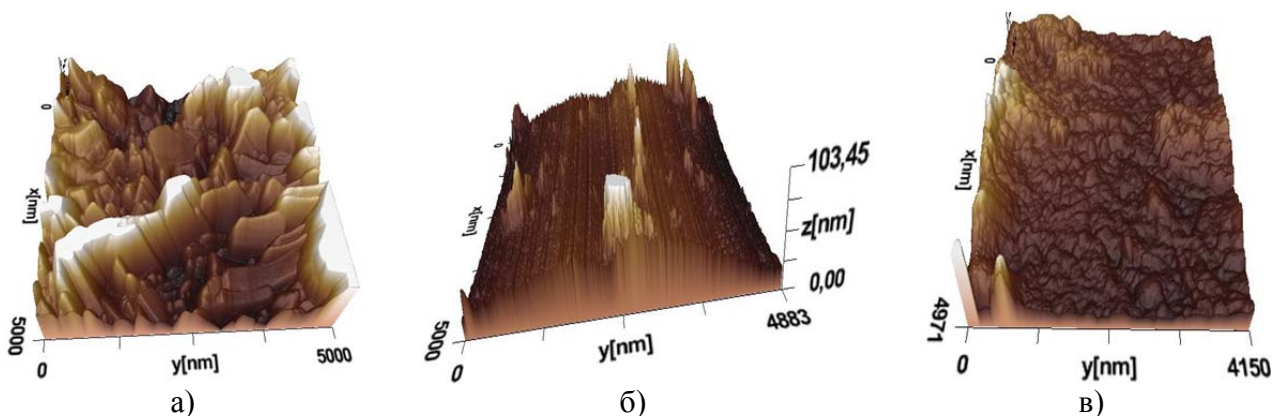
Таблица 1

Морфология поверхности композиций с МУНТ

	ГNa	ГNa-Жл	ГNa-ПВС	ГNa-ПВС*	СГNa	СГNa- Жл	СГNa-ПВС
Шероховатость поверхности, нм							
	326	236	52,0	135	103,5	294,5	86,3
Профиль поверхности, нм							
Ra	49,4	6,45	3,44	5,17	8,34	18,5	3,75
Rz	207,2	42,67	30,70	38,74	58,14	101,34	31,00

* - композиция без МУНТ

Менее шероховаты композиции с поливиниловым спиртом, более – гумат натрия и его композиция с желатином, также в три раза увеличивается шероховатость сульфогуматных композиций при введении желатина. Такие же изменения в изучаемом ряду происходят для значений профилей поверхности Ra и Rz. На примере композиции ГNa-ПВС с нанодобавкой и без добавки отмечено снижение шероховатости и профилей поверхности при внесении нанотрубок.



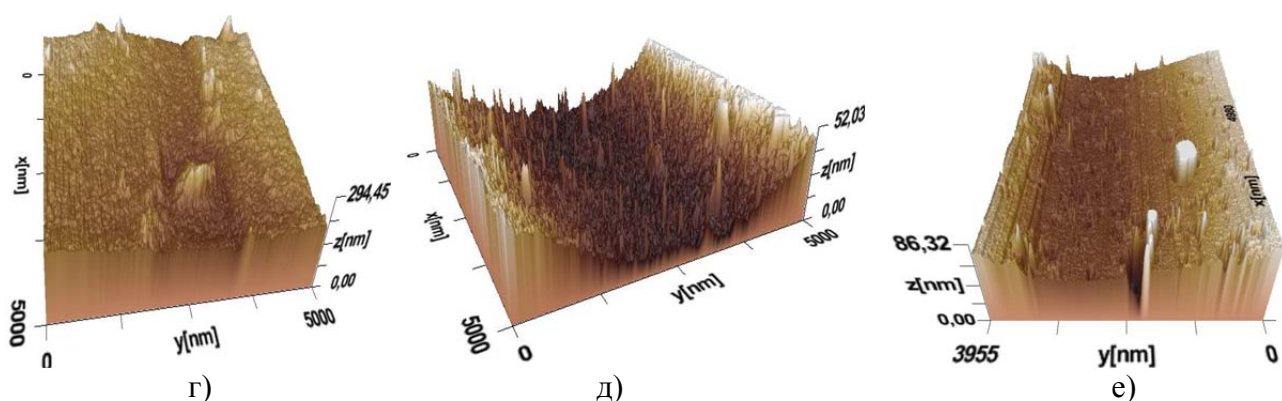


Рис. 2. Микрофотографии гуматных композиций с МУНТом (трехмерные изображения)
а – ГNa, б – СГNa, в – ГNa-Жл, г – СГNa-Жл, д – ГNa-ПВС, ж – СГNa-ПВС

На всех структурах видны углеродные нанотрубки, равномерно распределенные по поверхности композиции.

В таблицах 2-3 представлены результаты изучения сорбционных свойств по ионам меди для ряда нанокомпозиций с углеродными трубками в сравнении с композициями без углеродных нанотрубок, определенные методом комплексонометрии (таблица 2), а также для композиции ГNa-ПВС-МУНТ для многокомпонентных растворов солей металлов (таблица 3). Для всех композиций по таблице 2 отмечено повышение сорбционных свойств при введении углеродных нанотрубок на 4-13% в зависимости от природы полимера. Наилучшие получены для сульфогуматных композиций с желатином.

Таблица 2

**Сорбционные свойства гуматных нанокомпозиций по ионам меди (II)
(метод комплексонометрии)**

Гуматы	Сорбция меди (II), %					
	без нанотрубки			с нанотрубкой		
	Без пол-ра	Жл	ПВС	Без пол-ра	Жл	ПВС
ГNa	89,47	78,39	75,48	94,74	84,21	81,58
СГNa	52,63	41, 27	40,66	57,89	47,37	44,73

Таблица 3

Сорбция композиции ГNa-ПВС-МУНТ (метод АЭС ИСП)

СОЕ для 0,02 н растворов солей, %				
Медь (II)	Никель (II)	Кобальт (II)	Цинк (II)	Индий(III)
99,54	95,20	93,83	92,97	78,00
75,48 без МУНТ				

Данные, полученные на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой подтверждают высокие сорбционные свойства полимергуматной композиции при введении в их состав углеродных нанотрубок.

Таким образом, многостенные углеродные нанотрубки, введенные в состав гуматных и полимергуматных композиций, значительно изменяют морфологию поверхности и повышают их сорбционные свойства.

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ КАК СПОСОБ
ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ФЕНОЛОВ**

А.П. Свинцов*, Нурзи Фаридон**

*Российский университет дружбы народов

**Кабульский политехнический университет

Фенолы в естественных условиях образуются в процессах метаболизма водных организмов, при биохимическом распаде и трансформации органических веществ, протекающих как в водной толще, так и в донных отложениях. В поверхностных водах фенолы могут находиться в растворенном состоянии в виде фенолятов, фенолят-ионов и свободных фенолов.

Концентрация фенола в поверхностных водах подвержена сезонным изменениям. Весной во время паводка содержание фенола возрастает. В летний период содержание фенолов падает (с ростом температуры увеличивается скорость распада), а в зимний период практически не изменяется.

Фенол относится к экологически опасным соединениям, так как является реакционно-способным веществом. Поступая в водоемы с недостаточно очищенными сточными водами, фенол оказывает токсическое действие на живые водные организмы. Изменяет режим биогенных элементов и растворенных газов (кислорода, углекислого газа, ухудшает общее санитарное состояние водных объектов).

В процессе подготовки воды, содержащей фенолы, с использованием в качестве дезинфектанта хлорсодержащих соединений образуются устойчивые соединения хлорфенолов, малейшие следы которых ($0,1 \text{ мкг/дм}^3$) придают характерный привкус. ПДКв для фенола установлена $0,001 \text{ мг/дм}^3$ (лимитирующий показатель вредности – органолептический).

Одним из перспективных направлений в производстве питьевой воды является её локальная доочистка в системе централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения с применением активных углей.

С целью выбора сорбента, максимально сочетающего в себе эффективность, стоимость и ресурсосбережение, была исследована адсорбция фенола как известными марками активных углей (АУ): АГ-3, АГ-ОВ-1, БАУ, СКД-515, так и новым дешевым сорбентом – полукоксом (п/кокс).

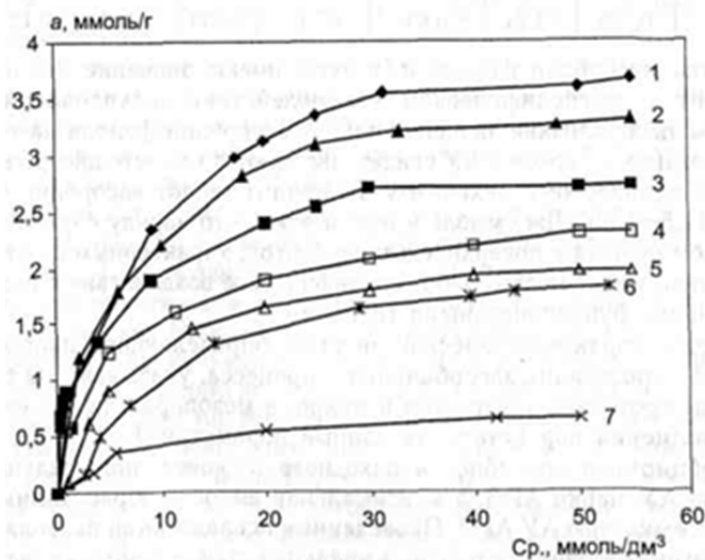


Рис. 1. Изотермы адсорбции фенола на промышленных образцах активных углей
1 - БАУ; 2 - СКД-515; 3 - АГ-ОВ-1; 4 - АГ-3; 5 - п/кокс; 6 - п/кокс (H_2O_2); 7 - п/кокс (t)

Экспериментальные данные представлены в виде изотерм на рис.1. Приведенные изотермы показывают, что максимальная адсорбционная емкость зависит от природы, состава, структуры, удельной поверхности и пористости сорбентов и снижается в ряду.

БАУ – СКД-515 – АГ-ОВ-1 – АГ-3 – п/кокс

Наиболее низкую адсорбционную способность имеет полукокс.

Одной из наиболее актуальных задач при использовании адсорбционных технологий является повышение ёмкости адсорбента по отношению к извлекаемому компоненту. Эта цель может быть достигнута изменением структуры и состояния поверхности адсорбента при использовании модификаторов различного типа. Модификация углеродных материалов широко используется для повышения их лиофильности, адгезионных свойств, реакционной и катионообменных способностей. В качестве модификаторов применяют растворы минеральных кислот, оснований, органических реагентов, окислителей различного типа, а также термоокисление.

Для увеличения адсорбционной способности п/кокса по отношению к фенолу было использовано модифицирование поверхности перексидом водорода (H_2O_2) с концентрацией 36 % и прогрев при температуре 220°C, что привело к значительному увеличению ёмкости сорбента. Увеличение сорбционной ёмкости при прогреве свыше 200°C в присутствии кислорода воздуха обусловлено образованием дополнительных адсорбционных центров кислотного характера на углеродной поверхности. Повышение адсорбционной активности после обработки H_2O_2 может быть связано с изменением химии поверхности – повышением кислородсодержащих групп, что подтверждают ИК-спектроскопические исследования.

По экспериментальным данным с использованием теории мономолекулярной адсорбции (уравнение Ленгмюра) полимолекулярной адсорбции (уравнение Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ)) и теории объемного заполнения микропор (уравнение Дубинина – Радужкевича, модифицированного для случая адсорбции из водного раствора) рассчитаны значения адсорбционных параметров для всех активных углей (таблица 1).

Таблица 1

Параметры адсорбции фенола из водных растворов

Марка угля	Уравнение БЭТ			Уравнение Ленгмюра		Уравнение Дубинина-Радужкевича		
	<i>a</i> , моль/г	<i>K</i>	<i>Q</i> , кДж/ммоль	<i>a</i> , моль/г	<i>K</i>	<i>a</i> , ммоль/г	<i>W</i>	<i>E</i> , кДж/ммоль
БАУ	3,46	192,6	13,05	3,48	0,27	4,61	0,48	12,89
СКД-515	2,69	531	15,55	2,75	0,49	3,82	0,36	13,73
АГ-ОВ-1	2,52	425	14,90	3,06	0,22	3,47	0,31	14,81
АГ-3	2,50	200	13,05	2,43	0,22	2,63	0,22	14,58
п/кокс (H_2O_2)	2,28	101,3	13,70	2,18	0,18	2,56	0,24	11,50
п/кокс (t)	2,21	89,7	11,21	2,30	0,08	2,55	0,24	10,63
п/кокс	0,77	81,3	9,69	0,75	0,14	1,34	0,12	9,70

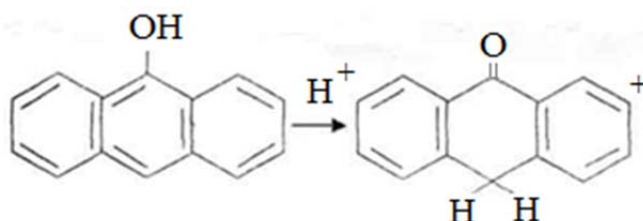
Представленные результаты свидетельствуют, что путем модифицирования полукоксов можно увеличить их сорбционную ёмкость 2,8-3 раза и получить сорбент с удовлетворительными характеристиками, сравнимыми с активными промышленными углями.

Проведены также исследования по повышению адсорбционной ёмкости хорошо зарекомендовавших себя по адсорбции фенолов активных углей СКД-515, АГ-ОВ-1. В

качестве модифицирующего агента для обработки активных углей использовали соляную кислоту с концентрации 2 моль/дм³.

Полученные данные показывают, что параметры пористой структуры практически не меняются, но изменяется химическое состояние поверхности углей. Можно предположить, что в результате взаимодействия HCl с поверхностью АУ происходит изменение качественного и количественного состава кислородсодержащих поверхностных функциональных групп (КФГ) за счёт адсорбции ионов водорода на поверхности адсорбента, а также удаления ионов железа, что приводит к увеличению количества потенциальных адсорбционных мест.

Для подтверждения этого предположения, используя метод ИК-спектроскопии диффузного отражения с Фурье – преобразованием был оценен состав функциональных групп на поверхности исследуемых образцов. Анализ полученных результатов показал, что обработка кислотой приводит к уменьшению интенсивности поглощения при частоте колебания (ω) 3500 см⁻¹ (ОН - группа) и 1600 см⁻¹ (составная частота колебаний C=C и COO- - групп). При этом возрастает интенсивность поглощения при $\omega = 1670$ см⁻¹ (C=O карбонильная), $\omega = 1270$ см⁻¹ (составная частота C-O – групп) и незначительно увеличивается интенсивность при $\omega = 1750$ см⁻¹ (C=O карбонильная). Можно предположить, что изменение интенсивности поглощения при частоте колебания 3500 см⁻¹ и 1670 см⁻¹ связаны с перегруппировкой фенольных групп, происходящей при взаимодействии ионов водорода с поверхностью АУ:



Изменения интенсивностей полос при $\omega = 1750$ см⁻¹ и 1600 см⁻¹ возможно связаны с удалением ионов железа, приводящем к освобождению карбоксильных групп. Рост интенсивности поглощения при $\omega = 1270$ см⁻¹ можно связать с гидролизом ангидридов и сложных эфиров, а также, возможно, частичным хлорированием поверхности (колебания CH₂Cl $\omega = 1240 - 13$ см⁻¹).

Оценка параметров адсорбции на модифицированных кислотой углях показала, что адсорбционная способность по фенолу увеличилась на АУ АГ-ОВ-1 на 54 %, а на угле СКД-515 на 48 %.

Проведенная работа свидетельствует, что модифицирование углей позволяет увеличивать адсорбционную способность АУ, тем самым повысить эффективность сорбционных процессов.

НОВЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Г.Ц. Вардерсян, М.А. Варданян, М.А. Сиракян, К.Ц. Тагмазян

Государственный инженерный университет Армении

Проблема развития энергетики тесно связана с проблемой очистки сточных вод и снижения их отрицательного воздействия на окружающую среду. Повышение эффективности функционирования очистных сооружений на ГРЭС и АЭС является одним из важнейших направлений надежной защиты водоемов от загрязнений вредными веществами как естественного, так и антропогенного происхождения. Энергетика, в частности, тепло- и атомные электростанции являются крупными потребителями как оборотных, так и свежих питьевой и технической вод. Загрязнение технической воды происходит при нормальной эксплуатации и ремонте насосного, компрессорного и силового оборудования, промывке трубопроводов и аппаратов, при хранении и транспортировке масла, в том числе трансформаторного. В республике Армении сточные воды ААЭС, загрязненные преимущественно нефтепродуктами (замазученные, замасленные стоки), подвергаются очистке путем последовательного проведения процессов сепарации в мазутоловушках, механического разделения дисперсной фазы флотацией, грубой механической очистки на крошках антрацита и тонкой очистки на активированном угле. С целью замены труднодоступного адсорбента активированного угля и повышения эффективности стадии тонкой очистки, изучена возможность использования для очистки от нефтепродуктов местных минеральных сорбентов: бентонитов, диатомита и перлита. Наиболее эффективным решением проблемы является получение сорбентов, путем модифицирования доступных природных материалов соединениями различных классов с целью повышения нефтепоглощительной емкости. Основой для модифицирования может быть вспученный перлит (ВП), обладающий рядом неоспоримых достоинств: доступностью, дешевизной, инертностью по отношению к воде, низким гидравлическим сопротивлением, длительностью эксплуатации, сыпучестью и неомкисляемостью отработанного сорбента и др.

В настоящей работе представлены результаты исследований по получению модифицированных сорбентов, путем взаимодействия вспученного перлита с бентонитом и диатомитом и изучению их сорбционных свойств.

Модифицирование осуществлялось нанесением бентонита из водной суспензии на поверхность ВП. После выпаривания воды полученные модифицированные образцы подвергались дальнейшей термообработке при 500°C (2 ч).

Первоначально исследовалась зависимость зафиксированного бентонита, как от его фракционного состава (0-160 мкм) и концентрации водной суспензии бентонита, так и от фракционного состава ВП (5-15мм). Результаты приведены на рис.1.

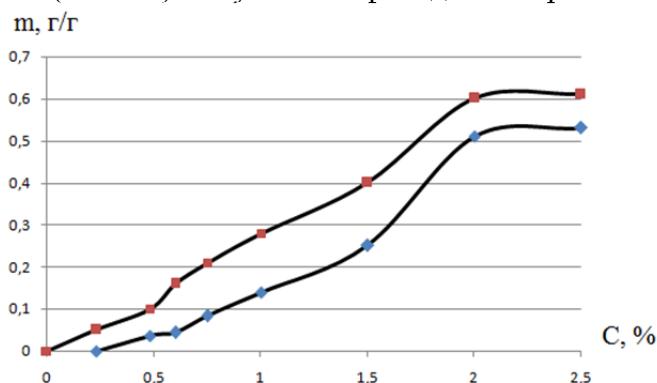


Рис. 1. Зависимость зафиксированного количества бентонита на поверхности вспученного перлита фракций 5-7мм и 7-15 мм от различных концентраций водной суспензии бентонита

Из приведенных на рис.1 кривых видно, что зафиксированное количество бентонита зависит от фракционного состава ВП и концентрации водной суспензии. С увеличением концентрации модификатора увеличивается зафиксированное количество бентонита, и достигает максимального значения при 2 % суспензии. Показано также, что с увеличением размера частиц ВП оно уменьшается.

Изучение сорбционных свойств полученных модифицированных образцов ВП проводилось весовым способом на модельном растворе с содержанием нефтепродуктов 10 г/дм^3 . Исследовалась зависимость нефтепоглощаемости образцов от фракционного состава ВП и концентрации модификатора, (фракция бентонита 100-160 мкм) результаты приведены на рис. 2.

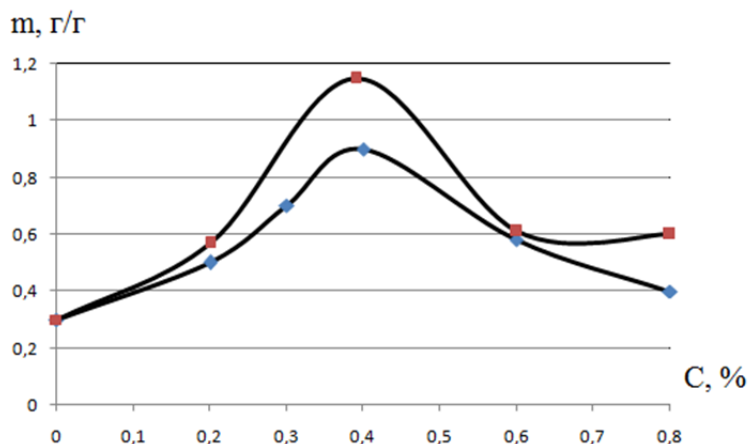


Рис. 2. Зависимость нефтеемкости E (г/г) модифицированных перлитов фракций 5-7 мм и 7-15 мм от концентрации модификатора

Из приведенных на рис.2 кривых также видно, что максимальное значение нефтеемкости наблюдается у образцов модифицированных 0,4 %-ой суспензией бентонита (фракция бентонита 100-160 мкм) при фракционном составе ВП 5-7 мм, и что дальнейшее увеличение концентрации модификатора приводит к резкому уменьшению нефтеемкости сорбентов. Максимальная нефтеемкость при указанных условиях в 3,5 раза превосходит показатель немодифицированных образцов.

Дальнейшие исследования показали, что у образцов, модифицированных 0,4 %-ой суспензией бентонита при фракционном составе бентонита 0-40 мкм и ВП 5-7 мм статическая нефтеемкость (E, г/г) составляет 1,6 г/г и превосходит показатель немодифицированных образцов в 5 раз.

Исследована также динамическая нефтеемкость ВП фракции 5-7мм, модифицированного 0,4 % взвесью бентонита при фракционном составе бентонита 100-160 мкм. Установлено, что нефтеемкость модифицированного ВП составляет 0,62 г/г, что превышает соответствующий показатель немодифицированного ВП в 3,1 раза, активированного угля БАУ в 3 раза. Степень очистки при этом составляет 99,6-99,8 %.

Исследована возможность модифицирования вспученного перлита, применяя в качестве органофильного составляющего порошкообразный диатомит.

Модифицирование осуществлялось нанесением порошкового диатомита из водной суспензии на поверхность ВП, дальнейшей сушкой и термообработкой полученных зерен при 800°C (4 ч). Исследовалась зависимость зафиксированного количества диатомита как от фракционного состава ВП (5..7мм, 7..15мм), так и от концентрации водной суспензии диатомита. Результаты приведены на рис. 3.

Из приведенных на рис.3 кривых, очевидно, что зафиксированное количество диатомита зависит как от фракционного состава ВП, так и от концентрации водной

суспензии. С увеличением концентрации модификатора увеличивается зафиксированное количество диатомита, достигает максимального значения при 0,16% суспензии. Показано также, что с увеличением размера частиц ВП оно уменьшается.

Изучение сорбционных свойств полученных модифицированных образцов ВП проводилось на модельном растворе (содержание нефтепродуктов 10г/дм³) весовым методом. Исследовалась зависимость нефтепоглощаемости образцов от фракционного состава и концентрации модификатора, результаты приведены на рис.4.

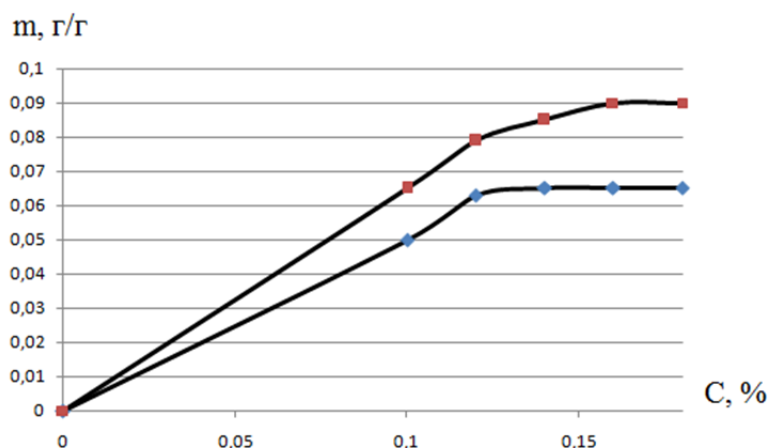


Рис. 3. Зависимость зафиксированного количества диатомита на поверхности вспученного перлита фракций 5-7мм и 7-15 мм от различных концентраций водной суспензии диатомита

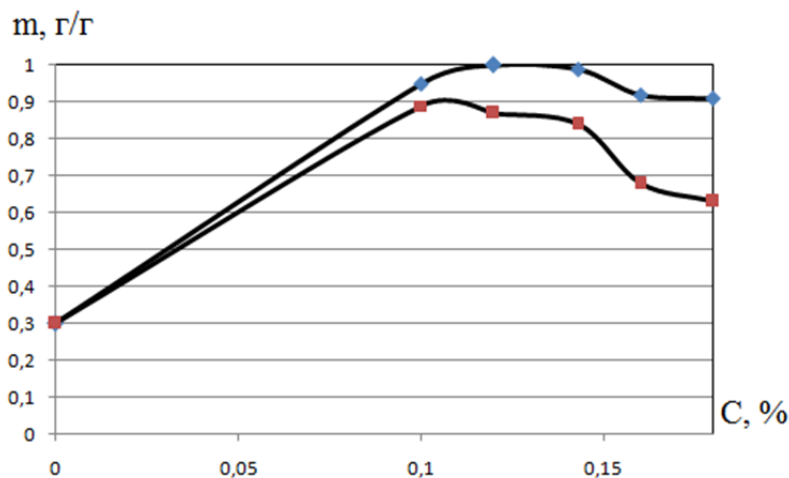


Рис. 4. Зависимость статической нефтеемкости E (г/г) модифицированных перлитов фракций 5-7 мм и 7-15 мм от концентрации модификатора

Из кривых, представленных на рис.4 видно, что нефтепоглощающие способности модифицированных сорбентов зависят от фракционного состава ВП, и что при фракционном составе 5-7мм статическая нефтеемкость (E) модифицированных ВП превышает сорбционные свойства образцов ВП 7-15мм.

Из приведенных на рис.4 кривых также видно, что как при фракционном составе ВП 5-7 мм, так и при 7-15 мм максимальное значение нефтеемкости наблюдается у образцов, модифицированных 0,1-0,15 %-ой суспензией диатомита (фракция диатомита 40-80мкм), и что дальнейшее увеличение концентрации модификатора приводит к резкому уменьшению нефтеемкости сорбентов. Максимальная нефтеемкость при указанных условиях 2,5 и 2 раза превосходят показатели немодифицированных образцов соответственно при фракции ВП 5-7 мм и 7-15 мм.

УДК 669.162.16:533.583.5

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КАМЕННОУГОЛЬНОГО КОКСА

Г.Р. Монгуш, В.И. Котельников, А.В. Баринов, З.Ф. Авруцкая

Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов
Сибирского отделения Российской академии наук

Введение

Природные и синтетические адсорбенты широко применяются в процессах адсорбционной очистки, разделения, выделения и концентрирования в газовых и жидких средах, в различных процессах химической технологии, в качестве катализаторов и носителей катализаторов. Постоянно возрастает роль адсорбентов в решении экологических проблем: очистке питьевой воды, жидких радиоактивных отходов, промышленных и коммунальных стоков, нейтрализации вредных соединений в отходящих газах промышленных предприятий.

В лаборатории химико-технологических инноваций института проводятся систематические исследования, направленные на поиск новых недорогих адсорбентов, которые обладали бы высокой сорбционной способностью по отношению к соединениям различных металлов, находящихся в воде.

В настоящей статье приведены результаты исследований структуры и адсорбционных свойств каменноугольного кокса, который может быть применен для очистки природных и промышленных сточных вод.

Методика эксперимента

Адсорбент представляет собой каменноугольный кокс после низкотемпературного пиролиза (до 400°C) каменного угля. Размер частиц менее 0,5 мкм. На рис.1 представлена микрофотография образца сорбента с увеличением 200 раз, полученная на настольном электронном микроскопе Hitachi TM-1000. Видно, что адсорбент содержит огромное количество капилляр и пор нано- и микронного размера. Для определения сорбционной емкости сорбента по катионам стронция были приготовлены серии растворов соли стронция ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ - азотнокислый стронций) разной концентрации: 5000 мг/л; 8000 мг/л; 10000 мг/л; 12000 мг/л; 14000 мг/л. Все растворы готовили на дистиллированной воде. После обработки растворов адсорбентом, отбирали пробы на анализ каждые сутки(1-3 сут.), растворы фильтровали через фильтр (воронка с пористой стеклянной пластинкой - обычная).

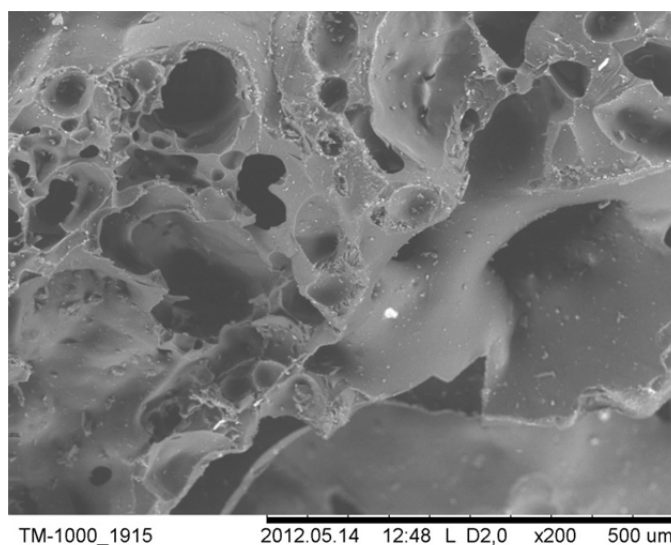


Рис. 1. Микрофотография каменноугольного кокса

Сравнительный анализ исходного адсорбента и получаемого твердого продукта провели на рентгенофлуоресцентном спектрометре Rangers S2.

Результаты

Каменноугольный кокс обладает свободным пористым пространством, за счет нано- и микропор, придающих адсорбенту высокую удельную поверхность и способность поглощать различные вещества из жидкостей и газов.

Сорбционная способность каменноугольной кокса по отношению к чистой дистиллированной воде 28%.

Сравнительный анализ исходного сорбента и полученных твердых продуктов сорбции выявлен в составе последнего стронций. Сорбционная емкость сорбента по катионам стронция +2 возрастает с увеличением концентрации стронция в дистиллированной воде и продолжительности сорбции.

Заключение

Каменноугольный кокс (адсорбент) обладает большой удельной поверхностью и уникально высокой сорбционной ёмкостью по отношению к катионам стронция, что свидетельствует о перспективности его применения для очистки различных вод.

Список литературы

1. Шилина А.С. Сорбционная очистка природных и промышленных вод от катионов тяжелых металлов и радионуклидов новым типом высокотемпературного алюмосиликатного адсорбента/ А.С.Шилина, В.К.Милинчук/ Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т.10. Вып.2. С 237-245.
2. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. – Л.: Химия, 1983. – 425 с.
3. Кинле Х., Барерх Х. Активные угли и их практическое применение. Л.: Химия, 1984. – 534 с.

УДК 666.651.2

КОМПОЗИТНЫЙ СИЛИКАТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО И СИНТЕТИЧЕСКОГО МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ

Н.Н. Иванская*, Д.И. Петухов**, Е.Н. Калюкова***, А.А. Елисеев**

*Ульяновское высшее авиационное училище гражданской авиации (институт)

**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

***Ульяновский государственный технический университет

В работе предложен метод синтеза композитного материала на основе природного мезопористого силиката (диатомита) и синтетического молекулярного сита, позволяющий существенно повысить площадь поверхности природного силиката.

Ключевые слова: темплатный синтез, МСМ-41, диатомит, композитный материал, мезопористые силикаты.

Сорбционные материалы с повышенной емкостью и избирательностью действия имеют особое значение. Сорбенты на неорганической основе, особенно на основе кремнезема, как правило, обладают достаточной механической и химической устойчивостью, высокой скоростью установления сорбционного равновесия и легкостью во многих случаях элюирования сорбируемого материала. Обычными методами модифицирования сорбентов путем прививки на их поверхности химических функциональных групп не удается достичь кардинального изменения свойств природных сорбентов, поскольку пористая структура материала остается прежней, а изменяется только химическая природа его поверхности путем закрепления на ее активных центрах модифицирующего агента в количествах, обычно не превышающих 1 – 5 % от массы сорбента.

Работа в направлении поиска путей модифицирования природных сорбентов, в частности диатомита, привела к созданию композитного материала, в котором на неорганическую матрицу – природный диатомит, нанесен мезопористый наноячеистый силикат МСМ-41, полученный методом темплатного синтеза [1-2].

В работе мезопористый оксид кремния получали поликонденсацией тетраэтоксисилана в присутствии темплата $C_{16}H_{33}TMABr$ при кислотном гидролизе. Количество исходных реагентов для синтеза рассчитывали таким образом, чтобы масса синтезированного оксида кремния составляла 10 % от массы диатомового материала. После перемешивания реагентов суспензию термостатировали при перемешивании в течение трех суток, отфильтровывали, обезвоживали на воздухе при температуре 105 °С. Удаление органических компонентов проводили отжигом в токе кислорода при температуре 550 °С в течение 5 часов.

Определение пористости образцов, их площади поверхности проводили методом низкотемпературной сорбции-десорбции азота. Площадь поверхности вычисляли по методу БЭТ (BET –Brunauer-Emmett-Teller), объем пор и их радиус – по методу БДХ (BJH – Barrett-Joyner-Halenda). Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры поверхностных свойств мезопористых материалов

Образец	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Радиус пор, А	Объем пор, см ³ /г
МСМ-41	952,15	18,72	0,08
Диатомит с МСМ-41	262,79	14,12	0,04
Диатомит	37,69	12,86	0,04

Таким образом, данный метод синтеза композитного материала на основе природного мезопористого силиката (диатомита) и синтетического молекулярного сита позволяет существенно повысить площадь поверхности природного силиката.

В результате экспериментальной работы показана принципиальная возможность использования полученного композиционного материала в хроматографическом анализе, для уточнения тонкостей процесса необходимо продолжение исследований в данном направлении.

Список литературы

1. A non-surfactant templating route to mesoporous silica materials / Y. Wei, D.L. Jin., T.Z. Ding., Shih W.H. at al. // Advanced materials.– 1998.– V.10. – № 4.– P.313-316.
2. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates / J.S. Beck J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz at al. // Journal of the American Chemical Society.– 1992.– V.114.– P.10834-10843.

УДК [627.8.03:547.56]:633/635.002.68

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ РАСТЕНИЕВОДСТВА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ФЕНОЛА

С.А. Бетц, В.А. Сомин, Н.Е. Реттих, В.В. Вдовыченко,
А.В. Евдокимова, В.А. Телепова

Алтайский государственный технический университет имени И.И. Ползунова

В работе рассмотрена возможность получения сорбентов на основе отходов деревообрабатывающей промышленности и растениеводства для очистки воды от фенолов. Изучена сорбционная емкость материалов по фенолу.

Ключевые слова: сорбция, древесные отходы, лузга гречихи и подсолнечника, очистка воды, фенол.

Введение

Отходы растительного происхождения, накапливающиеся в больших объемах в сельском хозяйстве, представляют практический интерес в качестве исходного сырья для производства сорбентов, могут использоваться для решения экологических задач в водоподготовке и очистке сточных вод.

Одним из весьма распространенных видов загрязнений промышленных сточных вод является загрязнение фенолами. Последние встречаются в сточных водах производств, связанных с тепловой переработкой древесины, сланцев, торфа, бурых и каменных углей (например, коксохимические заводы, газогенераторные станции); в сточных водах нефтеперерабатывающих заводов, заводов пластмасс, искусственных смол, лесохимических, в производстве органических красителей, древесностружечных плит, обогащательных фабрик цветной металлургии и др. [1].

Сброс фенолсодержащих вод в водоемы и водотоки резко ухудшает их общее санитарное состояние. Помимо непосредственного токсического действия, фенолы интенсивно поглощают растворенный в воде кислород, что отрицательно сказывается на жизнедеятельности живых организмов и растений водоема [2].

Наиболее простыми, доступными и достаточно эффективными являются сорбционные методы очистки. Перспективным направлением совершенствования систем очистки фенолсодержащих сточных вод является замена традиционных сорбентов на более доступные. Исследования последних лет показывают, что в качестве замены могут быть использованы сорбенты, полученные из природного сырья или отходов производств.

Применение отходов в качестве сырья для получения сорбентов позволяет получить с минимальными экономическими затратами новые сорбционные материалы для очистки загрязненных стоков и уменьшить количество занимаемых полезных площадей под хранение отходов.

Так, по данным управления Росприроднадзора в 2013 году в Российской Федерации образовалось более 1,3 млн. т. древесных опилок, более 635 тыс. т. лузги подсолнечника и порядка 25 тыс. т. лузги гречихи.

По данным комплексных лабораторий мониторинга загрязнения окружающей среды Алтайского ЦГМС – филиала ФГБУ «Западно-Сибирское УГМС» фенолы летучие являются одними из основных веществ, обуславливающих загрязнение поверхностных вод в Алтайском крае на протяжении последних лет. Средние концентрации фенолов летучих в 2013 году превысили уровень 2,5 ПДК в 6 створах из 23. В р. Барнаулка наблюдалась наибольшая средняя концентрация 3,8 ПДК [3].

Экспериментальная часть

Целью исследований было изучение возможности использования сорбентов на основе растительных отходов с целью защиты водных объектов от загрязнения фенолами. Для этого были выбраны древесные опилки, а также лузга гречихи и подсолнечника, образующиеся на перерабатывающих предприятиях Алтайского края.

Для изучения сорбционной емкости в статических условиях были проведены эксперименты на осиновых и сосновых опилках. Максимальная сорбционная емкость для осиновых опилок составила 12,8 мг/г, что превышает аналогичное значение емкости опилок сосны (9,5 мг/г).

С целью увеличения сорбционной емкости была проведена модификация осиновых и сосновых опилок 5%-м раствором ортофосфорной кислоты. Обработка опилок этим модификатором незначительно увеличивает статическую сорбционную емкость исследуемых материалов. Для модифицированных опилок осины максимальное значение статической емкости увеличивается до 16 мг/г, для опилок сосны – до 15 мг/г.

Аналогичные исследования были проведены на лузге подсолнечника. Активацию также проводили 5% раствором ортофосфорной кислоты и раствором гидроксида натрия концентрацией 500 мг/л. Сорбционная емкость лузги подсолнечника по отношению к фенолу изучалась в статических условиях при постоянной температуре 20 °С. Результаты исследования представлены на рисунке 1.

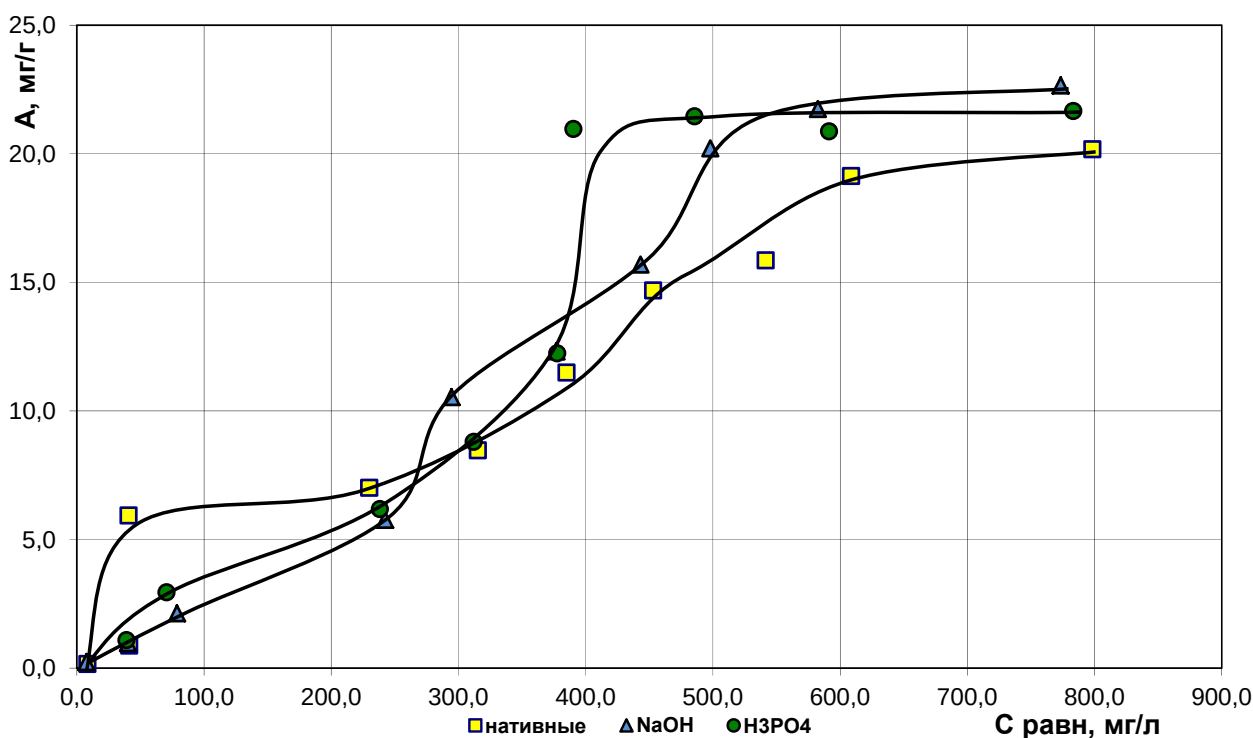


Рис. 1. Изотермы сорбции фенолов на чистой и модифицированной лузге подсолнечника

Максимальная сорбционная емкость для нативной лузги подсолнечника достигает 20 мг/г. Модифицирование исследуемого материала незначительно увеличивает статическую сорбционную емкость : для лузги, обработанной раствором гидроксида натрия, максимальное значение емкости составляет 23 мг/г, обработанной ортофосфорной кислотой – 22 мг/г.

Аналогичные исследования были проведены на лузге гречихи в нативной форме. Результаты изучения статической емкости представлены на рисунке 2.

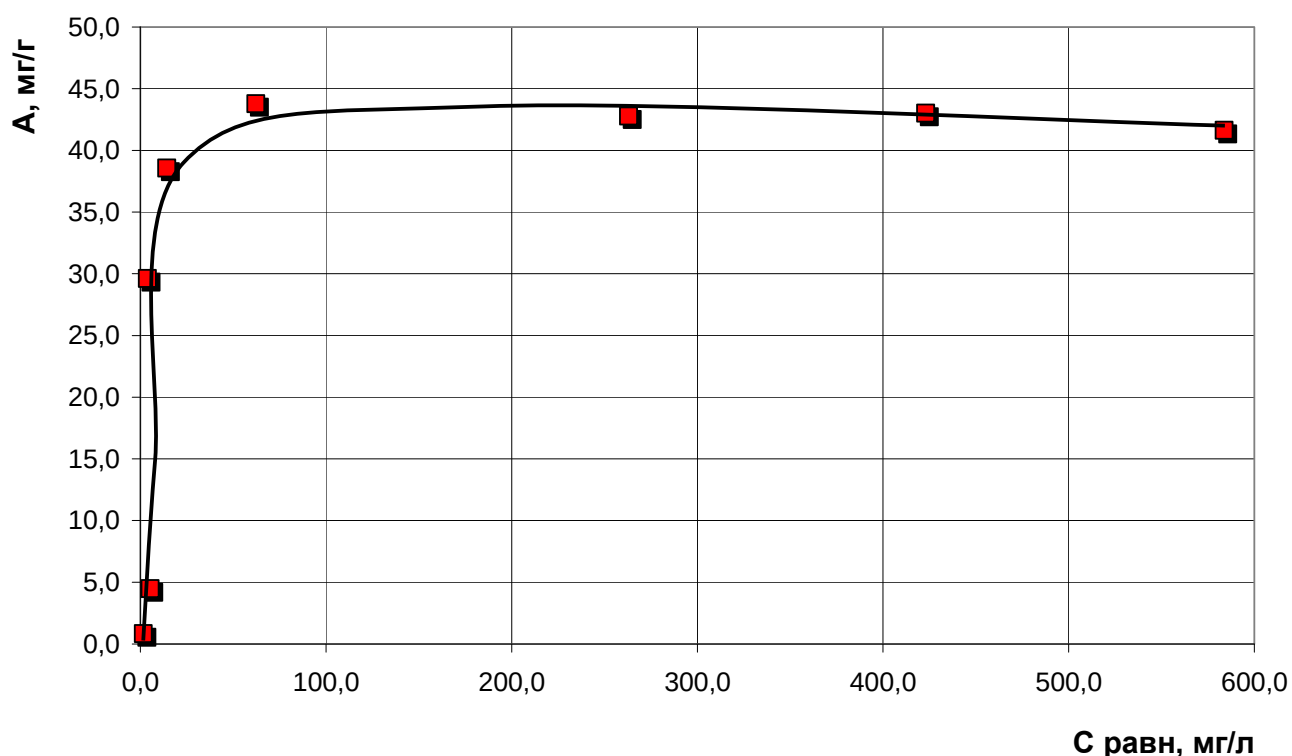


Рис. 2. Изотерма сорбции фенола на лузге гречихи

Как видно, статическая емкость лузги гречихи в нативной форме по фенолу достаточно высока и в максимуме достигает 44 мг/г, что более чем в 2 раза превышает значение статической сорбционной емкости модифицированных опилок и значительно превосходит аналогичный показатель для активированной лузги подсолнечника. Изотерма сорбции фенола на лузге гречихи относится к IV типу по классификации Гильса, что свидетельствует о наличии в материале наряду с микропорами мезо- и макропор.

Заключение

Исследования подтвердили возможность использования отходов растениеводства, и в частности сельского хозяйства, для очистки сточных вод, содержащих фенолы. Модифицирование опилок и лузги подсолнечника показало, что нецелесообразно в качестве модификаторов использовать гидроксид натрия и ортофосфорную кислоту. Перспективно использование лузги гречихи в нативной форме для очистки фенолсодержащих сточных вод.

Список литературы

1. [Электронный ресурс]: 2013. – Режим доступа: [http:// hydropark.ru](http://hydropark.ru). Заглавие с экрана. Дата обращения 07.10.2014.
2. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. М.: Химия, 1974. 376 с.
3. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды в Алтайском крае в 2013 году». Барнаул, 2014. 114 с.

НОВЫЕ ГЕЛЕОБРАЗНЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

С.И. Печенюк

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья,
Кольский научный центр Российской академии наук

Сорбционный метод очистки воды от катионов цветных металлов имеет следующие модификации: по типу сорбента, минерального или неорганического; по способу реализации, статическому или динамическому. Органические сорбенты пригодны для использования в динамических условиях с ограничениями по механической чистоте обрабатываемой воды. Неорганические сорбенты, особенно гелеобразные, над изучением которых мы много работали как в лабораторных, так и в промышленных условиях, обладают высокой селективностью по отношению к катионам цветных и тяжелых металлов и пригодны для применения в статических условиях, что снижает ограничения по механической чистоте обрабатываемой воды и позволяет переводить в твердое состояние в компактной форме все виды загрязнений воды.

Использование гелеобразных неорганических сорбентов значительно проще, чем гранулированных; что же касается стоимости и экологической безопасности их получения, то приготовление гелеобразных сорбентов - оксигидроксидов (ферро-, титано- и цирконогелей) гораздо проще, дешевле и безопаснее в экологическом отношении, чем приготовление соответствующих гранулированных сорбентов. Способ приготовления гелеобразных сорбентов, используемых нами для очистки промышленных сточных вод от катионов меди, никеля, хрома, марганца и свинца, состоял в осаждении аморфного оксигидроксида железа (III) из его сульфатных или хлоридных растворов путем добавления щелочи до установления определенного pH суспензии. Затем оксигидроксид вместе с маточным раствором или без него вносят в очищаемую воду. Процесс очистки требует только перемешивания и поддержания необходимого значения pH суспензии.

Настоящая модификация имеет один недостаток: в очищаемый раствор вносится некоторое количество анионов соли, использованной для приготовления геля оксигидроксида. Необходимость фильтрации или центрифугирования (обычно донной фазы) не является недостатком, так как это приводит к осаждению загрязнителей в концентрированном виде, что облегчает их утилизацию. Следует отметить, что описанная модификация очень удобна для очистки рассолов от цветных металлов, так как в этом случае легко подобрать исходную соль для получения геля с тем же анионом, который присутствует в рассоле.

НОВЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С НАНОРАЗМЕРНОЙ СТРУКТУРОЙ

Е.Е. Ергожин, Т.К. Чалов, Т.В. Ковригина, К.Т. Серикбаева, А.Т. Тасмагамбет

Институт химических наук имени А.Б. Бектурова

Синтезированы новые полифункциональные иониты и ионообменные мембраны. Изучены их физико-химические, электрохимические и физико-механические свойства. Различными методами изучена структура полученных материалов. Установлено, что значения среднего радиуса нанопор ионитов колеблются в пределах от 15,7 до 66,7 нм, для мембран – от 1,5 до 5,4 нм.

Развитие и совершенствование новых технологических процессов в различных отраслях промышленного производства связано с разработкой перспективных методов синтеза ионообменных полимеров. Особый интерес вызывают полифункциональные аниониты, применяемые в решении проблем окружающей среды, извлечении ионов металлов в процессах гидрометаллургии и очистке промышленных сточных вод [1-3].

Нами поликонденсацией глицидилпроизводного винилового эфира моноэтаноламина (ДГЭ ВЭМЭА), аллилглицидилового эфира (АГЭ) и некоторых полиаминов (полиэтиленполиамин (ПЭПА) и полиэтиленимин (ПЭИ)) синтезированы аниониты и по стандартным методикам определена влажность (W, %), статическая обменная емкость (СОЕ, мг-экв/г) и удельный объем и/или набухаемость ($V_{уд}$, мл/г) ионитов. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1

Некоторые физико-химические свойства синтезированных анионитов

№ п/п	Содержание ДГЭ ВЭМЭА: АГЭ: ПЭИ, масс.ч.	СОЕ, мг-экв/г	W, %	$V_{уд}$, мл/г	Содержание азота, %
1	1,0 : 1,0 : 1,0	4,5	68,9	3,7	6,3
2	1,0 : 1,0 : 2,0	10,2	73,4	6,7	15,1
3	1,0 : 1,0 : 2,5	14,7	88,1	18,4	20,6

Из таблицы видно, что образцы, содержащие большее количество полиамина обладают наибольшей статической обменной емкостью, но при этом повышается и показатель их набухаемости, что, по видимому, связано с доступностью функциональных аминогрупп и более разрыхленной структурой полученного полимера.

Структуру полученных анионитов исследовали методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. ИК-спектры полученных ионитов представлены на рис. 1.

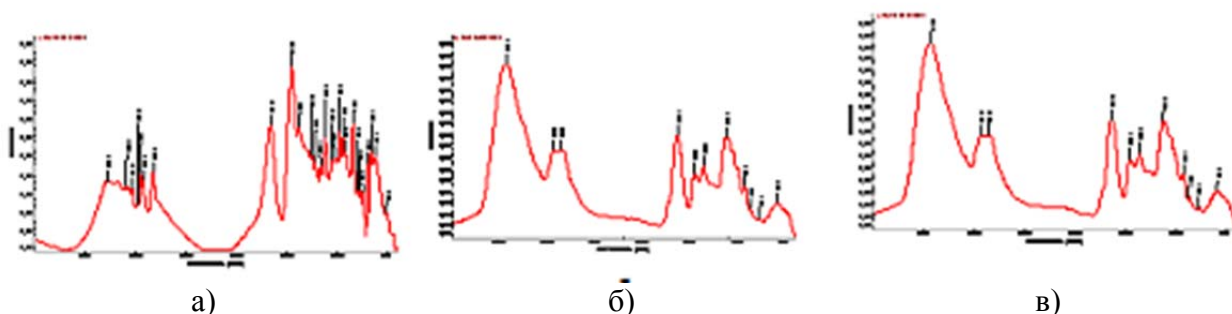


Рис. 1. ИК-спектры анионитов на основе эпоксицированного ВЭМЭА, АГЭ и ПЭИ при различных соотношениях ПЭИ, масс.ч.: а – 1,0; б – 2,0; в – 2,5

Видно, что в процессе поликонденсации исчезают характеристические частоты (см^{-1}) эпоксидного кольца при 760, 848 и появляются полосы поглощения при 3200-3500 и 1600-1700, соответствующие деформационным колебаниям N–H и валентным колебаниям C–N-связей (1020-1220). Присутствуют также полосы поглощения асимметричных (2940) и симметричных (2840) валентных колебаний CH_2 -группы и деформационных колебаний C–H-связи (1460-1470). В спектрах полученных полимеров резко уменьшается интенсивность сигналов внеплоскостных колебаний винильных групп (910).

Кривая потенциометрического титрования (рис. 2) свидетельствует о полифункциональности полученных сорбентов. Для данных анионитов кривая имеет явно выраженный перегиб. Величина константы диссоциации составляет 7,8, что соответствует литературным данным [4].

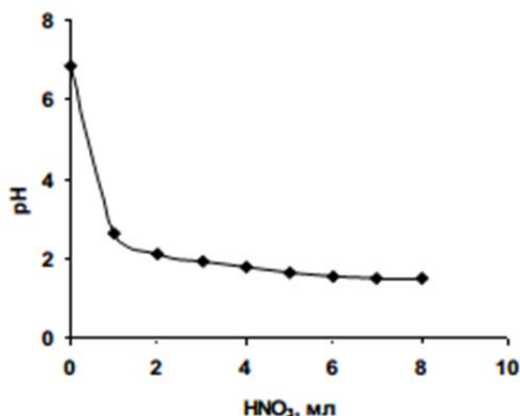


Рис. 2. Кривая потенциометрического титрования анионита на основе ДГЭ ВЭМЭА, АГЭ и ПЭИ

Таким образом, поликонденсацией ДГЭ ВЭМЭА, АГЭ и ПЭИ получены аниониты с высокой обменной емкостью.

На рис. 3 представлены микрофотографии образцов ионитов, снятых на сканирующем электронном микроскопе при различном увеличении. Из рисунка видно, что увеличение до 10 000 раз не дает возможности наблюдать нанопоры и образующиеся кластеры ионных пар: фиксированного к матрице иона и компенсирующего его заряд противоиона.

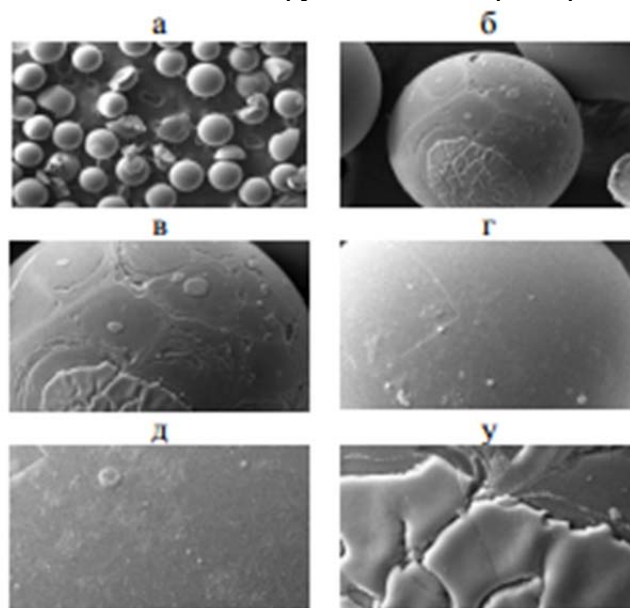


Рис. 3. Микрофотографии образцов ионитов, полученные методом электронной сканирующей микроскопии
Увеличение: а – 30; б – 170; в – 300; г – 300; д – 1000; е – 1000

Поэтому порометрические характеристики синтезированных ионитов определялись широко применяемыми физическими методами, основанными на законе Пуазейля, позволяющем анализировать капиллярные системы твердых тел со сквозными порами не только макро-, но и микро- и ультрамикроскопических размеров (наноразмеров).

Благодаря определению величины среднего радиуса пор анионитов удалось оценить их проницаемость, что делает возможным интерпретацию сорбционных свойств синтезированных ионообменников. Объем пропущенного, 5-ю контрольными измерениями в каждом опыте для точности анализа, время истечения, значения электросопротивления слоя 0,1 н раствора KCl и слоя образцов ионитов, пропитанных электролитом, представлены в таблице 2.

Таблица 2

Характеристики раствора электролита и набухших ионитов

Марка ионита	Скорость протекания 0,1 н раствора KCl, $V \cdot 10^6, \text{ м}^3$	Время истечения 0,1 н раствора KCl, с	Электро-сопротив- ление $10^4, \text{ Ом}$	
			R_h	R_d
ДГЭ ВЭМЭА: АГЭ:ПЭИ	21,8; 19,5; 18,9; 22,8; 19,1	39,3; 38,8; 36,4; 40,7; 37,4	1,03	1,15
АГЭ:ПЭИ	20,3; 17,4; 20,2; 17,8; 18,4	48,5; 44,8; 49,2; 44,1; 45,4	1,075	1,26
*АМ 2Б	2,3; 1,8; 2,2; 1,9; 1,85	38,6; 33,4; 36,3; 34,7; 32,5	1,1	1,54
*АМ 2Б – марка промышленного ионита.				

Результаты расчетов коэффициента структурного сопротивления (β), коэффициента протекаемости (D), усредненные значения объема (V_{cp}) и времени (τ_{cp}) протекшей жидкости, средние значения радиуса пор (r_{cp}) приведены в таблице 3.

Таблица 3

Порометрические характеристики синтезированных анионитов

Марка ионита	$V_{cp} \cdot 10^6, \text{ м}^3$	$\tau_{cp}, \text{ с}$	$D \cdot 10^5, \text{ м}^2 \cdot \text{сек/кг}$	$\beta \cdot 10^4$	$r_{cp} \cdot 10^{-9}, \text{ м}$
ДГЭ ВЭМЭА:АГЭ:ПЭИ	6,1	321,6	0,34	1,81	15,7
АГЭ:ПЭИ	20,4	38,5	13,7	1,12	66,7
АМ 2Б	2,1	35,1	1,05	1,4	24,3

Таким образом, проведенные исследования показали, что синтезированные аниониты имеют гелевую островную наноструктуру, что открывает большие возможности их применения. Значения среднего радиуса нанопор колеблются в пределах от 15,7 до 66,7 нм.

Нами также были синтезированы ионообменные мембраны на основе различных глицидиловых (диглицидиловый эфир резорцина (ДГЭР), тетраглицидиловый эфир 4,4'-диаминодифенилметана (ТГЭДАДФМ)) и аллильных (аллилбромид (АБ), аллилглицидиловый эфир (АГЭ)) соединений с полиэтиленполиамином (ПЭПА) (таблица 4) [5,6]. Определение их основных электрохимических характеристик проводили на лабораторных электродиализных ячейках. Из таблицы 4 видно, что наибольшей статической обменной емкостью (СОЕ - 4,8 мг-экв/г) обладают ионообменные мембраны на основе АГЭ, поливинилхлорида (ПВХ) и ПЭПА. При этом образцы обладают низким удельным электросопротивлением и достаточно высокой для неармированных мембран механической прочностью.

Свойства интерполимерных анионитовых мембран на основе ДГЭР или ТГЭДАДФМ, синтезированных в присутствии аллильных соединений, заметно отличаются. Так, мембраны на основе ДГЭР имеют более высокую СОЕ при более высоких электрохимических и

физико-механических показателях. Прочность на разрыв зависит от содержания связующего полимера в реакционной смеси.

Таким образом, нами синтезированы различные виды интерполимерных ионообменных мембран и рассчитана их СОЕ, которая колеблется в пределах от 2,0 до 5,2 мг-экв/г.

Изучение пористой структуры ионообменных мембран, содержащих в своем составе функциональные группы, представляет определенный теоретический и практический интерес, так как количество и взаимное расположение этих групп в ионите оказывают значительное влияние на сорбционные и электрохимические свойства конечных продуктов. Известно, что строение сухих образцов значительно отличается от их структуры в рабочем набухом состоянии, поскольку набухание приводит к многократному увеличению объема пор за счет гидратации функциональных групп. Размер пор в мембранах играет важную роль и определяет область применения мембран. Так для процесса нанофильтрации и обратного осмоса размер пор должен составлять 0,2-1,5 нм, диализа и электродиализа – 2-5 нм, ультрафильтрации – 5-50 нм, микрофильтрации – 100-5000 нм [7].

На рисунке 4 представлены микрофотографии образцов ионообменных мембран сделанных методом растровой электронной микроскопии при различном увеличении. Из рис.4 видно, что увеличение до 10 000 раз не дает возможности наблюдать нанопоры и образующиеся кластеры ионных пар: фиксированного к матрице иона и компенсирующего его заряд противоиона.

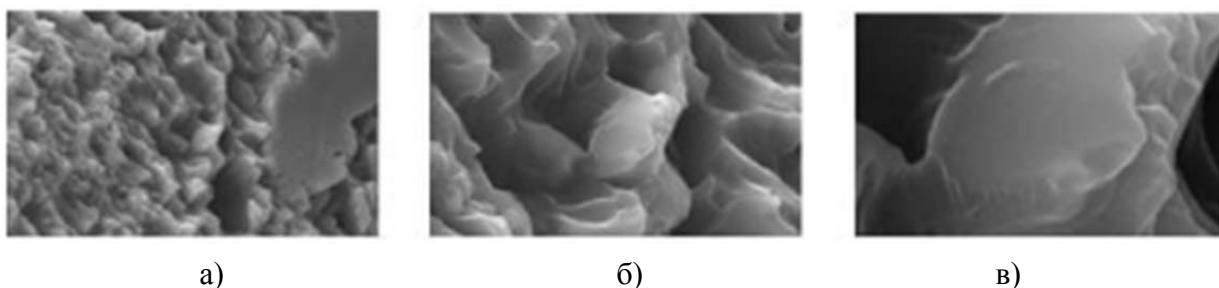


Рис. 4. Микрофотографии образцов мембран, полученные методом электронной сканирующей микроскопии
Увеличение: а – 300; б – 1000; в – 10000

Исследование пористой структуры синтезированных интерполимерных мембран на основе ДГЭР:ПЭПА методом ртутной порометрии показало, что образцы в основном содержат поры радиусом 2,5 нм, 5,6 нм и несколько меньшее количество пор радиусом 1,9 нм (рис. 5). Видно, что мембраны на основе АГЭ:ПЭПА имеют очень узкое распределение пор $\sim 1,4$ нм и относительную удельную пористость $1,8 \text{ см}^3/\text{г}$ [8, 9]. Размер мелких пор, характерных для промежутков между полимерными цепями и их пучками, составляет 1,5-10 нм, а размер крупных пор для полимерных цепей и частиц сшивающего агента – более 10 нм.

Таблица 4

Электрохимические и физико-механические свойства мембран на основе эпоксидных и аллильных соединений

Мембраны на основе	СОЕ _{нсь} , мг-экв/г	Прочность на разрыв, кг/см ²	Электросопротивление		Селективность, %	Удельная водопроницаемость $\text{К} \cdot 10^{-14}$, см ³ ·с/г
			удельное, Ом·см	Поверхностное, Ом·см ²		
АГЭ:ПЭПА	4,8	50	89	2,1	98	0,8
ДГЭР:ПЭПА:АБ	3,9	51	102	2,5	98	0,5
ТГЭДАДФМ: ПЭПА:АБ	2,5	55	115	2,7	97	1,3

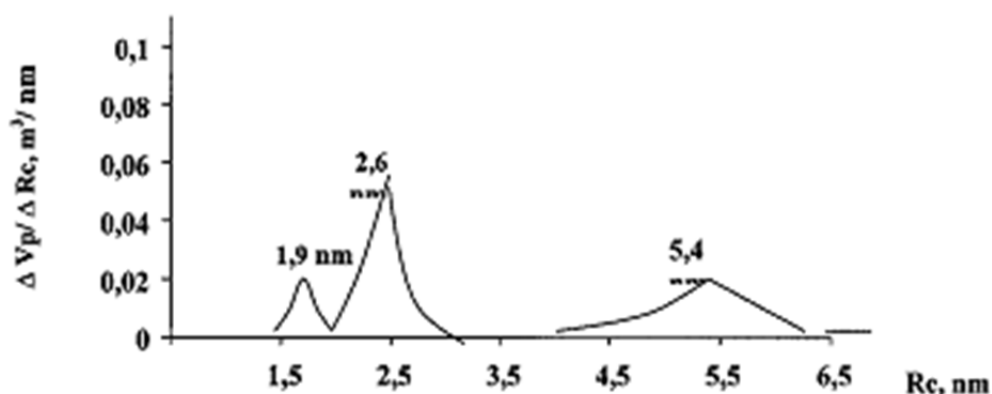


Рис. 5. Распределение пор по радиусу в синтезированных ионообменных мембранах на основе ДГЭР, АБ и ПЭПА

Таким образом, исследование пористой структуры мембран показало, что данные ионообменные материалы являются близкими по структуре к мембранам гомогенного типа, что значительно расширяет область их применения в электродиализных установках нового поколения [5-7] и позволит повысить производительность электродиализных аппаратов в 2-3 раза.

Список литературы

1. Kovrigina T.V., Ergohin E.E., Chalov T.K., Serikbaeva K.T., New high-performance anionites for purification from ions of various metals of industrial waste waters // IV International Workshop «Specialty polymers for environment protection, oil industry, bio-, nanotechnology and medicine». Almaty. 2011. P. 72.
2. Ергожин Е.Е., Бегенова Б.Е., Чалов Т.К. Полиэлектролиты на основе эпоксидных соединений // V Всероссийская Каргинская конф. «Полимеры-2010». М.: 2010. С. 57.
3. Ergozhin E.E., Chalov T.K., Kovrigina T.V. Polyelectrolytes with nanosized pores on base of nitrogen- and oxigen-bearing compounds and some polyamines // IX Spanish Conference on Composite Materials – MATCOMP11. Girona. 2011. P. 37-40.
4. Салдадзе К.М., Копылова - Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). - М.: Химия, 1980. - 336 с.
5. Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Изатбеков Е.У. Интерполимерные мембраны с наноразмерными порами // V Всероссийская Каргинская конф. «Полимеры-2010». М.: 2010. С. 107.
6. Ergozhin E.E., Chalov T.K., Kovrigina T.V., Begenova B.E., Serikbaeva K.T. Synthesis and research of properties of new nanostructural ion exchange polymers // IV Межд. конф. «Инновационные идеи и технологии-2011» посв. 100-летию со дня рождения известного математика, член-корр. АН КазССР Кима Е.И. и 20-летию НТО «КАХАК». Алматы. 2011. С. 205-210.
7. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М: Наука, 1996. 392 с.
8. Вольфович Ю.М. Метод эталонной контактной порометрии // Труды Всерос. научной конф. «Мембраны-2007». М.: 2007. С. 93.
9. Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Хакимболатова К.Х. Ионообменные мембраны для электрохимических процессов очистки воды // Труды Межд. научной конф. «Пластмассы со специальными свойствами» посв. 90-летию заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, проф. А.Ф. Николаева. Санкт-Петербург. 2011. С. 215-218.

УДК 66.081:[633.814:634.5]

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СКОРЛУПЫ КЕДРОВОГО ОРЕХА И СОРБЕНТОВ НА ЕЕ ОСНОВЕ

А.В. Богаев, М.А. Полетаева, Е.С. Черняева, Л.Ф. Комарова

Алтайский государственный технический университет имени И.И. Ползунова

Приведена сравнительная характеристика свойств и характеристик сорбентов, полученных на основе скорлупы кедрового ореха. Оценено влияние различных модификаторов на свойства и характеристики сорбентов и их изменение на всех стадиях обработки.

Ключевые слова: активный уголь, сорбенты, адсорбционная активность, получение сорбентов, основные свойства сорбентов.

В практике водоподготовки и очистки сточных вод наиболее распространенными являются активированные угли, хорошо сорбирующие органические, в том числе неполярные вещества, например растворители (углеводороды, их галогенпроизводные, простые и сложные эфиры и др.), красители, нефтепродукты. Адсорбционные свойства сорбентов определяются их текстурой, природой поверхностных функциональных групп. Помимо адсорбционных свойств, важную роль играют их механические свойства, которые в совокупности определяют эксплуатационную стабильность газо- и гидродинамических характеристик адсорбционных аппаратов, в которых применяется активный уголь. На выбор сорбентов влияют такие характеристики как влажность, зольность, адсорбционная емкость по метиленовому голубому и йоду, отражающие распределение пор сорбента по размерам.

Для получения активных углей может использоваться разнообразное органическое сырьё. С позиции ресурсосбережения перспективным сырьём для получения активных углей становятся углеродсодержащие отходы (опилки, стружка, скорлупа орехов, фруктовые косточки). В Сибирском регионе перспективным сырьём для производства сорбентов является скорлупа кедрового (СКО) и маньчжурского орехов.

До промышленной выработки адсорбента отвечающего заданным требованиям необходимо отслеживать изменение основных адсорбционных свойств и характеристик сорбента, претерпевающего изменения на различных этапах обработки.

Нами были получены образцы сорбентов:

- СКО, отмытая горячей водой (СКО-В);
- СКО, обработанная этиловым спиртом (СКО-С). [1];
- СКО, обработанная этиловым спиртом и гексаном (СКО-СТ);
- активный уголь из скорлупы (СКОАУ) [2,3];
- СКО, с нанесенным на неё бентонитом (СКО-Б);
- активный уголь, полученный карбонизацией СКО-Б (У-СКО-Б);
- активный уголь, полученный химической активацией растворами NaOH и KOH (У-СКО-NaOH и У-СКО-KOH).

Параллельно проводилась сравнительная оценка основных свойств промышленных образцов: ДАК, ОУ-Н, БАУ-К, БАУ-МФ Пермского завода сорбентов «АралХимСорб».

Основные свойства сорбентов, определенные по стандартным методикам, представлены в таблице 1.

Таблица 1

Основные свойства сорбентов на основе СКО

Образцы	Адсорбционная активность		Влажность, %	Зольность, %
	по метилен. голуб., мг/г	по йоду, %		
СКО-В	0,57	3,55	-	1
СКО-С	17,92	2,03	21,8	2
СКО-СГ	3,33	4,27	16,4	1
СКОАУ	25,14	14,48	1,9	2
СКО-Б	-	4,98	4,0	43
У-СКО-Б	-	3,56	-	15
У-СКО- NaOH	-	25,60	-	10
У-СКО- KOH	-	22,05	-	62
ДАК	20,00	23,47	1,9	3
ОУ-А	96,88	34,14	0,0	7
БАУ-К	18,96	17,07	9,6	2
БАУ-МФ	35,83	31,29	7,7	2

Осветляющая способность по метиленовому синему для сорбентов СКО-Б и У-СКО-Б определить не представлялось возможным ввиду образования коллоидного соединения при растворении монтмориллонита в воде и невозможности его отделения центрифугированием.

Из-за малого количества, получаемого в процессе пиролиза образца, по некоторым сорбентам не удалось определить сорбционную емкость по метиленовому синему и влажность.

Невысокие значения сорбционной емкости скорлупы кедрового ореха по сравнению с активными углями делает нерентабельным их применение в качестве сорбентов при очистке воды. Однако при получении из скорлупы кедрового ореха активированных углей сорбционная емкость достигает значений близких к показателям известных марок активных углей.

Перспектива использования, получаемых нами углей, изучается в настоящее время на примере очистки сточных и поверхностных вод от нефтепродуктов.

Список литературы

1. Патент РФ № 2174011, А61К 35/78, С07С 37/80, опубл. 27.09.2001.
2. Патент РФ №2323878. Способ получения активного угля. 2006, бюл. №11
3. Богаев А.В., Лебедев И.А., Карчевский Д.Ф., Берестенников Д.А., Вторушина О.О. Получение активных углей из скорлупы кедровых орехов / Ползуновский вестник №1, 2013. – С. 282-284.

УДК 543.544:66.081

СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТОВ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Л.Н. Мишенина, Л.А. Селюнина, К.П. Машкова, А.С. Арустамян

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Золь-гель методом получен алюминат кальция. Для получения продукта с высоким значением площади удельной поверхности использована дистиллированная вода, охлажденная до 0°C. Идентификация продуктов синтеза проведена методом рентгенофазового анализа (РФА), удельная поверхность исследована многоточечным методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции N₂. Сорбционные свойства изучены на модельных растворах газохроматографическим методом.

Ключевые слова: алюминат кальция, сорбент, золь-гель метод, газовая хроматография.

В настоящее время основные направления использования сорбентов связаны с технологическими процессами адсорбционной очистки, разделения, выделения и концентрирования в газовых и жидких средах. Постоянно возрастает роль сорбентов в решении экологических проблем: очистке питьевой воды, стоков, отходящих газов предприятий промышленности и энергетики [1]. В связи с этим, поиск новых материалов, позволяющих решать поставленные задачи, является актуальным. Материалы на основе алюмината кальция привлекают внимание исследователей благодаря их высокой термической устойчивости, механической прочности, стойкости к растворителям различной природы, гидrolитической стабильности. Наличие большого числа активных центров на поверхности дает возможность формирования определенных поверхностных характеристик и создания новых перспективных функциональных материалов.

Данная работа посвящена получению сорбента на основе алюмината кальция золь-гель методом.

Соединение состава CaAl_2O_4 синтезировали золь-гель методом с использованием в качестве исходных компонентов нонагидрата нитрата алюминия (Al^{3+}), тетрагидрата нитрата кальция (Ca^{2+}), моногидрата лимонной кислоты (H_4Cit), количество которых рассчитывали исходя из стехиометрии составов. Реагенты растворяли в минимальном количестве бидистиллированной воды, образовавшийся желтоватый раствор, для завершения реакции комплексообразования, перемешивали в течение 1,5 часов. Полученный раствор нагревали до образования геля, который подвергали термической обработке при 130°C в сушильном шкафу с целью удаления жидкой фазы и формирования ксерогеля. Заключительным этапом синтеза являлось прокаливание полученного прекурсора в муфельной печи при 1000°C в течение 1 часа с последующим охлаждением конечного продукта дистиллированной водой при 0°C.

Фазовый состав в полученных образцах определяли методом РФА на дифрактометре «Rigaku MiniFlex 600» с использованием $\text{CuK}\alpha$ – излучения, диапазон углов 2θ 3 – 80, скорость съемки 2°/мин. Идентификацию продуктов синтеза осуществляли с использованием международного банка стандартов JSPDS.

Определение удельной поверхности синтезированных образцов сорбентов проводили многоточечным методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции N₂ с помощью автоматического газо-адсорбционного анализатора «Tristar 3020».

Заключение о природе и силе кислотно-основных центров делали на основе данных адсорбции индикаторов Гаммета, позволяющих регистрировать кислотно-основные центры в диапазоне от $-0,29$ до $+16,8$ рКа. Растворы фотометрировали относительно растворителя на спектрофлуориметре «СМ 2203» при длине волны, соответствующей максимуму поглощения каждого индикатора.

Хроматографические исследования выполняли на газовом хроматографе «Chrom – 5» с пламенно-ионизационным детектором. В работе использовали стеклянные наполненные колонки длиной 1,2 м и внутренним диаметром 3 мм.

По данным РФА продукт синтеза не является однофазным и содержит в качестве основной фазы ромбический моноалюминат кальция CaAl_2O_4 , а также моноклинный моноалюминат кальция CaAl_2O_4 , кристаллогидрат моноалюмината кальция $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и кристаллогидрат трикальция алюмината $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в качестве примесных фаз.

Использование стадии охлаждения полученного алюмината кальция водой при 0°C позволило получить продукт с площадью удельной поверхности $120 \text{ м}^2/\text{г}$.

По результатам метода адсорбции индикаторов Гаммета исследуемый образец обладает всеми типами кислотных и основных центров на своей поверхности с преобладанием кислотных и основных центров Льюиса с pK_a 12 и $-0,9$ соответственно.

Для исследования хроматографических свойств была приготовлена насадочная колонка. В качестве тестовых веществ использовали модельные растворы, содержащие алифатические и ароматические углеводороды. В связи с высокой полярностью алюмината кальция, которая подтверждается результатами исследования кислотно-основных свойств, времена удерживания тестовых веществ удалось определить при 220 и 250°C . Приведенные времена и объемы удерживания приведены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры удерживания тестовых веществ на алюминате кальция

Соединение	t' , мин		V' , см^3	
	220°C	250°C	220°C	250°C
Гексан	0,6	0,3	17,4	9,9
Гептан	1,1	0,6	32,4	17,4
Октан	2,5	1,3	75,0	39,9
Нонан	4,0	2,2	120,0	65,1
Бензол	1,4	0,6	42,6	18,9
Толуол	2,9	1,4	87,6	42,6
п-Ксилол	6,4	2,8	19,2	82,5

Таким образом, с использованием золь-гель технологии, включающей стадию охлаждения дистиллированной водой при 0°C , получен алюминат кальция со значением площади удельной поверхности $120 \text{ м}^2/\text{г}$. При 220 и 250°C определены времена удерживания легких алифатических и ароматических углеводородов. Наличие всех типов кислотных и основных центров дает возможность проводить химическое модифицирование, которое будет способствовать расширению круга анализируемых веществ.

Список литературы

1. Кузнецов Б.Н. Синтез и применение углеродных сорбентов / Б.Н. Кузнецов // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – №12. – С. 29 - 34.

УДК 631.867-032.3

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТХОДОВ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА КУЗБАССА

З.Р. Исмагилов, О.С. Ефимова, В.Ю. Малышева

Институт угля и углехимии СО РАН

Рассматривается возможность получения полезной продукции из отходов сельского хозяйства Кузбасса. Методом высокотемпературного пиролиза до различных конечных температур получен ряд углеродных материалов, сорбционные характеристики которых сопоставимы с показателями промышленных активных углей. Методом ИК-спектроскопии определен состав функциональных групп, формирующихся на поверхности материалов.

Ключевые слова: шелуха овса, пиролиз, К-спектроскопия.

Введение

Биомасса является огромным и постоянно возобновляемым источником сырья и топлива, поэтому может занять существенное место в сфере решения проблем энергетики и построения энергосберегающих технологий [1]. Биомасса делится на первичную (растения, животные, микроорганизмы и т.д.) и вторичную - отходы при переработке первичной биомассы и продукты жизнедеятельности человека и животных. В свою очередь, отходы делятся на первичные - отходы при переработке первичной биомассы (солома, ботва, опилки, щепы, и т.д.) и вторичные - продукты физиологического обмена животных и человека.

Ежегодное количество органических отходов по разным отраслям народного хозяйства России составляет более 390 млн. т. Сельскохозяйственное производство дает 250 млн. т, из них; 150 млн. т приходится на животноводство и птицеводство, 100 млн. т - на растениеводство. Лесо- и деревопереработка дают 700 млн. т, твердые бытовые отходы городов - 60 млн. т, коммунальных стоков - 10 млн. т (все приведенные значения даются на абсолютно сухое вещество) [2].

Биомасса может конвертироваться в энергию или некоторые виды химической продукции несколькими путями:

- Термохимическая конверсия твердой биомассы в топливо: прямое сжигание, пиролиз, газификация, ожижение.
- Биотехнологическая конверсия биомассы (при влажности от 75 % и выше) в топливо: низкоатомные спирты (биоэтанол), жирные кислоты, биогаз.
- Получение растительных углеводов (растительные масла, высокомолекулярные жирные кислоты и их эфиры, предельные и непредельные углеводороды и т.д.).

Основной объем отходов, образующихся в Кузбассе, обусловлен деятельностью предприятий угледобывающей промышленности, значительное количество отходов образуется предприятиях черной и цветной металлургии, химической и деревообрабатывающей промышленности, жилищно-коммунальном и сельском хозяйствах.

Использование отходов биомассы для получения полезной продукции широко изучается в последние десятилетия. Так, авторами [3] разработана технология получения биосорбентов путем переработки растительных отходов, содержащих целлюлозу, и химического модифицирования лигнинсодержащих отходов (скорлупа орехов, косточки абрикосов, персиков, слив, овощные, яблочные и виноградные выжимки, жом, шелуха зерновых культур, корзины и шелуха семян подсолнуха, кофейные шроты и др.). Биосорбенты представляют интерес для экологии, медицины и пищевой промышленности, способны сорбировать ионы тяжелых металлов из сложных солевых растворов, и могут быть основой для их использования в решении ряда задач химической технологии, экологии и медицины, связанных с очисткой сложных технологических или биологических растворов.

Переработка твердых биоотходов с целью получения углеродных сорбентов для сбора нефти и нефтепродуктов включает в себя привлечение в качестве сырья широкого ассортимента биоотходов, таких как шелуха риса и гречихи, лузга подсолнуха, хлопковые отходы, кукурузные початки, отходы деревообработки и др. [4]. Исследована также возможность удаления проливов нефти с поверхности морских акваторий с использованием дешевых сорбентов на основе чесночной и рисовой шелухи [5].

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали шелуху овса (Шел), отобранную в Топкинском районе Кемеровской области. Шелуха была предварительно измельчена, затем промыта водой и высушена при 110°C до постоянной массы. Навеску (6 г) шелухи нагревали в печи в закрытых тиглях со скоростью нагрева 5°/мин до температур 300, 350, 400, 500, 600, 700, 850°C с выдержкой 20 мин, затем охлаждали. Печь пиролиза представляет собой электрокамерную печь с муфелем из мулитокремнеземистого волокна и открытыми нагревательными элементами ЭКПС – 10 В.

Характеристики объекта исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1

Технический и элементный состав шелухи овса

Материал	Технический состав, %		Элементный состав, масс. %		Атомное отношение Н/С
	W ^a	A ^d	C ^{daf}	H ^{daf}	
Шелуха овса	9,0	6,0	44,72	6,10	1,64

ИК-спектры регистрировались на спектрометре с Фурье-преобразованием «Infracum FT - 801» (НПФ «Люмэкс - Сибирь») в области волновых чисел 400-4000 см⁻¹.

Навеска образца смешивалась в вибромельнице с порошком КВг в соотношении 1/200, после чего прессовалась таблетка (D = 3 мм).

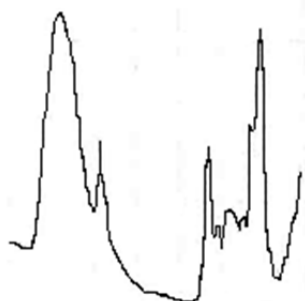


Рис. 1. ИК-спектр шелухи овса

ИК - спектр измельченного образца (рис. 1) шелухи овса характеризуется наличием валентных колебаний свободных или связанных О-Н - групп (~3400 см⁻¹), С-Н (2930), С-О (1025), С-О (1640, 1541)- групп.

Сорбция бензола определялась стандартным эксикаторным методом [6]. Технический анализ углеродсодержащих материалов выполнялся в соответствии со стандартными методиками, описанными в [7, 8] и включают в себя определение влажности W^a и зольности A^d. Содержание углерода и водорода в материалах определяли методом Либиха [9].

Обсуждение результатов

Кривая зависимости потери массы от температуры показана на рис.2. Разложение шелухи овса при нагревании происходит интенсивно, с большой потерей массы в виде летучих продуктов. Потеря половины органической массы происходит уже при 350°C. Выход твердого продукта при конечной температуре (T_{кон}) пиролиза составляет 15%.

Результаты исследования элементного состава органической массы твердых продуктов, формирующихся при различных конечных температурах приведены на рис. 3.

Снижение величины Н/С (атомное отношение водорода и углерода) отражает увеличение степени конденсированности органической массы углеродного материала, снижение доли гидроароматических и нафтеновых структур и уменьшение числа и длины цепочек алкильных заместителей, что увеличивает степень межмолекулярного взаимодействия структурных блоков.

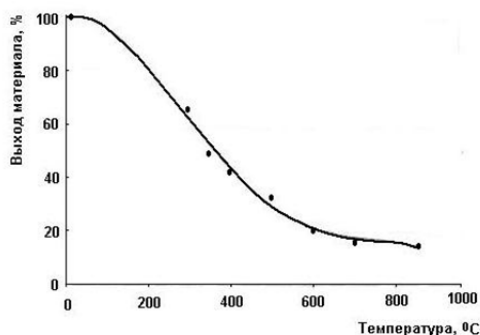


Рис. 2. Зависимость выхода материала от конечной температуры пиролиза

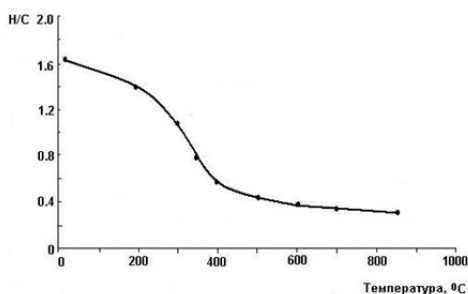


Рис. 3. Изменение отношения параметра Н/С в зависимости $T_{\text{кон}}$

Снижение Н/С происходит также за счёт удаления атомов водорода, присутствующих в составе CH_3 -групп при пиролизе, что подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис.4) -снижение интенсивности С-Н - групп в области 2940 см^{-1} .

При пиролизе выше 600°C (рис. 4а) вместо одной полосы при 1600 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) появляются полосы при 1550 ($\text{C}=\text{C}$) и 1650 ($\text{C}=\text{O}$), относящиеся к колебаниям атомов при ароматическом атоме углерода. В области $1400 - 700 \text{ см}^{-1}$ заметно появление полос, характеризующих наличие Si-O - группировок. Поскольку при высоких температурах обгар углеродной части материала довольно значителен, в спектрах ИК начинают проявляться полосы, характерные для золы шелухи овса, состоящей преимущественно из диоксида кремния.

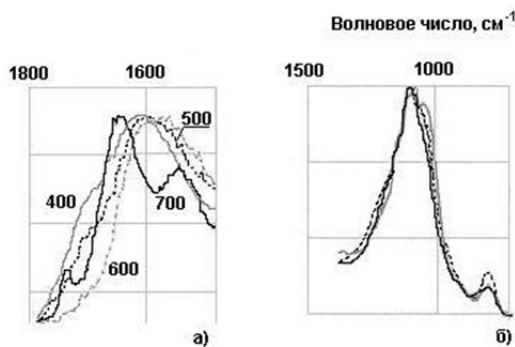


Рис. 4. ИК – спектры C=C (а) и Si-O – группы (б) при различных $T_{\text{кон}}$

Шелуха овса, не подвергнутая термообработке, представляет собой пористый продукт, о чем свидетельствует показатель сорбции бензола (рис. 5). В процессе пиролиза исходная

пористая структура претерпевает значительные изменения и трансформируется в новую, обогащенную углеродом структуру с малым количеством водорода. При нагревании до 300°C значительного снижения пористой характеристики не происходит, хотя разложение исходной структуры материала уже начинается.

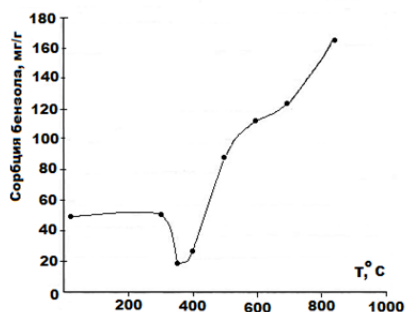


Рис. 5. Зависимость сорбции бензола от конечной температуры пиролиза

При 350-400°C, когда скорость разложения органической массы шелухи максимальна, пористая структура практически исчезает за счет разрушения связей исходной структуры, о чем свидетельствуют низкие показатели сорбции. После 400°C начинает формироваться новая пористая структура.

Результатом пиролиза до 850°C является пористый углеродный материал с характеристиками, хотя и уступающими, но сопоставимыми с показателями активных углей на основе хлопкового лигнина типа AP-A [10] (сорбционная емкость по бензолу 220 против 165 мг/г - для материала на основе шелухи овса).

Таким образом, при введении в процесс синтеза дополнительной стадии высокотемпературной активации возможно добиться получения пористого материала с более высокими сорбционными характеристиками, в связи с этим шелуха овса является перспективным материалом для дальнейших исследований с целью получения высокопористых материалов.

Список литературы

1. Effectiveness of some adsorbent materials in oil spill clean-ups / Sayed S.A., Zayed A.M. //; Desalination-2006.-Vol. 194.-N 1-3. - P. 90-100.
2. Глузман Л.Д., Эдельман И.И. Лабораторный контроль коксохимического производства. Харьков: Изд-во литер, по чер. и цвет, металлургии. 1957. 636 с.
3. ГОСТ 27314-91. Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги. - М.: Изд-во стандартов, 1990. - 8 с.
4. ГОСТ 11022-95. Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. - М.: Изд-во стандартов, 1993. - 10 с.
5. ГОСТ 2408.4-98. Топливо твердое минеральное. Метод определения углерода и водорода сжиганием при высокой температуре. - М.: Изд-во стандартов, 1997. - 9 с.
6. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли РоБерезин И.В., Панцхава Е.С." Техническая биоэнергетика// Биотехнология. 1986. Т. 2. № 2. С. 1-12.
7. <http://recyclers.ru>
8. Николайчук А.А., Картель Н.Т., Купчик Л.А., Денисович В.А. Синтез и свойства биосорбентов, полученных на основе целлюлозо-лигнинового растительного сырья - отходов агропромышленного комплекса //10 Международная конференция "Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии", Москва - Клязьма, 24-28 апр., 2006. - М.: Граница, 2006. - С. 164
9. Передерни М.А., Носкова Ю.А. Получение углеродных сорбентов из некоторых видов биомассы // Химия твердого топлива, 2008, №4, С.30-36.
10. Investigation of the effccHH. - М.: Металлургия, 2000. - 352 с.

УДК 66.081:[633.814:634.5]

СОЗДАНИЕ НОВЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СКОРЛУПЫ КЕДРОВЫХ ОРЕХОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

А.В. Богаев, О.М. Горелова, Н.Н. Телегина, Л.Ф. Комарова

Алтайский государственный технический университет имени И.И. Ползунова

В работе рассмотрено создание новых сорбционных материалов для очистки воды на основе отхода – скорлупы кедрового ореха. На лабораторной установке были получены образцы активированных углей из скорлупы, предварительно обработанной различными химическими агентами. Для новых материалов изучены сорбционные свойства.

Ключевые слова: скорлупа кедрового ореха, активированный уголь, сорбция, очистка воды.

Водный фонд Алтайского края богат и разнообразен. Поверхностные водоисточники используются в хозяйственно-бытовых целях, для рыболовства, судоходства, выработки энергии и как объекты рекреации.

Интенсивное использование водоемов обусловило их загрязнение. В качестве источников негативного воздействия на гидросферу выступают промышленные предприятия и населенные пункты, выполняющие водоотведение непосредственно в водные объекты. Основными источниками опосредованного воздействия являются объекты, которые осуществляют сброс стоков в отстойники и на поля фильтрации, а также неблагоустроенные населенные пункты и животноводческие предприятия. Значительное количество загрязняющих веществ поступает с талыми и дождевыми водами.

Для многих рек Алтайского края характерно превышение ПДК по нефтепродуктам, фенолам, ионам металлов, таким, как железо, медь.

Для защиты экосистем водоемов целесообразно использовать локальные очистные сооружения на предприятиях, а также очищать ливневые стоки.

Для удаления из сточной воды нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов может быть использована адсорбция.

В Сибирском регионе перспективным сырьем для производства сорбента, аналогичного по своей текстуре сорбенту на основе кокосовой скорлупы, может быть скорлупа кедрового и маньчжурского орехов. Стенки клеток скорлупы кедрового ореха пронизаны множеством сильно ветвящихся поровых каналов [1]. Наличие трехмерного углеродсодержащего каркаса, образуемого стенками клеток и полых областей, соединенных каналами, позволяет предполагать возможность развития в процессе термообработки микропористой текстуры, однородной по всему объему [2].

Целью работы являлось получение сорбентов для очистки воды, обладающих высокой сорбционной активностью.

На лабораторной установке, представляющей собой кварцевую трубку диаметром 30 мм, снабженную электрообогревом и автоматическим регулированием температуры, проводили карбонизацию углеводородного сырья – получения угля – сырья, а также получение активированного угля путем реагентной обработки скорлупы.

При химической активации угля осуществлялась подготовка сырья. Для этого образцы скорлупы обрабатывались водными растворами:

- 1) NaOH (20 % масс.) в соотношении 1:1 (по массе);
- 2) KOH (20 % масс.) в соотношении 1:1 (по массе);

3) HCl (0,1N) в соотношении 1:1 (по массе).

Взаимодействие агентов активации с органическим веществом продолжалось в течение 30 мин., после чего материал высушивался при температуре 120 °С.

Подготовленное сырье в объеме 250 мл загружалось в пиролизную установку и выдерживалось в течение 10-30 мин. Завершением процесса служило прекращение газообразования.

Температура пиролиза для различных образцов сырья варьировалась в пределах от 300 °С до 850 °С. Масса полученных углей составила 40 - 65 % от массы исходной загрузки.

Угли, полученные химической активацией, отмывались от реагентов и высушивались при температуре 120 °С.

Для полученных адсорбентов изучались:

- фракционный состав;
- массовая доля воды;
- прочность при истирании;
- массовая доля золы;
- адсорбционная активность по метиленовому голубому, по метиленовому оранжевому, по йоду;
- полная статическая обменная емкость.

Также у сорбентов определялась статическая емкость по отношению к ионам меди.

Наилучшими сорбционными свойствами характеризовались образцы, модифицированные гидроксидом калия.

Получение новых сорбционных материалов, основанное на переработке скорлупы кедрового ореха, решает вопросы защиты гидросферы от техногенного воздействия, а также позволяет утилизировать отходы.

Список литературы

1. Горелова О.М. Получение органоминерального сорбента на основе скорлупы кедрового ореха / О.М. Горелова, А.В. Богаев, Н.Н. Телегина // Ползуновский вестник. – 2014. - № 3. – С. 214-216
2. Богаев А.В. Изучение закономерностей процесса пиролиза скорлупы кедрового ореха и получение на ее основе активированного угля с заданными свойствами / А.В. Богаев, О.М. Горелова, Э.С. Курочкин // Ползуновский вестник. – 2014. - № 3. – С. 217-220.

ФРАКЦИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФА. ИОНООБМЕННЫЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

И.И. Лиштван, Ю.Г. Янута, А.М. Абрамец, Н.С. Першай

Институт природопользования НАН Белоруси

Представлены результаты исследований свойств гуминовых препаратов, полученных путем коллоидно-химической сепарации солей гуминовых кислот. Показано существенное различие свойств гуминовых препаратов, выделенных в кислотной и щелочной средах, и, прежде всего, в изменении элементного состава гуминовых препаратов, а также состава и соотношения функциональных групп в молекулярной структуре данных соединений. Изложены результаты определения сорбционной активности полученных гуминовых препаратов при сорбции ими ионов из моноионных и бинарных растворов.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, фракции, тяжелые металлы, сорбция, функциональные группы.

Гуминовые кислоты (ГК), как природные высокомолекулярные соединения, представляют собой широкий класс веществ, состоящих из соединений, отличающихся структурой, составом, количеством и топографией молекулярных фрагментов. В зависимости от генезиса сырья, степени его метаморфизма в составе ГК могут преобладать как низкомолекулярные, так и высокомолекулярные соединения с различным содержанием алифатических и ароматических фрагментов, функциональных групп. Поэтому ГК, выделенные из различных видов сырья, отличаются по составу и свойствам, что приводит к снижению сферы их практического применения. Задача получения гуминовых препаратов с невысокой дисперсностью, обладающих прогнозируемыми свойствами к настоящему времени решена не в полной мере, хотя существует ряд подходов.

В составе ГК преобладают кислородсодержащие функциональные группы, прежде всего, карбоксильные. Чем больше содержание функциональных групп в структуре соединения, тем выше его сродство к полярному растворителю, а следовательно, и растворимость. Преобладание неполярных фрагментов повышает гидрофобность соединения, тем самым уменьшая его растворимость. В результате соединения гидрофильной природы при растворении образуют истинный раствор, а гидрофобные – образуют в воде полуколлоидно-высокомолекулярные системы. Налицо молекулярно-дисперсное равновесие: истинный раствор ↔ золь ↔ гель ↔ коллоидно-ассоциатное строение. Именно, исходя из этих свойств, фракции ГК имеют различную молекулярно-ассоциатную структуру. Поэтому фракционирование ГК торфа выполнено по их растворимости в воде в зависимости от рН среды, т. е. по способности растворения ГК в определенном диапазоне рН раствора [1].

Методом дифференциального потенциометрического титрования определено содержание функциональных групп способных участвовать в обменном процессе. Ионную силу раствора поддерживали на уровне 0,1 моль/л раствором NaCl. По кривым потенциометрического титрования для исследуемого раствора ГК и раствора сравнения определяли степень диссоциации функциональных групп. На основании данных потенциометрического титрования, рассчитаны константы диссоциации функциональных групп фракций ГК [2].

Анализ молекулярно-массового распределения фракций ГК проводили методом гельхроматографии на Sephadex G-75 (колонка 594 x 18 мм, элюент 0,1 н NaCl). Колонку калибровали стандартными растворами лигносульфонатов с известной молекулярной массой. Значения среднечисловой и среднемассовой молекулярной массы рассчитывали по методике, изложенной в [3].

Статическую обменную емкость (COE) фракций ГК по катионам Cu^{2+} и Ni^{2+} определяли в динамических условиях.

Элементный состав фракций ГК имеет существенное различие по таким элементам их молекулярной структуры, как углерод, водород, азот и кислород. Анализ данных свидетельствует, что чем выше молекулярная масса фракций ГК, тем больше содержат они N, H, C и, наоборот, чем меньше молекулярная масса ГК, тем больше содержание в них O, т.е. кислородсодержащих функциональных групп. В данном ряду наблюдается также снижение как среднечисловой, так и среднемассовой молекулярных масс, с незначительным снижением полидисперсности фракций. Обработка полученных фракций хлороформом показала, что количество хлороформорастворимых веществ снижается при переходе от фракций выделенных в щелочной среде к фракциям, выделенным в кислой среде. Данный факт связан с ростом их гидрофильности, а также содержания ионогенных функциональных групп и полярных фрагментов. Наоборот, с ростом pH из гуминового сырья извлекаются ГК, обладающие более липофильными свойствами. При этом содержание H во фракциях ГК коррелирует с их битуминозностью (коэффициент корреляции 0,94). Полученные выводы подтверждаются данными ИК-спектроскопии.

Результаты определения обменной емкости фракций представлены на рис. 1.

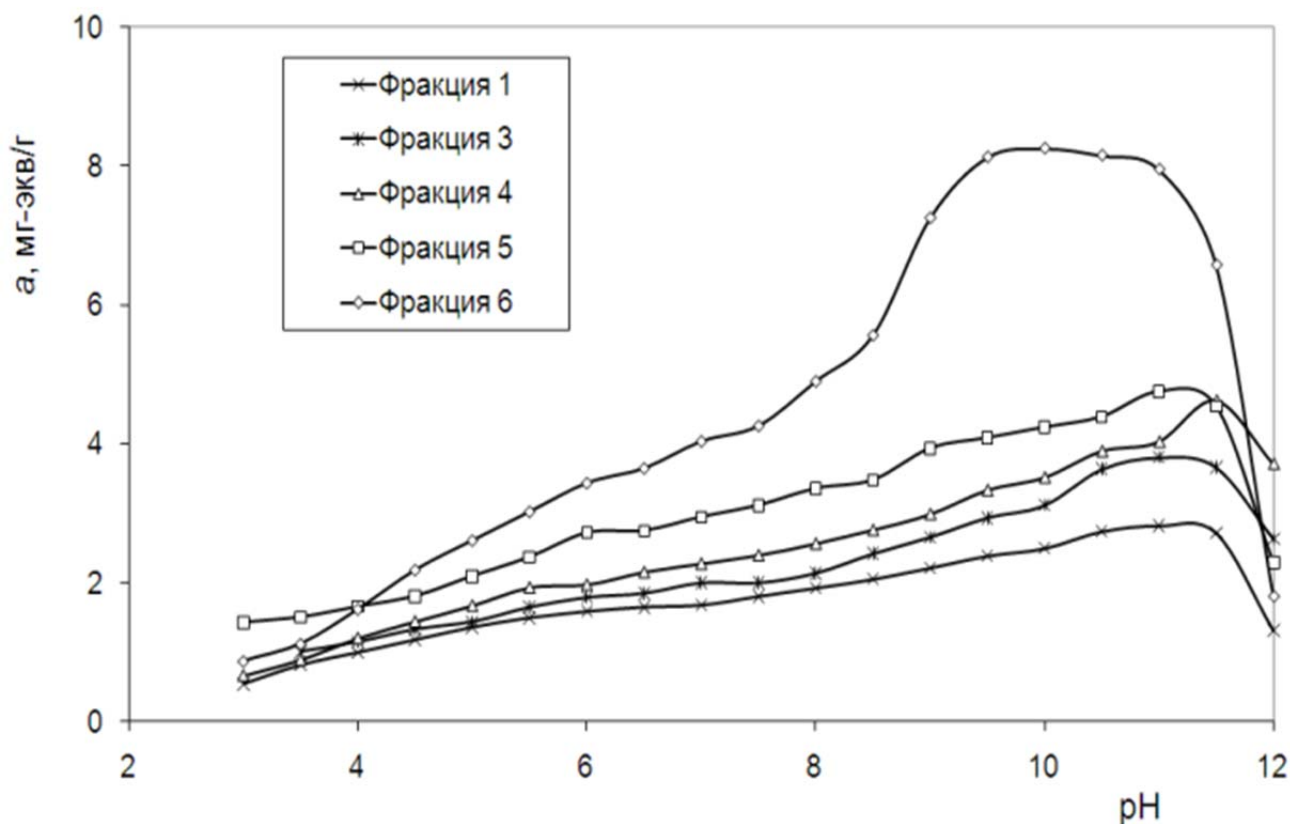


Рис. 1. Изменение величины обменной емкости (а) фракций ГК в зависимости от pH раствора

Фракции: 1 – pH выделения 12,7 – 11; 3 – pH – 10,0-8,0; 4 – pH – 8,0-6,0; 5 – pH – 6,0-3,8; 6 – pH – 3,8-2,0.

Рост степени диссоциации фракций ГК с увеличением pH раствора можно объяснить переходом растворов ГК из коллоидно-ассоциатного состояния в истинный раствор, что увеличивает способность функциональных групп ГК к обменному процессу и повышает реакционную способность фрагментов ГК. Из полученных данных следует, что содержание диссоциированных функциональных групп во фракциях коррелирует с содержанием кислорода в составе ГК. Значение обменной емкости максимально для фракции № 6 и минимально для фракции № 1, содержащей минимальное количество кислорода (кислородсодержащих функциональных групп).

Изменение СОЕ для фракций ГК по отношению к ионам Cu^{2+} и Ni^{2+} при pH среды ≤ 4 находится в прямой зависимости от содержания карбоксильных групп в ГК, при отсутствии условий образования гидроокисей ионов данных поливалентных металлов. При этом согласно данным ИК-спектроскопии [1], образующиеся комплексы ГК с ионами ТМ содержат в своем составе свободные карбоксильные группы. Это обусловлено тем, что не все карбоксильные группы способны участвовать в ионообменных процессах с катионами ТМ в кислой среде.

Таким образом, представленные результаты экспериментальных исследований физико-химических и коллоидно-химических свойств ГК свидетельствуют о возможности получения ГК с требуемыми свойствами путем их коллоидно-химической сепарации. Данный метод позволяет направленно регулировать коллоидно-химические, сорбционные свойства ГК, а также степень их ароматичности и молекулярно-массовое распределение.

Высокая емкость обмена ГК открывает широкие возможности для производства на их основе ионообменных сорбционных материалов предназначенных для очистки сточных и технологических вод от ионов тяжелых металлов. Высокая гидрофильность ГК природных каустобиолитов позволяет получать на их основе ионообменные мелиоративные материалы для рекультивации территорий, нарушенных хозяйственной деятельностью человека и, прежде всего, территорий загрязненных тяжелыми металлами, радионуклидами.

Список литературы

1. Лиштван И.И., Капущкий, Ф.Н., Янута, Ю.Г., Абрамец, А.М. Навоша, Ю.Ю. // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Серія хім. навук, 2005, № 1, С. 108 - 113.
2. Лиштван И.И., Круглицкий Н.Н., Третинник В.Ю. Физико-химическая механика гуминовых веществ. Мн.: Наука и техника, 1976, 264 с.
3. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. 184 с.

КОАГУЛЯЦИОННО-СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА РЕЧНОЙ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Г.В. Славинская, О.В. Куренкова

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

В работе показано изменение содержания органических веществ в речных водах трех регионов в результате реагентной коагуляции и сорбции пористым анионитом на мета-фенилендиаминовой матрице. Исходные показатели качества невской воды (окисляемость от 8,6 до 11,2 мг O_2 /л; концентрация ГК - от 300 до 1500 мкг/л, а ФК – от 8100 до 11500 мкг/л). Фильтрацией только через анионит ИА-1 снижаются: окисляемость на 62-72 %; ГК - на 65-80 %, ФК – на 72-88 %.

Органические вещества, присутствующие в воде открытых водоемов, затрудняют получение особо чистой воды как ионообменным, так и мембранными способами. Использование этих методов обеспечивает практически полное отсутствие минеральных компонентов, чего нельзя сказать о веществах органических. Среди них преобладают примеси гумусового происхождения, придающие природным водам желтую окраску разной интенсивности. Последние, находясь в обессоленном фильтрате, снижают его качество и при высоких требованиях к деионату делают его вообще непригодным для использования по назначению. В данной работе показаны возможности распространенных методов удаления органических веществ на примере невской воды, опытом очистки которой в промышленных условиях мы располагаем.

Вода р. Невы относится к типу мало минерализованных, но сильно загрязненных органическими веществами. Ее обессоливание затруднено не только этим обстоятельством, но и резкими сезонными колебаниями состава и количества примесей этого типа. В связи с чем для получения высокоомной воды, отвечающей требованиям прецизионных производств, необходима глубокая очистка от таковых, предваряющая любые методы деионизации воды.

Наиболее эффективный метод предочистки воды – дистилляция, так как удаляется большинство примесей органической природы, в том числе 90-95% высокомолекулярных веществ – гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК) (табл. 1). Однако большие энергозатраты не позволяют его применять в многотоннажном производстве.

Таблица 1

Изменение качества невской воды дистилляцией и коагуляцией

Показатель качества воды	Дистилляция		Коагуляция	
	до	после	до	после
Окисляемость, мг O_2 /л	7,8	0,4	9,7	5,7
Гуминовые кислоты, мкг/л (± 10)	380	40	670	270
Фульвокислоты, мкг/л (± 20)	13200	190	13600	8050
Азот аминокислот, мкг/л (± 2)	16	7	-	-
Простые сахара, мкг глюкозы/л	266	56	-	-
Сложные эфиры, мкг-экв/л	100	100	85	85
Карбоновые кислоты, мкг-экв/л	22	0,8	80	72
Редуцирующие сахара, мкг/л	-	-	850	600

Чаще всего в зависимости от степени загрязнения воды предварительную ее очистку проводят путем коагуляции, сорбции или сочетанием этих способов. Распространенные осадители, которыми пользуются в питьевой водоподготовке – соли железа и алюминия, активированная кремниевая кислота, синтетические полиэлектролиты и др. В производстве обессоленной воды для нужд электроники наиболее приемлемым признан сульфат алюминия, так как ионов Al^{3+} практически не остается в осветленной воде (по нашим данным не более $3 \cdot 10^{-7} \%$). Из табл. 1 следует, что эффективность удаления веществ разных классов коагуляцией сульфатом неодинакова.

Очевидно более полное осаждение ГК в сравнении с ФК. Кроме того нами замечено, что снижение окисляемости происходит в меньшей мере, чем величина цветности воды. Из этого следует, что цветность невской воды обусловлена трудно окисляющимися ФК и ГК, поэтому уменьшение их содержания мало сказывается на величине окисляемости, так как их вклад в этот показатель незначителен. По общей массе коагуляцией удаляется 40-50 % органических веществ, то есть недостаточно полно для получения высокоомного фильтрата. Поэтому после осветления воду подвергают сорбционной очистке. Если содержание примесей невелико, сорбционные фильтры можно использовать в качестве “лововых”.

Из отечественных синтетических поглотителей с этой целью в установках обессоливания воды нами использовались аниониты ИА-1 и ИА-2, синтезированные в Нижне- Тагильском филиале НИИ пластмасс (рук. лаборатории Вакуленко В.А.). Синтетики, учитывая разнохарактерность примесей в природных водах, стремились ввести разные функциональные группы в иониты. Наибольшая сорбционная активность этих сорбентов проявилась в солевой ионной форме. Поглощение гумусовых соединений протекает полнее в кислой среде при pH 3-4, что выявлено нами в лабораторных исследованиях. Поэтому фильтры в установках производительностью 1,5-10 м³/ч как с прямоточной, так и противоточной регенерацией пористого анионита, расположены после Н-катионитовых фильтров. В табл. 2 приведенные данные, полученные нами при лабораторных испытаниях анионита ИА-1 на невской воде и природных водах других источников (р.Невежис в районе г. Паневежиса и р. Усманки в районе г. Воронежа).

Оказалось, что на анионите ИА-1 сорбируются все группы веществ, содержание которых контролировалось, за исключением сложных эфиров: ни в одной воде их не стало меньше. Таким образом обозначена проблема изоляции этого класса веществ, не удаляемых дистилляцией и синтетическими сорбентами. Возможно, окажутся полезными активные угли, которые обычно применяют для поглощения неионогенных веществ, каковыми являются эфиры.

Таблица 2

**Изменение состава органических примесей речной воды
фильтрацией через анионит ИА-1**

Показатель качества воды	р. Нева		р. Усманка		р. Невежис	
	Исх.	Очищ.	Исх.	Очищ.	Исх.	Очищ.
Окисляемость, мг О ₂ /л	6,2	1,7	7,0	2,6	6,2	1,9
Гуминовые кислоты, мкг/л	340	120	360	45	100	20
Фульвокислоты, мкг/л	9850	1200	3800	1050	2500	460
Редуцирующие сахара, мкг/л	-	-	630	360	-	-
Азот аминокислот, мкг/л	8	4	39	29	-	-
Карбон. кислоты, мкг-экв/л	21	9	23	19	-	-
Сложные эфиры, мкг-экв/л	100	100	90	90	120	120

В проведенной серии экспериментов количество органических веществ было по меркам гидрохимии средним. Для вод открытых водоемов характерны сезонные колебания в

обе стороны. Поэтому все же более надежным способом предварительной очистки воды следует считать коагуляционно-сорбционный, то есть сочетание коагуляции и сорбции.

В этом сообщении приведены данные о работе промышленной установки производительностью $6,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ в течение 20 рабочих смен (160ч) во время весеннего паводка. Линейная корость фильтрации выдерживалась равной 6-7 м/ч. В таких условиях 1 объем анионита очищает 900-1000 объемов воды. Качество воды городского водопровода (г. Санкт-Петербург) изменилось в следующих пределах: окисляемость от 8,6 до 11,2 мг $\text{O}_2/\text{л}$; концентрация ГК - от 300 до 1500 мкг/л, а ФК – от 8100 до 11500 мкг/л. В связи со столь ощутимыми изменениями состава примесей анализировали не только разовые, но и среднесменные пробы как исходной, так и обработанной воды, в которых определяли окисляемость, содержание гуминовых и фульвокислот. Сочетание таких показателей при контроле очистки воды в промышленных условиях (как и в лабораторных) в литературе нами не обнаружено. Обычно технологи ограничивают контроль качества воды лишь величиной цветности и окисляемости.

На рис. 1 показано содержание органических веществ в воде после обработки коагуляцией, анионитом ИА-1 и в фильтре смешанного действия (катионит КУ-2-8 + анионит АВ-17-8).

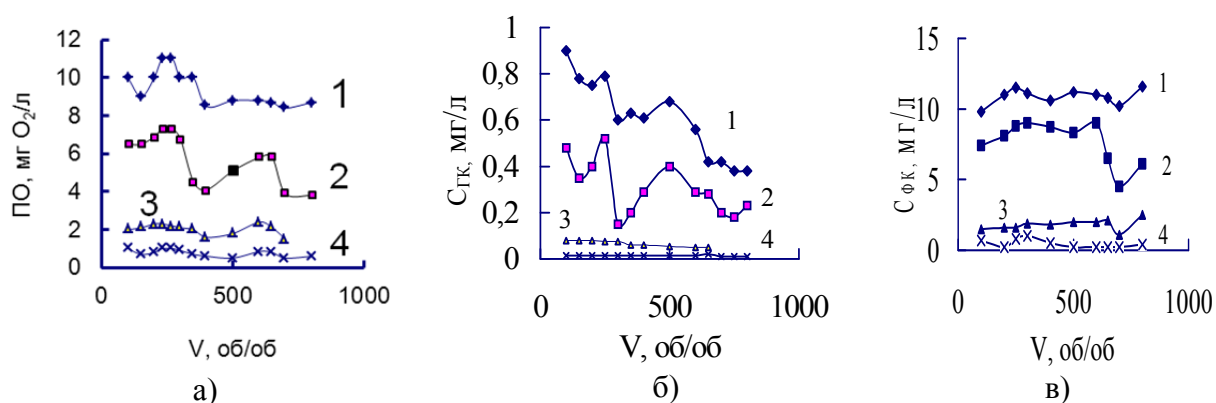


Рис. 1. Изменение окисляемости (а), содержания гуминовых (б) и фульвокислот (в) Невской воды (1) после коагуляции (2), фильтрации через анионит ИА-1 (3) и ФСД (4)

Следует отметить, что кривые зависимости окисляемости от объема очищенной воды по форме идентичны друг другу. То есть качество обессоленной воды по этому показателю жестко зависит от окисляемости исходной воды, несмотря на два этапа ее очистки до подачи в ФСД. В то же время оказалось, что содержание ГК в воде после фильтра с сорбентом ИА-1 практически не зависит от их количества в исходной и коагулированной воде. Такая же ситуация выявилась и в отношении ФК. Из этого следует, что сорбционный фильтр нивелирует колебания содержания ГК и ФК в исходной воде, что положительно сказывается на конечном продукте-деионате. Однако кривая зависимости окисляемости имеет волнообразную форму при постоянной концентрации ГК и монотонном нарастании проскока ФК. Это однозначный признак того, что в воде имеются легкоокисляющиеся примеси негумусового происхождения, которые не удаляются при обработке воды ни на одном из этапов обработки.

Применением такой схемы кондиционирования воды р. Невы достигается снижение концентрации гумуса на 80-95 %, окисляемости на 60-85 %. Тем не менее, даже после обессоливающих фильтров в воде остается до 400 мкг/л ФК и до 30 мкг/л ГК, что в пересчете на общий органический углерод составляет около 150 мкг/л, что превышает международные нормы в несколько раз. В связи с дальнейшим повышением требований электронных производств к качеству обессоленной воды по причине миниатюризации микросхем возникает необходимость изыскания методов более глубокого удаления из воды органических веществ.

УДК 669.018.674:628.3

**СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОМЫШЛЕННО
ВЫПУСКАЕМЫХ КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНИТОВ,
ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПРОЦЕССАМ ДЕЗАМИНИРОВАНИЯ
ВОДНЫХ ПОТОКОВ, ПОСТУПАЮЩИХ НА СИСТЕМЫ СВО И
БОУ АЭС С РЕАКТОРАМИ ТИПА ВВЭР**

А.С. Чугунов, А.Ф. Нечаев

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

В докладе рассмотрена возможность использования для сокращения РАО, образующихся при эксплуатации АЭС с реакторами типа ВВЭР, промышленно выпускаемых и коммерчески доступных карбоксильных катионитов. Показано, что используемые для поддержания щелочного значения рН и составляющие основную массу катионных примесей к технологическим водам аммиак и моноэтаноламин эффективно удаляются из водных потоков протонированными формами исследованных образцов карбоксильных катионитов с практически приемлемыми значениями сорбционной емкости. Регенерация ионитов от этих компонентов может быть проведена в «голодном» режиме.

Ключевые слова: спецводоочистка, радиоактивные отходы, деалкализация, слабодиссоциирующие иониты, «голодная» регенерация.

В настоящее время можно утверждать, что преждевременное заполнение хранилищ радиоактивных отходов на АЭС с реакторами типа ВВЭР определяется несовершенством систем обеспечения качества различных технологических водных потоков. Только на этих станциях щелочные растворы подаются на системы спецводоочистки и БОУ, загружаемые только сильнодиссоциирующими ионитами, нарушая основное правило проектирования такого рода систем – использование универсальных ионитов только на стадии глубокой очистки. Высокие удельные расходы кислоты и щелочи на их регенерацию - причина заполнения хранилищ не представляющими сколь либо значимой экологической опасности соединениями.

Эти системы были разработаны в середине прошлого века при крайне ограниченном ассортименте ионообменных материалов, основная масса которых была в принципе не пригодна для использования в атомной энергетике. В настоящее время рынок насыщен высококачественными ионообменными смолами, в том числе – слабокислотными катионитами, способными обеспечивать деалкализацию потоков при минимальном расходе реагентов на регенерацию, что способно существенно сократить поступление балластных солей в хранилища радиоактивных отходов, существенно замедляя темп их заполнения.

Известно, что диссоциативные свойства этих материалов в значительной степени зависят от структуры ионита, определяемой принятой на производстве технологией синтеза. Поэтому, в исследовании использовались промышленно выпускаемые иониты различных фирм-производителей - метакрилатный С-115 (фирма «Purolite») и акрилатные С-104 и С-106 («Purolite», US), Relite CND (Mitsubishi Chemical), CWP-1 («Гранион, JIANGSU SUQING», КНР) и Токем-200 (фирма «Токем», РФ, Кемерово).

Для надежной фиксации точки «эквивалентности», фактически означающей исчерпание защитных свойств фильтрующего слоя, деалкализации подвергались

смешанные растворы соль/основание, что обеспечивало смещение рН фильтрата в слабокислую область, в которой достаточно быстро устанавливается межэлектродный потенциал. Это минимизирует искажения за счет абсорбции анализируемым раствором кислых газов из атмосферного воздуха. Положение скачка «титрования» на дифференциальной кривой представляет собой минимальное значение динамической обменной емкости, которое гарантировано реализуется в процессе деалкализации.

На рис. 1 приведен характерный вид зависимости рН фильтрата при деалкализации раствора аммиак/хлористый аммоний с ионной силой 1,0.

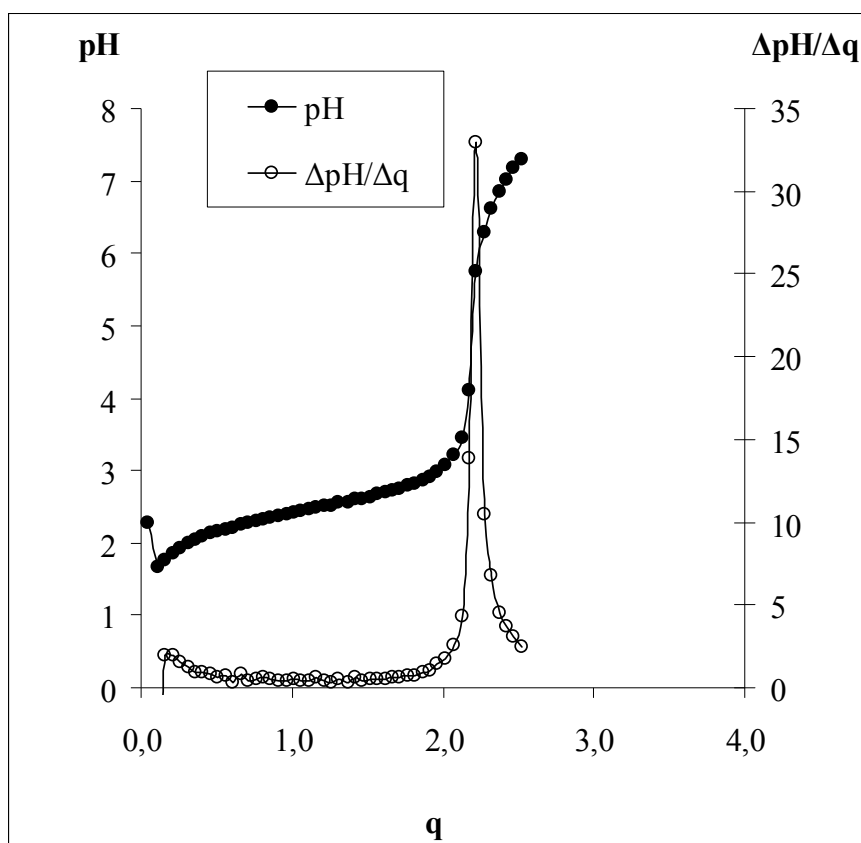


Рис. 1. Интегральные и дифференциальные зависимости рН фильтрата от количества поглощенного аммиака q , (экв·/(дм³ ионита)) при поглощении катионитом Токем-200

Положения точек «эквивалентности» для исследованных катионитов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Положение скачка «титрования» (экв/м³) при деалкализации растворов солей

Катионит	Титрант		
	NaOH/NaCl	NH ₃ /NH ₄ Cl	МЭА/МЭА·HCl
C-115	1400	1840	1130
C-104	2560	2740	2720
C-106	1570	1690	1650
Relite CND	2960	3350	2290
CWP-1	2410	2550	2270
Токем-200	2140	2320	2030

Минимальное значение динамической обменной емкости, способной обеспечить эффективную деалкализацию водных потоков, составляет примерно половину от значения заявленного значения полной обменной емкости ионита. При этом значения этого параметра для пары аммиак/аммоний значительно выше, чем для ионов натрия и моноэтаноламина.

Известно, что сродство карбоксильных групп к противоионам возрастает с уменьшением кристаллографического радиуса ионов, то есть в рассматриваемых случаях катиониты должны проявлять большую селективность к ионам натрия, а не аммония и, тем более - моноэтаноламина. Однако для нацело диссоциированных соединений натрия процесс деалкализации может идти только за счет взаимодействия свободных протонов с гидроксил-ионами с компенсацией заряда ионогенных групп ионами натрия. При сорбции аммиака и аминсоединений из щелочных растворов кроме ионных взаимодействий значимой может стать реакция еще и сорбция *молекул* аминсоединений *протонированными* ионогенными группами катионитов.

Теоретически, последний процесс должен обеспечивать большую сорбцию моноэтаноламина, являющегося наиболее слабой щелочью ($pK_{MЭА}=9,5$; $pK_{NH_3}=9,21$) и, следовательно, наибольшей долей непротонированных молекул. На практике наблюдается обратная тенденция – обменная емкость по аммиаку всегда выше, чем по моноэтаноламину. Более того, для макропористых ионитов емкость по этому соединению может быть значительно меньше емкости по ионам натрия.

Это позволяет предположить, что на макрокористых катионитах проявляется ситовой эффект. Эти материалы обладают надмолекулярной структурой, образованной сильно сшитой гелевой частью, формирующей «стенки» физических пор. Расположенные на поверхности пор группы легко доступны для взаимодействий со всеми ионами. Возможность взаимодействия ионов и молекул больших размеров, таких как моноэтаноламин и его аналоги, ограничивается возможностями их размещения в межцепных промежутках гелевой части, то есть реальной степенью ее сшивки, определяемой технологией синтеза. Таким образом, моноэтаноламин является своеобразным молекулярным щупом, позволяющим оценить проницаемость этой части.

Двухфазность макропористых ионитов позволяет объяснить и неполное заполнение ионогенных групп при их нейтрализации щелочами.

Отметим, что наметившаяся тенденция к переходу к однократному использованию в системах СВО фильтроматериалов не исключает задачу минимизации образующихся РАО. В этом плане, использование карбоксильных катионитов, динамическая обменная емкость которых значительно превосходит полную обменную емкость традиционно используемых материалов, является ресурсом для сокращения объема подлежащих «вечной» изоляции веществ.

УДК 627.8.03:543.544.6

ИОННООБМЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ВОДОХРАНИЛИЩ-ОХЛАДИТЕЛЕЙ ТЭС ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Г.В. Сакаш

Сибирский федеральный университет

Рассмотрены вопросы, связанные с технологией очистки воды водохранилищ-охладителей с высоким содержанием природных органических веществ. Предложена двухступенчатая технологическая схема очистки воды водохранилищ от органических веществ. На первой стадии очистки воды от органических веществ предложено осветление воды отстаиванием и фильтрованием с предварительным коагулированием органических веществ минеральным коагулянтom $FeSO_4$. На второй стадии для очистки воды рекомендована сорбционная технология с фильтрованием через слой анионита. В качестве сорбента рекомендован отечественный макропористый анионит АВ-29П. Этот анионит эффективен при очистке воды от органических соединений, легко регенерируется и значительно дешевле импортных аналогов.

Ключевые слова: водохранилище-охладитель, очистка воды, тепловая электростанция, органические вещества, коагулянт, осадок, анионит, сорбционная емкость.

Серьезной проблемой при создании в будущем ряда ТЭС Канско-Ачинского топливно-энергетического комплекса (КАТЭК) является необходимость очистки воды водохранилищ-охладителей с высоким содержанием в воде природных органических веществ. Прогнозный уровень концентрации органических веществ в этих водах настолько высок, что в мировой практике энергостроительства отсутствует опыт ее очистки и использования для питания котлов. Это обстоятельство ставит под вопрос возможность использования для их очистки традиционных схем водоподготовки.

Рекомендуемые проектными организациями инженерные решения рассчитаны на надежную эксплуатацию оборудования при перманганатной окисляемости исходной воды не более 20 мг O_2 /л. Более высокая окисляемость воды может повлечь за собой резкое увеличение эксплуатационных издержек на ступени обессоливания воды за счет частой замены дорогостоящих ионообменных материалов. Такая замена обусловлена внедрением органических веществ в матрицу ионитов, блокированием их обменных групп и последующим снижением обменной емкости. Для решения вопроса о возможности очистки воды от органических веществ до необходимых кондиций и определения требуемых режимов очистки были проведены исследования процесса очистки с использованием коагуляции, осветления (отстаивание и фильтрование) и сорбции на ионитах.

Экспериментальные исследования были проведены на трех крупномасштабных моделях воды. Модели воды водохранилища Березовской ГРЭС-1 были приготовлены с использованием верховых (модели №1 и №2) и переходных торфяников (модель №3).

Вода моделей №1 и №2 характеризовалась высоким содержанием взвешенных веществ (до 300 мг/л). Вода модели №3 отличалась высоким содержанием природных органических веществ в коллоидном и растворенном состояниях, цветностью и низкой концентрацией грубодисперсных примесей. Содержание железа и сульфатов во всех моделях было невелико.

В ходе опытов было изучено влияние природы и дозы коагулянтов, pH и температуры воды на процесс очистки от природных органических веществ. Содержание органических веществ в воде оценивалось величиной бихроматной окисляемости.

С целью выбора наиболее эффективного коагулянта были проведены сравнительные исследования по коагуляции воды модели №1 различными реагентами - растворами $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $FeCl_3$, дозой от 25 до 200 мг/л обрабатываемой воды в пересчете на ионы

Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} соответственно, с подщелачиванием раствором NaOH до требуемой величины pH и добавлением полиакриламида (ПАА) дозой 1 мг/л обрабатываемой воды.

Результаты реагентной обработки модели воды №1 минеральными коагулянтами с последующим отстаиванием и фильтрованием приведены в табл. 1.

Результаты исследований свидетельствуют, что наибольшей глубины очистки (остаточная окисляемость до 3 мг O_2 /л) можно добиться при обработке воды $FeSO_4$ (доза 75 мг/л). Аналогичная эффективность достигается при коагуляции сульфатом алюминия и хлоридом железа дозой до 100 мг/л.

Таблица 1

Результаты снижения окисляемости воды при обработке ее коагулянтами

Наименование коагулянта	Доза коагулянта, мг/л					
	25	50	75	100	150	200
$Al_2(SO_4)_3$	Окисляемость воды после реагентной обработки, мг O_2 /л					
	12,71	6,32	4,11	3,04	3,23	5,42
$FeSO_4$	5,96	3,99	2,93	3,87	5,09	7,50
$FeCl_3$	13,33	6,84	4,42	3,00	4,08	7,12

Дальнейшее увеличение доз коагулянтов эффективность очистки не повышает.

Удельный расход $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$ и $FeCl_3$ для снижения бихроматной окисляемости воды на 1 мг O_2 /л составляет соответственно 5,00; 3,75 и 5,00 мг/мг O_2 .

Модель воды №3 была обработана $FeSO_4$. Результаты опытов показали, что максимальный эффект очистки достигается при более высокой дозе коагулянта (125 мг/л) по сравнению с очисткой моделей воды №1 и №2.

Анализ результатов опытов показал, что на процесс оказывает влияние физико-химическое состояние органических загрязнений. Если органические вещества представлены в основном в виде взвесей (модель №1), что будет наблюдаться в первые два года с начала заполнения и эксплуатации водохранилища, то реагентный метод позволяет снизить бихроматную окисляемость на 85%. Если органические вещества представлены в основном в коллоидном и растворенном виде (модель №3), что ожидается к 5-6 году формирования водохранилища, то бихроматная окисляемость снижается на 60%. Так, при обработке воды модели №1 с помощью $FeSO_4$ (доза 75 мг/л) бихроматная окисляемость после отстаивания обработанной воды составила 3 мг O_2 /л, а для модели воды №3 этот показатель был равен 30 мг O_2 /л.

Результаты исследований дают основание рекомендовать для очистки воды от природных органических веществ в качестве коагулянта $FeSO_4$ дозой в диапазоне 75-125 мг/л (в зависимости от года эксплуатации водохранилища) [1].

На основе опытных данных были получены уравнения регрессии, являющиеся математической моделью процесса. С помощью этой модели были определены графические зависимости окисляемости очищенной воды, остаточного содержания Fe (II) от дозы коагулянта и для различных температур построены регулировочные диаграммы в координатах «доза коагулянта-pH». Было выявлено, что с повышением температуры степень очистки возрастает, что связано, с увеличением скорости гидролиза $FeSO_4$. При увеличении концентрации коагулянта сверх определенной величины процесс коагуляции замедляется. Эта зависимость, как и зависимость эффективности очистки воды от дозы коагулянта при различных pH имеет параболический характер. Ухудшение качества очищенной воды по ХПК при увеличении дозы коагулянта вызвано уменьшением скорости отстаивания гидроксида железа, вследствие чего показатель ХПК увеличивается. Для достижения одинаковой степени очистки доза коагулянта минимальна при pH 9. С увеличением дозы $FeSO_4$ содержание остаточного Fe (II) уменьшается до определенного предела, а затем растет за счет гидроксида, находящегося в растворе в коллоидном состоянии. Исследования по влиянию температуры воды на процесс очистки

показали, что минимальное содержание Fe (II) наблюдается в интервале температур от 25 до 30°C. Повышение температуры приводит к увеличению энергии теплового движения молекул воды, вызывающему ухудшение процесса осаждения хлопьев. При одинаковой дозе коагулянта остаточное содержание Fe (II) при pH 9 минимально. Характер изменения ХПК и остаточного содержания Fe (II) от дозы коагулянта, pH и температуры воды приведен на рис.1.

Как видно из рис. 1, оптимальные параметры реагентной обработки воды зависят от температуры. При нагреве воды до 30°C для снижения окисляемости воды до 8-9 мг O₂/л требуется доза реагентов от 50 до 75 мг/л и pH 8-9. При этом остаточное содержание Fe (II) не превышает 0,1 мг/л. При 20°C для очистки воды до ХПК 8 мг O₂/л требуется увеличение дозы реагента до 120 мг/л. Однако, воду с окисляемостью 9-9,5 мг O₂/л можно получить при дозах от 50 до 75 мг/л и pH 8-9. Остаточное содержание Fe (II) при этом составляет 2-4 мг/л. При обработке воды с температурой 10°C достичь высокой эффективности очистки не удастся. Снижение ХПК до 9 мг O₂/л требует дозы коагулянта 100-120 мг/л и pH 10-11, что по-видимому, связано с уменьшением скорости гидролиза FeSO₄.

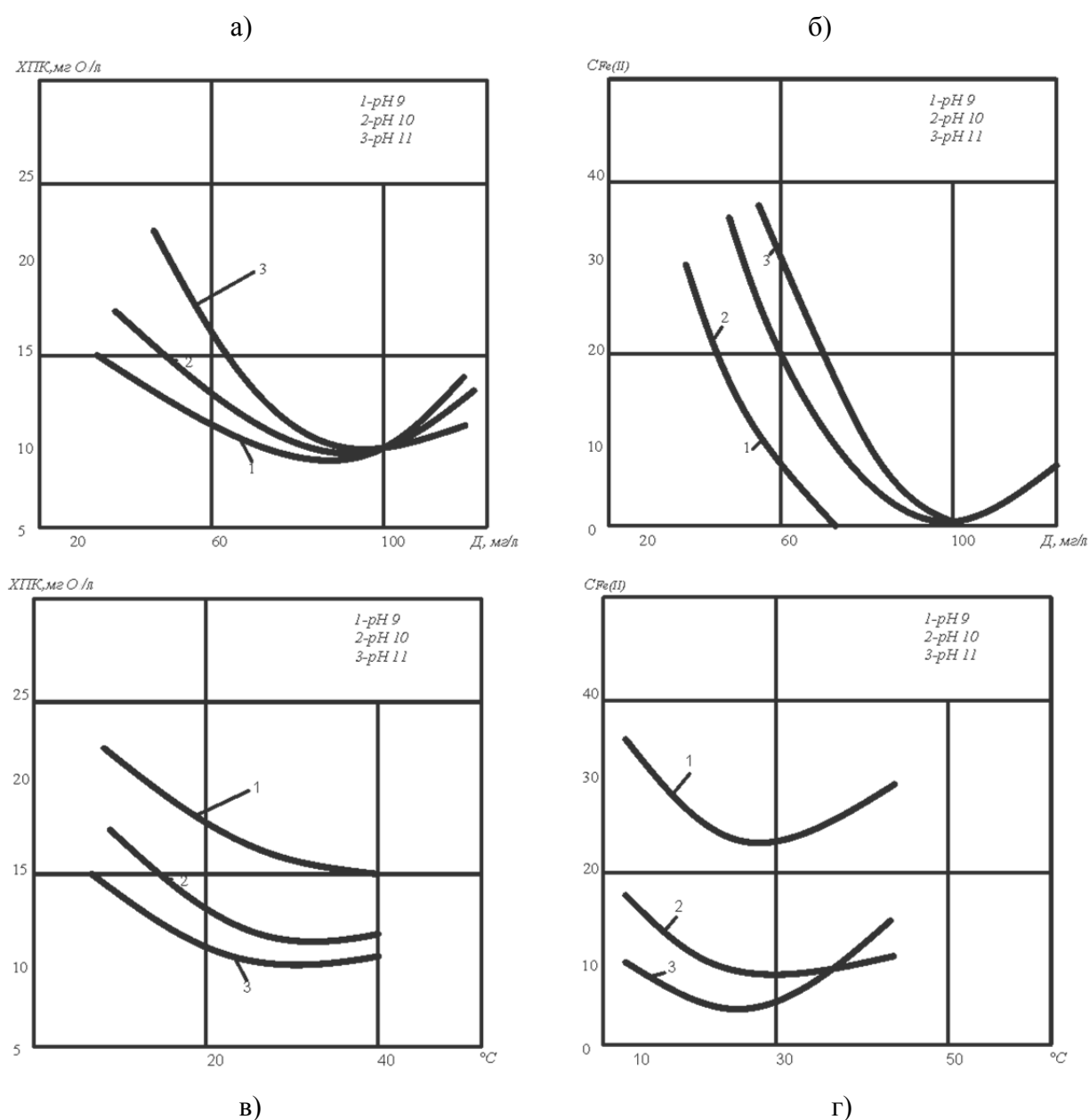


Рис. 1. Изменение ХПК (а, в) и остаточного содержания Fe(II) (б, г) от дозы коагулянта (а, б) при pH 9 (1), 10 (2), 11 (3) и от температуры обработки (в, г) при дозе коагулянта 50 (1), 75 (2) и 100 мг/л (3)

На основании полученных данных реагентную обработку воды рекомендуется проводить при pH 9-9,5; температуре воды 30° С, дозах Fe (II) 75 мг/л и ПАА -1 мг/л.

Регулировочные диаграммы процесса реагентной обработки воды с выделением области оптимальных параметров процесса приведены на рис. 2.

Параллельно с обработкой раствором FeSO_4 эту же воду обработали раствором $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ дозой 100 мг/л. Окисляемость очищенной воды в этом случае составила 5,9 мг O_2 /л, что несколько ниже, чем при использовании FeSO_4 при той же дозе.

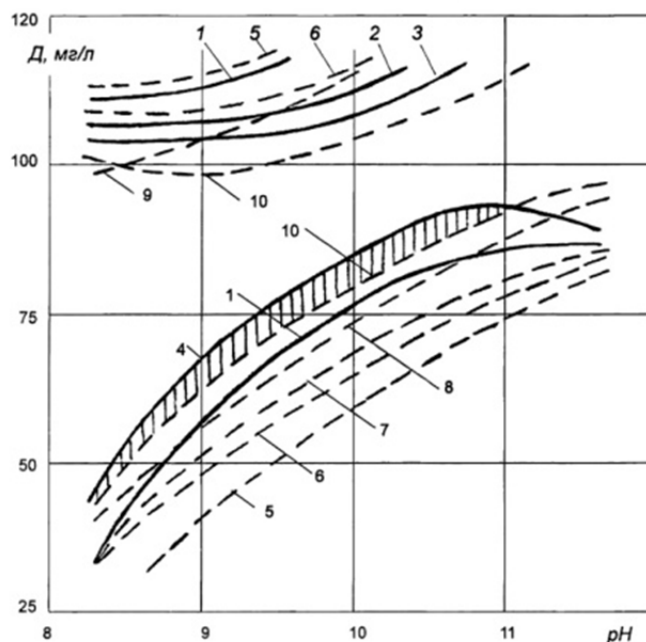


Рис. 1. Регулировочные диаграммы процесса реагентной обработки при бихроматной окисляемости 10 (1), 4 (2), 2 (3), 9 (4) мг O_2 /л и остаточном содержании Fe (II) 10 (5), 6 (6), 4 (7), 2 (8), 0,4 (9), и 0,1 мг/л (10). Заштрихованная область - оптимальные параметры обработки воды

Использование только коагулянтов не позволяет осуществить глубокую очистку воды от коллоидных и растворенных органических веществ. Очищенная реагентным методом вода имела довольно высокое содержание Fe (II) и органических веществ, проверена возможность ее дальнейшей очистки фильтрованием через антрацитовую загрузку толщиной 1,2 м и размером зерен 0,9-1,2 мм по традиционной для химводоочистки схеме.

Фильтрование проводилось со скоростью 8 м/ч. После фильтрования содержание Fe (II) уменьшилось в 6 раз, а содержание органических веществ практически не изменилось. Это свидетельствует о том, что вместе с мелкими хлопьями, не осевшими в процессе отстаивания, на фильтре задерживается и Fe (II). Практически не изменившееся количество органических веществ в воде после керамического фильтра говорит о том, что в составе мелких хлопьев органических соединений содержится мало и для более глубокой очистки необходимы другие методы.

На втором этапе для глубокой очистки воды от органических веществ, не задержанных на стадии коагулирования, отстаивания и фильтрования, исследовалась эффективность сорбции на ионообменных материалах.

В качестве исходной воды использовалась модель воды водохранилища-охладителя Березовской ГРЭС-1, настоянная на переходных торфяниках (модель №3) и прошедшая коагулирование, отстаивание и фильтрование в режиме, отработанном на первом этапе экспериментов. Исходная вода отличалась низким содержанием взвешенных веществ (5-7 мг/л), высокой цветностью и концентрацией природных органических веществ, находящихся в коллоидном и растворенном виде. Очистку воды проводили по следующей схеме:

добавление реагента (коагулирование)→ отстаивание→ фильтрование→ сорбция на ионитах (см. табл. 2).

В качестве коагулянта применялся раствор FeSO_4 при дозе 125 мг/л. Температура воды в опытах составляла $+30^\circ\text{C}$, pH равнялось 9,5 и доза ПАА, добавляемого в очищаемую воду в качестве флокулянта после введения раствора FeSO_4 , составляла 1 мг/л.

Фильтрование осуществлялось через антрацитовую загрузку с размерами зерен, толщиной и в режиме, рекомендованными при приготовлении воды для питания котлов на ТЭС.

Объектом исследований являлись как традиционные (АВ-22, АВ-216 ГС), так и макропористые аниониты: АВ-29П, ИА-1. Предельно-допустимая окисляемость воды после анионитов ограничивалась величиной 1,0-1,5 мг O_2 /л. Была исследована эффективность сорбции органических веществ в зависимости от исходной концентрации загрязнений. По полученным изотермам сорбции были подсчитаны сорбционные емкости анионитов.

Результаты определения сорбционных емкостей анионитов и условия проведения опытов приведены в табл. 2.

Как свидетельствуют данные табл. 2 сорбционная емкость снижается в ряду АВ-29П, ИА-1, АВ-22, АВ-216 ГС. Наибольшей сорбционной емкостью по органическим загрязнениям обладает макропористый анионит марки АВ-29П.

Таблица 2

Сорбционные емкости анионитов и условия проведения опытов

Марка анионита	Сорбционная емкость, мг/г	Условия проведения опытов
АВ-29П	8,1	Фильтрование через слой анионита высотой 0,8 м с постоянной скоростью, равной 5 м/ч. Вода перед подачей на аниониты прошла коагулирование раствором FeSO_4 при дозе 125 мг/л, отстаивание, фильтрование через антрацитовый фильтр с высотой загрузки 1,2 м и скоростью 8 м/ч. Бихроматная окисляемость воды перед анионитами составляла 7,0-9,1 мг O_2 /л
ИА-1	7,2	
АВ-22	0,26	
АВ-216 ГС	0,17	

Для регенерации анионитов использовался раствор, содержащий 5% NaOH и 10% NaCl . Окисляемость воды после прохождения анионитов была в пределах 1,0-1,5 мг O_2 /л. Сорбционная емкость анионита АВ-29П после пяти циклов сорбция-регенерация снизилась по сравнению с другими сорбентами в наименьшей степени и составляла 55% от первоначальной. Этот макропористый анионит выпускается отечественной промышленностью, дешевле зарубежных аналогов и может быть рекомендован для эффективной глубокой очистки воды от органических веществ.

Таким образом, применение воды водохранилищ-охладителей для питания котлов ТЭС КАТЭК возможно осуществить с использованием предложенных технологий очистки. При этом удаление основной части органических примесей целесообразно осуществлять на стадии коагулирования исходной воды. Доочистку воды от оставшихся после коагулирования органических веществ следует осуществлять последовательно на механических фильтрах и сорбционных фильтрах с макропористым анионитом АВ-29П.

Анализ результатов исследований позволил отметить решающее влияние пористой структуры сорбентов на эффективность сорбции гумусовых соединений. Можно предположить, что одновременно реализуется несколько процессов: физическая адсорбция ядер гуминовых и фульвокислот на полимерной матрице ионита за счет Ван-дер-Ваальсовых сил; физическая адсорбция в пустотах, образующихся при набухании полимерной матрицы

(набухание обусловлено проникновением органических молекул больших размеров). Кроме того, учитывая что гуминовые и фульвокислоты являются слабыми электролитами, а функциональные группы анионитов имеют заряд, возможно химическое взаимодействие между карбоксильными группами органических кислот и ионогенными группами анионитов. В связи с тем, что гуминовые и фульвокислоты являются полифункциональными электролитами и имеют большие размеры, они блокируют функциональные группы анионитов, что приводит к «отравлению» сорбентов. Это подтверждается резким снижением сорбционной емкости низкопористых анионитов после первых циклов «сорбция-регенерация».

Проведенные исследования позволили разработать схему очистки воды водохранилищ-охладителей ТЭС КАТЭК от органических веществ [2], приведенную на рис. 3.

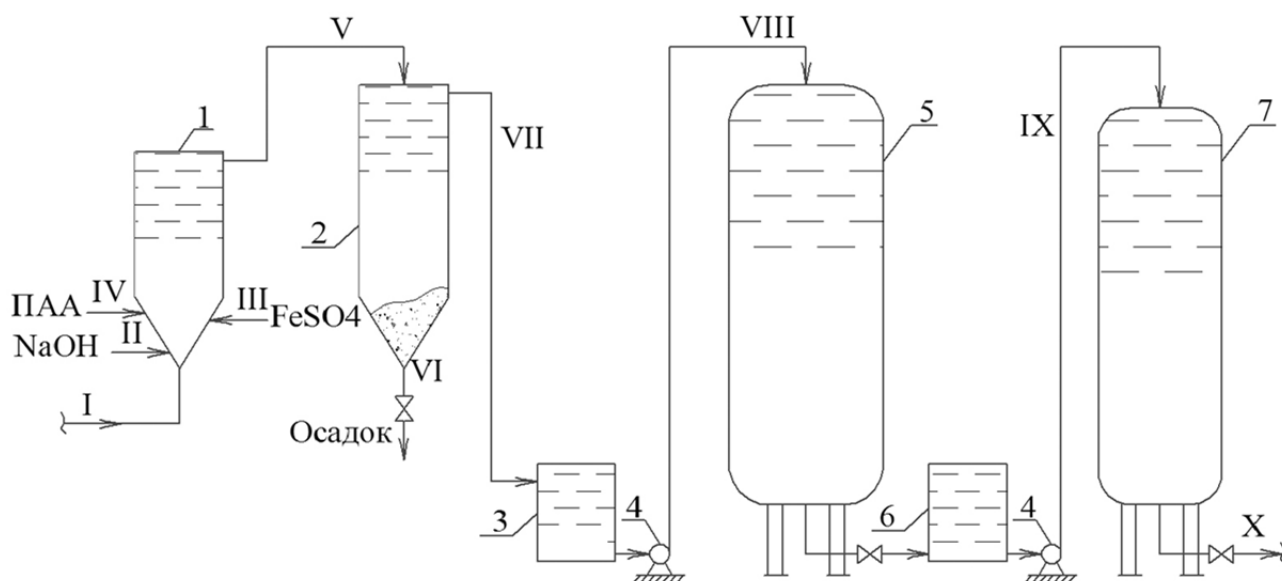


Рис. 3. Схема очистки воды водохранилищ-охладителей от органических веществ (расход воды 270 м³/ч)

1- смеситель; 2- отстойник или осветлитель с взвешенным осадком; 3- емкость частично осветленной воды; 4- насосы; 5- осветлительный фильтр; 6- емкость осветленной воды; 7- сорбционный фильтр

I- подача исходной воды из водохранилища; II- подача щелочи для коррекции pH; III- подача коагулянта; IV- подача флокулянта ПАА; V- подача воды на отстаивание или на осветлитель с взвешенным осадком; VI- выпуск осадка; VII- подача воды в аккумулирующую емкость; VIII- подача воды на осветлительный фильтр; IX- подача воды на сорбционный ионитовый фильтр; X- подача воды на ступень обессоливания.

Реализация этой схемы позволяет значительно повысить надежность работы тепломеханического оборудования ТЭС и снизить затраты на водоподготовку.

Список литературы

1. Сакаш, Г.В. Экологические и технологические проблемы водного хозяйства предприятий теплоэнергетики и пути их решения (на примере Красноярского края): автореф. дис. д-ра техн. наук /Геннадий Викторович Сакаш. –Барнаул, 2009.-37 с.
2. Сакаш Г.В. Водное хозяйство угольных тепловых электрических станций / Г.В. Сакаш.-Saarbrucken, Germany, LAMBERT Academic Publishing, ISBN978-3-8433-2437-3, 2011.-302 с.

ВЫБОР КАРБОКСИЛЬНОГО КАТИОНИТА ДЛЯ ДИНАМИЧЕСКОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТА(II) И МЕДИ(II) В РАСТВОРАХ

В.В. Жаркова, Л.А. Бобкова, В.В. Козик

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Определены равновесные и кинетические параметры сорбции ионов меди(II) и кобальта(II) на карбоксильных катионитах макросетчатой КБ-2Э-10, КБ-2Э-16 и гелевой КБ-125П структуры. Показано, что высокая избирательность сорбции, пористая структура полимерного каркаса макросетчатых катионитов КБ-2Э обуславливают количественное извлечение ионов из разбавленных растворов, приводят к формированию узких хроматографических зон в динамических условиях.

Ключевые слова: карбоксильные катиониты, кобальт(II), медь(II), динамическое концентрирование, индикаторные трубки.

Соединения кобальта(II) и меди(II) являются опасными загрязнителями природных вод. Возможность определения ионов на уровне предельно допустимых концентраций достигается гибридными методами экологического мониторинга, в которых стадия ионообменного динамического концентрирования сочетается с определением примесей в твердой фазе сорбента. Выбор сорбента для динамического режима связан с его избирательностью к поглощаемым ионам и кинетическими свойствами, что является основой для формирования хроматографических зон ионов с четкими границами.

В работе [1] динамическое концентрирование Cu^{2+} и Co^{2+} реализовано в индикаторной трубке, заполненной макросетчатым карбоксильным катионитом КБ-2Э-10. Окрашивание сорбента при поглощении ионов позволяет проводить прямую оценку их содержания. Можно ожидать, что сильносшитые катиониты - КБ-2Э-16 макросетчатой и КБ-125П гелевой структуры будут обеспечивать четкие хроматографические зоны ионов в индикаторной трубке за счет малого изменения объема при изменении солевой формы. Катиониты марок КБ-2Э и КБ-125П синтезированы Кемеровским ООО ПО «Токем» на основе полиакриловой кислоты и сшивающих агентов дивинилового эфира диэтиленгликоля и дивинилбензола соответственно.

Цель настоящей работы – изучение влияния структуры и степени сшитости карбоксильного катионита на ширину хроматографических зон ионов Co^{2+} и Cu^{2+} при их сорбции из растворов с различным солевым фоном. Сорбент, обеспечивающий при динамическом концентрировании наиболее узкий фронт с четкими границами зон ионов, может быть использован в тест-индикаторной трубке.

Исследование сорбционных свойств катионитов в Na-форме проводили в статических и динамических условиях в растворах нитратов меди(II) и кобальта(II) с $pH \sim 4,5$ и ионной силой 0,1 и 1 ($NaNO_3$). Начальная концентрация Co^{2+} и Cu^{2+} составляла $(1 \div 6) \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Содержание ионов в растворах определяли методами спектрофотометрии и комплексонометрии. Динамику сорбции изучали путем построения выходных кривых ионов. Объемную ширину хроматографического фронта ($\Delta V_{0.15-0.85}$) измеряли между точками $C/C_0 = 0,15$ и $C/C_0 = 0,85$.

Статические условия. Эффективность сорбции ионов Co^{2+} и Cu^{2+} в статических условиях оценивали по коэффициентам распределения K_d и степени извлечения R (таблица 1).

Таблица 1

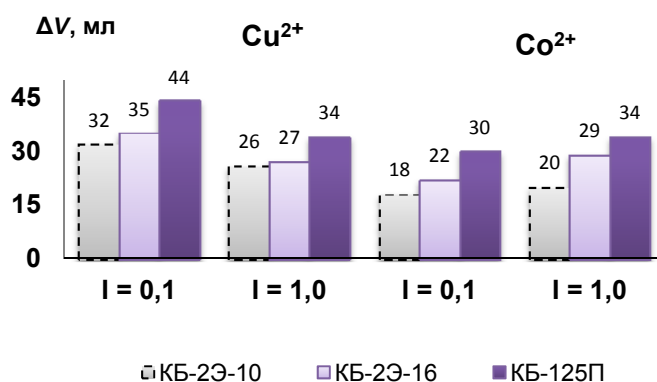
**Коэффициенты распределения и степень извлечения Co^{2+} и Cu^{2+}
катионитами КБ-2Э и КБ-125П**

Ион	КБ-2Э-10	КБ-2Э-16	КБ-125П
Коэффициенты распределения $\cdot 10^3$, мл/г			
Cu^{2+}	96,3	1,38	0,3
Co^{2+}	56,8	0,3	0,29
Степень извлечения R , %			
Cu^{2+}	99,9	99,4	98,2
Co^{2+}	99,5	98,2	98,1

Как следует из таблицы 1, значения коэффициентов распределения Co^{2+} и Cu^{2+} при сорбции катионитами КБ-2Э макросетчатой структуры на 1-2 порядка выше по сравнению с катионитом КБ-125П гелевого типа. Уменьшение избирательности объясняется более жестким полимерным каркасом катионита, препятствующим образованию устойчивых ионитных комплексов. Несмотря на различие в избирательности, ионы Co^{2+} и Cu^{2+} извлекаются из раствора количественно всеми катионитами.

Динамические условия. Получены выходные кривые сорбции Co^{2+} и Cu^{2+} катионита КБ-2Э и КБ-125П из растворов с различной ионной силой, по которым рассчитана объемная ширина хроматографического фронта ионов (рис. 1.).

При сорбции в динамическом режиме более узкие хроматографические зоны Co^{2+} и Cu^{2+} формируются на сорбентах макросетчатой структуры. Это связано с их лучшими кинетическими свойствами в сравнении с мелкопористым катионитом гелевого типа, что косвенно подтверждается значениями влагосодержания катионитов: КБ-2Э-10 – 73%, КБ-2Э-16 – 62%, КБ-125П – 54%.



**Рис. 1. Зависимость ширины хроматографического фронта
от ионной силы раствора**

С повышением ионной силы раствора наблюдается тенденция к сужению зон. Данный факт можно объяснить уменьшением плотности гидратных оболочек ионов, что облегчает их диффузию в зерна катионитов. С другой стороны усиливается экранирующее действие фоновых ионов.

Поскольку наибольшую избирательность поглощения Cu^{2+} и Co^{2+} , четкие хроматографические зоны ионов в динамическом режиме обеспечивают катиониты макросетчатой структуры КБ-2Э-10 и КБ-2Э-16, их использовали в качестве

наполнителей индикаторных трубок. Трубки апробировали при определении Cu^{2+} и Co^{2+} в водных растворах различного состава. Определение проводили по длине окрашенной зоны сорбента. Метрологические характеристики методики приведены в таблице 2.

Правильность определения Cu^{2+} и Co^{2+} оценивали методами «введено – найдено», спектрофотометрии и по стандартным образцам ГСО. Проверка показала отсутствие систематической погрешности. Для обоих сорбентов допустим 20-кратный избыток алюминия(III), стронция(II), цинка(II), свинца(II), магния(II), кальция(II), марганца(II).

Таблица 2

Метрологические характеристики методики определения ионов Cu^{2+} и Co^{2+} с помощью индикаторных трубок на основе катионитов КБ-2Э-10 и КБ-2Э-16 (n = 3, P = 0,95)

Ион	Диапазон определяемых содержаний, мг/л	КБ-2Э-10	КБ-2Э-16
		Предел обнаружения, мг/л	
Cu^{2+}	0,095 – 0,953 (0,15 – 1,5)·10 ⁻⁴ М	0,28	0,26
Co^{2+}	0,088 – 0,885 (0,15 – 1,5)·10 ⁻⁴ М	0,32	0,31

Таким образом, макросетчатые карбоксильные катиониты КБ-2Э-10 и КБ-2Э-16 являются эффективными наполнителями индикаторных трубок. Более четкие цветовые переходы наблюдаются в трубках с катионитом КБ-2Э-16. В этом случае повышается точность визуального тест-определения ионов и снижается погрешность при полуколичественной оценке.

Список литературы

1. Бобкова Л.А. Динамика сорбции ионов меди(II) и кобальта(II) макросетчатым карбоксильным катионитом КБ-2Э-10 / Л.А. Бобкова, В.В. Жаркова, В.В. Козик // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 324. – № 3. – С. 72-78.

УДК 665.7.032.53

НЕГИДРОЛИЗУЕМЫЙ ОСТАТОК ТОРФА КАК СОРБЕНТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

З.В. Буко, А.В. Лихачева

Белорусский государственный технологический университет

В работе изучены сорбционные свойства негидролизующих остатков торфа (НГО) по отношению к ионам тяжелых металлов. Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности использования НГО в качестве сорбционного материала ионов тяжелых металлов.

Ключевые слова: торф, негидролизующий остаток, сорбент, тяжелые металлы, статическая обменная емкость.

На предприятиях многих отраслей промышленности, таких как машиностроение, приборостроение и др., функционируют гальванические цеха и участки, характеризующиеся высокой водоемкостью и потреблением соединений металлов. В результате их работы образуются отработанные технологические растворы с высоким содержанием металлов.

Наиболее распространенные методы очистки производственных сточных вод сводятся к их обработке химическими реагентами с образованием осадков сточных вод, содержащих преимущественно гидроксиды тяжелых металлов.

Наибольшую опасность представляют ионные и комплексные формы тяжелых металлов, которые теоретически и экономически целесообразно извлекать из водных сред методами сорбции и ионного обмена. Для сорбционных процессов очистки в статическом режиме актуален поиск новых эффективных сорбентов. Задача очистки природных и сточных вод от тяжелых металлов приобрела большое значение и выделилась в особую проблему.

Расширение областей применения сорбционных материалов сдерживается, кроме проблем экономического характера, отсутствием достаточно широкого их ассортимента, что является следствием недостаточной изученности физико-химических свойств природных сорбентов.

Таким образом, актуальным является поиск и изучение новых природных сорбентов, а также совершенствование существующих технологий путем внедрения сорбционных процессов, способных обеспечить повышение эффективности очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

В ряде промышленных производств образуются отходы, физико-химические свойства которых позволяют отнести их к категории перспективных сорбентов для использования при очистке сточных вод. К одному из таких отходов относится негидролизующий остаток торфа.

В нашей работе в качестве сорбционного материала использовали негидролизующие остатки торфа верхового и низинного типов, образующиеся в процессе извлечения гуминовых веществ из торфа.

Остаток гидролиза был выделен из торфа путем обработки его 20% раствором гидроксида натрия при рН суспензии 12,5. Всего кратность обработки НГО составляла 3 раза. После гидролиза проводили отмывку полученного остатка от водорастворимых органических соединений и перевод его в Н-форму.

В работе использовали НГО с влажностью 79,6-84,15 %, зольностью 19,7-27,8 % и с содержанием карбоксильных групп и фенольных гидроксидов для НГО ВТ – 1,14-5,7 мг-экв/г, а для НГО НТ – 1-5 мг-экв/г.

Цель исследований заключалась в изучении сорбционных свойств негидролизующихся остатков торфа по отношению к ионам тяжелых металлов.

В работе проведены исследования сорбционных свойств НГО по отношению к ионам железа (III) и хрома (VI).

Результаты проведенных исследований показали, что тип торфа (ВТ или НТ), из которого получают НГО, не оказывает существенного влияния на величину емкости остатка.

При условиях проведения эксперимента максимальные значения СОЕ составили по железу (III) – 0,267 мг-экв/г, по хрому (VI) – 0,45 мкг-экв/г.

Процесс сорбции проводили в диапазоне pH от 2 до 11. По результатам, полученным в ходе исследований, было установлено, что сорбционная емкость (СОЕ) исследуемых материалов по ионам железа изменялась незначительно при различных pH раствора. Наилучшие сорбционные свойства НГО наблюдались при pH=5.

По отношению к ионам хрома (VI) сорбционная емкость исследуемых материалов изменялась от 0,29 до 0,45 мкг-экв/г при разных значениях pH. При этом наилучшие сорбционные свойства наблюдались при pH=2.

При проведении исследований также были определены зависимости СОЕ от времени взаимодействия металла с сорбентом в процессе перемешивания проб в течение 1-12 ч и без перемешивания в течение 26 ч. За 26 часов проводимых исследований СОЕ по железу (III) увеличилась на 4,3% для НГО ВТ и на 16,1 % для НГО НТ. На основании полученных результатов сделан вывод, что оптимальное время взаимодействия металла с сорбентом составляет 18-25 ч.

Значение СОЕ НГО по хрому (VI) при перемешивании пробы увеличивается на 23,9 % по сравнению с пробой без перемешивания. При этом, оптимальным является время взаимодействия НГО с раствором хрома (VI) 8-9 часов.

Для улучшения сорбционных свойств НГО, в работе были проведены исследования влияния различных способов предварительной обработки НГО на величину СОЕ. Для обработки остатка использовали химические реагенты, такие как ПАВ, пероксид водорода и/или физическое воздействие – ультразвуковую обработку.

Обработка остатка НГО химическими веществами и/или ультразвуком оказывает незначительное влияние на величину СОЕ НГО по железу (III). Наилучшее значение статической обменной емкости получены для образцов, подверженных воздействию: для НГО ВТ – пероксида водорода, ультразвука и пероксида водорода, пероксида водорода и ультразвука (0,269 мг-экв/г); для НГО НТ – ультразвука и пероксида водорода, пероксида водорода и ультразвука (0,263 мг-экв/г).

Установлено, что обработка НГО увеличивает величину СОЕ остатка по хрому (VI). Наилучшее значение СОЕ получены для образцов, подверженных воздействию: для НГО ВТ – ультразвука и ПАВ (0,487 мкг-экв/г), ультразвука и пероксида водорода (0,487 мкг-экв/г); для НГО НТ – ультразвука и ПАВ (0,483 мкг-экв/г), ультразвука и пероксида водорода (0,482 мкг-экв/г), ультразвука (0,481 мкг-экв/г).

Таким образом, в качестве сорбента ионов железа (III) лучше использовать НГО с предварительной его обработкой пероксидом водорода, т.к. при этом наблюдается максимальная сорбционная емкость, а также не происходит загрязнения очищаемой среды водорастворимыми органическими соединениями.

По данным исследования можно сделать вывод о возможности использования негидролизующегося остатка торфа в качестве сорбента в процессах очистки промывных сточных вод от гальванических цехов от ионов железа и хрома, что также позволит использовать отход, который образуется на торфоперерабатывающих предприятиях.

УДК 577.112.388:66.081

ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ СОРБЦИИ ИМИНОКИСЛОТ НА СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННИКЕ КУ-2х8

Е.Г. Давыдова*, Д.Л. Котова**

*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

**Воронежский государственный университет

Исследована динамика индивидуальной сорбции иминокислот и фенилаланина на Н-сульфокатионообменнике КУ-2х8. Установлено влияние структуры иминокислоты на динамические характеристики сорбции пролина и гидроксипролина. Выявлено превалирование внутридиффузионного механизма кинетики сорбции. Определены коэффициенты диффузии иминокислот.

Ключевые слова: сорбция, аминокислота, динамика, коэффициенты диффузии.

Эффективность динамических ионообменных процессов выделения и очистки веществ зависит от наличия в ионообменной колонке достаточно резких границ между зонами сорбируемого и десорбируемого ионов [1]. Условия образования таких границ определяются следующими равновесными факторами: типом и формой изотерм обмена, величиной коэффициентов избирательности и их зависимостью от состава системы. Однако, равновесные условия образования резких границ зон ионов не являются достаточными для реализации таких границ на практике, поскольку неравновесные факторы – конечная скорость межфазного массообмена, продольное перемешивание, пристеночные эффекты и эффекты неравномерности упаковки зерен ионообменника в колонне – действуют на границы зон размывающим образом. Механизм непосредственного переноса ионов в гетерогенной системе ионит – раствор довольно сложен и определяется совокупностью факторов [1,2].

Исследовано влияние структуры, характера гидратации, особенностей формирования гидратных комплексов иминокислот на закономерности сорбции иминокислот в динамических условиях.

Сорбцию аминокислот проводили при рН исследуемых водных растворов пролина и гидроксипролина 6,4 и 5,9 соответственно, что отвечает области существования иминокислот преимущественно в виде биполярных ионов, соответственно в области максимальной сорбции аминокислот ионитами при 295 К [1,2,3].

Приблизительной оценкой превалирующего механизма кинетики является форма выходных кривых. Сорбционный фронт ионов пролина и гидроксипролина представляет собой традиционную форму “волны” и характеризуется резким ростом c/c_0 на начальном участке и замедлением по мере заполнения ионообменника аминокислотой. Такой вид выходных кривых свидетельствует в пользу внутридиффузионной кинетики сорбции. Размывание конечного участка сорбционного фронта может быть связано с замедлением диффузии иминокислоты внутри зерна ионообменника, что обусловлено несколькими причинами. Во-первых, рост количества иминокислоты в ионообменнике сопровождается образованием ассоциатов, что снижает подвижность иминокислоты. Во-вторых, при высоких степенях заполнения возможно уменьшение объема гранул ионообменника, что также затрудняет диффузию иминокислоты к активным сорбционным центрам [4,5].

При оценке влияния кинетики на колоночные процессы ионного обмена на основе теории неравновесной динамики сорбции, пользовались параметром λ (обобщенная безразмерная длина колонки). Данная характеристика служит критерием регулярности режима динамического процесса при рассмотрении динамики сорбции в сферическое зерно при внутридиффузионной кинетике [1]. Использование критерия λ позволяет рассчитать предельные скорости протекания растворов, при которых еще реализуется приближение к

квазиравновесному режиму. Полученные значения λ для сорбции пролина и гидроксипролина - 0,005 и 0,004 указывают на нерегулярный режим процесса сорбции, когда выходные кривые резко ассиметричны. Абсцисса точки перегиба смещена в сторону малых времен. При этом степень насыщения сорбента иминокислотой составляет 0,57 по Про и 0,46 по Нурго, хотя видимые признаки свидетельствуют об окончании процесса.

Известно, что все нестационарные кинетические процессы при приближении к равновесию постепенно замедляются. Поэтому приближение концентрации иминокислот на выходе из колонки к концентрации раствора, поступающего в колонку, не означает полного насыщения ионообменника иминокислотой. Для пролина и гидроксипролина емкость до проскока составила – 1,70 и 1,12 ммоль/г, полная обменная емкость – 3,37 и 2,14 ммоль/г, при этом степень использования ионообменника составила 62,8 и 60,1 % соответственно.

Для установления механизма кинетики находили коэффициент диффузии иминокислот в ионообменнике, используя уравнение выходной кривой в случае стационарного фронта, охватывающее все области кинетики [6,7]:

$$W_{\text{эсп}} = \frac{KE}{(1+\theta)c_0} - \frac{Ur_0^2}{12\bar{D}}(-\varphi)(\theta, \eta, F), \quad (1)$$

где $W_{\text{эсп}}$ – объем раствора, очищенного до заданного проскока аминокислоты в фильтрат, см³; K – коэффициент избирательности; E – полная обменная емкость колонки, ммоль/г; U – скорость потока, см³/с; $\bar{D}$ – коэффициент диффузии аминокислоты в зерне ионита, см²/с; $F=c/c_0$ – концентрационное отношение (c и c_0 – текущая и исходная концентрации аминокислоты, ммоль/дм³); n_0 – доля поглощаемого вещества в многокомпонентной системе; $\eta = 4K / Bi [1 + (K-1)n_0]$, где η – критерий подобия по совокупности определяющих параметров процесса; Bi – критерий, показывающий соотношение вкладов внутренней и внешней диффузии в кинетику обмена; φ – функция, определяемая системой уравнений [6,7].

При использовании уравнения 1 учитывали основные физические предпосылки модели динамического сорбционного процесса [6,7]. Так как изучаемая система однокомпонентная, то мольная доля иона в растворе $n_0=1$. Тогда $\theta=K-1$, $\eta=4/Bi$, и уравнение (1) принимает вид:

$$W_{\text{эсп}} = \frac{E}{c_0} - \frac{ur_0^2}{12\bar{D}}(-\varphi)(\theta, \eta, F), \quad (2)$$

т.е. является уравнением прямой в координатах $W_{\text{эсп}} - \varphi$. Величина $E/c_0=W_0$ – отрезок, отсекаемый на оси ординат данной прямой. При этом W_0 – объем очищенного раствора в гипотетическом случае при отсутствии кинетических затруднений процесса. Определенная графически полная обменная емкость колонки для исследуемых иминокислот составляет 3,62 и 1,19 ммоль/г для пролина и гидроксипролина соответственно.

Входящий в уравнения (1), (2) через параметр $\eta = 4k/Bi[1+(K-1)n_0]$, диффузионный критерий Bi , определяли с помощью графических построений выходной кривой в координатах $W_{\text{эсп}} - \varphi$, путем перебора вариантов значения Bi , в соответствии с внешними параметрами и формой выходных кривых, при котором выполняется условие линейности указанной зависимости (рис.1). В таблице представлены данные расчета параметра φ для сорбции пролина ($K=5$ рассчитывали из [7]) при 298 К при разных значениях Bi и $C/C_0=0,05-0,95$.

Соотношение между градиентами концентраций в зерне и диффузионном поверхностном слое определяется совокупностью параметров системы, которая интегрально учитывается рядом факторов, в том числе диффузионным критерием Био (Bi), который изменяется в интервале $0 \div \infty$ и отражает соотношение вкладов внутридиффузионного и внешнедиффузионного этапа массопереноса иона в ионообменнике [6,7].

Отнесение величины Bi проводили согласно [6,7], откуда $Bi \leq 1$ при чисто внешнедиффузионной кинетике. При внутридиффузионном контроле скорости обмена Bi много больше 30, а в случае некоторых органических веществ величина Bi значительно превышает 50. Установлено, что процесс поглощения ионов пролина при 298 К характеризуется значением критерия Био - 50, гидроксипролина $Bi = 40$, что подтверждает предположение о преобладании внутридиффузионного механизма кинетики сорбции обеих аминокислот.

Таблица 1

Параметр ϕ при $K=5$ разных Bi и $C/C_0=0,05-0,95$ при сорбции пролина

Bi	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	0.95
5	-4,2	-3,3	-2,3	-1,7	-1,2	-0,8	-0,3	0,2	0,8	1,7	2,7
10	-3,1	-2,5	-1,9	-1,8	-1,2	-0,9	-0,5	-0,2	0,3	1,2	2,1
20	-2,5	-2,1	-1,7	-1,4	-1,6	-0,9	-0,6	-0,3	0,1	0,9	1,8
30	-2,3	-2,0	-1,6	-1,4	-1,2	-0,9	-0,9	-0,4	0,1	0,8	1,7
40	-2,5	-2,0	-1,6	-1,4	-1,2	-1,0	-0,7	-0,4	0,0	0,8	1,6
50	-2,2	-1,9	-1,6	-1,4	-1,2	-1,0	-0,7	-0,4	0,0	0,8	1,6
80	-2,1	-1,9	-1,6	-1,4	-1,2	-1,0	-0,8	-0,5	0,0	0,7	1,5
100	-2,0	-1,8	-1,6	-1,3	-1,1	-0,9	-0,7	-0,5	0,0	0,6	1,4

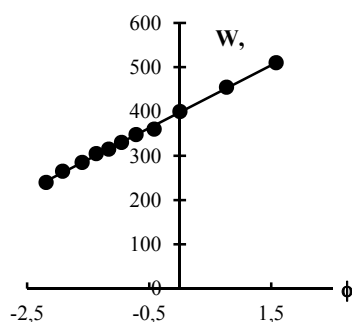


Рис. 1. Графическое вычисление критерия Bi по выходной кривой сорбции пролина Н-сульфокатионообменником КУ-2х8 при 295 К ($C_{\text{про}} = 10,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³)

Определены значения коэффициентов диффузии аминокислот из линейных зависимостей $W_{\text{эксп}} - \phi$. Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс $tg\alpha = ur_0^2 / 12\bar{D}$, откуда $\bar{D} = ur_0^2 / 12tg\alpha$. Величина $\bar{D}$ составила $1,18 \cdot 10^{-7}$ и $9,89 \cdot 10^{-8}$ см²/с для пролина и гидроксипролина соответственно. Большая гидрофильность гидроксипролина способствует увеличению количества молекул воды в координационной сфере, а также, большей вероятности образования ассоциатов иминокислоты, что обуславливает меньшую подвижность по сравнению с пролином.

Процесс сорбции гидроксипролина характеризуется меньшими значениями коэффициента диффузии, что, вероятно, обусловлено большей гидрофильностью иминокислоты.

Список литературы

1. Самсонов, Е.М. Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии / Е.М. Самсонов, А.Т. Меленевский. – Л. : Наука, 1986. – 225 с.
2. Seno M. Ion-exchange behavior of acids, amino acids / M. Seno, T. Yamabe // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1961. – V. 34. – № 7. – P. 1021-1026.
3. Kastner, M. Protein Liquid Chromatography/ M. Kastner // Journal of chromatography library. – 2005. – V.61.
4. Давыдова Е.Г. Гидратные структуры пролина и гидроксипролина в растворе и сульфокатионообменнике КУ-2х8: автореф. дисс. ... канд. хим. наук – Воронеж: Воронежский гос. ун-т, 2006. – 24 с.
5. Матвеева М.В. Кинетика сорбции аминокислот на сульфо- и карбоксильных катионитах / М.В. Матвеева // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж, 1997. – Вып. 22. – С. 178-182.
6. Расчет выходной кривой динамической сорбции триптофана высокоосновным анионитом / Г.В. Славинская, В.Ф.Селеменев, О.Н.Хохлова, О.Ю.Кондрина // Журн. физ. химии. – 2004. – Т. 78. – № 8. – С. 1-4.
7. Савицкая, Е.М. Ионообменная технология получения биологически активных веществ / Е.М. Савицкая, Л.Ф. Яхонтова, Н.С. Ныс // Ионный обмен. – М., 1981. – С. 229-248.

**АДСОРБЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА СОРБЕНТЕ СВ-1-А,
ПОЛУЧЕННОМ НА ОСНОВЕ ОПОК АСТРАХАНСКОЙ ОБЛАСТИ**

Е.Ю. Шачнева, Д.Е. Арчибасова, Э.М. Магомедова, А.С. Зухайраева

Астраханский государственный университет

Получен и исследован модифицированный сорбент (СВ-1-А) на основе опоки Астраханской области. Изучена адсорбция ионов металлов (медь, цинк и кадмий) на сорбенте СВ-1-А. Проведено сравнительное изучение сорбции металлов на рассматриваемом сорбенте. Изучены изотермы статической сорбции ионов металлов из водных растворов, рассчитаны изменение энтальпии (ΔH), изобарно-изотермического потенциала (ΔG) и энтропии (ΔS) сорбции.

Ключевые слова: сорбент, сорбция, тяжелые металлы, медь, цинк, кадмий.

В практике химического анализа жидких сред довольно часто применяются аналитические методы, позволяющие сочетать в себе не только сорбционное концентрирование элементов, но и их последующее определение в твердой фазе с помощью химических реагентов различных классов. Весьма интересным для исследователя является сорбционно-фотометрический метод, получивший достаточно широкое применение благодаря избирательному концентрированию и непосредственному определению компонентов. Все это дает возможность повысить эффективность определения компонентов. В работе рассмотрена адсорбция тяжелых металлов на сорбенте СВ-1-А. В ходе исследований получены изотермы статической сорбции веществ из водных растворов, рассчитаны основные термодинамические характеристики сорбции. Изученный сорбент можно использовать для получения питьевой воды в сети хозяйственно-питьевого водоснабжения, а также в хозяйственно-технических целях [1, 2-4].

Опоки Астраханской области обладают уникальным свойством поглощать воду, кислые газы, тяжелые металлы, различные органические и неорганические соединения из воздуха и воды, не нанося вред здоровью человека. Их поглотительная способность находится на уровне поглотительной способности активных углей. Вместе с тем, поглощение различных компонентов опоками проходит только на поверхности. Необходимо было создание такого сорбента, который бы поглощал по всему объему и при этом сохранял бы уникальные сорбционные свойства. Для создания сорбента с большим числом микропор в смесь «опока – портландцемент-500 – пиролюзит» вносили раствор хлорида натрия. После того, как цементный раствор полностью затвердевал, хлорид натрия из полученного материала вымывали водой. В результате такой обработки получается сорбент с высокой пористостью, твердостью (твердость полностью отвердевшего цемента), прочностью по отношению к истиранию и приложенным нагрузкам, высокой поглотительной способностью по отношению к ряду ионов металлов и органических соединений. Смысл введения пиролюзита заключается в получении сорбента, который окисляет низкомолекулярные органические и неорганические соединения. Выбор окислителя обуславливается тем, что пиролюзит (MnO_2) представляет собой природный минерал, нерастворимый в воде, обладающий высокой окислительной активностью, низкой себестоимостью.

Способ получения сорбента СВ-1-А.

К 100 г тонкоизмельченной опоки с размерами частиц около 0,01 мм в поперечнике (месторождение с. Каменный Яр Астраханской области) вносят 100 г портландцемента-500, 10 г тонкоизмельченного пиролюзита (MnO_2), 25 см³ 10 %-ного раствора хлорида

натрия, полученную смесь тщательно перемешивают. Массе дают подсохнуть до состояния, когда из нее можно сформовать гранулы, высушивают при температуре 100-105⁰С, далее дают изделию отвердеть, на что уходит 3-4 суток. Полученный материал выдерживают в воде до тех пор, пока реакция на хлорид-ион будет отрицательной и высушивают при температуре 100-105⁰С [2-4].

Получение данных для построения градуировочного графика.

В серию из 10 пробирок объемом 20 см³ вносили 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 5,0 см³ раствора соли металла с концентрацией 1·10⁻³ М, к раствору прибавляли по 4 см³ раствора органического реагента ПАР (4-(2-пиридилазо)резорцина) концентрацией 1·10⁻³ М и доводили объемы растворов дистиллированной водой до 20 см³. Полученные растворы перемешивали и измеряли оптические плотности растворов в кювете толщиной 0,5 см относительно воды. По результатам измерений строили градуировочные графики.

Изучение адсорбции ионов кадмия, меди и цинка на сорбенте СВ-1-А.

В серию из 10 градуированных пробирок объемом 10 см³ вносили 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 5,0 см³ раствора соли металла с концентрацией 1·10⁻³ М, прибавляли необходимое количество дистиллированной воды (до 10 см³). В полученные растворы добавляли по 1 г сорбента, встряхивали 3 мин, отстаивали, центрифугировали при 3000 об./мин. Полученные после центрифугирования растворы декантировали, и вносили по 4 см³ раствора органического реагента ПАР и доводили объем полученных растворов до 20 см³. Растворы перемешивали и производили измерение оптических плотностей растворов в кювете толщиной 0,5 см относительно воды. Опыты проводили при трех температурах (277, 298, 313 К) [5]. Результаты исследований представляли в виде графических зависимостей оптической плотности от концентрации металла. На основании градуировочных графиков производили определение равновесных концентраций исследуемых веществ. Строили изотермы сорбции в координатах «сорбция (Г) - равновесная концентрация [с]». Сорбцию (Г) рассчитывали по уравнению (1):

$$\Gamma = \frac{(C_0 - [C]) \cdot M \cdot V}{1000 \cdot m}, \quad (1)$$

где C_0 – исходная концентрация сорбата, моль/дм³; V – объем исследуемого раствора, см³; $[C]$ – остаточная (равновесная) концентрация сорбата, моль/дм³; M – молярная (или атомная) масса сорбата, г/моль; m – масса сорбента, г.

Полученные изотермы сорбции перерасчитывали в изотермы уравнения Ленгмюра, а на их основании были рассчитаны константы сорбции (K) и величина предельной сорбции (Γ_∞) при 277, 298 и 313 К. По величинам констант сорбции, полученных в результате исследований, были рассчитаны изменение энтальпии (ΔH) и изобарно-изотермического потенциала (ΔG), а также значения изменения энтропии (ΔS) (2-4):

$$\Delta H = \frac{RT_i T_k \ln \frac{K_i}{K_k}}{T_i - T_k}, \quad (2)$$

$$\Delta G_i = -RT_i \ln K_i, \quad (3)$$

$$\Delta S_i = \frac{\Delta H - \Delta G_i}{T_i}, \quad (4)$$

Результаты опытных данных, полученных в ходе исследований, представлены в таблице 1.

Таблица 1

**Основные характеристики сорбции ионов кадмия, меди и цинка
на сорбенте СВ-1-А (n = 6, P = 0,95, t_p = 2,57)**

Определяемая характеристика	Температура, К	Металлы		
		Cd (II)	Cu (II)	Zn (II)
Константы сорбции · 10 ⁻²	277	0,11	0,55	1,56
	298	0,15	0,60	1,66
	313	0,20	0,63	1,70
-ΔG, кДж/моль	277	12,72	21,25	26,78
	298	15,45	23,36	29,20
	313	17,95	24,82	30,78
-ΔH, кДж/моль		8,31	4,93	7,64
-ΔS, Дж·моль/К	277	15,92	58,92	69,05
	298	23,98	61,85	72,34
	313	30,80	63,55	73,92
Емкость сорбента (Γ _∞), мг/г	277	33,30	20,00	5,00
	298	40,00	33,33	6,67
	313	50,00	50,00	10,00

Анализ полученных результатов позволяет сделать заключение о том, что сорбция ионов кадмия, меди и цинка на рассматриваемом сорбенте идет достаточно активно. Отрицательные значения энтальпии и изобарно-изотермического потенциала свидетельствуют о самопроизвольном характере процесса сорбции. Полученные результаты позволяют считать, что происходит образование прочных адсорбционных комплексов, при этом емкость сорбента по отношению к тяжелым токсичным металлам достаточно высока, что в конечном итоге даст возможность извлекать из воды достаточно большие количества металлов в широком диапазоне температур.

Список литературы

1. Шачнева Е.Ю. Воздействие тяжелых токсичных металлов на окружающую среду // «Научный потенциал регионов на службу модернизации». – Межвузовский сборник научных статей. – Астрахань. – ГАОУ АО ВПО «АИСИ». – №2 (3). – 2012. – С. 127-134.
2. Шачнева, Е.Ю. Физико-химия адсорбции флокулянтов и синтетических поверхностно-активных веществ на сорбенте СВ-1-А: Автореферат канд. хим. наук: 02.00.04. – Махачкала. – 2011. – 23 с.
3. Шачнева, Е.Ю. Физико-химия адсорбции флокулянтов и синтетических поверхностно-активных веществ на сорбенте СВ-1-А: Дис. канд. хим. наук: 02.00.04. – Астрахань. – 2011. – 139с.
4. Шачнева Е.Ю., Арчибасова Д.Е. Получение сорбента для очистки воды. – Инновационные технологии в управлении, образовании и промышленности «АСТИНТЕХ-2012»». – Матер. межд. конф. – Астрахань. – 2012. – С.8-11.
5. Шачнева Е.Ю., Арчибасова Д.Е., Магомедова Э.М., Зухайраева А.С. Изучение адсорбции ионов кадмия, меди, цинка из водных растворов активными углями // Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследование, инновации и технологии: Матер. VII Межд. науч. конф. – Астрахань. – 2013. – С. 113-118.

ПРИРОДНЫЕ ФИЛЬТРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ В ОЧИСТКЕ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

Е.Н. Калюкова*, Н.Н. Иванская**

*Ульяновский государственный технический университет

**Ульяновское высшее авиационное училище гражданской авиации

Исследован процесс адсорбции катионов хрома(III) и анионов хрома(VI) из растворов на природном сорбенте опока. Получены количественные характеристики процесса адсорбции ионов Cr(VI) и Cr(III) в зависимости от вида опоки: нативной и модифицированной щавелевой и азотной кислотами.

Ключевые слова: природные сорбенты, модификация сорбента, изотермы сорбции, количественные характеристики адсорбции.

Введение

Соединения хрома(III) и, особенно, хрома(VI) оказывают на организм человека общетоксическое, аллергенное, канцерогенное, мутагенное действия. Хром (VI) является одним из наиболее опасных загрязняющих веществ окружающей среды.

В настоящее время для удаления из воды трех- и шестивалентного хрома в основном применяют химические и физико-химические методы, такие как реагентная обработка, взаимная нейтрализация, коагулирование и ионообменный метод. Сначала соединения Cr(VI) восстанавливают до Cr(III), который менее токсичен, а затем производят осаждение. Основным недостатком этого метода является большое количество шламов, содержащих токсичные соединения тяжелых металлов. Утилизация и переработка образующихся шламов – очень сложное и дорогостоящее производство, а в некоторых случаях шламы не поддаются переработке. Основным методом обезвреживания таких отходов является захоронение их на специальных площадках, если таковые предусматриваются. Таким образом, возврат металлов в цикл производства практически исключен.

Для выделения хрома из сточных вод довольно широко применяются и сорбционные методы, позволяющие повторно использовать очищенную воду в замкнутых системах водного хозяйства предприятий, т. е. давать значительный экономический эффект [1-3]. Эффективность сорбции обусловлена отсутствием вторичных загрязнений, простотой реализации и обслуживания, возможностью управления процессом, кроме того, нет потребности в реагентах. Основная практическая задача при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов сорбционным методом заключается в подборе местных материалов, имеющих невысокую стоимость, но достаточную глубину очистки. Местные природные сорбенты в десятки раз дешевле синтетических, поэтому в процессе очистки воды можно исключить стадию регенерации, и тем самым упростить ее.

Сорбенты природного происхождения в простых сорбционных процессах могут применяться практически без предварительной подготовки, без регенерации и возвращения сорбента в рецикл.

Выбранный для исследований сорбент «опока» – природный сорбент, месторождений Ульяновской области. Опока – довольно крепкая, тонкопористая с плоскораковистым или неровным изломом, от палевых до темно-серых, почти черных тонов кремнеземистая порода, которая составляет отдельную группу природных глин. Опоки обладают большим объемом сорбционного пространства, высокой удельной поверхностью (100–130 м²/г) и пористостью (43–48 %) и характеризуются как

высококачественное адсорбционное сырье с высоким содержанием аморфного кремнезема. Состав опок: SiO_2 – 75-80 %; Al_2O_3 – 23-18 %; Fe_2O_3 – 0,5-1 %; H_2O – 0,2-0,5 %; CaO – 1-1,2 %, остальное – оксиды Mg, Na, K. Опока не размокает в воде, ее особенностями являются мезопористая структура и высокая механическая устойчивость [4,5].

Эксперимент

Для определения эффективности очистки сточных вод от соединений хрома(III и VI) с помощью процесса сорбции был проведен ряд экспериментов с нативной опокой и опокой, модифицированной кислотами. Сорбционные свойства сорбента виде зерен размером 2–3 мм определяли статическим методом. В качестве объекта исследований применялся модельный раствор дихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) или сульфата хрома(III) с концентрацией хрома от 2 до 50 мг/л. pH в растворах не корректировался. Сорбент массой 1 г помещали в колбу и заливали 50 мл раствора, с определенной концентрацией ионов хрома(III) или хрома(VI). Смесь перемешивали в течение 1 часа. Затем сорбент отфильтровывали и определяли концентрацию ионов хрома фотометрическим методом на фотоколориметре КФК–2 МП по стандартной методике в исходном растворе и в фильтрате [6].

О сорбционных свойствах природного материала можно судить по изотермам, характеризующим зависимость сорбционной способности исследуемого сорбента от концентрации в растворе сорбируемого компонента при постоянной температуре. Количественно адсорбция (Γ) определяется избытком вещества на границе фаз по сравнению с равновесным количеством данного вещества в растворе. Сравнивая значения исходной концентрации катиона в растворе с остаточной концентрацией ионов металла после контакта раствора с сорбентом, можно сделать вывод об адсорбционной способности данного иона на исследуемом сорбенте и свойствах самого сорбента [7].

Экспериментально величину адсорбции растворенных веществ на твердом сорбенте вычисляли по уравнению (1):

$$\Gamma = \frac{(C_{\text{исх.}} - C_{\text{равн.}}) \cdot V_{\text{раствора}}}{m_{\text{сорбента}}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{исх.}}$ – исходная концентрация ионов хрома в растворе, ммоль/л; $C_{\text{равн.}}$ – равновесная концентрация ионов хрома в растворах после процесса сорбции, ммоль/л; $V_{\text{раствора}}$ – объем раствора, л; $m_{\text{сорбента}}$ – масса сорбента, используемого для процесса сорбции, г.

Обсуждение результатов

Для нас представляло интерес изучить возможность использования в качестве сорбента для очистки сточных вод, содержащих анионы Cr^{6+} , природного фильтрующего материала – нативной и модифицированной опоки. Довольно высокая сорбционная способность опоки по отношению к катионам Cr^{3+} показана в работах [8-10].

По полученным экспериментальным данным была рассчитана адсорбция ионов Cr^{3+} и Cr^{6+} на исследуемом природном сорбенте из растворов сульфата хрома(III) и дихромата калия с разной исходной концентрацией и построены изотермы адсорбции (рис. 1).

Из графика на рисунке 1 видно, что на нативной опоке величина адсорбции катионов Cr^{3+} намного выше по сравнению с величиной адсорбции анионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. С увеличением концентрации исходного раствора степень извлечения исследуемых катионов из растворов уменьшается. Степень извлечения катионов хрома(III) и анионов хрома(VI) на опоке в интервале исходных концентраций от 2 мг/л до 50 мг/л мало зависит от исходной концентрации раствора (рис. 2). С увеличением концентрации исходного раствора степень извлечения исследуемых ионов из растворов несколько уменьшается.

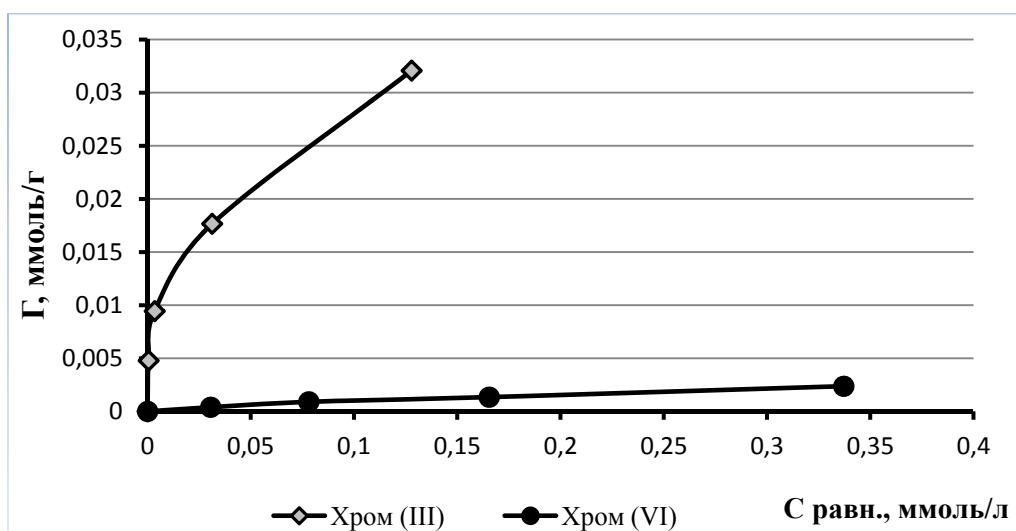


Рис. 1. Изотермы сорбции катионов Cr^{3+} и анионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ на опоке в зависимости от равновесной концентрации раствора

Степень очистки растворов от исследуемых ионов определяли по формуле (2):

$$\alpha = \frac{(C_{\text{исх.}} - C_{\text{равн.}})}{C_{\text{исх.}}} \cdot 100 (\%), \quad (2)$$

где $C_{\text{исх.}}$ – исходная концентрация ионов хрома(III) и хрома(VI) в растворе, мг/л; $C_{\text{равн.}}$ – равновесная концентрация ионов хрома в растворах после процесса сорбции, мг/л.

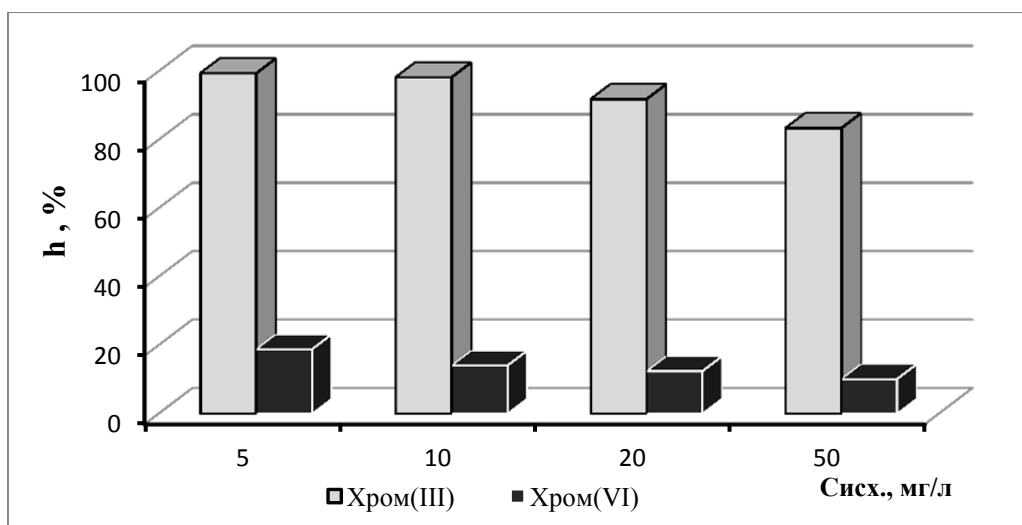


Рис. 2. Изменение степени извлечения катионов Cr^{3+} и анионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ на опоке в зависимости от исходной концентрации раствора

Степень извлечения катионов хрома(III) в 5 – 7 раз выше степени извлечения анионов хрома(VI). Опоку относят к катионитам, этим можно объяснить более высокую очистку растворов от катионов Cr^{3+} по сравнению со степенью извлечения из растворов анионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Из зависимости $\lg \Gamma - \lg C_{\text{равн.}}$ и $1/\Gamma - 1/C$ графически были определены количественные характеристики процесса сорбции (константы уравнения Фрейндлиха и максимальная адсорбция, которая соответствует полному насыщению поверхностного слоя). Количественные результаты исследования процесса адсорбции катионов Cr^{3+} и анионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ на опоке приведены в таблице 1.

Таблица 1

**Сравнение количественных характеристик процесса сорбции катионов
хрома(III) и хрома(VI) на нативной опоке**

Опока	Степень адсорбции, %	Уравнение Фрейндлиха	$\Gamma_{\text{расч.}}, \text{ ммоль/г}$ ($C_{\text{равн}} = 0,1 \text{ ммоль/л}$)	$\Gamma_{\text{макс.}}$ ммоль/г
Сульфат хрома(III)	99 – 89	$\Gamma = 0,11 \cdot C^{0,3}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	0,054
Дихромат калия	20 – 10	$\Gamma = 0,0049 \cdot C^{0,74}$	$8,9 \cdot 10^{-4}$	0,0049

По результатам работы можно сделать вывод, что нативная опока обладает довольно высокой адсорбционной способностью по отношению к катионам хрома(III) и очень низкой сорбционной способностью $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Для улучшения процесса сорбции проводят модификацию сорбентов: отмывают кислотами, растворами щелочи, силанизируют, подвергают термической обработке. В работе была исследована адсорбционная способность опоки, предварительно выдержанной в растворе: а) щавелевой кислоты в присутствии минеральной кислоты (HCl), б) в растворе азотной кислоты. Раствор, содержащий ионы хрома(VI), перемешивали с сорбентом, обработанным кислотами и определяли исходную и равновесную концентрацию ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в растворе. По полученным результатам определяли сорбционную способность исследуемого сорбента, рассчитав величину адсорбции ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, из растворов дихромата калия с разной исходной концентрацией. Полученные изотермы адсорбции приведены на рис. 3.

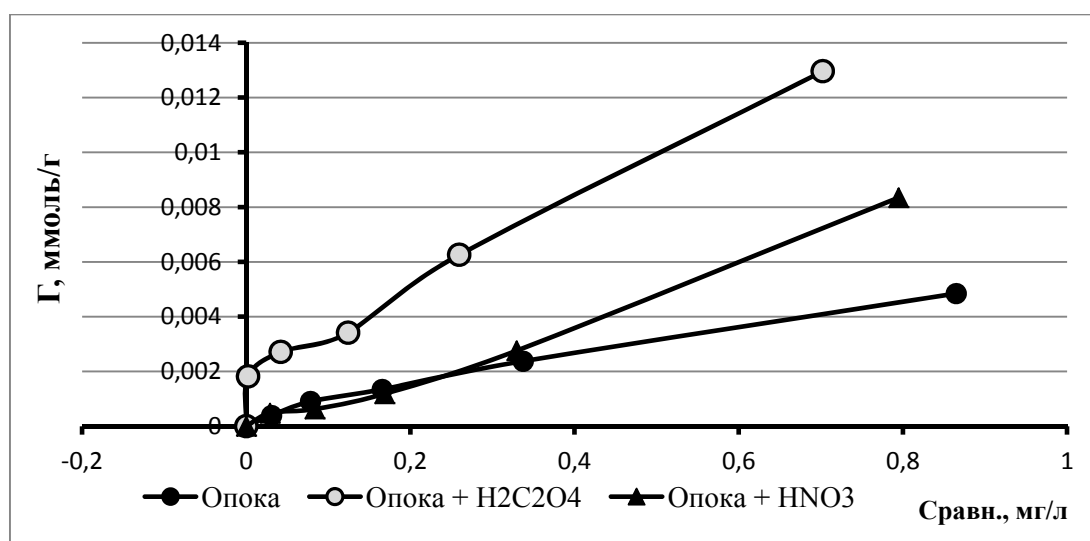


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов хрома(VI) на нативной опоке и опоке, модифицированной щавелевой и азотной кислотами

Обработка опоки азотной кислотой практически не сказалась на сорбционных свойствах опоки. Величина адсорбции ионов хрома(VI) при одних тех же исходных концентрациях намного выше при использовании опоки, модифицированной щавелевой кислотой по сравнению с нативной опокой и опокой, обработанной азотной кислотой.

На опоке, модифицированной щавелевой кислотой, получена и более высокая степень очистки растворов от ионов хрома(VI). Количественные характеристики процесса сорбции для данных сорбентов приведены в таблице 2. Следовательно, для доочистки растворов, содержащих анионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, можно использовать опоку, модифицированную щавелевой кислотой.

Таблица 2

Результаты процесса сорбции ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в зависимости от вида сорбента

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Степень адсорбции, %	Уравнение Фрейндлиха	Γ , ммоль/л ($C_{\text{равн}} = 0,1$ ммоль/л)	$\Gamma_{\text{макс.}}$ ммоль/г
Опока ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)	94 – 27	$\Gamma = 0,0095 \cdot C^{0,31}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	0,0085
Опока (нативная)	20 – 10	$\Gamma = 0,0054 \cdot C^{0,74}$	$0,98 \cdot 10^{-3}$	0,0048
Опока (HNO_3)	25 – 12	$\Gamma = 0,0105 \cdot C^1$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	0,0026

Закключение

Обработка опоки щавелевой кислотой увеличивает ее сорбционную способность по отношению к ионам $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Величина адсорбции на опоке, модифицированной щавелевой кислотой, рассчитанная по уравнению Фрейндлиха при равновесной концентрации 0,1 ммоль/л в 4,5 раза выше по сравнению с величиной адсорбции на нативной опоке. Величина максимальной адсорбции на опоке, обработанной щавелевой кислотой почти в два раза выше по сравнению с максимальной адсорбцией на нативной опоке. А на опоке, обработанной азотной кислотой, максимальная адсорбция почти в два раза ниже по сравнению с нативной опокой. Обработка опоки азотной кислотой мало повлияла на сорбционные свойства опоки.

Список литературы

1. Смирнов, А. Д. Сорбционная очистка воды / А. Д. Смирнов. – Л. : Химия, 1982. – 168 с.
2. Валинурова, Э. Р., Гимаева А. Р., Кудашева Ф. Х. Исследование процесса сорбции ионов хрома(III) и хрома(VI) из воды активированными углеродными сорбентами / Э. Р. Валинурова, А. Р. Гимаева, Ф. Х. Кудашева // Вестник Башкирского университета. – 2009. – Т. 14. – № 2. – С. 385-388.
3. Изучение комбинированного способа очистки раствора от хрома / Кравцов Е.Е., Глинина Е.Г., Булахтина Е.В. и др. // Вестник АГТУ. – 2004. – № 4 (23). – С. 20-23.
4. Дистанов, У. Г. Сорбенты природные : Справочник / У. Г. Дистанов, Т. П. Конюхова. – М. : Геоинформмарк, 1999. – 42 с.
5. Тарасевич, Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды / Ю. И. Тарасевич. – Киев : Наукова думка, 1981. – 207 с.
6. ПНД Ф 14.1:2.4.52-96 «Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации ионов хрома в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с дифенилкарбазидом». – Введ. 2011-03-23. – М. : ФБУ «ФЦАО», 2011. – 22 с.
7. Краткий справочник по химии / под ред. О. Д. Куриленко. – Киев : Наукова думка, 1974. – 984 с.
8. Калюкова, Е. Н. Адсорбционные свойства некоторых природных сорбентов по отношению к катионам хрома(III) / Е. Н. Калюкова, Н.Н. Иванская // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 11. – Вып. 4. – С. 496-501.
9. Калюкова, Е. Н. Природные сорбенты в технологии очистки воды от катионов хрома(III) и железа(III) / Е. Н. Калюкова, Н.Н. Иванская // Безопасность жизнедеятельности. – 2011. – № 6. – С. 19-24.
10. Калюкова, Е. Н. Сорбционные свойства термически модифицированной опоки по отношению к катионам хрома(III) / Е. Н. Калюкова, Н.Н. Иванская // Экология и промышленность России. – 2011. – Декабрь. – С. 27-29.

УДК [628.1:661.874]:66.081

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ НА СОРБЕНТАХ ИЗ ОТХОДОВ РАСТЕНИЕВОДСТВА

В.М. Осокин, В.А. Сомин, О.О. Вторушина, Д.А. Субботина

Алтайский государственный технический университет имени И.И. Ползунова

Проведены исследования по изучению сорбции ионов никеля на материалах из лузги подсолнечника и гречихи. Проведена оценка возможности многократного применения сорбентов, определены значения полной динамической емкости, времени ее достижения, а также времени защитного действия фильтра с загрузкой из исследуемых материалов.

Ключевые слова: сорбция, тяжелые металлы, растительные отходы, модификация, лузга подсолнечника, и гречихи, очистка воды.

Одной из главных составляющих защиты водных объектов от загрязнения является снижение негативного воздействия промышленных предприятий на компоненты окружающей среды. Это может быть достигнуто путем внедрения эффективных ресурсосберегающих методов очистки сточных вод, обеспечивающих требуемую степень очистки и одновременно позволяющих рекуперировать извлеченные вещества. В полной мере это позволяет реализовать сорбционный метод, однако зачастую его применение связано с высокими затратами на предварительную очистку и приобретение сорбента.

В связи с этим весьма актуальны исследования с целью поиска новых сорбционных материалов, отличающихся экономической доступностью и достаточно высокой емкостью. Известно, что растительные отходы обладают сорбционными свойствами по отношению к ионам тяжелых металлов [1, 2, 3]. На территории Алтайского края образуется большое количество отходов зернопереработки, которые практически не используются. Это позволяет определить направление исследований, поскольку применение отходов растительного сырья для производства сорбентов решает также проблему их утилизации.

Для улучшения сорбционных характеристик исходных материалов была проведена их модификация раствором гидроксида натрия концентрацией 500 мг/л. Изучение сорбционной емкости модифицированных материалов проводилось в динамических условиях. Результаты представлены на рис. 1.

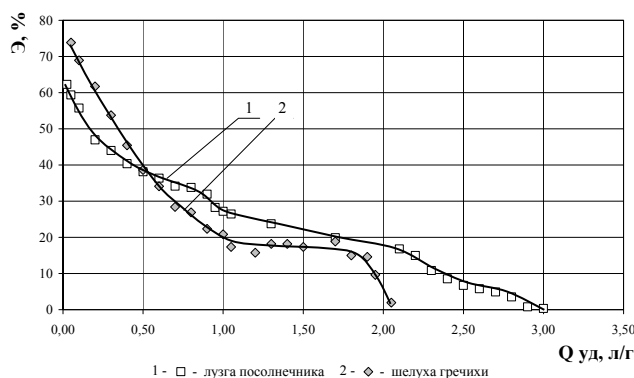


Рис. 1. Зависимость эффективности извлечения ионов никеля (Э) от удельного объема раствора (Q)

Как видно, эффективность извлечения ионов никеля из воды модифицированной лузгой гречихи достаточно высока и достигает 85 %. Эксперимент с лузгой подсолнечника показал, что эффективность очистки в этом случае ниже и составляет 62 %.

При изучении свойств сорбента целесообразно также оценить возможность его многократного применения. Для восстановления сорбционной способности материала необходимо провести регенерацию сорбента. Эффективность извлечения ионов никеля регенерированными материалами показана на рис. 2.

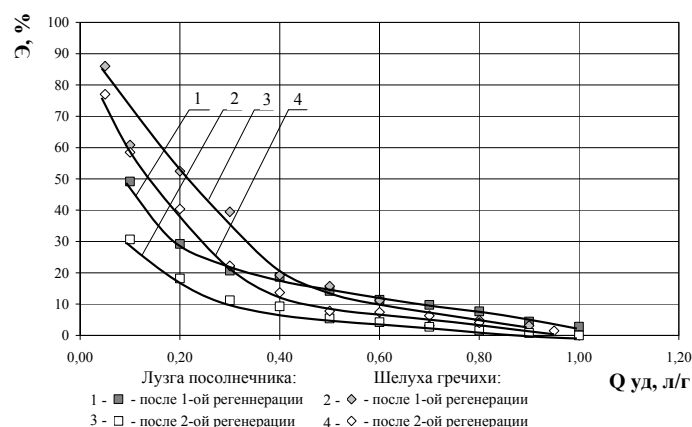


Рис. 2. Зависимость эффективности извлечения ионов никеля (Э) от удельного объема раствора (Q) на материалах, прошедших регенерацию

Из рисунка 2 видно, что регенерация модифицированной лузги гречихи несколько повышает максимальную эффективность очистки, однако при этом значение удельного объема пропущенного раствора, до полного насыщения сорбента, снижается в 3 раза. Отмечено, что количество регенераций практически не оказывает влияния на эффективность.

Максимальная эффективность извлечения ионов никеля лузгой подсолнечника после проведения одной регенерации снижается более чем на 10%, а после второй - еще на 20%. Это свидетельствует о том, что многократное применение лузги в качестве загрузки сорбционного фильтра нецелесообразно ввиду снижения сорбционных свойств материала после регенерации.

Для исследуемых сорбентов также были определены значения полной динамической емкости, времени ее достижения, а также времени защитного действия фильтра. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Обобщенные результаты изучения динамических характеристик сорбента при очистке воды от ионов никеля

Количество регенераций	Макс. эффективность очистки, Э, %	Полная динамическая обменная емкость, Дп, мг/г		Время достижения, Т, ч	
		по ГОСТ 20255.2-89	графическим способом	защитного действия	полной динамической емкости
лузга гречихи					
0	73,90	2,94	3,11	1,2	7,4
1	86,00	1,32	1,47	0,7	3,6
2	77,04	0,99	1,08	0,5	3,6
лузга подсолнечника					
0	62,3	2,97	3,53	0,1	3,3
1	49,2	0,86	0,84	-	1,3
2	30,6	0,47	0,50	-	1

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что применение отходов растительного происхождения, в частности лузги гречихи, позволит значительно уменьшить количество загрязненных вод, сбрасываемых в водоемы Алтайского края.

Список литературы

1. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды / А. Д. Смирнов. – Л.:Химия, 1982.– 168 с.
2. Сорбент для очистки сточных вод: пат. 2429069 РФ, №2009149661/05; заявл. 30.12.2009; опубл. 20.09.2011.
3. Сорбенты на основе рисовой лузги для удаления ионов Fe(III), Cu(II), Cd(II) из растворов / И.В. Шевелева [и др.] // Химия растительного сырья. 2009. №4. С.171–176.

УДК 66.081:669.018.674

СОРБЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА НОВЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

И.С. Горелов, Е.И. Горелова, В.В. Котов, Г.Н. Данилова

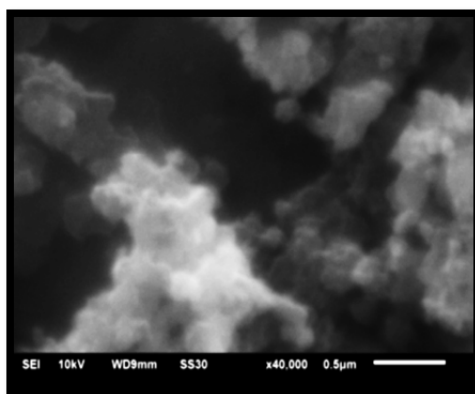
Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I

Ионы тяжелых металлов (ТМ) являются одними из наиболее опасных токсикантов. Источником попадания ТМ в воды в основном служат сточные воды промышленных производств. Мигрируя по трофическим цепям, они попадают в организм человека, блокируют ферментные системы и нарушают обмен веществ. Поэтому важнейшей экологической задачей является кондиционирование вод с удалением ТМ для использования в пищевой промышленности и питьевых целях.

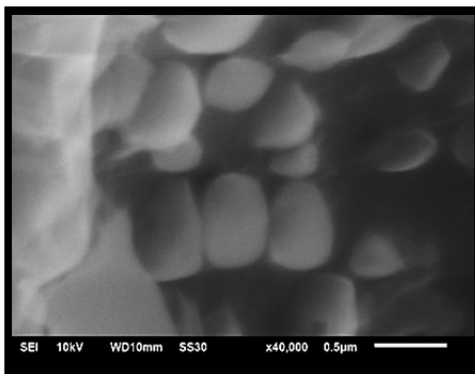
В ряду методов очистки вод от ТМ (осаждение щелочными реагентами, химическая, электрохимическая коагуляция и др.) достаточно эффективными являются сорбционные. Однако и они обладают рядом недостатков: не очень высоким сродством известных сорбентов к ТМ, а при высокой селективности, как например, при ионном обмене, имеет место «отравление» сорбента. Поэтому важной задачей является получение новых сорбентов, обеспечивающих высокую эффективность очистки вод от ТМ.

Нами с целью комплексной очистки вод от вредных примесей разработан ряд композитных сорбентов, компонентами которых является кремнекислотная основа (силикагель и синтетический коалин), активированный уголь и ионы серебра. В зависимости от условий синтеза сорбенты имели различную степень дисперсности с преобладанием наночастиц (рис.1).

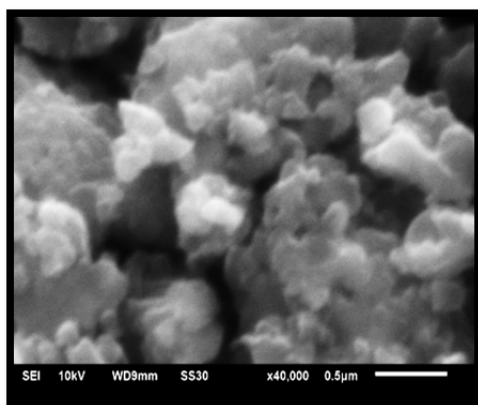
На рисунке 1 показаны электронные фотографии сорбентов.



а)



б)



в)

Рис. 1. Электронные фотографии сорбентов БАКС-001(а), БАКС-002(б), БАКС-003(в). Увеличением в 40 000 раз.

Природные и питьевые воды города Воронежа характеризуются повышенным содержанием соединений железа и марганца. Представляло интерес установление селективности полученных сорбентов к ионам этих металлов. При проведении исследований были созданы условия, исключающие образование в растворах продуктов гидролиза, что достигалось при кислотности равной или ниже рН осаждения гидроксидов. Сорбция ионов Fe^{3+} на композитах методом ограниченного объема при рН 1,87 показала, что процесс проходит по ионообменному механизму с высокой селективностью. Результаты сорбции рассчитанные из линейной формы изотермы Ленгмюра показаны в таблице 1.

Таблица 1

Предельная удельная сорбция (Γ_{∞}), обменная емкость (Е) и коэффициент селективности (К) композитов относительно ионов Fe^{3+}

Сорбент	Γ_{∞} , ммоль/г	Е, мг-экв/г	К, г/ммоль
БАКС-001	0,96	2,88	57
БАКС-002	1,27	3,81	143
БАКС-003	2,15	6,45	332

Самые высокие селективность и обменная емкость наблюдаются у сорбента БАКС-003 имеющего наиболее высокую степень дисперсности (рис.1) [1].

Особую проблему вызывает определение в равновесном растворе ионов Mn^{2+} , так как растворенный в воде кислород окисляет их до Mn(IV) и даже до анионных форм, которые для сорбентов с катионообменными свойствами являются коионами. Поэтому первоначально процесс сорбции ионов Mn^{2+} проводили из раствора, содержащего активный восстановитель солянокислый гидроксилламин. Однако было выявлено, что в отличие от Fe^{3+} в сильноокислой среде ионы Mn^{2+} практически не сорбуются даже на наиболее дисперсном сорбенте БАКС-003. Поэтому необходимым является выявление влияния кислотности растворов на сорбционное свойство данного композита относительно иона Mn^{2+} .

Сорбция проводилась методом ограниченного объема с циркуляцией. 200 мл раствора MnSO_4 циркулировали через колонку, содержащую 5 г сорбента. Через каждые 30 мин. из раствора отбирались пробы для анализов на ионы Mn^{2+} трилонометрическим титрованием [2], а в раствор добавлялась порция гидроксида натрия. После добавления каждой порции раствора NaOH величина рН смещалась в сторону щелочной области. Операции повторялись до достижения рН 7-8, что было ниже начала рН осаждения Mn(OH)_2 [3], и соответствовало

реальной кислотности питьевой воды. По результатам анализа раствора рассчитывалась удельная сорбция (Γ) ионов Mn^{2+} по формуле:

$$\Gamma = \sum_{i=1}^i \frac{(C_i - C_{i+1})V}{m}, \quad (1)$$

где C_i и C_{i+1} – концентрации Mn^{2+} в соседних пробах, V – объем раствора, m – масса сорбента.

Результаты расчета Γ для сорбции из раствора с концентрацией 0,1552 моль·экв/л показаны на рис.2.

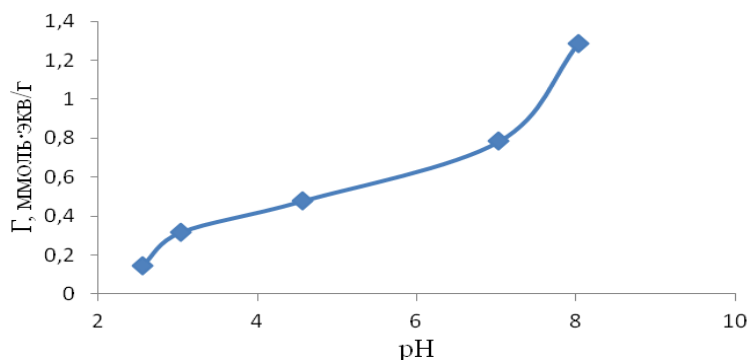


Рис. 2. Зависимость удельной сорбции (Γ) ионов Mn^{2+} на сорбенте БАКС-003 от pH

Значительное повышение удельной сорбции с ростом pH связано с переходом кремнекислой основы сорбента из кислотной в солевую форму, что повышает обменную емкость и делает более интенсивным взаимодействие противоионов Mn^{2+} с фиксированными группами сорбентов.

Так как в природных и сточных водах содержание соединений марганца может меняться в широких пределах, то представляет интерес выявить влияние концентрации этого иона на степень извлечения его сорбентом.

В связи с этим на основании проведенных экспериментов была рассчитана степень извлечения этого иона R , как отношение $(C_0 - C)/C$, где C_0 и C – исходная и конечная концентрации. Данные показаны в таблице 2.

Таблица 2

Степень извлечения ионов Mn^{2+} (R) из растворов различных концентраций (C_0) сорбцией на композите БАКС-003 в нейтральной среде

C_0 , моль·экв/л	0,0018	0,0078	0,0161	0,0762	0,1552
R , %	100	65	63	31	20

Таким образом, композит БАКС-003 является достаточно активным сорбентом относительно ионов Mn^{2+} в среде близкой к нейтральной. Высокая степень извлечения этого иона из растворов с низкой концентрацией позволяет считать перспективным использование композита БАКС-003 в системах очистки природных и сточных вод.

Список литературы

1. Котов В.В. Сорбция ионов железа (III) на синтетических композитных сорбентах/ В.В. Котов, Е.И. Горелова, И.С. Горелов, Г.Н. Данилова// Сорбционные и хроматографические процессы.-2014., Т.14, Вып.3. – С.413-418
2. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.:Химия. 1970.- 360 с.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.:Химия. – 1967.- 396 с.

СОРБЦИЯ АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ ПАВ СИНТЕТИЧЕСКОГО И ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Г.В. Славинская, О.В. Куренкова

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

Исследована кинетика сорбции синтетического анионного ПАВ некаля (дибутилнафталинсульфоната натрия) и природных ПАВ на примере гуминовых кислот активными углями опытными и промышленного выпуска, а также примесей из реальных природных вод. Рассчитаны константы скорости (k) сорбции некаля. Показана внутридиффузионная стадия лимитирования, так как $k = (1 \div 8) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$.

Природные воды, независимо от типа источника, всегда содержат органические вещества. Их количество строго лимитируется как в питьевой, так и технологической воде многих производств. Природные поверхностно-активные вещества (ПАВ) природного происхождения - гуминовые (ГК) и фульвокислоты (ФК), которые преобладают в природных водах, затрудняют получение особо чистой воды для атомной и теплоэнергетики. Их присутствие нежелательно и в питьевой воде. Причина в том, что при хлорировании образуются тригалогенметаны (ТГМ) и другие хлорсодержащие продукты, обладающие токсичными свойствами. К нежелательным примесям относят также синтетические ПАВ, ПДК которых 0,5 мг/л. В природных водах местностей, где имеются производства синтеза каучука, обнаружен некаль - дибутилнафталинсульфонат натрия ($\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{SO}_3\text{Na}$).

Первая стадия очистки воды от органических веществ, как правило, реагентная коагуляция, которая позволяет удалять из воды только часть высокомолекулярной органики. Но этого бывает недостаточно для достижения нужного качества воды. Поэтому при необходимости более глубокой очистки используют селективные анионообменники. Однако наряду с ними или в дополнение к ним применяют активные угли. Активные угли – пористые промышленные адсорбенты, состоящие в основном из углерода. Их получают из различных видов органического сырья. По объему потребления на первом месте – водоочистка, рафинирование сахара, очистка газов.

Экспериментально доказано, что при выборе соответствующего активного угля необходимо учитывать характер природных органических соединений, присутствующих в обрабатываемой воде, причем решающими свойствами с точки зрения процесса сорбции является их молекулярная масса, полярность, адсорбируемость, наличие отдельных ОН-групп и преимущественно алифатический или ароматический характер [1].

Практическая реализация сорбционных процессов предполагает возможность поглощения сорбтива за короткое время пребывания вещества в адсорбере. Оно зависит от того, какая стадия массопереноса лимитирует массопередачу. Кроме того, важным является такой параметр, как скорость протекания сорбционного процесса. Для оценки константы скорости сорбции в качестве ПАВ использован некаль, анионно-активное ПАВ.

Исследование кинетики осуществляли методом ограниченного объема в статических условиях, который заключается в том, что несколько точных навесок сорбента приводят в контакт с раствором вещества на определенное время, после чего фазы разделяют и анализируют раствор на содержание сорбтива. В этом случае (в отличие от метода тонкого слоя), в процессе проведения опыта уменьшается концентрация вещества в растворе ($c_t \neq \text{const}$), что вносит определенную долю ошибки в конечный результат. Поэтому концентрация сорбтива в конце эксперимента не должна быть меньше 75 % от исходной.

Эксперимент осуществляли следующим образом. Навески углей на часовом стекле взвешивали на аналитических весах I-го класса точности ($0,03 \pm 0,0002$ г). Затем их количественно переносили в конические колбы, заливали раствором некаля, выдерживали

разное время до наступления состояния равновесия. Время проведения сорбции было определено заранее. Раствор и навески перемешивали постоянно в течение 8 ч, затем выдерживали еще 48 ч. После чего фазы разделяли, и остаточное содержание некаля определяли методом спектрофотометрии (СФ-46) при длине волны 25 нм.

Свойства активных углей и величина сорбции сведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика активных углей

Марка угля	Размер частиц, мм	Суммарный объем пор, см ³ /г	Адсорбционная емкость по йоду, %	Сорбция некаля, мг/г	Константа скорости сорбции, $k \cdot 10^{-6}, c^{-1}$
ВСК*	1,0...2,0	> 0,60	> 80	20,0	1,0
Агросорб-1*	< 0,1	> 0,72	> 80	74,0	7,6
Энтеросорбент	1,0...1,5	-	-	70,0	8,6

* Образцы опытных партий углей любезно предоставлены проф. В.А. Мухиным (ЭНПО «Неорганика», г. Электросталь)

Кинетические кривые сорбции некаля указанными активными углями из раствора с концентрацией $5,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л представлены на рис. 1. Зависимость сорбции от времени контакта фаз нелинейная. Кривые имеют выпуклую форму, характерную для изотерм Ленгмюра, что дает возможность предположить расположение молекул некаля на поверхности углей слоем в одну молекулу.

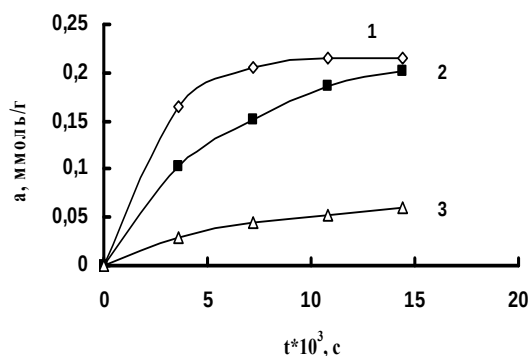


Рис. 1. Кинетические кривые адсорбции некаля активными углями
1 – агросорб-1; 2 – энтеросорбент; 3 – ВСК-3

По полученным данным был определен порядок реакции, а именно, первый, что позволило рассчитать константу скорости реакции поглощения некаля образцами данных углей следующим образом. Как известно, линейная зависимость выполняется в координатах уравнения для реакции первого порядка: $-\frac{dc}{dt} = kc$, которое после логарифмирования принимает вид: $\ln C_i = \ln C_0 - kt$, где C_0 - исходная концентрация вещества.

Из чего сделано заключение: для расчета константы скорости нужно использовать уравнение реакции первого порядка. Приведенное уравнение - уравнение прямой, где k – константа скорости реакции, равная тангенсу угла ее наклона к оси абсцисс. При построении зависимости $C = f(t)$ использовали данные только тех точек интегральной кривой в координатах « $a = f(t)$ », в которых остаточная концентрации некаля была не менее 75 % от исходной. Именно таким методом получены значения константы скорости сорбции ПАВ углями, указанные в таблице.

Судя по значениям « k », имеет место внутридиффузионная кинетика, что вполне логично, так как некаль имеет большую молярную массу 342 г/моль и два бензольных ядра, что обуславливает стерическое сопротивление угля молекулам некаля.

В качестве природных ПАВ были выбраны гуминовые кислоты и активные угли промышленного производства [2]. На рис. 2 представлены кинетические кривые сорбции

гуминовых кислот разными углями. Вид кривых в координатах « $D - t$ », то есть оптическая плотность – время, имеют выпуклый характер. Значит, сорбция протекает в соответствии с изотермой Ленгмюра. Как видно, интенсивнее процесс поглощения гуминовых кислот осуществляется на активном угле АГ-2.

У него V_{Σ} - общий объем пор – $0,6 \text{ см}^3/\text{г}$; $V_{\text{ми}}$ - объем микропор – $0,3 \text{ см}^3/\text{г}$; $V_{\text{п}}$ - объем переходных пор – $0,05 \text{ см}^3/\text{г}$; $V_{\text{ма}}$ - объем макропор, $\text{см}^3/\text{г}$; $S_{\text{п}}$ - удельная поверхность переходных пор – $33 \text{ м}^2/\text{г}$.

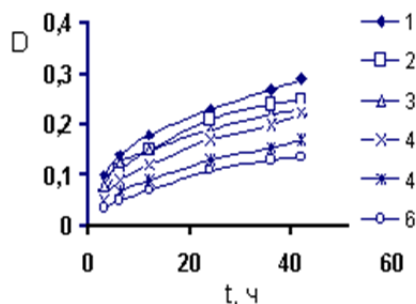


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции гуминовых кислот активными углями
1 - АГ-2; 2 – КАД; 3 - АГ-3; 4 - БАУ; 5 - АР-5; 6 - АР-3

По кинетическим характеристикам лучшим является уголь марки АГ-2, поэтому на нем проведена проверка сорбции примесей органического характера из речной воды.

Результаты фильтрации речной воды через слой угля АГ-2 ($h=40 \text{ см}$, $u=3 \text{ м/ч}$) оценивали по перманганатной окисляемости и величине химического поглощения кислорода – ХПК (бихроматная окисляемость). Принято считать, что первый показатель характеризует количество легко окисляющихся веществ, второй - всех примесей, в том числе и трудно окисляющихся. Усредненные данные анализа фильтрата в табл. 2.

Таблица 2

Адсорбция органических веществ активным углем АГ-2 из речной воды

Река	$V, \text{ дм}^3/\text{м}^3$	ПО, мг $\text{O}_2/\text{л}$		Эффект. очистки, %	ХПК, мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$		Эффект. очистки, %
		Вода	Фильтрат		Вода	Фильтрат	
Воронеж	540	7,3	6,5	11,0	16,2	9,7	40,3
Воронеж	110	7,3	5,2	28,8	16,2	10,0	38,2
Нева	116	7,6	1,7	77,5	23,0	4,1	82,4

На примере очистки воды рек разных регионов показано (табл. 2), что легко окисляющиеся вещества в этих водах обладают разной способностью к поглощению активным углем. При одинаковой исходной величине ПО высокий эффект очистки невиской воды дает основание для вывода о том, что содержащиеся в ней примеси скорее всего представлены неэлектролитами, так как электролиты всегда хуже взаимодействуют с АУ в силу гидратированности ионов. Возможно, что органические вещества воды р. Воронеж являются или сильно ионизированными соединениями, или имеют более высокую молекулярную массу, чем и объясняется низкий эффект действия АУ.

Выводы. Активные угли были и остаются востребованным материалом для извлечения из природных и сточных вод органических веществ разных классов, но неионогенного характера.

Список литературы

1. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Гора И.Г. Адсорбция органических веществ их воды. - Л.: Химия, 1990. - 256 с.
2. Славинская Г.В., Зеленева Л.А. Разработка технологии глубокой очистки речной воды от органических и минеральных веществ // Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12. № 3. – С. 245 - 249.

ОПЕРАТИВНЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРИСТОСТИ УГОЛЬНЫХ БРИКЕТОВ

Т.В. Шевченко, Я.А. Попова, Ш.А. Файрушин

Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

Угольные брикеты являются новым элитным топливным материалом, частично заменяющим в настоящее время уголь.

Главными преимуществами угольного брикета перед углем являются: более высокая (в 1,6 раза) калорийность брикета по сравнению с рядовым углем, более полная степень сгорания, высокая экологичность дымовых газов за счет возможности связывания серы зольным остатком и др. При брикетировании появляется возможность переработки и утилизации шламовых угольных отходов с целью использования относительно дешевого сырья для производства эффективного энергетического топлива. По всем показателям угольный брикет экологически чище угля. Он представляет из себя элитную форму угольного топлива. Для эффективного производства, а так же использования топливных угольных брикетов необходимо знать некоторые их физико-химические свойства, одним из которых является пористость. Она определяет механическую прочность брикета и кинетику его горения. Пористость - это доля объема пор в общем объеме твердого тела. Поры относятся к внутренним объёмным дефектам. Возникновение пор в брикете и их развитие — сложный процесс сохранения газовой фазы в твердой среде при их производстве в процессе сжатия исходного полидисперсного угольного материала. Согласно рекомендациям ИЮПАК, пористые тела классифицируют по размеру пор: на микропористые (поры до 2 нм), мезопористые (от 2 до 50 нм) и макропористые (св. 50 нм). Угольные брикеты-это сложные пористые системы с различным набором пор, размеры которых определяются гранулометрическим составом исходного сырья и условиями производства. Существуют различные методы определения пористости - порометрии: ртутная, пикнометрическая, хроматографическая, адсорбционная и др. Чаще всего они сложны, длительны и недоступны для производственного контроля. На практике для оценки качества брикета и отработки технологии производства необходим скоростной метод определения объема пористого пространства в них.

Мы предлагаем ускоренный пикнометрический способ, основанный на методе «молекулярного щупа», в котором в качестве пикнометрических жидкостей применяются жидкости с определенными размерами молекул – D_m (нм): вода-0.35, этиловый спирт-0.52, гексан-0.67, октан-0.73.

Способ определения объема микропор различных размеров

Этот способ основан на использовании четырех, названных выше пикнометрических жидкостей: воды (0,35 нм); этилового спирта (0,52 нм); гексана (0,67 нм), октана (0,73 нм). Метод основан на последовательной пропитке образцов одного и того же типа брикета (всего 4 брикета) пикнометрическими жидкостями и взвешивании пропитанных образцов.

Методика определения объема микропор состоит из четырех стадий.

1. *Определение объема пористого пространства брикета с размерами пор более 0,35 нм*

Для проведения опыта проводят взвешивание на аналитических весах исходного брикета (находят его массу - m_1), переносят в стакан, заливают дистиллированной воды (с плотностью d) до полного погружения и выдерживают образец

при комнатной температуре в течение 15 мин. Пропитанный брикет сушат бумажными фильтрами и проводят взвешивание на аналитических весах (находят массу m_2). Определение объема пор (V_1) с их размером более 0,35 нм производится по формуле:

$$V_1 = m_2 - m_1 / d, \quad (1)$$

2. Определение пористого пространства брикета с размерами пор более 0,52 нм

Подготовка опыта проводится как на стадии 1. В качестве пропитывающей жидкости используют этиловый спирт. Нахождение объема пор (V_2) с их размером более 0,52 нм производится также по формуле (1) с учетом плотности этилового спирта при температуре проведения опыта.

3. Определение пористого пространства брикета с размером пор более 0,67 нм

Подготовка опыта проводится как на стадии 1. В качестве пропитывающей жидкости используют гексан. Нахождение объема пор (V_3) с их размером более 0,67 нм производится также по формуле (1) с учетом плотности гексана при температуре проведения опыта.

4. Определение пористого пространства брикета с размером пор более 0,73 нм

Подготовка опыта проводится как на стадии 1. В качестве пропитывающей жидкости используют октан. Нахождение объема пор (V_4) с их размером более 0,73 нм производится также по формуле (1) с учетом плотности октана при температуре проведения опыта.

Проведенные опыты позволяют проводить расчет объема пор с различными размерами.

Кроме того, необходимо представить долю каждого вида пор (n , %) по отношению к максимальному объему пор (V_1), определяемому по воде. Например, для пор, заполняемых этиловым спиртом эта величина равна: $n = [V_2/V_1] \cdot 100\%$, для пор, заполняемых октаном, эта величина равна: $n = [V_3/V_1] \cdot 100\%$ и т.д.

Для наглядности все найденные величины заносятся в таблицу.

Таблица 1

Объем основных пор в адсорбенте

№ п/п	Вид пикнометрической жидкости	Объем пор, см ³	Размер, нм	n, %
1	Вода	V_1	Более 0,35	100
2	Этиловый спирт	V_2	Более 0,52	
3	Гексан	V_3	Более 0,67	
4	Октан	V_4	Более 0,73	

Представленная методика определения пористости может использоваться для производственного технологического контроля полученных топливных брикетов.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПИРИДИНА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ АЗОТОСОДЕРЖАЩИМИ СОЛЯМИ АКТИВНОМ УГЛЕ

Т.А. Краснова*, Н.С. Голубева*, Амархил Халил Ахмад**

*Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

**г. Кабул, Афганистан

Пиридин присутствует в сточных водах производств органического синтеза, красителей, коксохимических, предприятий по газификации угля. Его широко используют в промышленном органическом синтезе для получения красителей, пестицидов, лекарственных препаратов, в качестве растворителя. Многие производные пиридина - биологически важные соединения, например, пиридоксин, никотин, никотиновая кислота.

Пиридин токсичен; оказывает действие на центральную нервную систему, пищеварительный тракт, печень, почки. Предельно-допустимая концентрация пиридина для водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования - 0,2 мг/л по санитарно - токсикологическому показателю. Кроме того, пиридин при концентрации выше 600 мг/дм³ замедляет биохимическое разложение сопутствующих органических загрязнений, а при концентрации выше 1 г/дм³ полностью подавляет его.

Одной из наиболее актуальных задач при использовании адсорбционных технологий является повышение ёмкости адсорбента по отношению к извлекаемому компоненту. Эта цель может быть достигнута изменением структуры и состояния поверхности адсорбента при использовании модификаторов различного типа. В качестве модификаторов применяют растворы минеральных кислот, оснований, органических реагентов, а также окислителей различного типа.

Исследование повышения ёмкости адсорбентов проводилось для активных углей марок СКД-515 путём модифицирования раствором соли хлорида аммония.

Поскольку присутствие хлорида аммония заметно повышает адсорбцию пиридина из водных растворов, было изучено влияние предварительной обработки активных углей NH₄Cl на адсорбцию пиридина из водных растворов. Концентрация растворов модификатора приведена в таблице. Установлено, что предварительная обработка адсорбента растворами соли приводит к значительному росту адсорбции пиридина (рис. 1, таблица 1). Наибольший прирост адсорбции наблюдается в интервале концентраций модификатора 0,15 – 0,40 мг/дм³. При концентрациях NH₄Cl выше 5,00 мг/дм³ наблюдается изменение формы изотерм адсорбции с L на S (рис. 1 б). Такое поведение, вероятно, связано с изменением механизма адсорбции модификатора на поверхности АУ. Исходя из экспериментальных результатов выбрали оптимальную концентрацию модификатора – 0,15 – 0,40 мг/дм³.

Следует отметить, что пиридин и хлорид аммония в области низких концентраций не конкурируют друг с другом. Так, изотермы адсорбции пиридина из раствора с концентрацией хлорида аммония, равной 400 мг/дм³ на исходном адсорбенте (кривая 6 рис. 1) близка по форме к изотермам адсорбции пиридина модифицированным в оптимальных условиях АУ.

Оценка параметров адсорбции на модифицированном солью аммония угле показало повышение адсорбционной ёмкости по пиридину, что вероятно обусловлено способностью NH₄Cl разрушать гидратную оболочку пиридина и создавать вторичные адсорбционные центры для дополнительной адсорбции пиридина на поверхности АУ.

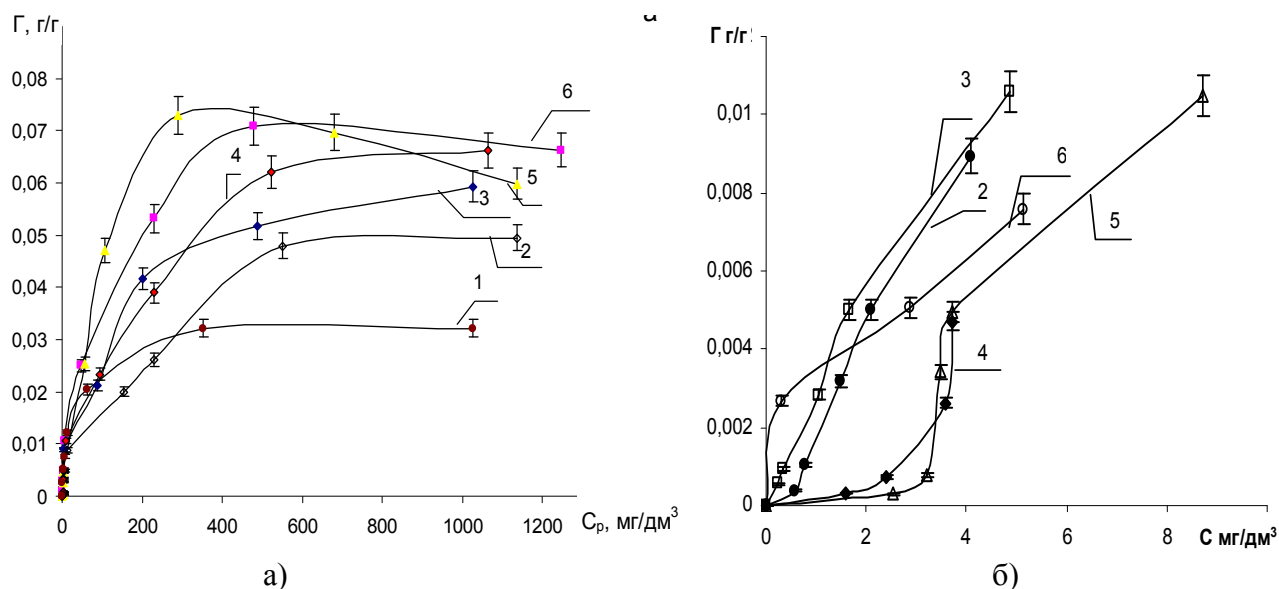


Рис. 1. Изотермы адсорбции пиридина АУ марки СКД-515 исходным (1); модифицированным NH_4Cl с различной концентрацией (мг/дм^3): 2-0,15; 3-0,4; 4-5,0; 5-100; 6-исходным АУ из раствора с концентрацией NH_4Cl 400 мг/дм^3 а- в широком интервале концентраций; б- начальные участки

Таблица 1

Параметры адсорбции пиридина модифицированным NH_4Cl АУ

Образец	$C(\text{NH}_4\text{Cl}), \text{мг/л}$	$\Gamma_0, \text{г/г}$	$E, \text{кДж/моль}$	$W_0, \text{см}^3/\text{г}$	$\chi, \text{нм}$	$-\Delta G_{\text{адс}}, \text{кДж/моль}$
1	-	0,07	21,99	0,07	0,56	30,29
2	0,15	0,69	11,64	0,70	1,03	20,22
3	0,40	0,83	11,08	0,85	1,08	27,93
4	5,00	0,63	10,76	0,63	1,12	25,37
5	100	0,50	9,76	0,50	1,23	25,10
*6	-	0,42	17,54	0,43	0,68	25,87

* - адсорбция пиридина исходным АУ из раствора с концентрацией NH_4Cl 400 мг/дм^3

Таким образом, можно отметить, что обработка активного угля марки СКД-515 хлоридом аммония повышает сорбционную емкость активного угля по отношению к пиридину, исключает расход дорогих реагентов, электроэнергии и образование вторичных отходов.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ Cu^{2+} ИЗ ВОДЫ НА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЛУЗГЕ ПОДСОЛНЕЧНИКА

В.М. Осокин, В.А. Сомин, К.И. Пушкарева, А.В. Тимонина

Алтайский государственный технический университет имени И.И. Ползунова

В работе рассмотрена возможность получения сорбентов на основе отходов растениеводства для очистки воды от соединений меди. Изучена сорбционная емкость полученных материалов по ионам меди.

Ключевые слова: сорбция, лузга подсолнечника, очистка воды, соединения меди.

Введение

На его территории Алтайского края сосредоточено большое количество предприятий, перерабатывающих сельскохозяйственную продукцию, в результате деятельности которых образуется большое количество органических отходов (лузга подсолнечника и гречихи, костра льна). Утилизация таких отходов затруднена ввиду их невысокой плотности и, как следствие, больших объемов при транспортировании. Кроме того, размещение отходов на территории предприятий также сопряжено с рядом трудностей. Поэтому использование вторичных ресурсов от переработки сельхозпродукции для получения полезных товаров является весьма актуальным для Алтайского края.

Один из перспективных методов использования растительных отходов – применение их в качестве основы при производстве сорбентов для очистки воды. Учитывая, что в последнее время обострились проблемы с загрязнением воды ионами тяжелых металлов, целесообразно использовать новые подходы при извлечении данных веществ, в том числе с применением растительных сорбентов.

Экспериментальная часть

Нами была сделана попытка получения сорбционного материала из лузги подсолнечника для удаления из воды соединений меди. Для этого первоначально была изучена сорбционная емкость лузги в нативной форме, а также после модифицирования различными растворами. Результаты представлены на рис. 1.

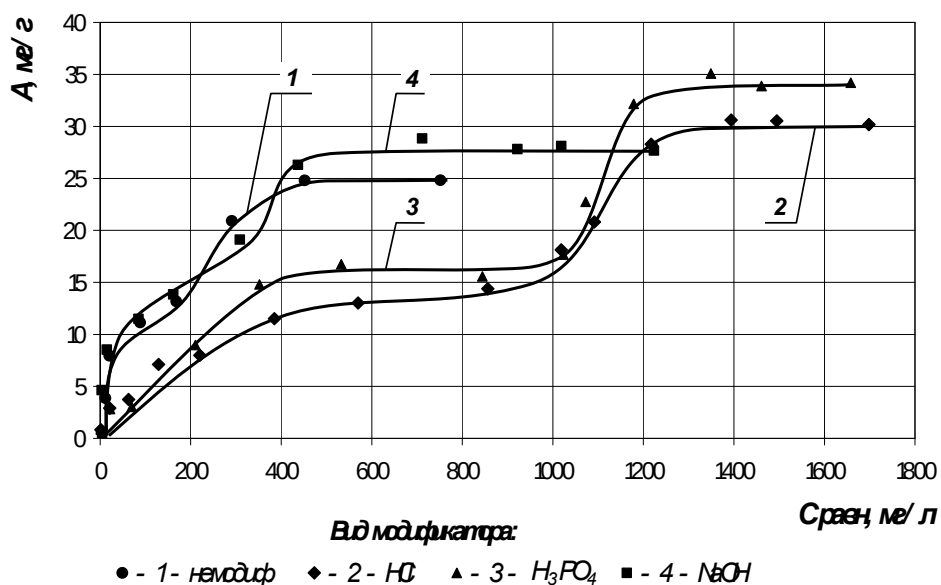


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости (А) лузги подсолнечника от равновесной концентрации ($\text{C}_{\text{равн}}$) ионов меди в растворе

Как видно по характеру кривых 2 и 3, на образцах после насыщения монослоя в диапазоне равновесных концентраций от 400 до 900 мг/л появляется второе плато, что соответствует заполнению второго слоя сорбтива.

Кривые 1 и 4 имеют выраженный L-образный характер. При достижении концентрации 500 мг/л сорбционная способность материала не изменяется, что позволяет предположить мономолекулярный характер сорбции.

Максимальная степень извлечения ионов меди наблюдается для лузги, модифицированной ортофосфорной кислотой, и составляет 34 мг/г. Другие образцы показали следующие результаты: сорбционная емкость лузги, модифицированной раствором соляной кислоты составила 30 мг/л, модифицированной гидроксидом натрия – 28 мг/г.

Таким образом, анализ полученных показал, что сорбенты на основе лузги подсолнечника обладают достаточно высокой статической сорбционной емкостью по ионам меди в широком диапазоне концентраций.

В процессе исследования сорбционных характеристик сорбентов не-обходимо не только определить их емкость по отношению к извлекаемому веществу, но также оценить возможность практического применения сорб-ционного материала. Поэтому одним из направлений исследований является изучение сорбционной емкости в динамических условиях.

Для проведения исследований по изучению динамической емкости были наведены растворы меди с начальной концентрацией 1 мг/л. В качестве загрузки использовались лузга подсолнечника в нативном виде и модифицированная раствором гидроксида натрия (500 мг/л). Результаты экспериментов представлены на рис. 2.

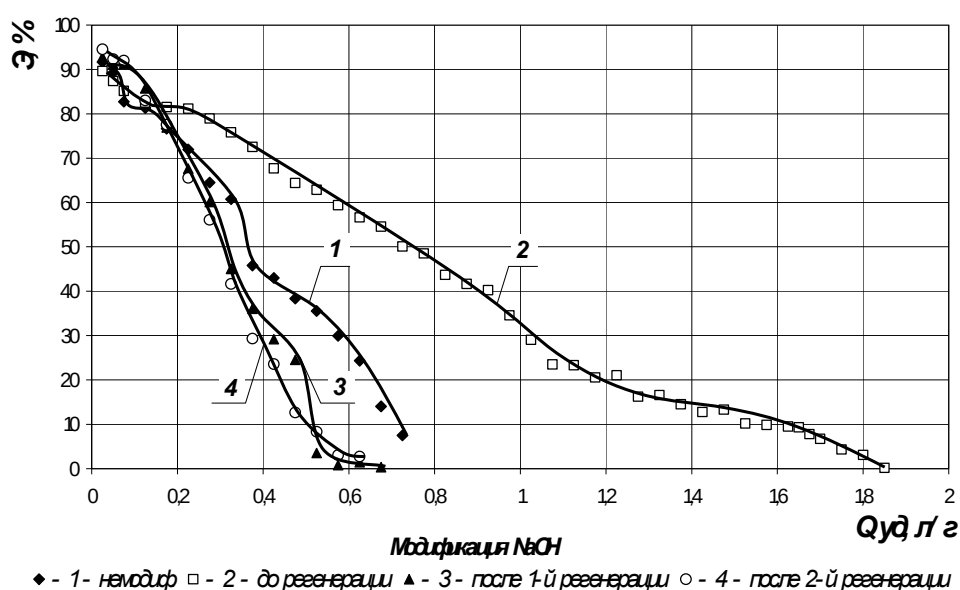


Рис. 2. Зависимость эффективности извлечения ($\mathcal{E}$) ионов меди от удельного объема ($Q_{уд}$) на лузге подсолнечника

Как видно, при фильтровании через нативную лузгу (кривая 1) максимальная эффективность составляет 92 %, для модифицированной – незначительно меньше (89%). При достижении удельного объема фильтрата 0,7 л/г эффективность не модифицированной лузги снижается до 7,5 %, а обработанной гидроксидом натрия составляет 50 %. После проведения регенераций раствором гидроксида натрия эффективность очистки в первых порциях меняется незначительно, однако уже при достижении 0,5 л/г эффективность снижается до 10 %.

Закключение

Проведенные исследования подтвердили возможность использования лузги подсолнечника для очистки воды от соединений меди. Модификация позволяет увеличить количество пропущенного объема раствора.

УДК [547.821+547.56]:544.723.224

ВЛИЯНИЕ ПРИСУТСТВИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА АДСОРБЦИЮ СМЕСИ ПИРИДИН - ФЕНОЛ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ КИСЛОТОЙ АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ

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

Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

Для улучшения адсорбционной способности сорбентов, а также повышения их селективности используют обработку различными типами модификаторов. Наиболее простым и доступным способом модифицирования является обработка активных углей разбавленными растворами минеральных кислот.

Предварительные исследования показали, что присутствие минеральных солей повышает адсорбцию пиридина и понижает адсорбцию фенола как из индивидуальных водных растворов, так из смеси органических компонентов [1]. Кроме того, модифицирование активных углей раствором HCl с концентрацией 2 моль/дм³ повышает адсорбцию из водных растворов фенола и *n*-хлорфенола, однако снижает адсорбцию пиридина [2-4].

Целью данной работы было выявление влияния присутствия $KSCN$ и NH_4Cl на адсорбцию смеси пиридина и фенола модифицированными кислотой углеродными адсорбентами.

В качестве объектов исследования были выбраны промышленные активные угли (АУ) марок *АГ-ОВ-1* и *СКД-515* (ОАО "Сорбент" г. Пермь), предварительно обработанные раствором HCl (2 моль/дм³).

Адсорбция пиридина и фенола из органоминеральной смеси изучалась в статических условиях на модельных растворах в широком интервале концентраций. Соотношение органических и минеральных компонентов соответствовало реальным сточным водам [5]. Равновесную концентрацию в растворе пиридина определяли УФ – спектрофотометрией, фенола – фотоколориметрически по реакции с 4-аминоантипирином.

Экспериментальные изотермы адсорбции пиридина и фенола представлены на рис. 1-2. Анализ изотерм адсорбции показал, что при введении солей происходит повышение адсорбции пиридина и понижение адсорбции фенола. При изучении области низких равновесных концентраций можно отметить, что происходит изменение форм изотерм адсорбции. При адсорбции пиридина на образце *СКД-515* (рис. 1, б) форма изотермы изменяется с *S* на *L* по классификации Гильса. При адсорбции фенола на *АГ-ОВ-1* изменяется крутизна изотермы (рис. 2, б). Можно предположить, что в обоих случаях происходит усиление взаимодействия сорбент – сорбат.

Для полной характеристики сорбционного извлечения исследуемых компонентов, полученные изотермы были проанализированы в координатах мономолекулярной (уравнение Ленгмюра) и полимолекулярной (уравнение Дубинина-Радushкевича) адсорбции. Рассчитанные параметры адсорбции представлены в табл. 1.

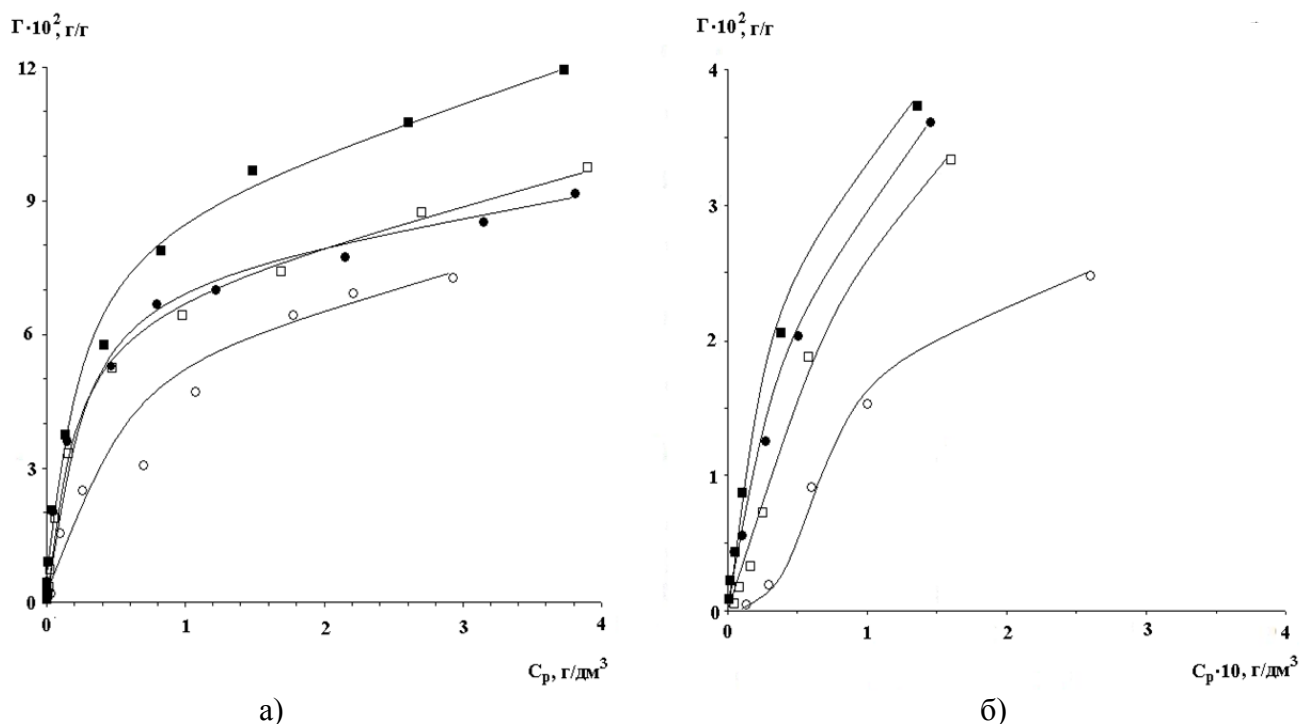


Рис. 1. Изотермы адсорбции пиридина из смеси с фенолом АУ марок АГ-ОВ-1 (заполненный маркер) и СКД-515 (пустой маркер) из водного раствора (●) и в присутствии минеральных компонентов (■)

а – в широком интервале равновесных концентраций; б - начальные участки

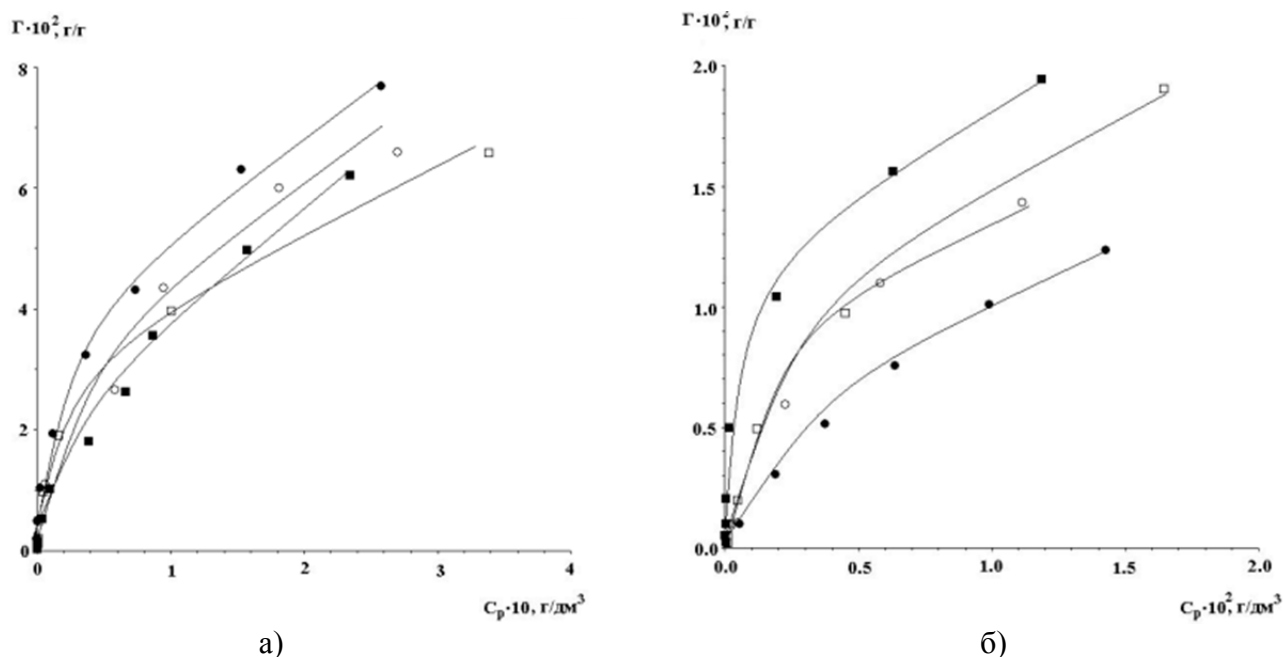


Рис. 2. Изотермы адсорбции фенола АУ марок АГ-ОВ-1 (заполненный маркер) и СКД-515 (пустой маркер) в присутствии пиридина из водного раствора (●) и в присутствии минеральных компонентов (■)

а – в широком интервале равновесных концентраций; б - начальные участки.

Следует отметить, что для изотерм адсорбции пиридина на СКД-515 в линеаризованных координатах используемых уравнений наблюдается два линейных участка, свидетельствующих об изменении механизма адсорбции с ростом концентрации. Это в совокупности с отрицательным значением предельной адсорбционной ёмкости монослоя (Γ_{max}) при низких равновесных концентрациях предполагает, что присутствие солей не

оказывает влияния на взаимодействие молекул пиридина с адсорбированным на поверхности АУ модификатором [4].

Таблица 2

Параметры адсорбции пиридина и фенола из смесей модифицированными активными углями

Марка АУ	Состав раствора	Г ₀ , ммоль/г	W ₀ , см ³ /г	Г _{max} , ммоль/г	S _м , м ² /г
пиридин					
АГ-ОВ-1	H ₂ O	3.03	0.24	1.04	242
	KSCN + NH ₄ Cl	4.85	0.39	1.56	363
СКД-515	H ₂ O	34.66	2.79	-0.09	-
		3.12	0.25	1.56	363
	KSCN + NH ₄ Cl	163.7	13.0	-0.04	-
		2.71	0.22	1.33	308
фенол					
АГ-ОВ-1	H ₂ O	3.42	0.30	0.85	208
	KSCN + NH ₄ Cl	1.89	0.17	0.82	200
СКД-515	H ₂ O	2.79	0.24	0.53	130
	KSCN + NH ₄ Cl	2.50	0.22	0.73	178

Сравнивая значения предельной избыточной адсорбции Гиббса (Γ_0) органических компонентов можно отметить, что присутствие солей приводит к более сильному изменению адсорбции как пиридина, так и фенола для АГ-ОВ-1 по сравнению с СКД-515.

Оценка удельной поверхности адсорбентов, заполненных адсорбатами (S_m) и предельного адсорбционного объема (W_0) компонентов показала, что адсорбция фенола и пиридина при совместном присутствии как из водных, так и водно – солевых растворов, может протекать по объёмному механизму не только в микропорах, но и в мезопорах.

Различия в адсорбционном поведении органических компонентов, вероятно, зависит от характеристик используемых адсорбентов.

Совокупность полученных результатов позволила предположить, что присутствие KSCN и NH₄Cl повышает адсорбцию пиридина и снижает адсорбцию фенола, при этом наибольший эффект наблюдается для АУ марки АГ-ОВ-1.

Список литературы

1. Краснова Т.А., Голубева Н.С. Очистка сточных вод от органических компонентов коксохимического производства. // Экология и промышленность России. – 2008. июль.
2. Сколубович Ю.Л., Краснова Т.А., Самойлова Н.А., Сапина Н.В. Изучение адсорбции фенола в статических условиях на углеродных сорбентах. // Известия Вузов. Строительство. 2001. № 11.
3. Краснова Т.А., Беляева О.В., Горелкина А.К., Наследникова Г.И. Влияние предварительной подготовки активных углей на адсорбционное извлечение *n*-хлорфенола. // Естественные и технические науки. – 2005. - № 5. – С. 147-148.
4. Кирсанов М.П., Беляева О.В. Извлечение пиридина из водных сред. Кемерово: КемТИПП. 2005.
5. Кагасов В.М., Пименов И.В. Очистка и использование сточных вод коксохимических предприятий. // Кокс и химия. 1991. № 3.

УДК 66.081:661.848

СОРБЦИЯ ИОНОВ КАДМИЯ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ АКТИВНОМ УГЛЕ

Ю.В. Соловьева, Т.А. Краснова, Ю.А. Илиндеева

Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

В последние годы обострились проблемы, связанные с загрязнением водного бассейна. Сброс неочищенных сточных вод (СВ) приводит к снижению биоразнообразия в экосистемах.

Наиболее перспективными методами очистки сточных вод с низким содержанием органических веществ являются сорбционные методы. Активные угли в силу развитой пористой структуры и особенностей химического состояния поверхности занимают ведущее место среди адсорбентов[1].

Одним из многотонажных производств, с большим объемом малоконцентрированных органо-минеральных сточных вод является производство диметилформамида (ДМФА). Следует отметить, что диметилформамид – это канцерогенный, высокотоксичный и наиболее трудноудаляемый компонент токсичных сбросов некоторых химических производств. В работе[2] предлагается разработанная нами адсорбционная технология очистки СВ, содержащих ДМФА, в результате осуществления данной технологии в промышленных масштабах образуется значительное количество отработанного активного угля (ОАУ). Поиск путей дальнейшей утилизации отработанного активного угля представляет актуальную экологическую задачу.

Опасными источниками загрязнения окружающей среды также являются стоки, содержащие ионы тяжелых металлов (ИТМ). Большинство ИТМ обладают канцерогенными, мутагенными свойствами и относятся к I–II классу опасности.

Целью настоящей работы является исследование возможности использования ОАУ для извлечения ионов кадмия из водных растворов.

Объектом исследования являлся активный уголь марки АГ-ОВ-1, который предварительно был использован для адсорбции ДМФА. Уголь обработали по специальной методике и получили образцы АГ-ОВ-1_{ДМФА}. Адсорбат представлял собой водные растворы ионов кадмия, где концентрация составляла 0,0025–0,25 моль/дм³.

Адсорбционный процесс изучали равновесным методом в течение 24 часов, при этом 6 часов растворы равномерно встряхивали.

Концентрацию ионов кадмия в растворах определяли ионометрически с использованием ион-селективных электродов.

Экспериментальные данные процесса адсорбции в равновесных условиях представлены на рис.1.

Изотермы избыточной адсорбции Гиббса всех исследуемых образцов до значений концентраций 0,002 моль/дм³ соответствуют изотермам L₄-типу по классификации Гильса. Было выявлено, что ОАУ обладает более высокой адсорбционной активностью к ионам кадмия. Повышение адсорбционной способности ОАУ связано с изменением пористой структуры и химического состояния поверхности вызванные адсорбированным ДМФА. Известно, что молекула ДМФА имеет аминогруппу способную к комплексообразованию.

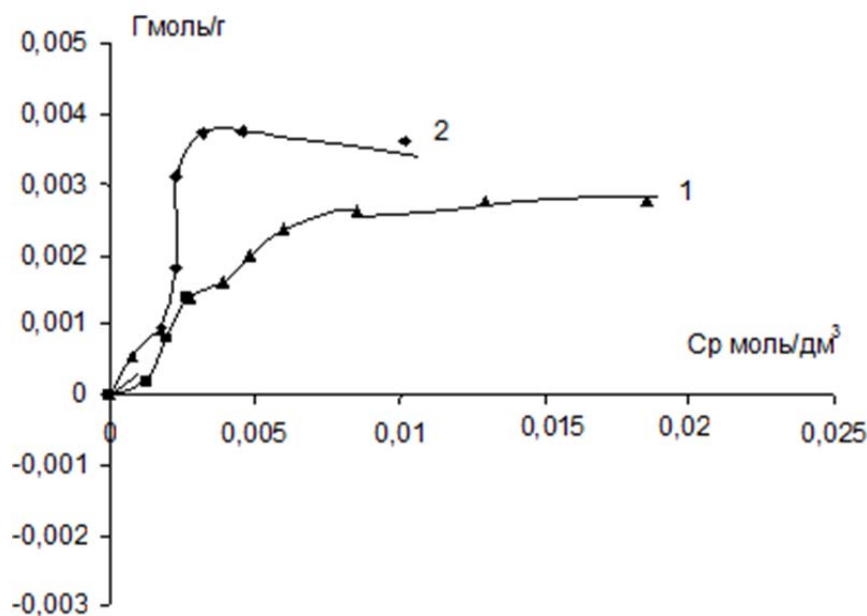


Рис. 1. Изотермы адсорбции ионов кадмия активными углями
1-АГ-ОВ-1; 2-АГ-ОВ-1 (ДМФА)

В ходе экспериментальных исследований была показана принципиальная возможность использования отработанного на стадии очистки сточных вод содержащих ДМФА активного угля для сорбционного извлечения ионов кадмия из водных растворов.

Список литературы

1. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: Институт катализа, 1995. 518 с.
2. Исследование адсорбции диметилформамида активными углями.//Экология и промышленность России. №200, С. 57-59., 2013г.

ТЕХНОЛОГИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ПЛАЗМЫ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ВОДОПОДГОТОВКИ, ВОДОПОТРЕБЛЕНИЯ И ВОДООЧИСТКИ

Ю.А. Гордеев

Смоленский государственный университет

В последние годы все чаще возникают проблемы связанные со сбросом сточных вод, вследствие чего нарушается естественный баланс окружающей среды. Постоянно увеличивающееся количество загрязняющих веществ наносят необратимый вред окружающей среде, и снова попадают непосредственно к человеку через продукты питания и круговорот воды и подвергают опасности его здоровье. В связи с этим все больше в центре внимания оказывается тема оплаты за спуск сточных вод и затрат на утилизацию отходов. Естественно, эти расходы влияют на стоимость продукции.

Сточные воды молочной промышленности характеризуются следующими параметрами: ХПК, БПК, жиром и взвешенными частицами. Эти параметры определяют размер оплаты на спуск сточных вод и отчисления за сильное загрязнение. Обычная схема очистки сточных вод предусматривает: механическую, физико-химическую и биологическую очистку, а также обработку шлама [1].

С бурным развитием нанотехнологий в начале XXI века появился новый способ биологической очистки при помощи мембранной техники или так называемой нанофильтрации через полупроницаемую ультратонкую мембрану, которая задерживает различные растворенные загрязнители на молекулярном уровне.

Селективность полупроницаемых наномембран, используемых для нанофильтрации воды, обуславливается особенностями их строения и составом, таким образом, полупроницаемые мембраны для нанофильтрации воды пропускают только молекулы воды, некоторые органические молекулы, сходные по своим свойствам с молекулой воды, и некоторые одновалентные ионы. Прошедшая нанофильтрацию вода может содержать некоторое количество растворенных веществ, в том числе натрий или хлор.

Воду, прошедшую нанофильтрацию, не рекомендуется употреблять человеку и животным, так как из воды извлекаются все примеси, в том числе необходимые организму минеральные вещества и соли. Кроме того как и любой другой сложный фильтр для очистки воды, он нуждается в постоянном уходе и регулярном обслуживании. А при полном засорении наномембраны возникает необходимость увеличения давления для нормальной диффузии воды, которое способно привести к механическим повреждениям установки [2].

К совершенно новым революционным системам очистки на сегодняшний день можно отнести технологии, которые основаны на использовании плазмы для получения чистой воды. Плазменные очистные установки лишены всех недостатков присущих обычным технологиям, а вода, которая получается после водоочистки стоков предприятий молочной промышленности, пригодна для потребления, как животными, так и человеком.

Так, в самом конце прошлого века учеными из Калининграда Мурашко В.М. и Чижовым А.А. (1999) был предложен способ очистки жидкости, загрязненной микроорганизмами, принятый за прототип, включающий контакт этой жидкости с лазерной плазмой, генерируемой в газе посредством многократной пульсации фокусированного луча CO₂-лазера. Метод осуществлялся в реакторе. В результате взаимодействия лазерного луча с молекулярным кислородом образуется атомарный кислород и озон. Таким образом, дезинфицирующий эффект достигается за счет воздействия на микроорганизмы высокой температуры, УФ-излучения и озона [3].

Однако данный метод применим только в стационарных лабораторных условиях, т. к. производительность реактора очень мала, а эксплуатация лазерного оборудования требует специальных мер безопасности.

Позднее директор Санкт-Петербургского института электрофизики и электроэнергетики РАН академик Филипп Рутберг (который стал лауреатом премии «Глобальная энергия» за 2011 год за исследования, разработку и создание энергетических плазменных технологий) запатентовал плазменную установку, которая обеззараживает воду образуемыми в ней свободными радикалами, а также своеобразной ударной волной, образующейся в воде во время мощного электроразряда. Ударная волна просто разрывала мембраны микробов.

Неожиданным оказалось и то, что обработанная плазменным способом вода стала защищенной от микробов на срок до полугода. Причина заключается в том, что из-за разряда с электродов «слетают» заряженные медные наночастицы (размером в 2-10 нм), которые и обладают бактерицидным действием. Также выяснилось, что заряженные наночастицы меди способны селективно поражать и раковые клетки, оставляя целыми здоровые. Наличие такого богатого арсенала бактерицидных свойств позволило создать синергетический реактор для обеззараживания питьевой воды, который может быть встроен в существующие водоводы любой конструкции [4].

В консультационном инженерном центре по проблемам очистки промышленных (сильно загрязненных) сточных вод при НИИЯФ МГУ под руководством Пискарева И.М. уже много лет ведутся исследования очистки вод разного состава физическими методами воздействия, основанными на электромагнитных процессах. Изучено окисление примесей воды под действием вспышек коронного электрического разряда.

Результатом исследований было создание плазмогенератора озono-гидроксильной смеси, в котором время жизни гидроксильных радикалов достигает 1 секунды. Это позволяет транспортировать гидроксильные радикалы за пределы генератора и использовать радикалы для инициирования цепных реакций окисления. Технически процесс реализуется в созданных генераторах озono-гидроксильной смеси холодной плазмы серии Пилимин, на основе которых и была создана установка БЭР-49-М для очистки сточной воды [5].

В 2009 году на основе экспериментов с генераторами плазмы серии СУПР нами была разработана схема плазменной установки предназначенной для высокоэффективной водоочистки (рис. 1).

В данной установке вода обрабатывается низкотемпературной плазмой, подвергается кавитации, насыщается кислородом до концентрации, выше равновесной при данной температуре. Органические соединения окисляются до углекислого газа и воды. Соли тяжелых металлов переходят в карбонаты и выпадают в осадок. Полученная вода полностью обеззаражена, обладает антимикробным эффектом и долго не портится.

В состав рассматриваемой установки входят:

- **Входной механический фильтр** – предназначенный для удаления механических примесей и кондиционирования воды. Характеристики фильтра зависят от свойств очищаемой воды и определяются индивидуально.

- **Генератор плазмы** – где вода обрабатывается потоком плазмы.

- **Кавитатор** – в нем смешиваются пары воды и активные частицы, образовавшиеся под действием плазмы, с основной массой воды и подаются в газовую разрядную полость генератора свежие порции паров воды.

- **Выходной химический фильтр** - предназначенный для снижения концентрации озона в воде до уровня ПДК и осаждения тяжелых металлов в виде карбонатов.

- **Насосы** – пропускают воду под давлением из разных частей установки.

- **Биологические наномембраны** – в них за перенос воды ответственны специальные водные каналы устроенные так, что ни катионы, ни анионы пройти через него не могут, а

проходят только диполи воды. Мембраны демонстрируют существенно более интенсивный перенос воды в сравнении с существующими мембранами для водоочистки и опреснения, работающими на принципе обратимого осмоса. Они отличаются большей стабильностью и могут выдерживать существенное давление, что является необходимым условием для промышленной очистки воды.

- **Структуризатор** – его механизм действия основан на воздействии на воду различных внешних факторов (ЭМП, СВЧ, УФ, биоинформационных полей, других полей и излучений, химических и биологически активных веществ, эталонных образцов с полезными свойствами и т.д. и т.п.). После такого воздействия создаются вторичные кластерные структуры воды или восстанавливаются первичные, если они были разрушены.

- **Биоактиватор** – необходимый для повышения биологической активности воды с помощью насыщения ионами серебра или меди, кремниевого воздействия, шунгитирования или добавления в воду других БАДов.

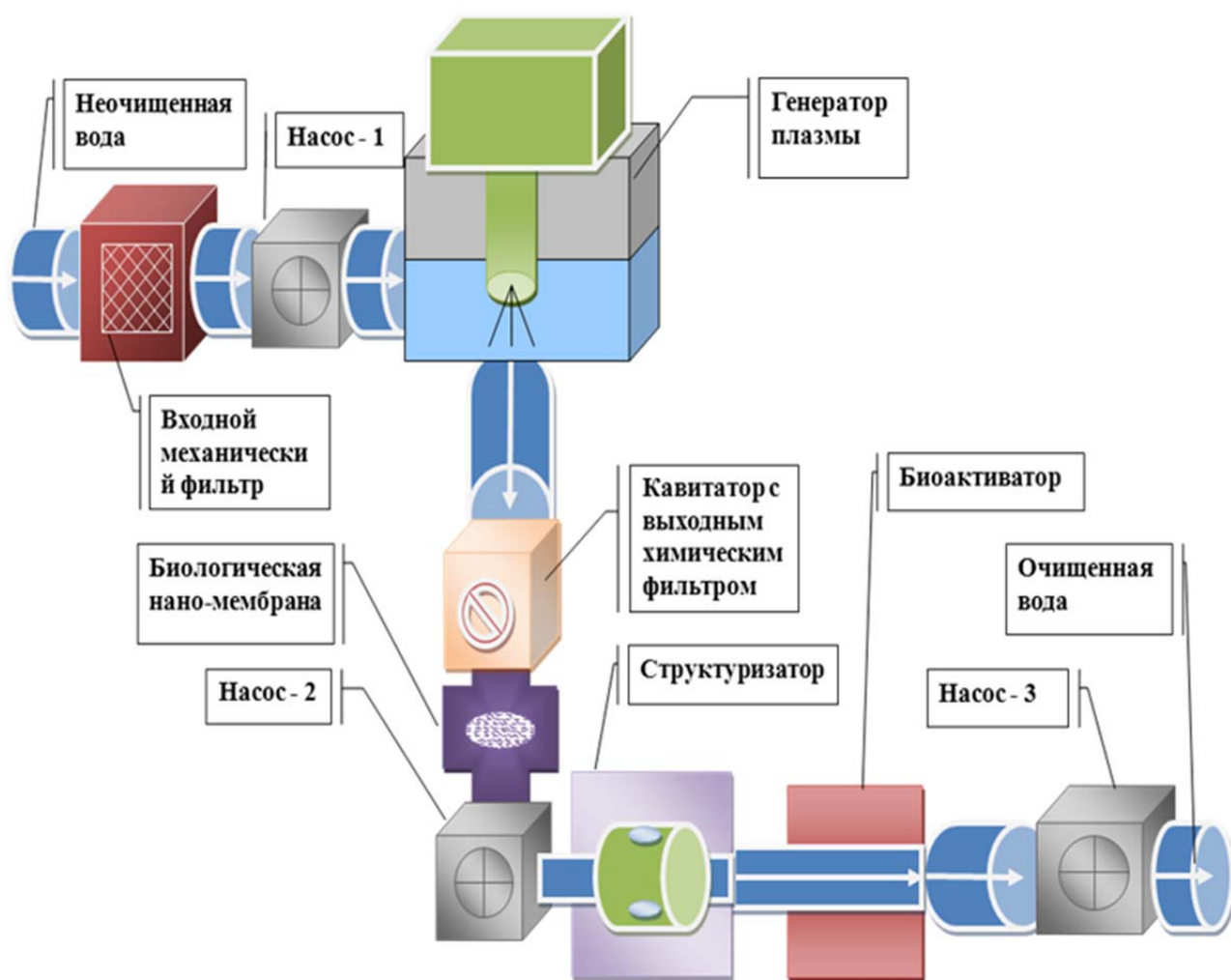


Рис. 1. Схема высокоэффективной водоочистки с использованием плазменной установки серии СУПР

Исходя из принципиальной схемы, очистная установка работает следующим образом: неочищенная вода попадает вначале во входной механический фильтр где из нее удаляются механические примеси. Затем, через насос вода попадает в генератор плазмы, где она проходит дезинфекцию и превращается в пар. Поступив в кавитатор, пары воды вновь превращаются в воду, диполи которой свободно проходят через биологическую

наномембрану, а катионы и анионы других веществ задерживаются. Пройдя через второй насос пока бесструктурная вода попадает в так называемый структуризатор, где за счет воздействия различных внешних факторов происходит процесс создания новых кластерных структур с заранее заданными свойствами. На конечном этапе процесса вода проходит через биологически активные вещества, расположенные в биоактиваторе. Пройдя через третий насос в итоге получается очищенная, продезинфицированная, структурированная, биологически активная вода с заранее заданными полезными свойствами.

В конечном итоге установка обеззараживает и положительно воздействует на воду образуемыми в плазме свободными радикалами, высокой температурой, ультрафиолетовым и ультразвуковым излучением, электромагнитными полями, озоном и другими компонентами. В конечном итоге это приводит к тому, что плазменные технологии способны конкурировать с традиционными методами очистки воды и превышать их эффективность в десятки и сотни раз [6-9].

Используя очищенную плазмой воду: в ЖКХ - можно снизить количество заболеваний мочевыделительной системы у населения городов; в растениеводстве - такую воду можно использовать для полива с.-х. культур с целью повышения урожайности и его качества; в животноводстве - для поения животных, что позволит повысить их репродуктивность, увеличить массу, усилить устойчивость к заболеваниям; в молочной промышленности - для водоподготовки, водопотребления и водоочистки; в перерабатывающей и пищевой промышленности - для дезинфекции и улучшения качества продуктов питания.

Список литературы

1. Водоочистка в молочной промышленности. [Электронный ресурс] - <http://www.vodoochistka.ru>.
2. Мембранные технологии для очистки воды в пищевой промышленности (нанофильтрация). [Электронный ресурс] - http://www.mediana-filter.ru/water_membrane_technology.html.
3. Описание изобретения к патенту РФ RU (11) 2129991 (13) C1 «Способ очистки и обеззараживания воды». [Электронный ресурс] - http://ntpo.com/patents_water/water_1/water_242.shtml.
4. Конкурс русских инноваций. Живая мертвая вода. [Электронный ресурс] - <http://www.inno.ru> и <http://www.technograd.com/news/2661>.
5. Сайт консультационного инженерного центра по проблемам очистки промышленных сточных вод. [Электронный ресурс] - <http://depni.sinp.msu.ru/~piskarev/>.
6. Гордеев Ю.А. Применение плазменных нанотехнологий для получения чистой, инфекционно безопасной, структурированной питьевой воды [Текст] // Сборник трудов Международной научно-практической конференция «Чистая вода – 2009» («CW – 2009»), 20-21 октября 2009 г. - Кемерово, 2009.
7. Гордеев Ю.А. Системы очистки питьевой воды, основанные на современных достижениях нанотехнологий [Текст] // Материалы международного форума «Инновации и высокие технологии» - Киев, 2010.
8. Гордеев Ю.А. Технология очистки воды, основанная на применении генераторов плазмы [Текст] // Сборник материалов 2-го международного экологического форума «Чистый город, чистая река, чистая планета», 18-19 ноября 2010 года - Херсон, 2010.
9. Гордеев Ю.А. Применение плазменных нанотехнологий для получения чистой, инфекционно безопасной структурированной питьевой воды [Текст] // Журнал «Водоочистка», № 7. - Москва, 2011.

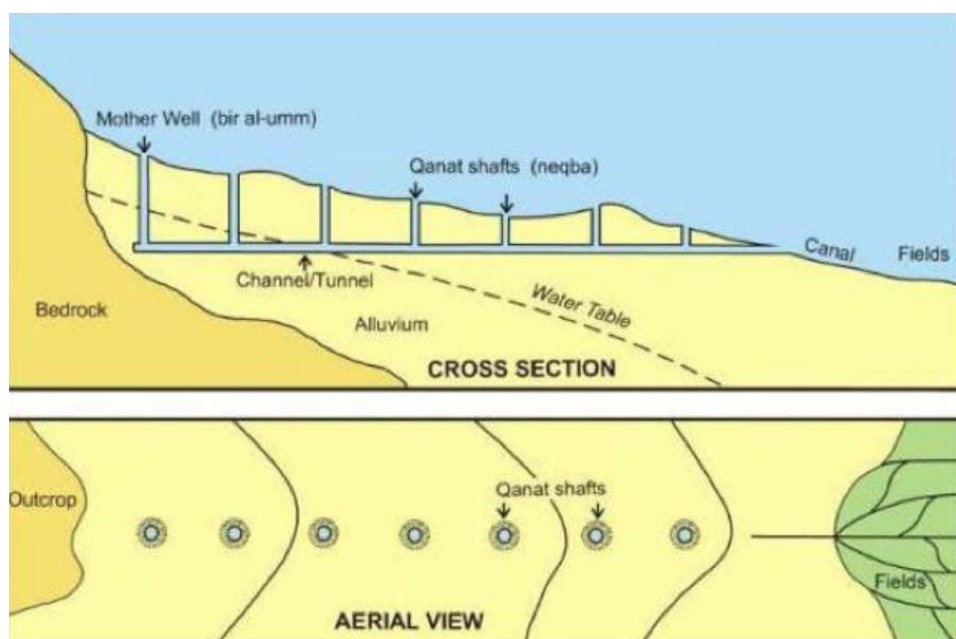
УДК 628.1.033(567)

РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМ ВОДОСНАБЖЕНИЯ В СОВРЕМЕННОМ ИРАКЕ

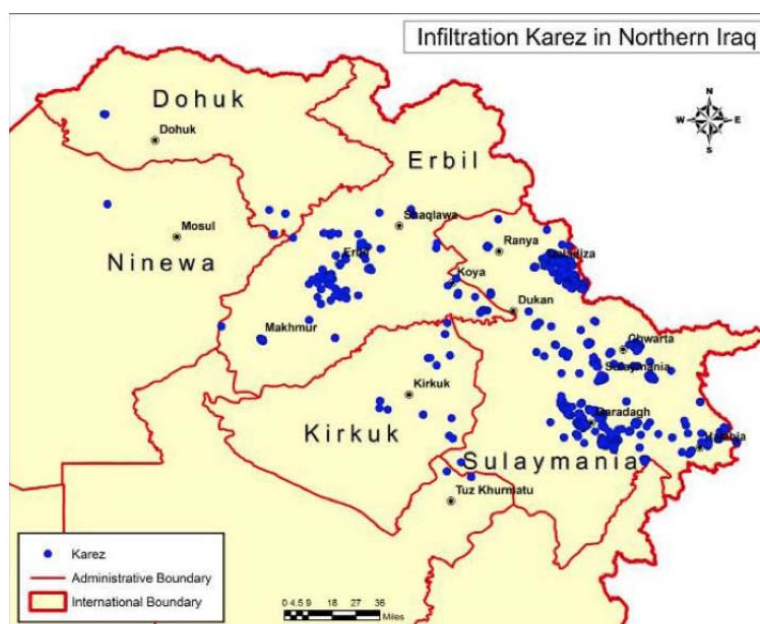
Рифаат Муханнад З. Рифаат

г. Багдад, Ирак

Водопроводная вода питьевого качества является жизненно важным продуктом питания и средством обеспечения санитарно-гигиенической безопасности людей. От достаточности питьевой воды зависит как здоровье нации, так и экономическое развитие страны. В настоящее время доступность питьевой водопроводной воды в Ираке остается на нижнем уровне, несмотря на относительно богатые водные ресурсы. Основными причинами низкого уровня обеспечения населения питьевой водопроводной водой является значительный износ трубопроводов сетей водоснабжения и недостаток квалифицированного персонала для эксплуатации систем жизнеобеспечения. Ирак обеспечивается двумя главными реками, Тигир и Евфрат, каждая из них берет свое начало за пределами Ирака. Этими реками являются 98 % надземного водоснабжения Ирака. Евфрат не получает воду из постоянных притоков в Ираке, а он обеспечивается водой только от сезонного стока воды. На границе с Турцией, годовой сток воды Евфрата около 30 км^3 . Тигир имеет около $21,2 \text{ км}^3$ годового стока. На территории Ирака, Тигир получает воду из 5-и главных притоков, но в итоге, 50 % его воды он получает за пределами страны. В последнее время, уровень воды в Тигире и Евфрате снизился до менее 1/3 от нормального расхода. Основной причиной уменьшения является деятельность Турции, и в наименьше степени, Сирии и Ирана. Кяриз, также известная под названием Канат, это подземное сооружение, спроектированное для сбора и управления подземными водами, через подземные туннели под маленьким наклоном до надземного уровня для потребителей. Тоннель Кяризна может достигать от 60 см до 3 метров по высоте и от 50 см до 1,5 метров по ширине.



Насчитывается 683 кяризов в Ираке, 84 % из них находятся в Сулаймании и 13 % в Эрбиле и только 5 находятся в Дхоке, также еще несколько находятся в Нинауи и в Киркуке.



Кяризы строятся и поддерживаются специалистами, которые называются Вастами. Васты обычно растут в семье специалистов по кяризам. Они получают знание от семьи. На данный момент насчитываются около 380 активных кяризов на севере Ирака в 2004, и 116 из них еще использовалось летом 2009 г, васт остались немного, работающих с кяризами, особенно в Сулаимании, и мало тех, кто поддерживает кяризы. Кяризы севера Ирака, используется как источник питьевой водой, так и для других хозяйственных нужд, а также для выращивания риса, табака и т.д. Площадь земли, обеспеченной водой от этих кяризов, зависит от расход кяриза, но обычно находятся в пределах от 1200 м² до несколько тысяч сотен м².



Средняя площадь этой земли уменьшилась из-за недостатка воды в этих кяризах, даже там где кяризы еще работают, они орошают меньше земли, чем в 2004 г. В больших городах, например в Арбиле, большое число кяризов уже забросили или вместо них построили другие здания и сооружения города. В деревне Кунафлуса есть кяриз, являющий основным ресурсом питьевой воды, однако вода в нем едва течет.



Кяриз деревне Ноудеха, является единым ресурсом воды в этой деревне. Вода в этом кяризе уменьшается, много жителей этой деревне уже переехали. И похожая ситуация в деревне Харгене. В этой деревне были три кяриза, но они уже высохли из-за недостатка воды 2006-2007 г. Сейчас там люди используют воду из колодцев, много семей продали их дома и уехали. Ситуации трубопроводных сетей водоснабжения в больших городах также не в лучшем состоянии. В городе Эль-Дивании, например, имеются старые трубы, срок службы которых достигает до 40 лет. Общая длина работающих труб в этом городе 1241 км, а в не работающем состоянии 301,5 км. В городе требуется установить трубы длиной 721,5 км, С 2003г по настоящее время построено всего 63 км труб. А в Шамии ситуацию нельзя считать хорошей, работающие трубы составляют 110 км, а трубы в не работающем состоянии 12,75 км, требуется провести 126,5 км труб дополнительно. В Эль-Сальхии, 15,35 км труб в эксплуатации, 8 км в плохом состоянии, нужно провести еще 18 км. Прочитав данную статью, мы понимаем, что водопроводная вода в Ираке не в лучшем состоянии. По данной проблеме уже написано много статей, разработано много планов, однако вода в реках Ирака уменьшается, из-за недостатка воды, а также из-за деятельности других стран, через которых проходят эти реки. Кяризы давно уже заброшены вода в них уменьшается, и в некоторых из них воды уже нет. А состояния сетей водоснабжения, плохое, требуется ремонта в больших масштабах. Но несмотря на важность данной проблемы, никаких мер по предотвращению высыхания кяризов и восстановлению трубопровода не применяется.

Список литературы

1. Barboot; M.M. Evolution of quality of drinking water from Baghdad, Iraq / Barboot; M.M., Bolzoni G., Mizza I.A., Pelosi M., Barilli L., Kadhum R., Peterlongo G. // Science World Journal. – Vol.5. – № 2 (2010).
2. Middle east and Central Asia data book-London, cop. 2004.
3. Survey of infiltration Kazer in northern Iraq: history and current status of underground Aqueducts. A report prepared for UNESCO bi Dale Lightfoot Department of Geography. Oklahoma State University. UNESCO. – Paris. – 2009.
4. UN. World Water Department Report 3 —Water in changing worldl. N-Y: UN. – 2009.
5. UN. Economic and social commission for Western Asia. E/ESCWA/SDPD. 2009/1. Sustainable water and sanitation for all: regional assessment report on the status and achievement of ESCWA member countries towards improved water supply and sanitation. N-Y: UN. – 2009. – X1-51p.

УДК 574+573. 7:537.8.

ӨНДІРІСТІК ҚАЛДЫҚ СУЛАРДЫ КОАГУЛЯЦИЯ ӘДІСІМЕН ТАЗАЛАУ

Л.К. Кенжебеков, М.А. Жетимов, Д.Б. Немеребаева

Талдықорған қаласы, І.Жансүгіров атындағы Жетісу мемлекеттік университеті

Табиғат байлықтарының қымбатты түрлерінің бірі - су. Дүние жүзінде көптеген өнім мен тағамға айырбас боларлық заттар табылғанымен суды алмастыратын зат табылған жоқ. Су адамдар мен жануарлардың дене құрамына кіріп, онда болатын зат және энергия айналымына қатысады. Бұл айналымдар тек сулы ортада жүретінін де ескерген жөн. Судың жылуды аз жоғалтып көп жинайтын қасиеттерін адамдар жылу тарату жүйелерінде көп пайдаланады. Қоршаған ортаның жылуын су өзіне жинап алатын болғандықтан өнеркәсіпте жылу алмасатын орталықтар жұмыс істейді.

Судың ластануы, әсіресе, өнеркәсіп қалдықтарының қосылуы аса қауіпті. Қалдықтардың химиялық, құрамының болуына сәйкес, олардың тигізер әсері де әр түрлі. Мысалы, мұнай өңдеуден шыққан қалдықтар су бетін үлкен қабықпен жауып, оттектің алмасуын қиындатады. Үй тұрмысында және өнеркәсіпте өте көп мөлшерде қолданылатын синтетикалық детергенттер деп аталатын жууға қолданылатын заттардың әсері де мұнай қалдықтарымен бір бағыттас.

Ең ақырында судың ластануының зардаптарын адамның өзі және оның шаруашылық қажеттері тартады. Бүгінгі күні су қорының басты көзі өзен болып есептеледі. Суды органикалық және минералдық коспалардан тазарту өте қиын және қымбатқа түсетін іс. Осы ретте адамның денсаулығына келетін қауіп мөлшері үлкен. Себебі ең соңғы техникалық жетістіктерге негізделген тазарту системалары да суда кездесетін кейбір заттарда толықтай тазартады деп айту қиын.

Қышқылданған суды бейтараптау және қорғасынды тұнбаға түсіру керекті уақытта қажетті мөлшерде ізбес сүтін дайындау керек. Оның концентрациясы тұрақты және 8%-13% аралығында болу керек. Осы мақсатта ізбес сүтінің екі бункері қолданылады. Бір бункерді сүт қолданыста болған кезде, екінші бункері келесі қолданылатын сүт дайындалады. Реагентті суды бейтарапталған дер кезінде беріп отыру үшін ізбес сүті насосы үздіксіз жұмыс істеп отырады. Ізбес сүтін қабылдағыш резервуарына беруді дозатор тұрған жерде ізбес сүті құбырына орнатылған вентельмен реттейді. Қабылдағыш резервуарындағы рН өзгеруіне қарай вентельмен реттеу бір қалыпты жүргізіледі. Вентельді толық ашып қабылдағышқа сүт жіберуді ұлғайту сүт насосының сору ысырмасын үлкен қылып ашу арқылы жасауға болады. рН мәнін төмендететін сүттің араластырғышқа берілгенде мөлшерін реттеуге сүттің дозаторға түсетін құбырымен сүтті дозатордан бункерге әкететін құбырдың қиылысында орналасқан ысырма қолданылады.

Қалдық суларды тазартуда коагуляция жылдамдығын анықтаудың әдістемесі бар. Қалдық суларды тазартуда дәстүрлі коагулянт ретінде ізбес қолданылады. Ізбес сүтінің қажетті мөлшерін тазартылатын суға құрамында кальций оксидінің белгілі мөлшері бар ізбес сүті түрінде қосады. Тұндыру процесін бақылау ортаның рН-шамасына қарай жүзеге асырылады. Қалдық суларды тазартуда темірдің (III) тұзын түрлі тотықтырғыштар (құрамында аммоний ионы бар сілтілік реагент, натрий гидрокарбонаты және гипохлориті, сутегі асқын тотығы, бром суы) қатысында қолдану - кеңінен таралған әдіс. Мұндай тазарту кезінде ортаның рН<6 болады, одан кейін темір (III) тұзы және 5 минуттан кейін тығыздығы 0,5-10 г/дм³ ұнтақ тәрізді бор және тағы да рН-ы 8,0-9,5-ға дейін көтерілген ізбес сүті қосылады.

Қалдық су шаруашылығын бейтараптау үшін қайнатылған және қайнатылмаған әкті қолданады. Бағасы жоғары болмауы және күкірт, күкіртті, фосфор және көмір қышқылын бейтараптау кезіндегі суды аз минералдау әктің үнемділіктері болып табылады. Бірақ та бейтараптандыру кезінде тұнбаның түзілуі, бейтараптандырылған суды түссіздендіру үшін құрылғыларды құру қажеттілігін тудырады.

Альтернативі коагулянт ретінде натрий гипохлориті қолданылады.

Зерттеу мақсаты: әр түрлі концентрациялы натрий гипохлоритін қолдану кезіндегі коагуляция процесін игеру.

Тәжірибе тізбегі:

Жалпы көлемі - 250мл

I вариант-170мл натрий гипохлориті +80мл қалдық суы

II вариант-125мл натрий гипохлориті +125мл қалдық суы

III вариант-80мл натрий гипохлориті +170мл қалдық суы

Әр 5 минут сайын қалдық сулардағы тұндырылу көлемі, t° , қысым есептеледі және ол барлық варианттарда бірдей [1].

Салыстыру үшін әдетте қолданылып жүрген коагулянт темір (III) хлориді ерітіндісі алынды.

Ерітінділердің жалпы көлемі -250мл

I вариант-170мл FeCl_3 +80 мл қалдық су

II вариант-125мл FeCl_3 +125мл қалдық су

III вариант- 80мл FeCl_3 + 170мл қалдық су

Қабылданышқа ізбес сүті аз берілген жағдайда рН төменгі ұстау үшін судың екпін насосында орнатылған ысырманы ақырын жабу керек.

Егер судың шығының азайту мүмкін болмаса, ізбес сүтінің концентрациясының арттыру арқылы қабылдағыштағы рН мәнін өсіруге болады. Ізбес сүтінің сапасын лабораториялық жолмен әрменде бір рет екі сағатта бір реет бункермен істегенде. Жұмыс автоматты түрде жүргізілгенде диаграммадағы рН қисығы 9-10 арасында, жоғары дегенде 8-10 аралығында болу керек [2]. Қалдық суларды тазартуда дәстүрлі коагулянт ретінде ізбес қолданылады. Ізбестің қажетті мөлшерін тазартылатын суға құрамында кальций оксидінің белгілі мөлшері бар ізбес сүті түрінде қосады. Тұндыру процесін бақылау ортаның рН-шамасына қарай жүзеге асырылады. Қалдық суларды тазартуда темірдің (III) тұзын түрлі тотықтырғыштар (құрамында аммоний ионы бар сілтілік реагент, натрий гидрокарбонаты және гипохлориді, сутегі асқын тотығы, бром суы) қатысында қолдану – кеңінен таралған әдіс. Мұндай тазарту кезінде ортаның $\text{pH} < 6$ болады, одан кейін темір (III) тұзы және 5 минуттан кейін тығыздығы $0,5-10 \text{ г/дм}^3$ ұнтақ тәрізді бор және тағы да рН-ы 8,0-9,5-ға дейін көтерілген ізбес сүті қосылады. Қалдық су шаруашылығын бейтараптау үшін қайнатылған және қайнатылмаған әкті қолданады. Бағасы жоғары болмауы және күкірт, күкіртті, фосфор және көмір қышқылын бейтараптау кезіндегі суды аз минералдау әктің үнемділіктері болып табылады. Бірақ та бейтараптандыру кезінде тұнбаның түзілуі, бейтараптандырылған суды түссіздендіру үшін құрылғыларды құру қажеттілігін тудырады [3].

Зерттеу мақсаты: әр түрлі концентрациялы әк сүті, натрий гипохлориті коагулянты қатысында темір (III) тұздары ерітінділерін қолдану кезіндегі коагуляция процесінің жылдамдығын игеру.

Тәжірибе тізбегі:

Жалпы көлемі 250мл

I вариант-170мл әк сүті+80мл қалдық суы

II вариант-! 25мл әк сүті +125мл қалдық суы

III вариант-80мл әк сүті + 170мл қалдық суы

Әр 5 минут сайын қалдық сулардағы тұндырылу көлемі, t° , қысым есептеледі және ол барлық варианттарда бірдей.

Жалпы көлемі -250мл

I вариант-170 мл $FeCl_3$ +80мл қалдық су

II вариант-125мл $FeCl_3$ +125мл қалдық су

III вариант- 80мл $FeCl_3$ + 170мл қалдық су

Зерттеу жұмысымыз «Қайнар-АКБ» ЖШС-де өтті. Ондағы зерттеу нысанасы - қалдықсуларды ауыр металдардан тазарту кезіндегі коагуляция жылдамдықтарын зерттеу. Өндірістік технологиядағы қолданылған қалдық суларды тазарту процестерімен өткізіледі. Әк сүтін сол әртүрлі қалдық сулармен араластыру арқылы зиянды заттарды залалсыздандыру арқылы жүзеге асады. Зауыт технологиясы үшін бұл ұтымды процестердің бірі.

«Қайнар-АКБ» ЖШС-нің қалдық суларын бейтараптандыру және тұнбаға түсіру үшін коагулянт ретінде әк сүті қолданылады. Ауыр металдар иондарымен әк сүті әрекеттесіп, суда ерімейтін гидроксидтер түзеді. Түзілген гидроксидтер түйіршіктері іріленіп, тұнбаға түседі. Ұсақ түйіршіктердің іріленіп тұнбаға түсінің негізгі себебі коагуляция, процесі. Диплом жұмысында қалдық сулар мен әк сүтінің әр түрлі қатынастарында коагуляция кинетикасы қарастырылды. Коагуляцияның механизмі коагулянттың әсер етуі нәтижесінде түйіршіктердің бетіндегі электрлік қос қабаттың не сығылуы, не қалындауы нәтижесінде дзета потенциалының мәнінің өзгеруінде. Жүргізілген тәжірибелер осы болжамдарды дәлеледі. Диплом жұмысының нәтижелері бойынша қалдық сулардағы зиянды заттарды тұндыру арқылы бөліт алуда коагуляция жылдамдығын зерттей отырып төмендегідей қорытындылар жасауға болады:

Қалдық суларды әк сүтімен ауыр металдар иондарынан тазалауда белгілі бір деңгейге дейін әк сүтінің аз мөлшерін алған жөн (3-нұсқа).

Коагулянт ретінде қолданылаты темір хлоридінің мөлшерін қажетті мөлшерін анықтау коагуляция жылдамдығына өз әсерін тигізеді.

Әк сүті мен темір хлоридінің, қалдық судың өзара қатынастарын өзгерту арқылы коагуляция жылдамдығын реттеуге болады.

Әдебиеттер

1. Панин М.С. Экология Казахстана: Учебник для вузов/под ред. Байтулина И.О - Семипалатинск: Семипалатинский государственный педагогический институт, 2000. - 548 с.
2. Сармурзина А.Г., Ашкеева Р.К., Дубовиченко А.Э. Химия воды, Алматы «Қазак университеті», 1997. - 71с.
3. Семин В.А. Основы рационального водопользования и охрана водной среды. М.,Высшая школа, 2001. - 320с.

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ И УТИЛИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВОД СТАНЦИЙ ВОДОПОДГОТОВКИ

Е.Л. Войтов, Ю.Л. Сколубович, А.Ю. Сколубович

Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)

В настоящее время отработанная промывная вода на большинстве водоочистных станций сбрасывается без очистки в поверхностные водоисточники. Сброс отработанных промывных вод в открытые водоемы нарушает их нормальное экологическое состояние. Правила охраны поверхностных вод от загрязнения запрещают сброс в водные объекты сточных вод, которые могут быть направлены для повторного использования после соответствующей очистки. В соответствии с существующими нормами [1, п. 6.110] промывку скорых водопроводных фильтров станций очистки поверхностных и подземных вод необходимо проводить фильтрованной водой, забираемой из резервуаров чистой воды. Промывные воды фильтровальных сооружений при одноступенчатом фильтровании следует отстаивать в отстойниках, рассчитанных на периодическое поступление промывных вод и равномерно подавать в головной узел очистных сооружений. Однако опыт эксплуатации водоочистных сооружений показал некоторые недостатки технологических схем с возвратом отработанной промывной воды в голову водоочистных сооружений. К недостаткам относятся: сложность обеспечения равномерности подачи промывной воды в головные сооружения очистки и постоянства концентрации загрязнений в них в течение суток, подбор рабочих доз реагентов для оптимального протекания процесса очистки речных вод и т.п. Кроме того, расход промывной воды составляет более 10 % от общей производительности водоочистных станций, что снижает их полезную производительность и связано со значительными эксплуатационными затратами. Технологически и экономически целесообразно выделять промывные воды скорых фильтров из основного процесса водоподготовки и использовать их после предварительной очистки по другому назначению, например, для той же промывки фильтров.

В НГАСУ (Сибстрин) разработана технология осветления и утилизации промывных вод фильтровальных сооружений станций водоподготовки, включающая обработку воды коагулянтном, отстаивание в отстойнике-накопителе, осветление в реакторе-осветлителе, хранение в резервуаре очищенной промывной воды и повторное использование в замкнутом цикле промывки фильтров. Технологическая схема очистки и утилизации промывных вод представлена на рисунке 1.

В отработанную промывную воду, сбрасываемую по линии 1 в отстойник-накопитель 2, по трубопроводу 3 вводят комплексный коагулянт, представляющий собой смесь водных растворов сульфата и оксихлорида алюминия в соотношении доз 2:1 по окиси алюминия. В отстойнике-накопителе 2 происходит коагуляция в объеме, выделение гидроксидного осадка и других примесей из очищаемой воды. Затем отстаиваемую воду насосом 5 по трубопроводу 6 подают в реактор-осветлитель 7 [2], осветляют и по линии 8 направляют на хранение в резервуар очищенной промывной воды 9. Накопленная и очищенная промывная вода насосом 10 подается по трубопроводу 11 на очередную промывку фильтровальных сооружений. Осадок гидроксида алюминия и других примесей воды из отстойника 2 перепускают в уплотнитель 4. Уплотненный водопроводный осадок, содержащий гидроксид алюминия и другие примеси, насосом 12 из уплотнителя 4 по трубопроводу 13 перекачивают на сооружения по обезвоживанию, утилизируют в производстве строительных материалов или вывозят на канализационные очистные станции и используют в качестве реагента для обезвоживания канализационного осадка. Насос надильной воды 14 перекачивает воду из уплотнителя 4 по трубопроводу 15 через трубопровод 1 в отстойник-накопитель 2. Промывка

реактора-осветлителя осуществляется с помощью гидроэлеватора 17. Отработанная промывная вода из реактора-осветлителя 7 отводится по трубопроводу 16 и 1 в отстойник-накопитель 2. Применение комплексного коагулянта из смеси водных растворов сульфата (СА) и оксихлорида алюминия (ОХА) и в соотношении доз 2:1 по окиси алюминия повышает плотность образующегося осадка, предотвращает его всплывание в отстойнике-накопителе и увеличение мутности отстоянной воды.

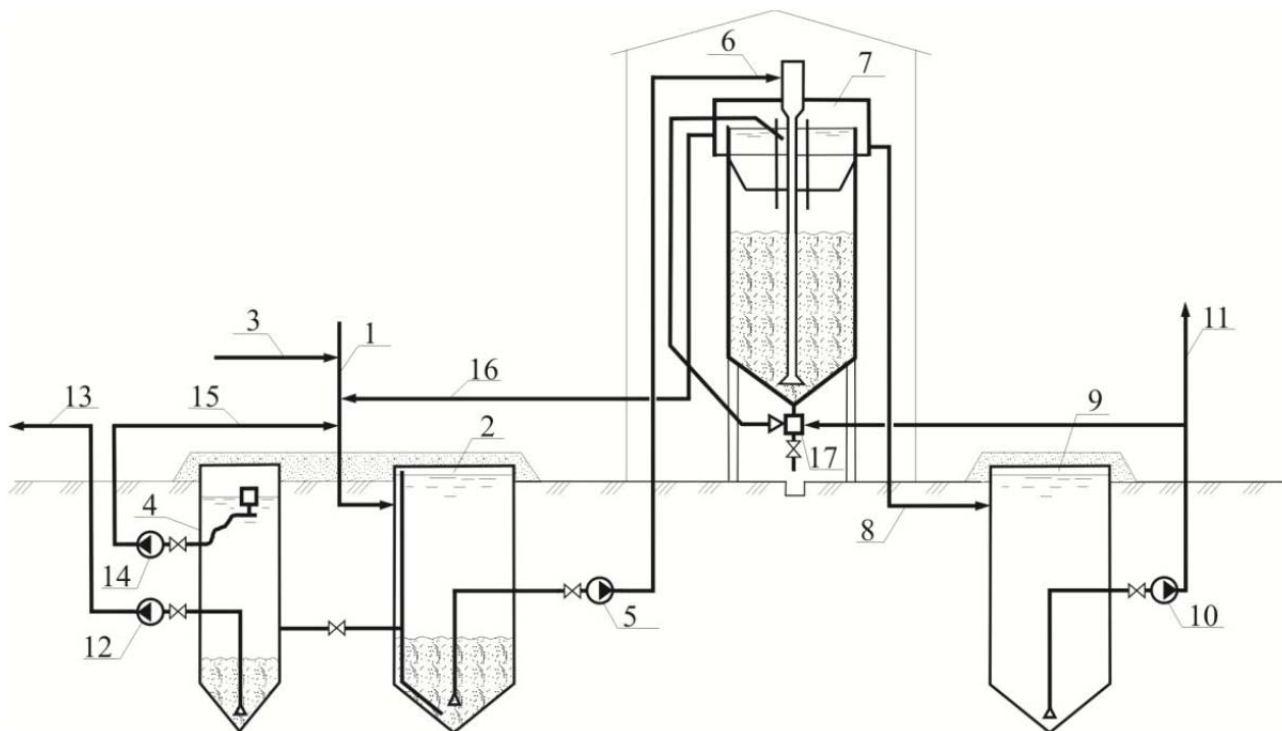


Рис. 1. Технологическая схема очистки и утилизации промывных вод

1 - трубопровод сброса отработанной промывной воды; 2 - отстойник-накопитель; 3 - трубопровод ввода коагулянта; 4 - уплотнитель; 5 - подкачивающий насос; 6 - подающий трубопровод отстоянной воды; 7- реактор-осветлитель; 8 - трубопровод отведения очищенной промывной воды; 9 - резервуар очищенной промывной воды; 10 - промывной насос; 11- трубопровод подачи промывной воды на промывку фильтров; 12 - насос перекачки осадка; 13 - трубопровод подачи осадка на обезвоживание; 14 - насос перекачки надильной воды; 15 - трубопровод подачи надильной воды в отстойник-накопитель; 16 - трубопровод отведения промывной воды из реактора-осветлителя; 17 - гидроэлеватор

Последующее осветление на реакторе-осветлителе обеспечивает высокое качество осветленной промывной воды, соответствующее качеству фильтрованной воды и отвечающее нормативным требованиям к водам, используемым повторно для промывки фильтровальных сооружений станций водоподготовки [1]. Общий объем осадка, получаемого в процессе реагентной обработки промывной воды смесью сульфата и оксихлорида алюминия, до 2-х раз менее объема осадка, образующегося с использованием только (ОХА), что снижает стоимость его обезвоживания или перевозки для утилизации.

Список литературы

1. СНиП 2.04.02-84. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения/ Госстрой СССР.- М: Стройиздат. – 1986.- 136 с.
2. Пат. 2307075, РФ, МКИ C02F 1/52. Устройство для очистки воды /Е.Л.Войтов, Ю.Л.Сколубович. – Опубл. 20.09.2007; Бюл. № 27.

УКД 628.1.034:622

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД РАЗРУШЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ЭМУЛЬСИЙ В ОБОРОТНЫХ ВОДАХ ПРИ ОБОГАЩЕНИИ УГЛЯ

Т.В. Шевченко, Я.А. Попова, Ш.А. Файрушин

Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

Наибольшим потребителем воды в угольной промышленности являются обогатительные фабрики, технологический расход которой составляет в среднем 4 м^3 на одну тонну рядового угля. Общие объемы потребляемой воды по отрасли велики, т.к. в настоящее время около 95 % угля обогащают с использованием «мокрых» способов. Обогатительные фабрики работают, как правило, на оборотном цикле водоснабжения. В процессе обогащения оборотная вода загрязняется в основном взвешенными веществами, минеральными солями, химическими реагентами, используемыми при обогащении, и превращается в сложную коллоидную систему. Так взвешенные нерастворимые загрязнения в технологических водах представлены грубодисперсными взвесями с размером частиц 100 мкм, а также суспензиями и коллоидными взвесями с размером частиц от 100 до 0.1 и от 0.1 до 0.001 мкм соответственно.

Общее количество механических примесей находится в пределах 50-250 г/л.

В зависимости от накопления в оборотных водах ЦОФ критической массы загрязнений замкнутые циклы периодически размыкаются. При этом часть воды или вся оборотная вода сбрасываются в шламонакопители, очистка в которых малоэффективна.

Загрязненные сточные воды содержат в основном твердые механические примеси, а сточные воды после флотации имеют в своем составе еще и фотореагенты (нефтепродукты определенного состава). Количество механических примесей находится в пределах 50-250 г/л.

При использовании в качестве флотореагентов нефтяных продуктов в воде образуются сложные микрогетерогенные системы – стойкие прямые эмульсии (мути), стабилизированные мелкой твердой фазой (угольной пылью). При этом оборотная вода теряет важные технологические свойства – снижается смачивание пустой породы, уменьшается эффективность флотации.

При сбросе 1 м^3 сточных вод обогащения в природные водоемы, загрязняются и делаются не пригодными к использованию $10\text{-}50 \text{ м}^3$ чистой воды. Для восстановления необходимых физико-химических свойств воды проводят ее частичную замену с помощью подпитки свежей водой.

Поэтому снижение количества различных загрязняющих веществ, которые сбрасываются в естественные водоемы, является актуальной экологической проблемой углеобогащения.

Нами проведены исследования по очистке оборотной воды углеобогащения обогатительной фабрики Матюшинская кратковременным воздействием на нее микроволн с частотой 2,45 ГГц. Такая частота является резонансной частотой для молекул воды (рис.1), которые интенсивно поглощают энергию микроволн.

Вода при воздействии микроволн меняет свои свойства – наблюдается ее структурирование (активирование). При этом происходит образование дополнительных количеств перекиси водорода из растворенного кислорода и молекул активированной воды. Связь O—O в молекуле перекиси водорода непрочная, поэтому соединение H_2O_2 неустойчиво и легко разлагается и диссоциирует с выделением активных

анионов $(O_2)^{2-}$, которые далее могут легко окислять различные органические компоненты:

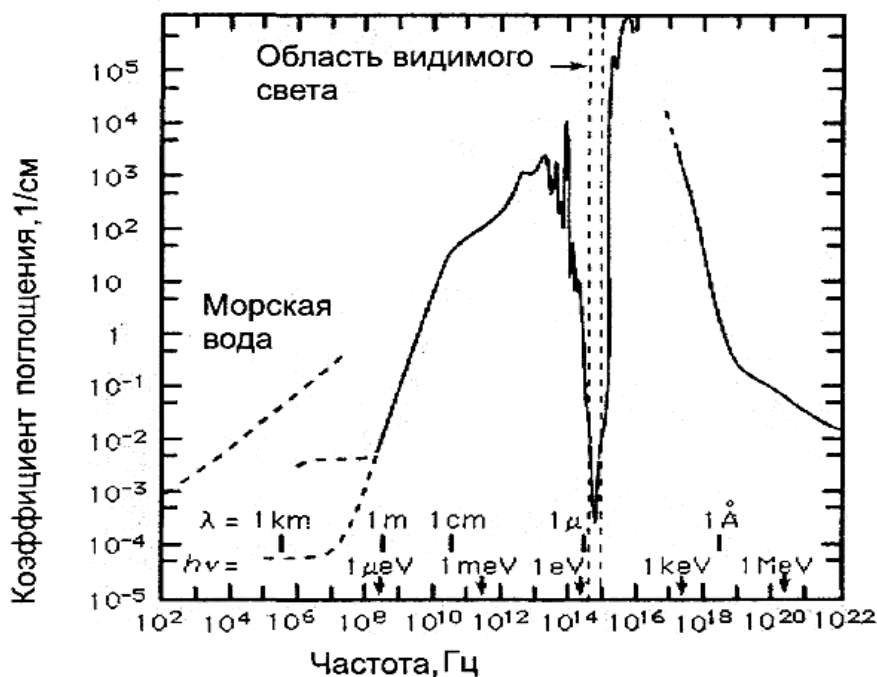
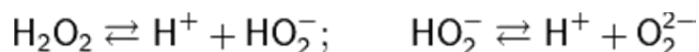


Рис. 1. Поглощение электромагнитного поля водой в зависимости от частоты

Микроволновая технология -серьезное и важное современное достижение науки и техники, которое стремительно развивается и используется в различных областях науки и техники.

В качестве источника микроволновой энергии используют магнетроны, обладающие относительной простотой конструкции, малыми размерами и высоким КПД получения энергии. Это создает предпосылки для успешного их внедрения в практику. Они доступны для приобретения. В г. Фрязино создано современное отечественное предприятие «Магратеп» по созданию магнетронов различной мощности и конструкций.

Проведенные нами эксперименты доказали, что при кратковременной обработке оборотных вод обогащения угля микроволнами происходит полное разрушение стойких эмульсий нефтяных флотореагентов, стабилизированных частицами угля, повышение прозрачности воды и снижение содержания органических примесей. Это доказывает протекание окислительных процессов на частицах угля (стабилизаторы эмульсий) и микрокаплях флотореагентов. Работа в этом направлении продолжается.

UDC 628.1/.2(866)

ACCESO AL AGUA POTABLE Y AL ALCANTARILLADO EN ECUADOR

Valencia Rodriguez, Edgar Gabriel

Ecuador

Introducción

Los sistemas de abastecimiento del agua potable y el alcantarillado son los elementos más esenciales para el apoyo vital de la población. Actualmente en Ecuador el abastecimiento del agua potable y del alcantarillado se caracterizan por la diferencia notable de las condiciones de vida en la ciudad, los lugares rurales, y también en los pueblos tradicionales de los indios.

Acceso del Agua

El acceso del agua en Ecuador es un problema muy serio, aunque el país tenga un promedio de precipitación anual de 1,200 milímetros. La desigual distribución de precipitación y de población son las principales razones de los problemas de abastecimiento de agua del país.

Algunas áreas reciben sólo 250 milímetros de precipitación anual, mientras que otras reciben tanto como 6,000 milímetros por año. Algunas regiones no cuentan con precipitaciones por meses. La mayoría de la población ocupa las regiones montañosas y la cuenca de Guayas en las tierras costeras bajas del Pacífico. En contraste, el 80 por ciento del abastecimiento de agua disponible en el país es en la escasamente poblada área de la cuenca del Amazonas.

Solamente el 10 por ciento del total de agua disponible en el país es utilizada, y de esta, 97 por ciento es utilizada para irrigación y 3 por ciento para propósitos domésticos e industriales. El porcentaje de utilización de agua industrial/comercial es desconocido.

Usos Domésticos y Necesidades

Menos del 3 por ciento del agua utilizada en Ecuador es para uso doméstico. La mayoría del agua utilizada para propósitos domésticos proviene de fuentes superficiales. En áreas rurales existe una gran necesidad de sistemas de abastecimiento de agua doméstica, especialmente a lo largo de la costa y dentro de las áreas abatidas por sequías tales como las provincias de Loja, Manabí y El Oro. Sin embargo, la mayoría de las grandes áreas metropolitanas tienen buenos sistemas de abastecimiento de agua.

Técnicas del uso del agua por los indígenas

Las poblaciones indígenas andinas desarrollaron tecnologías asombrosas e incluso movieron cantidades verdaderamente prodigiosas de tierra y agua para crear nichos agrícolas sostenibles.

Muchas técnicas fueron usadas por los hombres y mujeres andinas para manejar el agua y crear tierras de cultivo: entre otras los sistemas hidráulicos particulares a las diversas condiciones naturales; los “waru waru”, “camellones” o “sucaqollus” para las planicies inundables del entorno del lago Titicaca; las “qochas” para capturar las aguas de las lluvias; y las más conocidas terrazas de cultivo o “andenes” para aprovechar las empinadas laderas andinas.

- Camellones, Esta tecnología se basa en la modificación de la superficie del suelo a fin de facilitar el movimiento del agua y de almacenamiento, y para aumentar el contenido orgánico del suelo para aumentar su aptitud para el cultivo.



- Cocha (qocha o q'ocha) en el idioma quechua designa todo depósito de agua, natural o artificial. Se describen dos tipo de qochas, las qochas que consisten en depresiones artificiales en la superficie del suelo para acumular agua de lluvia y que son simultáneamente espacio de cultivo y las qochas que consisten en reservorios construidos para el abastecimiento de agua potable y de riego en sistemas de terrazas (andenes) en los valles andinos. Las qochas son parte de los sistemas agropecuarios andinos desarrollados en condiciones de riesgo debido a las peculiaridades del clima y el terreno.



Cosmovisión del agua en el mundo andino rural

En muchas áreas indígenas, los comuneros no sólo cuidan las lagunas, los manantiales y puquios, sino que también realizan hermosas ceremonias de pago, como devolución por los beneficios obtenidos por el agua. Las minorías amazónicas tenían una relación tal con los ríos y pozos que cada área del río o pozo se utilizaba con fines distintos. Así, los pozos para lavar la ropa eran diferentes de los usados para lavar los utensilios donde se consumieron alimentos y se cuidaba de no dejar desperdicios. En la Amazonia algunos grupos étnicos dan a luz en el agua.

Potencial hídrico del Ecuador

Según información de la Secretaría Nacional del Agua (SENAGUA), el Ecuador tiene una alta disponibilidad hídrica que bordea los 20.700 m³/habitante/año, que supera por mucho la media mundial de alrededor de 1700m³/habitante/año (UNESCO). Lamentablemente, debido a la distribución de la población en el Ecuador, el 88% de los habitantes viven en la vertiente Pacífico y se estima una dotación de 5.200 m³/hab/año, que contrasta con la vertiente amazónica en donde viven el 12% de los ecuatorianos con una dotación de 82.900m³/hab/año.



Ecuador aprovecha hoy el 15 por ciento de potencial hídrico para producir energía eléctrica y para incrementar aquel potencial, el Gobierno Nacional lleva en marcha 8 megaproyectos, los cuales incrementarán al 30 por ciento el aprovechamiento hídrico del Ecuador.

Tablas de los sistemas de agua potable y alcantarillado

Porcentaje de hogares con acceso exclusivo a agua por red pública, %									
	dic 2007	dic 2008	dic 2009	dic 2010	jun 2011	dic 2011	jun 2012	dic 2012	jun 2013
AFRO-ECUATORIANO	66.94	58.69	70.04	71.56	67.68	63.53	69.12	68.55	71.60
BLANCO	73.34	70.65	75.11	84.85	86.31	77.16	84.21	84.39	88.83
INDIGENA	43.23	45.93	42.66	39.68	45.96	40.31	48.61	40.08	51.86
MESTIZO	74.06	74.86	70.95	76.91	77.33	78.47	80.66	80.17	81.19
MONTUBIO	-	-		30.81	27.23	28.98	27.73	24.54	37.78

Porcentaje de hogares con acceso exclusivo a agua por red pública									
	dic 2007	dic 2008	dic 2009	dic 2010	jun 2011	dic 2011	jun 2012	dic 2012	jun 2013
RURAL	31.11%	35.31%	32.73%	34.12%	36.32%	33.91%	37.22%	36.30%	40.11%
URBANO	90.35%	88.88%	86.72%	89.50%	90.32%	92.43%	93.56%	93.67%	95.30%

Porcentaje de viviendas con acceso a saneamiento, %									
	dic 2007	dic 2008	dic 2009	dic 2010	jun 2011	dic 2011	jun 2012	dic 2012	jun 2013
AFRO-ECUATORIANO	56.44	50.36	60.4	62.98	58.71	55.97	62.15	61.70	62.66
BLANCO	67.84	63.5	68.93	80.29	83.28	72.55	82.06	80.44	84.44
INDIGENA	25.84	26.23	25.61	20.75	22.90	24.08	25.21	22.20	32.84
MESTIZO	65.02	65.82	63.23	70.22	70.88	72.20	74.49	73.91	75.30
MONTUBIO	-	-	-	23.97	21.85	22.97	21.35	18.41	29.89

Porcentaje de viviendas con acceso a saneamiento									
	dic 2007	dic 2008	dic 2009	dic 2010	jun 2011	dic 2011	jun 2012	dic 2012	jun 2013
RURAL	12.46%	15.98%	16.75%	19.53%	20.32%	89.54%	20.50%	20.06%	24.23%
URBANO	85.19%	83.90%	82.04%	85.42%	86.92%	18.94%	90.83%	91.36%	92.79%

Conclusión

El incremento de los sistemas de agua potable y alcantarillado han favorecido la disminución de los índices de mortalidad por enfermedades diarreicas, y otras enfermedades e infecciones, mejorado la calidad de vida de las personas, y ha permitido que las familias que viven en zonas rurales no arriesguen su vida por obtener el líquido vital, recorriendo kilómetros hasta la fuente de agua.

References

1. <http://app.sni.gob.ec/web/sni>
2. Secretaría Nacional de Planificación y Desarrollo.
3. Comisión Internacional de Grandes Represas, Registro Mundial de Represas, 1984.
4. CEPIS, OPS/OMS 1999.
5. Antología sobre pequeño riego, vol. III Sistemas de riego no convencionales.
6. Centro de Investigación de Recursos Naturales y Medio Ambiente (CIRNMA). Casilla 388, Puno.
7. Instituto Andino de Estudios Arqueológicos (INDEA) y Consorcio para el Desarrollo Sostenible de la Ecorregión Andina (CONDESAN).

ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

А.И. Фоменко

Череповецкий государственный университет

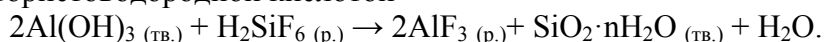
Приведены результаты исследований эффективности применения сорбентов, полученных на основе техногенных материалов, для очистки производственных сточных вод от нефтепродуктов. В качестве основы при получении сорбционного материала исследованы осадки водоподготовки, являющиеся распространенным многотоннажным отходом, и кремнеземсодержащий отход производства фторида алюминия.

Ключевые слова: очистка сточных вод, нефтепродукты, отходы производства, сорбенты.

Анализ научно-технической литературы показывает, что очистка производственных сточных вод загрязненных нефтепродуктами является одной из наиболее сложных проблем. Для обеспечения их качества, соответствующего требованиям установленных нормативов к составу очищенных сточных вод, возвращаемых в системы оборотного водоснабжения или отводимых в водные объекты, на заключительных стадиях применяют фильтрование с использованием в качестве загрузки сорбционных материалов различной природы. Перспективным направлением при решении такой задачи является использование в таком качестве отходов производства. Многие из них по своему составу и свойствам близки к используемым в качестве сорбционного материала природным породам.

Целью данной работы явилось изучение возможности применения кремнегеля и осадков водоподготовки в качестве сорбентов для доочистки производственных сточных вод от нефтепродуктов.

Кремнегель является отходом производства фторида алюминия. Химико-технологический процесс получения фторида алюминия основан на разложении гидроксида алюминия кремнефтористоводородной кислотой



Пересыщенный раствор фторида алюминия отделяют на ленточном фильтре от осадка гидратированного диоксида кремния $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, называемого кремнегелем. Кремнегель, состоящий в основном из диоксида кремния в аморфной форме с небольшими примесями фторида алюминия и кремнефтористоводородной кислоты, представляет собой пористый тонкодисперсный порошок белого цвета. На основании исследований [1], [2], [3] получены положительные рекомендации для его применения в качестве сорбента нефтепродуктов и тяжелых металлов.

Осадки водоподготовки, образующиеся при очистке речной воды с применением реагентной обработки коагулянтами на основе солей алюминия, в основной своей массе представлены тонкодисперсными глинистыми составляющими.

Все испытания проводились на промышленно-ливневых сточных водах после механических очистных сооружений химического предприятия, ориентированного на производство азотных, фосфорных и комплексных минеральных удобрений. Отбор проб и аналитический контроль состава очищаемых сточных вод и взятых в эксперимент образцов отходов проводили по утвержденным стандартным методикам. Содержание нефтепродуктов в очищаемых сточных водах определяли с использованием флуориметрического метода анализа на анализаторе жидкости «Флюорат-02», средняя погрешность измерений не превышала $\pm 0,05\%$ [4].

Образцы кремнегеля отбирались после отделения на фильтре от маточного раствора фторида алюминия и отмывки от фторсодержащих соединений. Образцы осадков водоподготовки отбирались из накопителя. Отобранные пробы усреднялись, высушивались в

сушильном шкафу при температуре 100 ± 5 °С до воздушно-сухого состояния, измельчались до прохождения через сито с размером ячейки 1 мм. Химический состав высушенных образцов кремнегеля определялся следующим содержанием основных компонентов, мас. %: 81,86 SiO₂, 2,68 Al₂O₃, 3,90 F⁻. Содержание воды в образцах кремнегеля составляло 26,49 мас.%. Среднее содержание основных компонентов в исследованных образцах осадков водоподготовки определялось в пределах, мас. %: 3,79 Al₂O₃, 5,09 Fe₂O₃, 28,61 CaO, 7,41 MgO, 45,74 п.п.

Сорбционные свойства исследованных в условиях эксперимента техногенных материалов по отношению к нефтепродуктам определяли статическим методом. Оценку сорбционных свойств материала загрузки проводили по степени извлечения нефтепродуктов из сточной воды

$$\alpha = \frac{(C_{исх} - C_{равн})}{C_{исх}} \cdot 100, \quad (1)$$

где $C_{исх}$, $C_{равн}$ - исходная и остаточная концентрации нефтепродуктов в сточной воде, мг/дм³, α - степень очистки раствора, %.

Проведенные исследования показали, что изученные образцы отходов обладают достаточно высокой сорбционной способностью по отношению к нефтепродуктам. Среднее содержание нефтепродуктов в исследованных пробах промышленно-ливневых сточных водах до очистки определялось величиной 0,220 мг/дм³. В анализируемых пробах очищенной воды содержание нефтепродуктов в зависимости от времени контакта сорбента с раствором определялось в пределах от следов до концентраций, не превышающих установленные нормативы к составу очищенных сточных вод, используемых в системах оборотного водоснабжения (не более 0,03 мг/дм³) или отводимых в водные объекты (ПДК_{р.х} нефтепродуктов 0,05 мг/дм³). Рассчитанные значения степени очистки сточных вод от нефтепродуктов определялись величиной 86,4 % в условиях использования в качестве сорбента осадков водоподготовки и более 87,7 % при использовании в таком качестве кремнегеля.

Анализ кинетических кривых сорбции нефтепродуктов показал, что более высокая скорость адсорбции наблюдается в условиях использования кремнегеля. Установление равновесия в системе, соответствующее достижению остаточного содержания нефтепродуктов в пределах нормативных требований к составу очищенных сточных вод при его использовании, наблюдается в интервале 20 – 40 мин. При использовании осадков водоподготовки для установления адсорбционного равновесия требуется 90 – 120 мин.

Таким образом, по сорбционным свойствам исследованные образцы отходов могут применяться для очистки производственных сточных вод от нефтепродуктов, обеспечивая их качество в соответствии с принятыми нормами. Полученные значения для осадков водоподготовки несколько уступают результатам исследований сорбционной способности кремнегеля. Однако кремнегель содержит примеси фторсодержащих соединений, что является важной характеристикой для принятия решения о практическом его использовании.

Список литературы

1. Свиридов А.В., Кусманов С.А., Акаев О.П. Утилизация кремнегеля в качестве сорбента отработанных нефтепродуктов // Вестник КГУ им. Н. А. Некрасова. – 2013. – №5. – С.27-30.
2. Свиридов А. В., Костров В. В., Акаев О. П. , Онучин А.И. Модифицирование и применение кремнегеля для очистки воды от ионов металлов // Химия и химическая технология. – 2008. – №12. – С.107-108.
3. Цветкова А.Д., Акаев О. П. , Свиридов А. В. Исследование процесса адсорбции кадмия на диоксиде кремния // Химия и химическая технология. – 2010. – №6. – С.43 -46.
4. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природной, питьевой и сточной воды флуориметрическим методом на анализаторе жидкости "Флюорат-02" (взамен ПНД Ф 14.1:2.4.35-95). ПНД Ф 14.1:2.4.128-98 (2007) / М.: Государственный комитет РФ по охране окружающей среды, 1998. - 11с.

УДК 628.1.033(470.323)

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ В Г. КУРСКЕ

Н.А. Цуканов*, Т.А. Будыкина**, Е.Н. Спицын*

*Муниципальное унитарное предприятие «Водоканал города Курска»

**Курский государственный университет

Рассматриваются результаты внедрения технологии обезжелезивания питьевой воды в городе Курске.

Ключевые слова: питьевая вода, обезжелезивание, водоносные горизонты.

Бесперебойное обеспечение населения доброкачественной питьевой водой остаётся одним из важнейших факторов не только санитарно-эпидемиологического благополучия, но и качества жизни. По оценке Всемирной организации здравоохранения среди факторов, определяющих состояние здоровья населения, вода находится на 2-м месте после бедности.

Проблема обеспечения населения чистой, удовлетворяющей требованиям СанПиНа 2.1.4.1074-01, питьевой водой в настоящее время является очень актуальной, в том числе, и для города Курска. В силу особенностей природного характера – месторождения Курской магнитной аномалии – в питьевой воде города отмечено повышенное содержание общего железа, марганца, общей жесткости [1]. Содержание в воде железа и марганца в концентрациях, превышающих ПДК, а также наличие солей жесткости в воде могут способствовать заболеваниям сосудов, эндокринной и кроветворной систем у населения.

С целью обеспечения города Курска водой нормативного качества, сохранения здоровья населения руководством МУП «Водоканал г. Курска», администрацией города и области было принято решение совершенствовать существующую технологию подготовки питьевой воды, заключающуюся в обеззараживании воды (в основном, хлорированием).

Хозяйственно-питьевое водоснабжение на территории области осуществляется исключительно за счет добычи подземных вод. Потребление воды производится из разных по времени геологического формирования водоносных горизонтов: современного четвертично-альб-сеноманского, альб-сеноманского, юрско-девонского. Основными водоносными горизонтами, эксплуатируемыми в Курской области, являются альб-сеноманский водоносный горизонт мелового возраста (около 64 %), залегающий на глубине 22-32 м, и юрско-девонский водоносный комплекс, залегающий на глубине 100-240 м [2].

Крупные коммунальные водозаборы г. Курска: «Киевский», «Зоринский», «Рышковский», «Северный» размещены за пределами городской черты на расстоянии 0,5–4,0 км от потребителей и имеют линейную схему расположения скважин. Они эксплуатируют альб-сеноманский водоносный горизонт, а по долинам рек - четвертично-альб-сеноманский водоносный комплекс. Вода, подаваемая от водозаборов «Киевский», «Рышковский», характеризуется повышенным содержанием железа (более 2 ПДК) и марганца (более 4 ПДК).

В 2013 году на площадке Киевского водозабора введена в эксплуатацию станция обезжелезивания, предназначенная для очистки воды с трех основных водозаборов г. Курска – Киевского, Рышковского и Шумаковского, вода от которых отличается повышенным содержанием железа. При общем объеме подаваемой воды 105 тыс. м³/сутки городу Курску с числом жителей – 432 тыс. человек (по состоянию на 01.01.2014

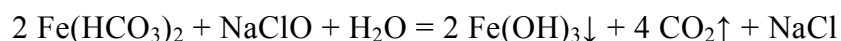
[3]) через станцию обезжелезивания проходит и подвергается очистке 90 тыс. м³/сутки питьевой воды до нормативных значений 0,3 мг/л и менее. Аналогов станции обезжелезивания такого масштаба в России нет.

Технология подготовки воды нормативного качества (обезжелезивания) осуществляется на современном оборудовании ведущих европейских фирм в области экозащитных технологий и включает в себя следующие этапы:

1. окисление соединений двухвалентного железа до трехвалентного гипохлоритом натрия;
2. освобождение воды от образовавшегося гидроксида железа (III) фильтрованием на самопромывных фильтрах DynaSand (Nordic Water Products AB, Швеция);
3. обеззараживание очищенной воды гипохлоритом натрия.

Технология обезжелезивания осуществляется следующим образом. Вода из скважин Киевского и Шумаковского водозаборов по двум водоводам Ду 800 мм с расходом 43200 м³/сут проходит через две камеры ввода раствора гипохлорита натрия на первичное хлорирование. Дозирование раствора гипохлорита натрия производится при помощи установки разбавления и дозирования раствора гипохлорита натрия ЭК Р-Х.

Окисление двухвалентного железа происходит в соответствии со следующим уравнением:



При концентрации соединений железа в исходной воде 3,5-4,0 мг/л и соединений марганца 0,5 мг/л, доза гипохлорита натрия по активному хлору составит 3,1-3,45 мг/л.

После обработки гипохлоритом натрия исходная вода поступает в две распределительные камеры станции обезжелезивания - прямоугольные бетонные резервуары объемом 160 м³, разделенные посередине щитовым затвором 800*800 мм. Далее вода из камер самотеком поступает по двум магистральным коллекторам Ду=800 мм на пять установок обезжелезивания ЭК 8Ф-360. Установка обезжелезивания состоит из 8-ми самопромывных фильтрующих модулей DynaSand DS5000, загруженных кварцевым песком.

В фильтре DynaSand используется процесс фильтрации через слой песка, являющийся экономичным способом удаления взвешенных частиц и других примесей при обработке воды. Фильтр DynaSand основан на противопоточном принципе (рис. 1).

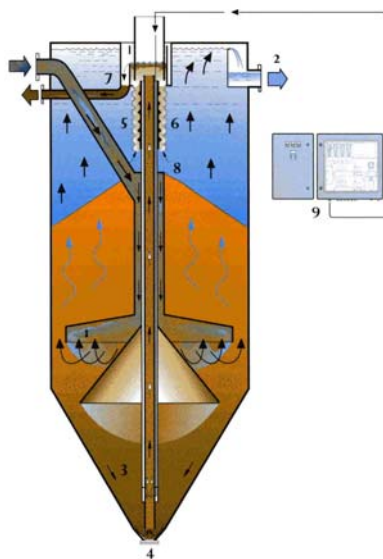


Рис. 1. Схема работы фильтра DynaSand [5]

- 1 - впускной распределитель; 2 - выпуск фильтрата; 3 - нижняя часть агрегата;
 4 - эрлифтный насос; 5 – пескомойка; 6 – промыватель; 7 - выпуск промывочной воды;
 8 - песчаный слой; 9 - панель управления

Вода для обработки поступает через впускной распределитель 1 в нижнюю часть агрегата и очищается по мере протекания вверх через слой песка перед удалением фильтрата через выпуск 2. Песок, содержащий уловленные частицы, подается из нижней части агрегата 3 при помощи эрлифтного насоса 4 в пескомойку 5. Очистка песка начинается в самом насосе, в котором примеси отделяются от песчинок путем вихревого смешивания. Загрязненный песок просыпается из выпуска насоса в лабиринт промывателя 6, где он очищается небольшим противотоком чистой воды. Отделенные твердые частицы сбрасываются через выпускное отверстие для промывочной воды 7, тогда как крупинки чистого песка (которые тяжелее) возвращаются в песчаный слой 8. В результате слой находится в постоянном медленном движении вниз сквозь агрегат. Подача сжатого воздуха для песочного насоса предусматривается с панели управления 9. Таким образом, и очистка воды, и промывка песка происходят непрерывно, позволяя фильтру работать без отключения.

Высота фильтрующего слоя – 4,32 м. Площадь фильтрования одного модуля – 5 м², общая площадь фильтрования фильтров первой очереди станции – 200 м². Расход сжатого воздуха на фильтры 8 м³/мин (0,2 м³/мин на один фильтр), давление - 0,6 МПа.

По технологии, принятой на водоканале г. Курска, промывочная вода самопромывных фильтров очищается на ламельных сепараторах.

Достоинствами фильтра DynaSand являются высокая эффективность очистки от взвешенных частиц, низкие потери на напоре; низкое потребление энергии и др. Для получения и подачи сжатого воздуха к фильтрующим модулям установок обезжелезивания воды применяется компрессорная установка из 2-х компрессоров Atlas Copco ZT45 7.5 ID и 2-х воздушных ресиверов объемом 4,0 м³ каждый.

Обеззараживание очищенной воды (вторичное хлорирование) достигается путем введения гипохлорита натрия. Доза хлора - 2 мг/л. При расходе воды 1800 м³/ч и вводимой дозе 2 мг/л необходимый расход активного хлора 3,6 кг/ч. При дозировании 8 % раствора гипохлорита его расход составит 45 л/ч.

После вторичного хлорирования очищенная вода поступает в подземные резервуары чистой воды (2 резервуара объемом 3000 м³ каждый) и с помощью насосной станции II подъема подается потребителям.

В таблице 1 приводятся сведения о качестве питьевой воды двух водозаборов города Курска: Киевского (до и после станции обезжелезивания) и Зоринского (в скважине и в насосе II подъема), питьевая вода которого не подвергается деферризации.

Таблица 1

Показатели качества питьевой воды Киевского и Зоринского водозаборов города Курска

Показатели	Единицы измерения	ПДК, не более	Показатели качества воды			
			вода Киевского в/з (до станции обезжелезивания, альб-сеноманский водоносный горизонт)	вода Киевского в/з после насоса насосной станции (после станции обезжелезивания)	вода Зоринского водозабора (скважина, альб-сеноманский водоносный горизонт)	вода Зоринского водозабора (насос II подъема)
1	2	3	4	5	6	7
Органолептические свойства воды						
Запах при 20 °С	балл	не более 2	0	1 (хлорный)	0	0
Запах при 60 °С	балл	не более 2	0	0	0	0
Привкус при 20 °С	балл	не более 2	0	0	0	0

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
Цветность	град	не более 20 (35)	6	3	5	5
Мутность	мг/дм ³	не более 1,5(2)	1,35	< 0,58	< 0,58	< 0,58
Обобщенные показатели						
Водородный показатель	pH	6...9	7,37	7,6	7,73	7,49
Общая минерализация (сухой остаток)	мг/л	1000 (1500) ²⁾	522,4	496,8	336,8	453,0
Жёсткость общая	мг-экв/л	7,0 (10) ²⁾	7,61	6,93	5,69	6,85
Окисляемость перманганатная	мг/л	5,0	3,99	2,13	0,74	0,6
Нефтепродукты, суммарно	мг/л	0,1	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Неорганические показатели						
Алюминий (Al ³⁺)	мг/л	0,5	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Бор (В)	мг/л	0,5	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Железо (Fe, суммарно)	мг/л	0,3 (1,0) ²⁾	2,37	0,18	< 0,1	< 0,1
Кадмий (Cd, суммарно)	мг/л	0,001	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
Марганец (Mn, суммарно)	мг/л	0,1 (0,5) ²⁾	0,47	0,3	0,01	0,014
Медь (Cu, суммарно)	мг/л	1,0	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Молибден (Mo, суммарно)	мг/л	0,25	< 0,0025	< 0,0025	< 0,0025	< 0,0025
Мышьяк (As, суммарно)	мг/л	0,05	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Никель (Ni, суммарно)	мг/л	0,1	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Нитраты (по NO ³)	мг/л	45	0,72	0,77	0,57	0,58
Свинец (Pb, суммарно)	мг/л	0,03	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Селен (Se, суммарно)	мг/л	0,01	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Стронций (Sr ²⁺)	мг/л	7,0	0,6	0,5	0,4	0,4
Сульфаты (SO ₄ ²⁻)	мг/л	500	107,64	99,38	24,1	75,84
Фториды (F ⁻)	мг/л	1,2-1,5	0,54	0,3	0,2	0,38
Хлориды (Cl ⁻)	мг/л	350	14,25	19,76	5,64	9,43
Хром (Cr ⁺⁶)	мг/л	0,05	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025
Цинк (Zn ²⁺)	мг/л	5,0	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Сероводород (по сульфидам)	мг/л	0,003	0,003	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Органические вещества						
Фенол	мг/л	0,001	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
Содержание вредных химических веществ в воде после обработки в системе водоснабжения						
Хлор остаточный свободный	мг/л	в пределах 0,3-0,5	-	0,2	-	-

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
Микробиологические показатели воды						
Термотолерантные колиформные бактерии	Число бактерий в 100 мл	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Общие колиформные бактерии	Число бактерий в 100 мл	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Общее микробное число	Число образующих колонии бактерий в 1 мл	не более 50	0	0	0	0
Радиационные показатели безопасности питьевой воды						
Общая α - радиоактивность	Бк/л	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Общая β - радиоактивность	Бк/л	1,0	0,8	0,5	0,5	0,6

Как видно из представленных данных, станция обезжелезивания позволяет уменьшить содержание общего железа в питьевой воде более, чем в 13 раз, до концентрации 0,18 мг/л. Кроме того, происходит снижение концентрации ионов марганца, общей жесткости, окисляемости, β -радиоактивности. С целью исключения вторичного загрязнения воды при ее прохождении по магистральным водопроводам МУП «Водоканал г. Курска» проводит реконструкцию водоводов с заменой на трубопроводы, изготовленные из полиэтилена. Это позволит добиться поддержания высокого качества очищенной воды в жилых домах города Курска.

Таким образом, можно сделать вывод, что задача снабжения курян питьевой водой нормативного качества перешла из приоритетной в достижимую уже в 2013 году, благодаря применению передовых технологий и оборудования для очистки питьевой воды.

Список литературы

1. Доклад о состоянии и охране окружающей среды на территории Курской области в 2013 г. [Текст] / Департамент экологической безопасности и природопользования Курской области. Курск, 2014. С. 174.
2. Информационный бюллетень о состоянии недр на территории Курской области в 2011 г. Выпуск 17. ТЦ «Курскгеомониторинг», Курск, 2012 г., 118 с.
3. <http://www.dddkursk.ru/lenta/2014/03/14/020211/> Дата обращения 13.10.2014
4. Технологический регламент по эксплуатации первой очереди станции обезжелезивания на площадке Киевского водозабора. Курск, 2011. с. 79.
5. Будыкина, Т.А. Технология подготовки питьевой воды [Текст]/ Т.А. Будыкина, П.П. Кукин, В.М.Попов.- КурскГТУ, 2006. 230 с.

АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДЫ, ПОДГОТОВЛЕННОЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОЗОНИРОВАНИЯ

Т.А. Краснова, И.В. Тимошук, Ю.Ю. Манник

Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

Проведено исследование адсорбции фенола, формальдегида и ацетальдегида на активных углях (АУ) марок АГ-3, АБГ, КсАУ отличающихся природой, структурой, удельной поверхностью. Установлены основные закономерности, особенности и механизм адсорбции органических компонентов на АУ.

Ключевые слова: адсорбция, активные угли, питьевая вода, фенол, формальдегид, ацетальдегид.

В настоящее время проблема обеспечения населения качественной питьевой водой имеет большую значимость и актуальность для жизнеобеспечения и охраны здоровья людей. В водах практически всех источников содержатся фенолы, образующиеся в результате естественных процессов жизнедеятельности высшей водной растительности планктона и живых организмов, а так же поступающие в результате человеческой деятельности со сточными водами. При подготовке поверхностных вод для питьевого водоснабжения помимо хлорагентов в качестве дезинфектанта и окислителя органических загрязнителей также возможно использование озона. В процессе обеззараживания воды озоном образуются побочные продукты, такие как формальдегид и ацетальдегид. При воздействии на человека они поражают ЦНС, печень, почки, обладают токсичными и канцерогенными свойствами.

В связи с этим возникает необходимость разработки технологии доочистки воды от органических соединений, в том числе фенола, формальдегида и ацетальдегида. Для очистки вод от микропримесей органических соединений целесообразнее использовать адсорбционные методы.

Эффективность адсорбционной очистки воды от органических соединений активными углями определяется по совокупности исследований равновесия, кинетики и динамики адсорбционного процесса. Работы в этом направлении практически не проводятся и требуют своего практического решения.

Исследование адсорбции органических веществ из водных растворов индивидуальных компонентов в интервале концентраций формальдегида, фенола, ацетальдегида от 0,0001 до 50 ммоль/дм³ проводилось в статических условиях с использованием активных углей марок АГ-3, КсАУ, АБГ.

По полученным экспериментальным данным адсорбции формальдегида, фенола, ацетальдегида из растворов индивидуальных компонентов углеродными сорбентами были построены изотермы адсорбции и рассчитаны значения параметров адсорбции фенола и формальдегида из водных растворов для всех углей (таблица 1) с использованием теорий мономолекулярной адсорбции (уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра), теории объемного заполнения микропор (уравнение Дубинина-Радushкевича, модифицированное для случая адсорбции из водного раствора) и обобщенной теории полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ). Все изотермы адсорбции проанализированы в соответствующих координатах линеаризации данных уравнений.

Из-за высокой растворимости в воде, ацетальдегиду термодинамически более выгодно находиться в растворе, чем адсорбироваться на АУ [1]. Однако, в связи с тем, что исходная концентрация ацетальдегида низкая, и он практически полностью адсорбируется из водных растворов на АУ, использование основных теорий адсорбции

для расчета основных адсорбционных параметров ацетальдегида не представляется возможным.

Таблица 1

Параметры адсорбции органических веществ из водных растворов исследуемыми активными углями в статических условиях

Тип уравнения		фенол		
		КсАУ	АГ-3	АБГ
Фрейндлиха	1/n	0,64	0,43	0,46
	b, ммоль/г	14,3	10,53	5,83
Ленгмюра	a _m , ммоль/г	2,001	0,75	0,459
БЭТ	a _m , ммоль/г	2,007	0,894	0,046
	-Q, кДж/моль	17,42	13,45	17,7
Дубинина - Радushкевича	a _{max} , ммоль/г	6,75	2,14	0,009
	E ₀ , кДж/ммоль	14,9	15,9	15,7
	W, дм ³ /кг	1,115	0,25	0,086
Тип уравнения		формальдегид		
		КсАУ	АГ-3	АБГ
Фрейндлиха	1/n	1,23	0,99	1,07
	b, ммоль/г	2,93	1,67	0,89
Ленгмюра	a _m , ммоль/г	20,8	11,1	3,92
БЭТ	a _m , ммоль/г	33,3	23,8	17,54
	-Q, кДж/моль	17,3	15,9	16,7
Дубинина - Радushкевича	a _{max} , ммоль/г	33,1	20,1	9,2
	E ₀ , кДж/ммоль	10,1	14,7	10,4
	W, дм ³ /кг	0,334	0,54	0,09

Полученные экспериментальные данные и расчетные параметры позволяют сделать вывод, что адсорбция фенола, формальдегида, ацетальдегида имеет физическую природу, причем для фенола превалирует неспецифическое и частично специфическое взаимодействие за счет образования водородной связи, для формальдегида более характерно специфическое взаимодействие. Формальдегид взаимодействует с КФГ поверхности АУ и даже может служить для молекулы формальдегида вторичным активным центром, что обуславливает самую высокую величину адсорбции. Для ацетальдегида характерно специфическое взаимодействие за счет водородной связи [2].

Комплексная оценка адсорбционных характеристик исследованных углеродных сорбентов в статических условиях позволила расположить их по эффективности извлечения: фенола, формальдегида и ацетальдегида в ряд: КсАУ > АГ-3 > АБГ.

Список литературы

1. Краснова Т.А. Разработка технологии доочистки питьевой воды от формальдегида и ацетальдегида / Т.А.Краснова, И.В.Тимошук, А.К.Горелкина // Вода: химия и экология. - 2014. - №1. - С.92-96.
2. Тимошук И.В. Изучение состояния поверхности активного угля после адсорбции органических соединений /И.В.Тимошук, Н.С.Голубева, Т.А.Краснова, Т.А.Туманова // Экология и промышленность России. – 2010. - №10. - С.58-59.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ

Т.В. Шевченко, Ю.В. Устинова, Ш.А. Файрушин

Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

Представленная работа относится к получению новых эффективных флокулянтов на основе полиакриламида, которые как универсальные вспомогательные материалы, могут широко использоваться для водоподготовки питьевой воды, сгущения и очистки промышленных суспензий, для обогащения минерального и угольного сырья, для осветления шламовых вод и т.д.

Цель исследований - получить безреагентным способом новую форму эффективного с повышенной молекулярной массой модифицированного флокулянта на основе полиакриламида (ПАА), что автоматически увеличивает в его присутствии скорость осаждения и обезвоживания дисперсной фазы суспензий при пониженном удельном расходе с одновременным повышением степени очистки водных систем от механических примесей.

Известно, что основными причинами, заставляющими заниматься модификацией полиэлектролитов, является стремление изменить структуру макромолекул этих соединений с целью повышения массы макромолекул или увеличения степени их разветвления, что является неременным условием повышения эффективности флокулянтов. Некоторые полимеры, в том числе и ПАА, нельзя получить в таком измененном виде непосредственным промышленным синтезом [1]. Это процесс проводится дополнительно с использованием модификаторов и называется поэтому модификацией.

Поставленная цель повышения макромолекулярной массы достигается обработкой твердой формы ПАА микроволнами (МВО) с частотой 2,45 ГГц.

Наличие эффекта модификации (повышение молекулярной массы и кинематической вязкости растворов) при такой обработке объясняется явлениями первоначальной деструкции исходного высокомолекулярного соединения под действием волновой энергии с последующей сборкой макромолекул в другом, более сложном сшитом виде.

В настоящее время известны различные способы модификации ПАА в жидкой фазе с использованием активных бифункциональных органических соединений. При этом в качестве бифункциональных соединений применяют гликоли, органические дихлориды, хлоргидрины, аминокислоты и др.

Однако, в практическом плане наиболее интересен способ модификации полимеров в твердой фазе безреагентным способом, т.е. без добавки модификаторов. Этот процесс может осуществляться с помощью первоначальной целенаправленной деструкции макромолекул с применением МВО, которая предполагает не только разрыв макромолекул на отдельные активные частицы (радикалы), но и последующую сборку с образованием новых видов структур.

Механизм модификации в твердой фазе в присутствии МВО изучен недостаточно, а методы инициирования таких реакций ограничены. Однако известно, что процессы модификации в твердой фазе независимо от вида энергетического воздействия можно условно разделить на две стадии - медленные и быстрые.

Первая медленная стадия под действием подводимой энергии протекает с высоким значением энергии активации. Она начинается с возникновения напряжения и дефектов, в кристаллической решетке с одновременным изменением межатомных расстояний. При

этом в твердой материале возникают радикалы - активные частицы с неспаренными электронами. Время жизни этих радикалов в твердой фазе на несколько порядков выше, чем в растворах. Радикалы «консервируются» в твердой фазе и могут существовать в ней несколько недель или несколько месяцев.

Вторая стадия процесса модификации, что было доказано методами электронной микроскопии, протекает со взрывной скоростью при добавке к твердой фазе растворителя (для ПАА- это вода). Такое явление объясняется повышением подвижности отдельных частей кристаллической решетки и радикалов, находящихся внутри твердой фазы. Полученные ранее радикалы присоединяются к макромолекулам ПАА, создавая сшитые или разветвленные структуры.

Такие превращения полимеров имеют большое практическое значение, т.к. дают возможность создавать новые классы высокомолекулярных соединений и в широком диапазоне менять свойства и области их применения. Для проведения эксперимента исходная промышленная твердая форма флокулянта на основе ПАА в анионной форме с высокой молекулярной массой 20 млн. а.е.м. подвергалась воздействию МВО (2,45ГГц) в течение оптимального, ранее выбранного времени. Далее вся облученная партия ПАА сразу же после облучения растворялась в воде для получения раствора с концентрацией 0,5 %. Вискозиметрическим методом определялась молекулярная масса полученного флокулянта в растворе. Она составляла после микроволнового воздействия 40 млн а.е.м.

Из проведенных исследований следует, что при облучении исходной твердой фазы флокулянта с последующим ее растворением получают растворы с повышенной молекулярной массой. Использование растворов модифицированного флокулянта предложенным способом способствует снижению расходной нормы ПАА и увеличению скорости очистки суспензий в промышленных условиях.

УДК 628.162.1

УДАЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА НА САМОМОДИФИЦИРУЮЩИХСЯ ЗАГРУЗКАХ

Е.В. Мигалатий, Г.Б. Браяловский, О.Б. Насчетникова

Уральский федеральный университет имени Б.Н. Ельцина

Приведены результаты очистки подземных вод с высоким содержанием марганца. Предложена новая технология деманганации на основе постоянно обновляющегося каталитического слоя.

Ключевые слова: деманганация, модификация загрузки.

Марганец присутствует в земной коре в большом количестве и обычно он встречается вместе с железом. Содержание растворимого марганца в подземных и поверхностных водах, бедных кислородом, достигает нескольких мг/л. Российские санитарные нормы ограничивают уровень предельно-допустимого содержания марганца в воде хозяйственно-питьевого назначения до 0,1 мг/л, а в некоторых странах Европы эта величина ниже 0,05 мг/л. Превышение содержания марганца ухудшает органолептические свойства воды. При уровне выше 0,1 мг/л марганец приводит к появлению пятен на санитарно-технических изделиях, а также нежелательного привкуса воды. На трубопроводах образуется пленка, которая отслаивается в виде черного осадка.

В подземных водах марганец находится в виде хорошо растворимых солей в двухвалентном состоянии. Для удаления марганца из воды его необходимо перевести в нерастворимое состояние окислением Mn^{2+} в Mn^{3+} и Mn^{4+} . Окисленные формы марганца гидролизуются с образованием практически нерастворимых гидроксидов $Mn(OH)_3$ и $Mn(OH)_4$. Последний при осаждении на зернистой загрузке фильтра проявляет каталитические свойства, т.е. ускоряет процесс окисления двухвалентного марганца растворенным кислородом.

Подземные воды Свердловской области зачастую загрязнены марганцем. В некоторых случаях это носит нетипичный характер, когда марганца во много раз больше чем железа.

На кафедре Водного хозяйства и технологии воды УРФУ были проведены исследования по деманганации подземных вод г. Верхняя Пышма. Содержание марганца 4,5 мг/л, железа – 0,6 мг/л, окисляемость 5,5 мг O_2 /л, кремния – 17 мг/л, рН=6,8.

Была принята реагентная схема очистки, при которой в воду вводились соответствующие реагенты, а далее вода сразу фильтровалась на легкой зернистой загрузке из дробленых диатомитовых пород со скоростью 10-12 м/ч.

Предварительные исследования показали, что смешение данной воды с кислородом или хлором даже при подщелачивании не приводили к выпадению марганца независимо от дозы.

Далее были проведены опыты по окислению марганца перманганатом калия с последующей фильтрацией. Результаты показаны на рис.1.

Введение даже небольших доз перманганата калия снизили содержание марганца в фильтрате до 1,5-2 мг/л. Однако увеличение дозы не привело к увеличению эффекта очистки. Это можно связать с тем, что перманганат расходуется на окисление органических веществ. Если увеличивать концентрацию перманганата калия значительно, свыше 20 мг/л, то может иметь резкое повышение содержание марганца в фильтрате, из-за проскока перманганата в фильтрат. Получить воду питьевого качества данным методом возможно, если увеличить время контакта высокой дозы реагента с водой с последующей фильтрацией, но это ведет к

появлению дополнительной технологической операции, необходимости монтировать реактор перед скорыми фильтрами.

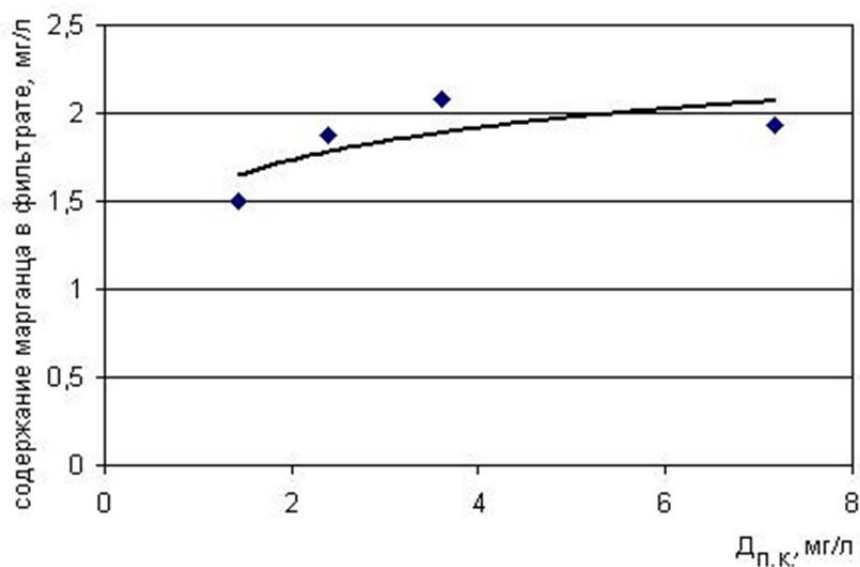


Рис. 1. Зависимость концентрации марганца в фильтрате от дозы перманганата калия (pH=6,8)

Для эффективного окисления марганца необходимо, чтобы величина pH очищаемой воды была на уровне 8,0-8,5. Предыдущий эксперимент был повторен, но теперь вода дополнительно подщелачивалась едким натром до pH 8,5. Результаты опыта показаны на рис. 2.

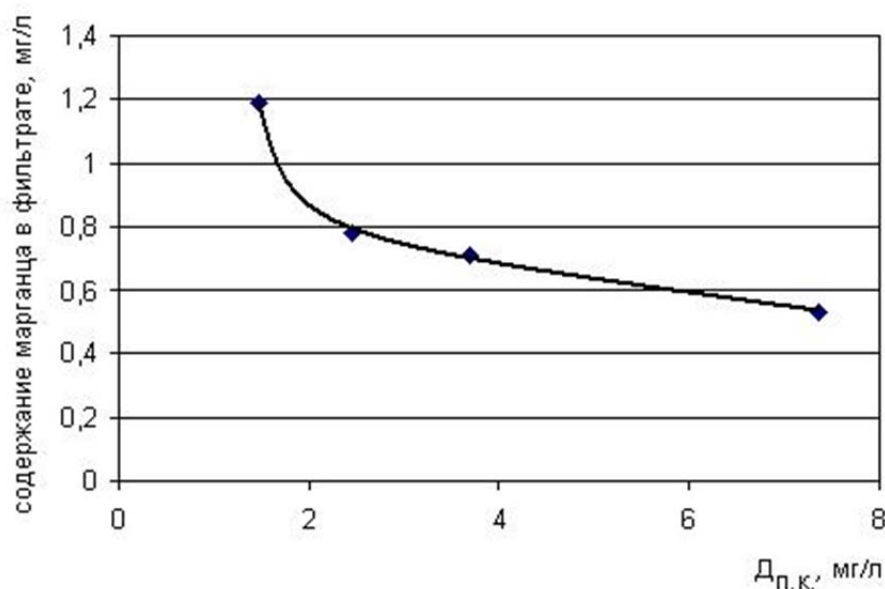


Рис. 2. Зависимость концентрации марганца в фильтрате от дозы перманганата калия (pH=8,5)

Как видно из рис.2, увеличение дозы перманганата калия ведет к снижению содержания марганца в фильтрате. Однако зависимость не линейная и эффективность очистки с увеличением дозы растет медленно.

В процессе фильтрации воды смешанной с перманганатом калия используемая загрузка модифицировалась: её гранулы покрылись слоем гидроксида марганца, который

выполняет сразу несколько функций: выступает в роли катализатора реакции окисления, окисляет марганец и сорбирует органические вещества.

На такой модифицированной загрузке была произведена очистка воды, при этом в воду вводился окислитель (гипохлорит натрия) и подщелачивающий реагент (едкий натрий). Результаты эксперимента приведены на рис.3.

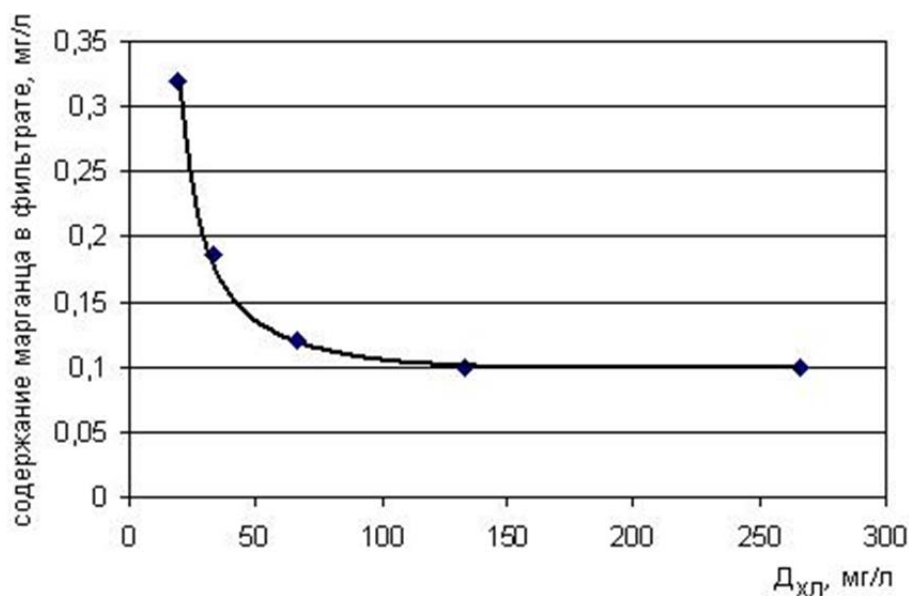


Рис. 3. Зависимость концентрации марганца в фильтрате от дозы активного хлора (рН=8,5)

Как видно из графика, на модифицированной загрузке при дозе хлора свыше 100 мг/л происходит удаление марганца до питьевых норм. Остаточный хлор при этом составляет порядка 80 мг/л, что требует дополнительной технологической операции для его удаления. Также необходимо помнить, что каталитический слой (слой гидрооксида марганца на поверхности гранул) будет загрязняться органическими веществами и соединениями кремния, при этом эффективность очистки будет постоянно падать.

Чтобы избавиться от недостатков вышеперечисленных методов была разработана технология деманганизации на самомодифицирующейся загрузке. Суть технологии состоит в следующем. В исходную воду вводится щелочной реагент и окислитель – гипохлорит натрия. При этом в исходную воду постоянно вводится перманганат калия в дозе порядка 2-5 мг/л. Перманганат мгновенно реагирует с марганцем и органическими веществами с образованием гидрооксида марганца – катализатором реакции окисления марганца. Загрузка фильтра при этом постоянном модифицируется свежими порциями катализатора. На такой загрузке загрязненный катализатор непрерывно покрывается новой пленкой, что позволяет окислять марганец даже при небольших дозах хлора. Загрузку необходимо регенерировать каждые 6 часов обратной промывкой, поскольку нарастающий каталитический слой начинает выдавливаться в фильтрат.

На основе данной технологии была создана установка по деманганизации подземной воды г. Верхняя Пышма производительность 300 куб.м/сут. Доза перманганата калия составила 3 мг/л, доза хлора 5 мг/л. Концентрация марганца после очистки – менее 0,05 мг/л. Годовой опыт эксплуатации показал надежность и эффективность данного технологического решения.

РЕКОНСТРУКЦИЯ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ ГОРОДА КУРСКА

Н.А. Цуканов*, Т.А. Будыкина**, Е.Н. Спицын*

*Муниципальное унитарное предприятие «Водоканал города Курска»

**Курский государственный университет

Рассматриваются инженерные мероприятия по реконструкции очистных сооружений города Курска и ожидаемые результаты такой модернизации.

Ключевые слова: сточные воды, реконструкция, городские очистные сооружения (ГОС).

Очистные сооружения г. Курска производительностью 150 тыс. м³/сут., построенные в 1980 г. по проекту института «Гипрокоммунводоканал», включают в себя сооружения механической и биологической очистки [1]. Фактическая мощность сооружений – 135 тыс. м³/сут.

Технология очистки сточных вод включает в себя следующие процессы (рис. 1):

1. Транспортировка сточной воды;
2. Механическая очистка;
3. Биологическая очистка;
4. Обеззараживание;
5. Сбраживание и обезвоживание осадка.

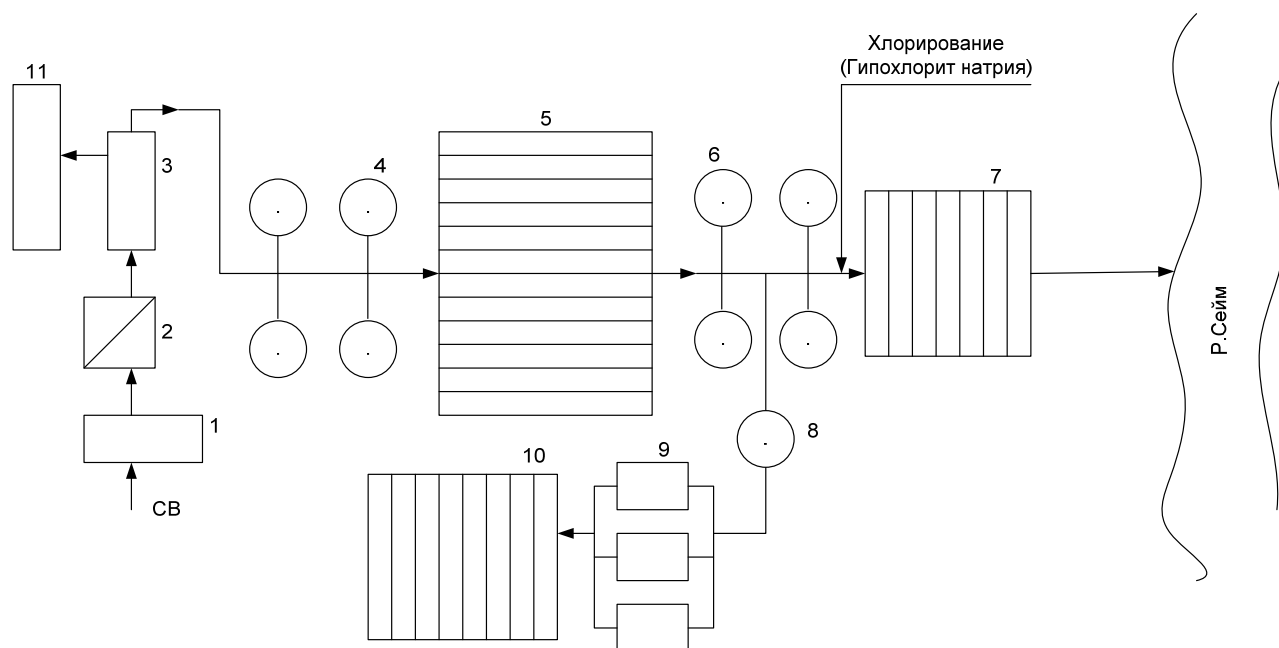


Рис. 1. Схема очистных сооружений г. Курска

1- приемная камера; 2- решетки; 3 - горизонтальные песколовки; 4 - первичные отстойники; 5 – аэротенки; 6 - вторичные отстойники; 7- контактные резервуары; 8 – илоуплотнитель; 9 – механическое обезвоживание осадка; 10 - иловые площадки; 11- песковые площадки

В приемную камеру городских очистных сооружений поступают смешанные производственные и хозяйственные сточные. Очистка происходит за счёт прохождения воды последовательно через сооружения различного назначения.

В состав механической очистки входят решетки, песколовки с песковыми площадками и первичные отстойники. Из приемной камеры, где происходит гашение напора воды, сточная вода подается на решетки, где происходит задержание крупных отбросов из сточной жидкости (установлены 2 решётки типа РМУ-5 Б, одна - типа МГ).

С решеток сточная вода по открытым лоткам поступает на горизонтальные песколовки с механическим удалением песка при помощи скребков и гидроэлеваторов. Далее сточные воды по открытым лоткам поступают на первичные радиальные отстойники диаметром 40 м, рассчитанные на 1,5 часовое отстаивание. Осветленная от нерастворенных и, частично, коллоидных загрязнений органического происхождения вода отводится на биологическую очистку.

В состав биологической очистки входят аэротенки, вторичные отстойники, иловая насосная, совмещенная с воздуходувной станцией, илоуплотнитель. Применяется 4-коридорный аэротенк. Размеры коридора: 9х5,2х120. Помимо осветленной воды после первичных отстойников в аэротенк постоянно подается активный ил из вторичных отстойников и воздух с воздуходувной станции в количестве 750 000 м³/сут.

Для выделения активного ила из сточной жидкости служат вторичные радиальные отстойники диаметром 40 м, а для снижения влажности ила – механическое обезвоживание в цехе механического обезвоживания осадка.

Очищенная сточная вода после вторичных отстойников поступает в контактные каналы, где подвергается хлорированию 5%-м раствором гипохлорита натрия, и затем по двум трубопроводам длиной 425 м Д=1200 мм сбрасывается в р. Сейм через береговой оголовок.

Река Сейм (бассейн р. Днепр) – главная водная артерия области. Класс качества воды в реке относится к разряду «А» - «загрязненная». Характерными загрязнителями реки являются органические соединения (ХПК), соединения меди, азот нитритный и аммонийный, железо общее, фосфаты [2].

С целью достижения нормативных показателей качества очистки воды на очистных сооружениях города Курска, уменьшения суммарного сброса взвешенных веществ, БПКполн, азота аммонийного, нитритов, нитратов, фосфатов и, соответственно, улучшения качества воды в реке-водоприемнике, а также для достижения проектной производительности сооружений – 150 тыс. м³/сут., разработан проект реконструкции системы биологической очистки ГОС [3].

Проектом предусматривается модернизация существующего здания решеток за счет установки винтового конвейера для сбора и транспортировки отбросов; винтового отжимного пресса для промывки и отжима отбросов с решеток; строительство станции приготовления раствора окислительного препарата для обеззараживания и дегельминтизации сточных вод и осадков. Указанная модернизация позволит уменьшить в 5-7 раз количество задержанных отходов, что позволит сократить затраты на их вывоз; обеспечить санитарно-эпидемиологическую безопасность отбросов с решеток.

Согласно проекту, при реконструкции очистных сооружений будут введены в эксплуатацию новые сооружения – преаэратор с целью снижения концентрации сульфидов в сточных водах, первичные радиальные отстойники (2 шт.), аэротенки (2 шт.), вторичные радиальные отстойники (2 шт.). Предполагается проведение биологической очистки сточных вод в системе «аэротенки + вторичные отстойники» с внедрением процессов биологической нитрификации, денитрификации и дефосфотации (NDN+P), т.е. организации аноксидных, анаэробных, аэробных зон с организацией внутреннего рецикла иловой смеси. Это позволит «управлять» процессом очистки, изменяя дозы активного ила в аэротенках, концентрации кислорода в разных зонах аэротенков, а в конечном итоге – снизить концентрацию биогенных элементов в исходных стоках.

Очищенные сточные воды перед выпуском в реку будут подвергаться доочистке на дисковых полупогружных самоочищающихся фильтрах DynaDisc (Nordic Water Products AB, Швеция) для снижения концентрации взвешенных веществ и БПК до норм НДС в р. Сейм; а затем - обеззараживанию ультрафиолетовым облучением на установках фирмы НПО «ЛИТ» (г. Москва) вместо традиционного хлорирования.

Предлагается также осуществлять промывку и обезвоживание песка песколовок на оборудовании MEVA SWA фирмы Nordic Water Products AB, Швеция.

Ожидаемое качество сточных вод на выпуске с реконструируемых очистных сооружений представлено в таблице 1.

Таблица 1

**Ожидаемое качество сточных вод на выпуске с реконструируемых
очистных сооружений [3]**

№ п/п	Наименование показателя	Ед. изм.	Концентрация загрязнений сточных вод			
			до очистки	после очистки	эффект очистки, %	Норматив допустимого сброса (НДС)
1	рН	ед. рН	7,9	7,1		
2	ХПК	мг/дм ³	710,5	35,5	95	
3	Взвешенные вещества	мг/дм ³	245,0	5,0	98	11,4
4	Ион аммония (по N)	мг/дм ³	34,2	0,37	98	1,8
5	Нитрит-ион (по N)	мг/дм ³	0	0,02	-	2,7
6	Нитрат-ион (по N)	мг/дм ³	0	8,1	-	40,0
7	БПК ₅	мг/дм ³	250,0	2,0	99	2,55
8	БПК _п	мг/дм ³	326,8	2,6	99	3,65
9	Фосфаты	мг/дм ³	4,15	0,2	95	0,51
10	Хлориды	мг/дм ³	152,7	145,0	5	150,0
11	Сульфаты	мг/дм ³	150,0	143,0	5	150,0
12	Железо общ.	мг/дм ³	3,4	0,11	97	0,11
13	Нефтепродукты	мг/дм ³	2,3	0,07	97	0,08
14	АПАВ	мг/дм ³	1,75	0,087	95	0,1
15	Медь	мг/дм ³	0,02	0,003	85	0,0036

Как видно из представленных данных таблицы 1, реконструкция очистных сооружений позволит существенным образом изменить качество отводимых с ГОС сточных вод, снизить концентрации основных загрязняющих веществ на 85-99 %.

Это, в целом, повысит эффективность работы очистных сооружений, снизит негативное влияние очистных сооружений не только на водный объект – реку Сейм, но и будет способствовать уменьшению загрязнения атмосферного воздуха, подземных вод и литосферы.

Список литературы

1. Будыкина Т.А., Емельянов С.Г. Процессы и аппараты защиты гидросферы- М.: Издательский центр «Академия», 2010 г. - 288 с.
2. Доклад о состоянии и охране окружающей среды на территории Курской области в 2012 г. [Текст] / Правительство Курской области; Комитет природных ресурсов по Курской области. Курск, 2013. - с. 167.
3. Проектная документация «Реконструкция системы биологической очистки на городских очистных сооружениях г. Курска». Раздел 8 «Перечень мероприятий по охране окружающей среды». ЗАО НПО «ЭкоТОН», 2013 г. с. 161.

УДК 66.065.54:57.017.35

ОБОСНОВАНИЕ РАСХОДА РЕАГЕНТОВ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЕССОЛИВАЮЩИХ ФИЛЬТРОВ

Г.В. Славинская*, Н.С. Кузнецова**

*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

**Воронежский государственный университет

В работе описан опыт регенерации катионитового и анионитового фильтров первой ступени обессоливания. Показано, что продуктивнее использовать не серную, а соляную кислоту, причем полезно выдерживать иониты 2-3 ч в растворах регенерантов, что углубляет десорбцию железа и кремнекислоты.

Процессы ионного обмена нашли широкое применение в разных отраслях промышленности. Самое большое количество ионитов используется с целью подготовки воды для атомной и теплоэнергетики. Простота аппаратного оформления и возможность получения огромных объемов обессоленной воды имеют большое преимущество перед другими методами деминерализации воды. Но большим недостатком ионообменного метода является образование сточных вод от регенерации катионитовых и анионитовых фильтров. В начальные годы развития ионообменных технологий регенерацию фильтров проводили до выравнивания концентраций раствора реагентов на входе и выходе из фильтра. Впоследствии регенерацию стали осуществлять с меньшим расходом кислоты и щелочи чисто интуитивно.

Для оценки работы эффективности обессоливающих фильтров и изыскания путей совершенствования режимов регенерации нами проведен анализ кислотных и щелочных регенераторов фильтров первой ступени производительностью 30 м³/ч диаметром 1,5 м (объем ионитов 3 м³).

Регенерация катионитового фильтра проводили раствором серной кислоты. Чтобы предупредить образование гипса (трудно растворимого сульфата кальция) раствор кислоты подавали в водяную подушку (~500 л) над слоем катионита. Объемная скорость потока раствора кислоты 7440 л/ч, линейная – 4,2 м/ч. При такой системе подачи раствора H₂SO₄ концентрация ее повышалась постепенно от 0 до 0,65 моль/л. Пробы регенерата для анализа отбирали через каждые 600 л. Определены: свободная кислота, содержание суммы кальция и магния, суммы натрия и калия, сульфат-ион. По этому показателю рассчитали концентрацию раствора кислоты на входе в слой катионита.

На рис. 1 показано уменьшение концентрации серной кислоты при прохождении через слой катионита, на рис. 2 – рост и затем уменьшение содержания ионов щелочных и щелочно-земельных металлов. Сопоставление рисунков приводит к выводу, что основное количество катионов десорбируется при расходе 4 м³ раствора, когда концентрация кислоты станет равной 1 моль/л, то есть максимальной.

То есть вся остальная кислота израсходована непроизводительно и ее значительное количество содержится в сточных водах. Расчет показал, что использовано всего 35 % кислоты. Регенерация серной кислотой сопряжена с риском загипсовывания фильтра, поэтому нельзя снижать скорость потока. Но для более глубокой регенерации полезна низкая скорость пропускания раствора, то есть проводить регенерацию во времени.

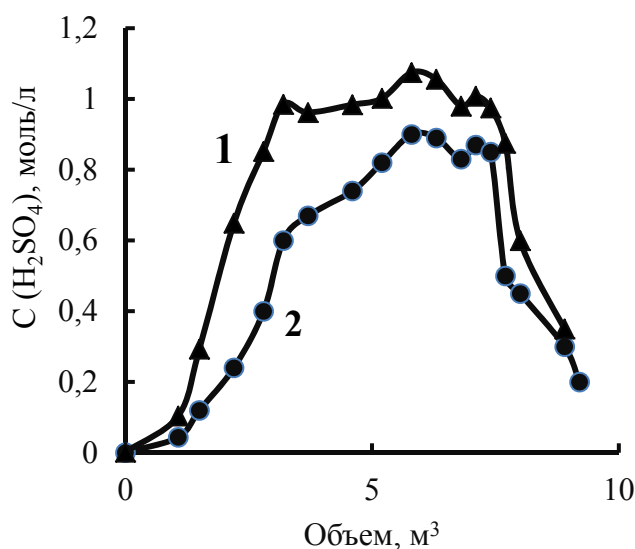


Рис. 1. Изменение концентрации кислоты в процессе регенерации серной кислотой

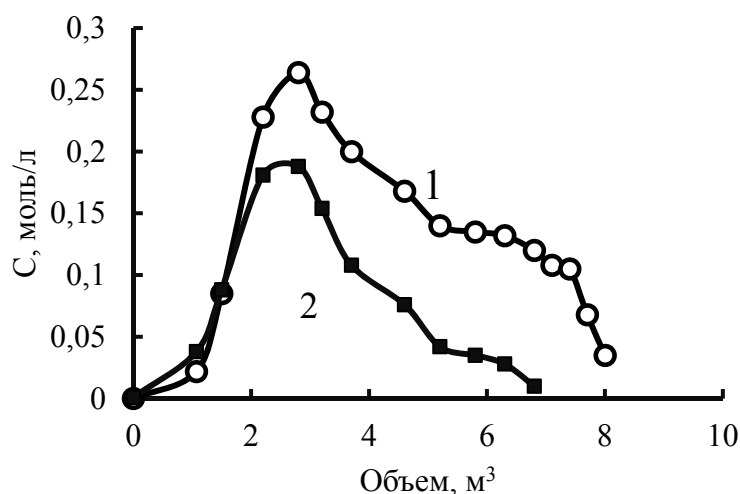


Рис. 2. Изменение концентрации ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) (1) ($\text{Na}^{+} + \text{K}^{+}$) (2) в процессе регенерации

Такой режим возможен только растворами соляной или азотной кислот. Промывные воды содержат значительное количество HCl , поэтому можно использовать их вторично – для регенерации, если укрепить раствор концентрированной HCl , или использовать их для взрыхляющей предрегенерационной промывки слоя катионита. Особенно эффективно выдерживание в кислоте катионита, так как при этом резко возрастает эффективность удаления не только кальция и магния, но главное – железа. Это увеличивает долю использованной кислоты, то есть объем сброса кислоты в сточные воды. Следует отметить, что нет необходимости полностью десорбировать ионы кальция и магния – они при отработке фильтра появляются в фильтрате последними, но при исчерпании емкости первыми проскоковыми ионами являются K^{+} и Na^{+} -ионы. Поэтому после вымывания их из катионитового фильтра основного количества щелочных металлов регенерацию можно прекратить.

Регенерацию анионитового фильтра проводили растворами NaOH разной концентрации – низкоосновные (ЭДДЭ-10П или АН-31) – 0,25, высокоосновные анионита тиа АВ-17-8 – 1,0 М растворами, что в случае первых обусловлено низкой устойчивостью низкоосновных анионитов в концентрированных растворах щелочей. Высокоосновные аниониты десорбируют кремниевые кислоты только концентрированными щелочными растворами.

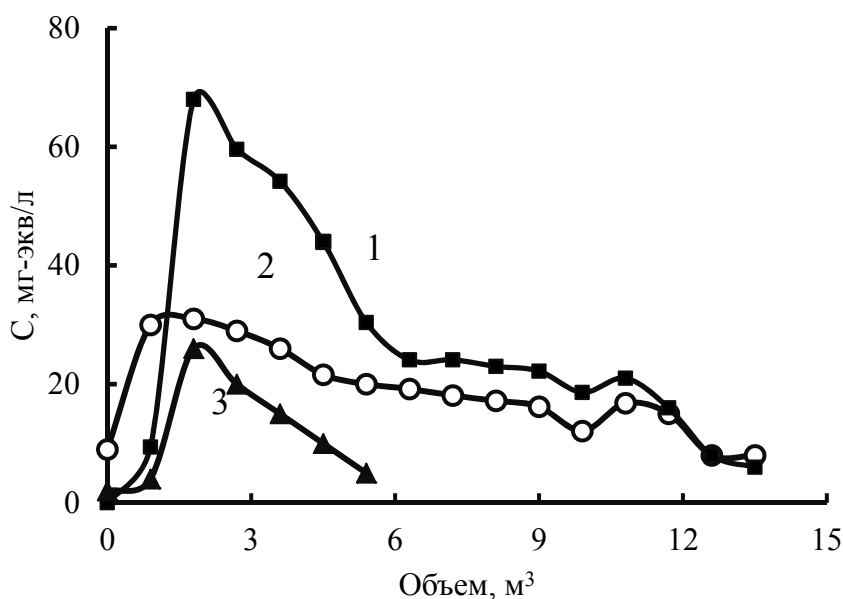


Рис. 3. Изменение концентрации ионов SO_4^{2-} - (1), Cl^- - (2) и CO_3^{2-} (3) – ионов в регенерате

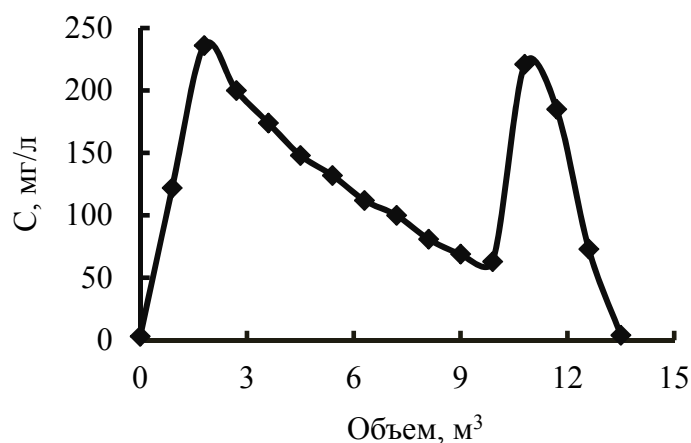


Рис. 4. Кривая десорбции кремниевой кислоты из анионита АВ-17-8 1 М NaOH

Анионитовый фильтр регенерировали раствором щелочи 0,85 моль/л до достижения такого же содержания щелочи в регенеранте. Скорость подачи раствора – 180 л/мин в течение 1 часа. Затем регенерацию остановили на 2 часа. Анализ показал, что 36 % извлеченной кремниевой кислоты десорбирован именно за эти 2 часа.

Видно, что карбонат-ионы расходом 6 м³ раствора извлекаются полностью. В этом объеме содержатся 82 % хлорид-ионов и 84 % - сульфат ионов. То есть остальное количество щелочного раствора вымывает из загрузки фильтра менее 20 % сорбированных фильтром анионов кислот, но при этом расход щелочи в 2 раза превышает необходимое количество щелочи. Поэтому, очевидно, в данном случае можно было ограничиться применением меньшего количества регенеранта.

Список литературы

1. Славинская Г.В., Зеленева Л.А., Кузнецова. Анализ работы установок ионообменного обессоливания природных вод // Теория и практика сорбционных процессов. - Воронеж: Изд-во Воронеж.ун-та. - 1983. - Вып. 16. - С. 101-105.

УДК 628.38:66.081

ОБРАБОТКА ОСАДКОВ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Н.С. Царев

Уральский федеральный университет имени Б.Н. Ельцина

В статье приведены физико-химические и технологические свойства осадков, образующихся в процессах обработки производственно-дождевых и эмульсионных сточных вод металлургических предприятий реагентными методами с использованием алюмосиликатных сорбентов и флокулянтов. Описаны особенности обезвоживания рассматриваемых осадков различными способами. Приведены данные для проектирования узлов механического обезвоживания осадков.

Ключевые слова: Алюмосиликатные сорбенты, производственные сточные воды, осадки, обезвоживание.

Перспективными способами очистки различных видов природных вод и производственных сточных вод являются сорбционные методы, основанные на применении твердофазных сорбционно-флокулирующих реагентов одноразового использования [1, 2].

Реагенты этого класса дозируют в виде суспензии в поток очищаемых сточных вод до ввода раствора флокулянта перед камерой хлопьеобразования отстойника. При использовании указанных реагентов сохраняются все достоинства сорбции с точки зрения глубины очистки воды и устраняются недостатки, связанные с применением зернистых сорбционных материалов.

Твердофазные реагенты представляет собой природные, специальным образом модифицированные алюмосиликаты, имеющие свойства сорбентов, флокулянтов и соосадителей. В процессе синтеза подобных реагентов регулируют электроповерхностные, сорбционные и реологические свойства, а также гидрофильно-липофильный баланс природных материалов. Это позволяет создавать продукты с различными характеристиками и использовать их при водоподготовке и очистке производственных сточных вод. Важной особенностью указанных реагентов является то, что при их применении не происходит увеличение концентрации солевых компонентов в воде, поэтому ее можно использовать в системах производственного водоснабжения.

Одним из недостатков рассматриваемой технологии является образование в значительном количестве осадка, обезвоживание которого является важнейшей стадией технологического процесса обработки воды.

В данной работе рассмотрены особенности обезвоживания осадков, образующихся в процессах очистки производственно-дождевых сточных вод и разложения эмульсионных сточных вод металлургических предприятий.

При обработке производственно-дождевых сточных вод в отстойниках выделяются осадки, представляющие собой дисперсные системы, в которых дисперсной средой являются частицы твердофазного реагента с сорбированными их поверхностью взвешенными веществами, нефтепродуктами, соединениями металлов и другими загрязняющими компонентами сточных вод, а дисперсной средой вода. Удельный объем образующихся осадков составляет 0,3–0,5 % от объема очищенной воды. Содержание твердой фазы в осадках – 15-30 кг/м³.

Технология обезвоживания таких осадков предусматривает их кондиционирование флокулянтами, сгущение и механическое обезвоживание [3].

Для обработки осадков перед обезвоживанием рекомендуется использовать высокомолекулярные слабоосновные анионные флокулянты, например, Праестол 2510. Массовый расход полиэлектrolита для обработки осадка на стадии сгущения составляет 0,3–0,5 кг/т сухого вещества осадка, на стадии механического обезвоживания фильтрованием – 5–7 кг/т.

Сгущать осадки целесообразно с применением гравитационных или сетчатых сгустителей. Кратность снижения объема осадка при уплотнении – 2,5–3.

Механическое обезвоживание осадков эффективно проводить с помощью фильтр-прессов. При использовании камерных фильтр-прессов удельная нагрузка по сухому веществу осадка составляет $q=7$ кг/(м²·ч), влажность обезвоженного осадка – $w=65$ %; для мембранных фильтр-прессов – $q=5$ кг/(м²·ч), $w=60$ %; для ленточных фильтр-прессов – $q=11$ кг/(м²·ч), $w=80$ %. Кратность снижения объема осадка на стадии механического обезвоживания – 5–5,5.

Остановимся далее на осадках реагентного разложения эмульсионных сточных вод.

При производстве холоднокатаного проката применяют смазочно-охлаждающие жидкости (водные растворы полусинтетических эмульсолов). В процессе использования они загрязняются различными примесями, подвергаются биопоражению и в итоге теряют свои технологические свойства. Это приводит к необходимости использования свежеприготовленных смазочно-охлаждающих жидкостей и отвода эмульсионных сточных вод для разложения.

Одним из способов обработки эмульсионных сточных вод является реагентный метод с применением сорбционно-флокулирующих реагентов и флокулянтов.

В процессе разложения эмульсионных сточных вод образуется осадок с содержанием фазы 80–100 кг/м³ в количестве до 25 % от исходного объема сточных вод. Осадок состоит из твердофазного реагента и загрязняющих компонентов производственных сточных вод, в том числе значительного количества нефтепродуктов.

В настоящее время автор данной статьи проводит исследования по кондиционированию и механическому обезвоживанию осадков этого типа.

Установлено, что для обезвоживания таких осадков могут быть применены фильтр-прессы камерного типа. Удельная нагрузка по сухому веществу осадка составляет 3 кг/(м²·ч), влажность обезвоженного осадка – 40 %. Увеличить производительность оборудования предполагается с помощью флокуляционной обработки осадков.

Необходимо отметить, что для механического обезвоживания осадков производственно-дождевых и эмульсионных сточных вод не рекомендуется использовать вакуум-фильтры, поскольку при фильтровании осадков технологическое оборудование работает с низкой производительностью, а получаемые осадки имеют высокую влажность и неудовлетворительно отделяются от фильтровального материала.

Утилизировать обезвоженные осадки можно, например, в процессах производства строительных материалов.

Список литературы

1. Галкин Ю. А. Разработка системы очистки сточных вод ливневой и промышленно-ливневой канализации крупных городов и промышленных предприятий / Ю. А. Галкин // Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура. – 2012. – № 4. – С. 64 – 70.
2. Галкин Ю. А. Разработка технологии разложения отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей прокатных станов ЛПЦ-5 ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат» // Ю. А. Галкин, Д. О. Дробный, О. Ф. Дробный // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2013. – Т. 1. – № 71. – С. 195-199.
3. Царев Н. С. Обезвоживание осадков при очистке сточных вод дождевой и промышленно-дождевой канализации с применением алюмосиликатных сорбентов и флокулянтов / Водоочистка // Н. С. Царев. – 2012. – № 9. – С. 37 – 47.

УДК 628.3

УДАЛЕНИЕ РАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ КОМБИНАТОВ

В.И. Аксенов, Е.А. Вараева, К.С. Церковникова

Уральский федеральный университет имени Б.Н. Ельцина

В статье представлена технология очистки сточных вод предприятий горнопромышленного комплекса, позволяющая снизить концентрацию ионов тяжелых металлов до ПДК. Приведены результаты лабораторных исследований.

Ключевые слова: горно-обогатительный комбинат, шахтные и подотвальные сточные воды, очистка сточных вод, нейтрализация, ионы тяжелых металлов.

Сточные воды горно-обогатительных комбинатов являются огромной проблемой, которая на сегодняшний день не имеет удовлетворительного решения. Главный фактор – очищенная вода практически никогда не может быть использована повторно из-за территориального расположения комбинатов и постоянного поступления новых порций стоков. Выход – сброс этой воды в водоем, что негативно сказывается на окружающей среде ввиду низкого качества очищенной воды.

Исследования по разработке технологии обработки шахтных и подотвальных сточных вод проводились нами на различных стоках: сильно минерализованные стоки ОАО «Учалинский ГОК» (респ. Башкирия) и с менее агрессивным составом, образующиеся на Сибайском филиале ОАО «Учалинский ГОК», а так же на монголо-российском КОО «Предприятие Эрдэнэт».

Часть опытов проводилась на наиболее сложных по составу сточных водах ОАО «Учалинский ГОК». Рассматриваемые сточные воды являются типовыми для стоков данной отрасли промышленности. Результаты анализа проб сточных вод Учалинского ГОК за 2010-2012 гг приведены в таблице 1.

Таблица 1

Средние результаты анализа сточных вод ОАО «Учалинский ГОК»

№ пп	Наименование ингредиента	Ед. изм.	Место отбора проб		ПДК культ.-быт.
			Подотвальная вода	Шахтная вода	
1	Медь	мг/дм ³	30,1	0,85	1,0
2	Цинк	мг/дм ³	297,0	252,8	1,0
3	Кальций	мг/дм ³	713,4	809,6	-
4	Магний	мг/дм ³	404,9	231,0	50
5	Сульфаты	мг/дм ³	5362,3	2839,2	500,0
6	Хлориды	мг/дм ³	70,5	68,8	350,0
7	Марганец	мг/дм ³	51,7	16,7	0,1
10	Железо общее	мг/дм ³	196,1	33,4	0,3
11	Алюминий	мг/дм ³	-	0,86	0,2

В ходе исследования была разработана технология, позволяющая снизить содержание основных примесей до концентраций, допустимых для сброса в водоемы хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения. Эта технология основывается

на известных методах, не требующих значительных экономических затрат, и позволяет улучшить качество обрабатываемых стоков с использованием существующих сооружений и естественных образований рельефа и, таким образом, практически не требует капитального строительства на объекте.

В основе лежит раздельная обработка шахтных и подотвальных сточных вод, поскольку концентрации примесей в шахтных водах значительно изменяются.

В кислых рудничных водах с pH 2,7 все железо находится в окисленной трехвалентной форме. Над ионной и гидроксидной формами Fe^{3+} и $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$, суммарное содержание которых не превышает 15%, доминируют сульфатные комплексы FeSO_4^{4+} и $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ (84%). Медь и цинк находятся в форме активированных нейтральных сульфатных комплексов $\text{CuSO}_4^0_{(\text{aq})}$ и $\text{ZnSO}_4^0_{(\text{aq})}$ и в свободной ионной форме до 63%. Цинк образует так же отрицательно заряженный комплекс $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$.

Основным методом очистки в исследовании принято перещелачивание сточных вод (до pH=11) с целью связывания максимального количества сульфатов в стабильную (нерастворимую) форму. Для интенсификации процесса образования нерастворимого гипса в обрабатываемую воду вводится затравка из оборотного осадка влажностью 92%, получаемого при отстаивании.

Известкование позволяет попутно переводить в осадок такие металлы, как Zn, Pb, Cu, Cr, Cd. Величины pH начала и конца выпадения гидроксидов основных металлов, присутствующих в шахтных и подотвальных водах представлены в таблице 2.

Таблица 2

Растворимость некоторых гидроксидов в зависимости от pH воды

Гидроксиды		$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$
pH	Начало выпадения	4,1	6,8	8,0	5,9
	Начало растворения	14,0	12,0	10,5	6,69

Для интенсификации осаждения металлов применяется флокулянт. При разработке технологии были исследованы различные реагенты; к применению рекомендованы флокулянты анионного типа: Praestol 2540, Flopam AN905 SH, Аквапол.

При перещелачивании в сточные воды вводится избыточное количество кальция. Рекарбонизация смеси стоков производится путем продувки стоков углекислым газом с интенсивностью $2 \text{ м}^3 \text{CO}_2$ на 1 м^3 стока в час. После рекарбонизации pH стоков достигает 8,5, жесткость снижается до $2,5 \text{ мг-экв/дм}^3$.

Для дальнейшего снижения содержания примесей в сточных водах предусматривается их обработка на биоплато, заселенных высшими водными растениями (эйхорния, тростник обыкновенный, рогоз узколистный, осока дернистая). Для организации биоплато возможно использовать природные и природно-техногенные ландшафты [1].

При необходимости получения воды высокого качества для ее последующего использования на предприятии могут быть использованы мембранные и термические методов очистки стоков.

Во всех пробах после каждого этапа обработки была определена концентрация цинка, меди и железа колориметрическими методами. Результаты представлены в таблице 3, 4.

Таблица 3

**Итоговая таблица результатов по анализу содержания цинка, меди и железа.
Шахтные воды**

Загрязнитель	Ед. изм.	Этапы обработки				
		Мех-ая очистка	Нейтрал- ция	Флок- ние	Рекарбон- изация	Биоплато*
Медь	мг/дм ³	2,28	0,017	0,013	0,008	0,001
Цинк	мг/дм ³	27,5	0,090	0,041	0,034	0,010
Железо общее	мг/дм ³	45,0	0,440	0,300	0,280	0,100

Таблица 4

**Итоговая таблица результатов по анализу содержания цинка, меди и железа.
Подотвальные воды**

Загрязнитель	Ед. изм.	Этапы обработки				
		Мех-ая очистка	Нейтрал- ция	Флок- ние	Рекарбониз- ация	Биоплато*
Медь	мг/дм ³	2,38	0,0087	0,008	0,0069	0,001
Цинк	мг/дм ³	28,75	0,067	0,026	0,020	0,010
Железо общее	мг/дм ³	17,50	0,700	0,350	0,230	0,100

Выводы

Разработанная технология позволяет произвести очистку сточных вод ГОК до показателей, пригодных для сброса в водоемы хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения, предлагает методы доочистки для повторного использования на предприятии. При этом не требуется применение дорогостоящих технологий, реагентов высокого класса опасности, методов с образованием токсичных шламов.

Список литературы

1. Вдовина И.В. Снижение антропогенной нагрузки на малые реки в зоне влияния горнорудного промышленного предприятия: на примере респ. Башкортостан: дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук. Уфа, 2009. 24 с.
2. Селицкий Г.А., Уласовец Е.А., Ермаков Д.В. Технологии очистки сточных вод горнорудных предприятий//Инновационные технологии в системах производственного водоснабжения. Сборник статей. Екатеринбург, 2013. – 32 – 48 с.
3. Селицкий Г.А., Ермаков Д.В. Очистка природных сточных вод от сульфатов//Инновационные технологии в системах производственного водоснабжения. Сборник статей. Екатеринбург, 2013. – 82-93 с.
4. Баглай Е.Б., Баглай С.В., Риянова Э.А. Опыт промышленного сравнения методов очистки сточных вод от сульфат-ионов.// Чистая вода России. Сборник статей. Екатеринбург, 2011. – с.218-221.

УДК 637.1.03

СОЗДАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ В МОЛОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Л.Н. Потехина, В.Д. Лобова

Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного
технического университета имени Ю.А. Гагарина

В числе перспективных направлений развития науки и техники XXI века – нанотехнологии. Уникальные свойства нанотехнологии находят применение в различных отраслях промышленности.

Нанотехнологии являются основой инноваций в молочной отрасли.

В настоящее время в России наблюдается повышение производства молочных продуктов, поэтому переработка молочной сыворотки приобретает все большие масштабы. Научные исследования последних лет показали, что переработка молочной сыворотки с целью биологического обогащения полученными компонентами некоторых необходимых для ежедневного рациона продуктов питания оказывает существенное влияние на здоровье человека и укрепление его иммунной системы. Именно поэтому переработка молочной сыворотки - исключительно перспективное направление для некоторых отраслей пищевой промышленности.

Переработка молочной сыворотки – это промышленный процесс, направленный на получение экологически чистых, необходимых организму пищевых компонентов. В связи с повышением требований к экологическим стандартам в пищевой промышленности, переработка молочной сыворотки - не только полезное, но и экономически выгодное предприятие, направленное на улучшение качества продуктов питания.

Для повышения конкурентоспособности отечественной молочной промышленности необходима углубленная переработка молока с выделением и использованием всех входящих в него компонентов. Внедрение технологий глубокой переработки молока позволит производителям молочной продукции использовать дорогостоящее сырье в несколько раз эффективнее, чем в настоящее время. Технология глубокой переработки молока включает в себя, прежде всего, извлечение и фракционирование белков из вторичного молочного сырья (ВМС) (сыворотки и пахты). Продукты, которые можно произвести из сывороточных белков и их отдельных фракций, пользуются повышенным спросом на рынке, который опережает спрос на традиционные молочные продукты.

Мембранные нанотехнологии являются весьма перспективными для создания новых продуктов питания со сбалансированным составом, а в сочетании с другими методами разделения молока позволяют разработать практически безотходную технологию его переработки.

Мало кому известно, что вторичное молочное сырье таит в себе такие "сокровища", которые не только чрезвычайно полезны, необходимы для человека, но и довольно дорогостоящие. Стоимость компонентов, выделенных из сывороточных белков, высока. В России же они попросту не производятся, а ввозятся из-за рубежа. Отдельные фракции сывороточных белков находят применение в различных отраслях промышленности, как то: пищевая (продукты детского питания, спортивного назначения), фармацевтическая (противоопухолевые препараты) и т.д.

Сывороточные белки обладают широким спектром функциональных свойств: сывороточный белок – наиболее ценный из известных пищевых белков, его биологическая ценность на 12% выше яичного белка, он растворим в воде, имеет высокую водосвязывающую, эмульгирующую, желеобразующую и пенообразующую способности; лактоза - природный дисахарид - источник уникального олигосахарида - лактулозы. Промышленное получение этих компонентов - одна из основных задач при создании новых продуктов функционального назначения.

Белки молока и молочной сыворотки являются наночастицами, размер которых находится в диапазоне 15-50 нм, поэтому их извлечение и фракционирование должно осуществляться с помощью нанотехнологий. Широкое внедрение этих технологий сдерживается недостаточным количеством разработок фильтрационных мембран определенного функционального назначения.

Мембранные процессы протекают без фазовых превращений перерабатываемого продукта, что способствует значительному снижению потерь биологически активных веществ. Результаты процесса мембранного разделения растворов в значительной степени зависят от свойств применяемой мембраны – основного элемента в мембранной аппаратуре. В последнее время особенно интенсивно развивается технология мембран из полимеров (ацетатов целлюлозы), которые перспективны и наиболее распространены.

Значение мембранной технологии в последние годы резко возросло, прежде всего, как технологии, способной навести мост через пропасть, разделяющую промышленность и экологию.

Перспективность применения мембран обуславливается низкими энергетическими затратами. Кроме того, мембранные методы являются весьма перспективными для создания новых продуктов питания со сбалансированным составом, а в сочетании с другими методами разделения молока позволяют разработать практически безотходную технологию.

Целью настоящей работы является создание и исследование полимерных мембранных материалов, основным функциональным значением которых является извлечение и фракционирование сывороточных белков из вторичного молочного сырья.

Важнейшими требованиями, предъявляемыми к мембранным материалам и мембранам, являются: высокая разделяющая способность и удельная производительность; инертность по отношению к компонентам разделяемой смеси; стабильность свойств во времени; приемлемая механическая прочность и сравнительно низкая стоимость.

Так как при переработке ВМС мембраны работают в контакте с пищевым сырьем, то они должны быть гигиенически безопасными. Этим требованиям в наибольшей степени соответствует природный полимер – целлюлоза и производные из нее материалы, в частности – диацетаты целлюлозы (ДАЦ).

Разработаны полимерные пленочные мембраны на основе ДАЦ с модифицирующими наполнителями (бикарбонат натрия, активный уголь, термообработанные отходы обмолота проса) и порообразователями (этиловый спирт). Кроме того, получены мембранные материалы и мембраны из полимера, подвергшегося предварительной модификации парами бинарной смеси вода – диметилсульфоксид.

Рецептуры и технологии изготовления мембран защищены патентами РФ на изобретение.

В таблице 1 приведены характеристики разработанных мембран в сравнении с выпускаемой промышленностью ДАЦ-мембраной УАМ-500.

Таблица 1

Характеристики разработанных мембран в сравнении с выпускаемой промышленностью ДАЦ-мембраной УАМ-500

Характеристика	Типы мембран					
	УАМ – 500	УАМ – АУ	УАМ – БН	УАМ – ТООП	УАМ – ЭС	УАМ – МП
Толщина, мм	0,05–0,10	0,05–0,30	0,05 –0,83	0,05–0,35	0,05–0,20	0,05-0,15
Проницаемость, л/м ² ×мин						
- по воде	3,1	4,8	5,0	5,9	7,3	8,8
- по сыворотке	0,32	0,5	0,42	0,54	0,6	0,79
Селективность по белку, %	62	89	72	89	90	93
Рабочее давление, МПа	0,15	0,1-0,5	0,1 – 0,5	0,1-0,5	0,1-0,5	0,1-0,5
Механическая прочность, не менее, МПа	17	25	20	26	30	42

УАМ-500 – промышленная мембрана ЗАО НТЦ «Владипор», УАМ-АУ – наполненная активным углем, УАМ-БН – наполненная бикарбонатом натрия, УАМ-ТООП – наполненная термообработанными отходами обмолота проса, УАМ-ЭС – с добавлением этилового спирта, УАМ-МП – изготовленная из модифицированного полимера.

Главным преимуществом данного подхода является то, что за счет целенаправленного изменения рецептур формирующих смесей для изготовления мембранных материалов удастся оптимизировать структуру и эксплуатационные характеристики мембран заданного функционального назначения.

Предлагаемая разработка позволяет получать полимерные пористые наномембраны для фильтрации многокомпонентных растворов, в частности, для глубокой переработки вторичного молочного сырья с целью извлечения из него сывороточных белков и их фракций.

Уникальность заключается в модификации мембран различными наполнителями и порообразователями. За счет модификации удастся регулировать пористость мембран от 10 до 80% и размеры пор от 5 до 100 нм. За счет целенаправленного изменения рецептур формирующих смесей для изготовления мембранных материалов удастся оптимизировать структуру и эксплуатационные характеристики (проницаемость и селективность) мембран заданного функционального назначения, обеспечить безопасность работы с пищевыми продуктами и низкую стоимость изготовления.

Установлено, что питание человека полуэлементарной диетой, в которой белковый компонент в основной своей массе представлен короткими и средними пептидами, более физиологично и лучше удовлетворяет потребность организма в нутриентах по сравнению с питанием продуктами на основе аминокислотных смесей. Использование различных фракций, выделенных из сывороточного белка, поможет создать конечный продукт с оздоравливающим эффектом, соответствующим здоровому образу жизни.

Фракционирование сывороточных белков позволит наладить производство гидролизата β -лактоглобулина, α -лактальбумина, лактоферрина и лактопероксидазы. Производство указанных фракций является экономически выгодным, т.к. стоимость 1кг β -лактоглобулина составляет 40\$, α -лактальбумина-30\$, лактоферрина-320\$, лактопероксидазы-700\$, так как в настоящее время в России отсутствуют технологии фракционирования сывороточных белков.

Данное перспективное направление выделения белков в чистом виде может быть широко применено в фармацевтической промышленности: есть достоверные сведения о том, что полученные таким образом белки могут служить одним из главных компонентов при производстве натуральных иммуностимуляторов и противораковых средств. Возможно также применение различных по составу и свойствам фракций белков в производстве продуктов для детского питания, т.к. именно белки молочной сыворотки наиболее близки по составу материнскому молоку.

Кроме того, отдельные белковые фракции находят широкое применение в косметологии, диетологии, т.к. питание человека полуэлементарной диетой, в которой белковый компонент в основной своей массе представлен короткими и средними пептидами, более физиологично и лучше удовлетворяет потребность организма в нутриентах по сравнению с питанием продуктами на основе аминокислотных смесей. Использование различных фракций, выделенных из сывороточного белка, поможет создать конечный продукт с оздоравливающим эффектом, соответствующим здоровому образу жизни.

Безусловно, ценность компонентов молочной сыворотки не вызывает никаких сомнений. Так зачем же нашей стране импортировать столь дорогое сырье, когда оно рядом с нами и совсем дешево для нас?!

УДК 628.1.034.2:54-414

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ ПРИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИИ СИСТЕМЫ ВОДОПОДГОТОВКИ ПРЕДПРИЯТИЯ

А.С. Черкасов, Л.В. Куртукова, В.А. Сомин

Алтайский государственный технический университет имени И.И. Ползунова

Изучена система водоподготовки котельной ООО «Барнаул РТИ», предложена замена традиционной загрузки ионообменных фильтров с КУ-2-8 на полученный минеральный сорбент.

Ключевые слова: водоподготовка, умягчение, минеральные сорбенты.

Требования к количеству и качеству подаваемой на промышленные предприятия воды определяются характером технологического процесса. Выполнение этих требований обеспечивает нормальную работу производства и надлежащее качество выпускаемой продукции.

Вода используется в производстве для весьма разнообразных целей: охлаждения и промывки оборудования, парообразования, гидротранспорта, в составе производимой продукции и т.д. От характера технологического процесса зависят как пути использования воды на предприятии, так и определение требуемых ее количеств и качества.

Организация водного режима котельной является одним из определяющих факторов надежной работы теплосилового оборудования без нарушения технологического процесса, образования накипи и отложений на теплопередающих поверхностях и тепловыводящих элементах, а также коррозии внутренних поверхностей водоподготовительного и теплоэнергетического оборудования.

Наиболее часто на предприятиях теплоэнергетики используются реагентные и ионообменные методы водоподготовки. В процессе работы ионообменные смолы подвергаются воздействию различных факторов, которые ухудшают их технологические свойства, так называемое «старение» или «отравление», что приводит к необходимости замены.

Предприятие ООО «Барнаул РТИ» является одним из крупнейших в Алтайском крае производителем резинотехнических изделий. Источником производственного водоснабжения предприятия являются три водозаборные скважины, из которых вода направляется для подпитки котлов в котельной, проходя многоступенчатую очистку. На первом этапе происходит удаление из воды мелкодисперсных взвесей в механическом фильтре, заполненном антрацитом. Затем осветленный поток поочередно поступает в ионообменные фильтры, загруженные катионитом КУ-2-8 и сульфоуглем. Последним этапом подготовки воды является удаление растворенных газов.

Перспективным направлением совершенствования системы водопользования является замена традиционных загрузок ионообменных фильтров на современные, способные работать при более жестких условиях и одновременно эффективные и недорогие.

Ранее проведенные исследования показали высокую глинистость материалов на их основе [1]. С целью снижения гидравлического сопротивления имеющегося материала при использовании в динамических условиях было предложено нанести бентонитовую глину на каркас из пенополиуретана. Для полученного сорбента проведены исследования по умягчению артезианской воды, используемой на предприятии (рис. 1).

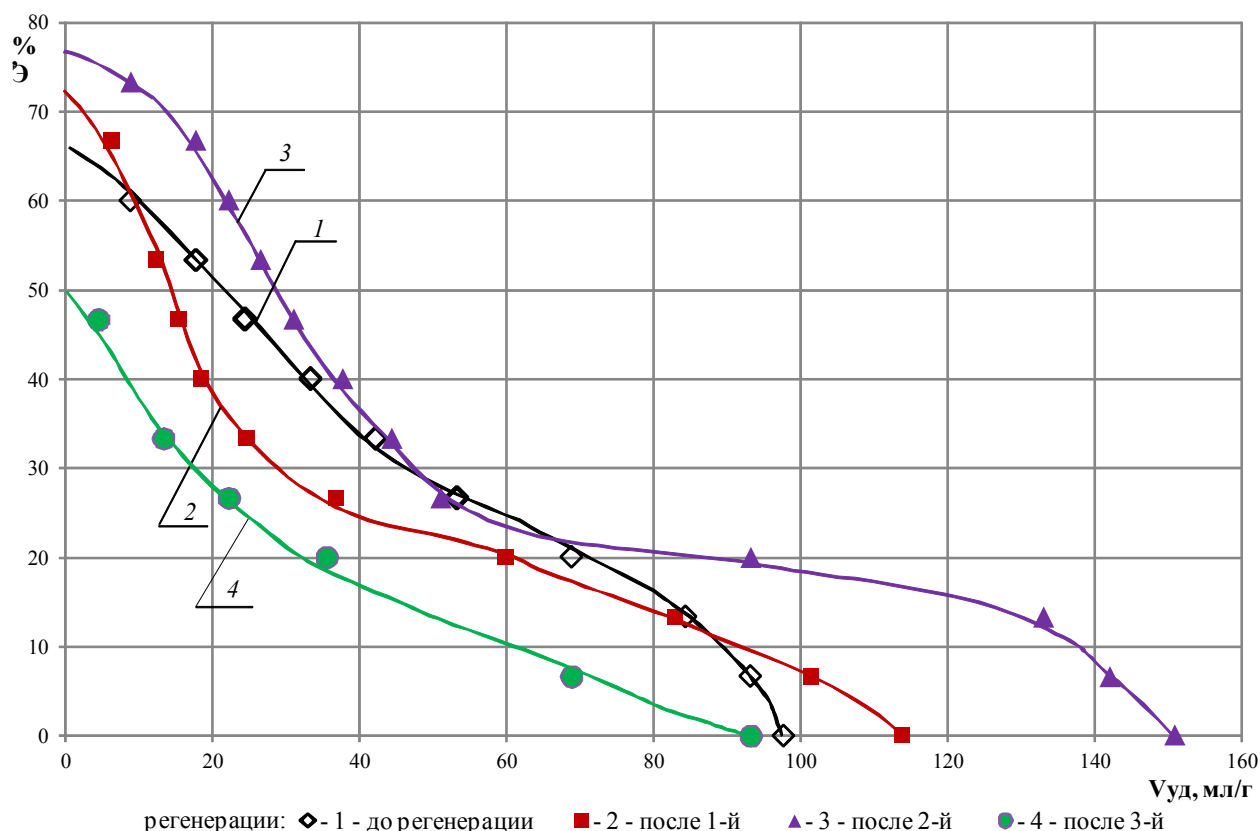


Рис. 1. Зависимость эффективности извлечения (Э) ионов жесткости от удельного объема пропускаемой воды (V_{уд})

При фильтровании через чистый сорбент (линия 1) наблюдается эффективность 66 % при пропускании первых порций воды. После проведения регенераций эффективность очистки в первых порциях отфильтрованной воды постепенно увеличивается и достигает своего максимума (77%) после проведения второй регенерации (кривая 3). Это может быть объяснено способностью бентонитовых глин к ионному обмену. Перед использованием глины подвергают так называемой активации – контакту с солями натрия с целью обмена имеющихся в структурной решетке бентонита катионов кальция и магния на катионы натрия. В процессе регенерации сорбента раствором карбоната натрия происходит дополнительная активация, что приводит к увеличению начальной эффективности очистки и количества пропущенного раствора по сравнению с нерегенерированным материалом. В третьем цикле восстановления сорбционных свойств (кривая 4) указанного явления не наблюдается, при этом эффективность очистки существенно снижается.

Таким образом, полученный материал на основе бентонитовой глины после дополнительных исследований может быть неоднократно использован для умягчения природных вод после восстановления его сорбционных свойств в ходе регенерации.

Список литературы

1. Сомин, В.А. Определение сорбционных свойств материала для умягчения воды в динамических условиях / В.А. Сомин, Л.В. Куртукова, Л.Ф. Комарова // Вестник алтайской науки. – № 2-2. –2013. – с. 234-236.

СОДЕРЖАНИЕ

Материалы пленарных докладов

Лиштван И.И. Физико-химические свойства гуминовых веществ торфа и перспективы применения материалов на их основе.....	3
Дугаржав Ж. Получение и исследование свойств сорбентов из углей перспективных месторождений Монголии.....	7
Краснова Т.А. Теоретические основы адсорбции кислород-, хлор-, азотсодержащих соединений на активных углях.....	12
Котов В.В. Физико-химические основы электродиализа систем, содержащих природные полиэлектролиты.....	25
Комарова Л.Ф. Совершенствование процессов водоочистки с использованием современных инновационных технологий.....	39

Секция «Мембранные процессы»

Абоносимов Д.О., Лазарев С.И. Исследование структуры порового пространства полупроницаемых мембран	42
Лазарев С.И., Головин Ю.М., Тялин Ю.М., Лазарев Д.С., Холодильни В.Н., Поликарпов В.М. Структурные превращения в ацетатцеллюлозной мембране МГА-95.....	45
Семенов А.Г. Влияние селективных характеристик ультрафильтрационных мембран на развитие концентрационной поляризации.....	47
Шапошник В.А., Аминов О.М. Электродиализ солей аммония при сверхпредельных плотностях тока.....	52
Седелкин В.М., Потехина Л.Н., Олейникова Д.Ф., Горохолинская Е.О. Механизм ионного переноса в порах наноструктурированных полимерных мембран.....	55
Головашин В.Л. Нестационарная математическая модель электробаромембранного разделения многокомпонентных растворов.....	59
Ковалев С.В. Коэффициент гидродинамической проницаемости при исследовании усадки мембран.....	62
Седелкин В.М., Потехина Л.Н., Олейникова Д.Ф., Горохолинская Е.О., Машкова Д.А. Разработка и исследование полимерных фильтрационных мембран для разделения жидких полидисперсных смесей.....	64
Елисеева Т.В., Харина А.Ю., Кабанова В.И. Деминерализация растворов аминокислот методом электродиализа.....	69
Чигаев И.Г., Комарова Л.Ф., Конышева Ж.С. Использование мембранных методов для очистки природных подземных вод от соединений железа.....	72

Рассказова Е.К., Виноградский И.В. Анализ и перспективы развития мембранного оборудования.....	75
Лобасенко Б.А., Рассказова Е.К. Разработка мембранных аппаратов нового типа.....	77
Кириченко А.А., Рассказова Е.К. Разработка новой конструкции мембранного аппарата.....	79
Лобасенко Б.А., Кириченко А.А. Определение рациональных параметров работы мембранного аппарата с отводом поляризационного слоя.....	81
Попов В.Ю., Лазарев С.И., Кочетов В.И., Богомолов В.Ю. Расчет обратноосмотического аппарата комбинированного типа для очистки промышленных растворов.....	83
Богомолов В.Ю., Лазарев С.И. Исследование основных характеристик процесса мембранного концентрирования вторичного молочного сырья.....	86
Казаков В.Г., Лазарев С.И. Исследование кинетических показателей процесса обратноосмотического разделения растворов, содержащих 2-меркаптобензотиазол.....	88
Акулинчев А.М., Абоносимов О.А., Лазарев С.И. Виртуальное моделирование экспериментальных исследований мембранного разделения на обратноосмотической установке.....	91

Секция «Новые сорбционные и ионообменные материалы»

Першай Н.С., Янута Ю.Г., Абрамец А.М. Остаток после выделения гуминовых веществ из торфа как сырье для получения сорбционных материалов.....	93
Аккулова З.Г., Амирханова А.К., Жакина А.Х., Кудайберген Г.К., Садыкова О.В., Василец Е.П., Рахимжанов К.З. Влияние углеродных нанотрубок на морфологию поверхности и сорбционные свойства комплексов гуматов и сульфогуматов с природными и синтетическими полимерами.....	96
Свинцов А.П., Нурзи Фаридон Модифицирование углеродных сорбентов как способ повышения эффективности очистки воды от фенолов.....	99
Вардересян Г.Ц., Варданын М.А., Сиракян М.А., Тагмазян К.Ц. Новые сорбенты на основе местного минерального сырья для очистки от нефтепродуктов.....	102
Монгуш Г.Р., Котельников В.И., Баринов А.В., Авруцкая З.Ф. Исследование адсорбционных свойств каменноугольного кокса.....	105
Иванская Н.Н., Петухов Д.И., Калюкова Е.Н., Елисеев А.А. Композитный силикатный материал на основе природного и синтетического молекулярных сит.....	107
Бетц С.А., Сомин В.А., Реттих Н.Е., Вдовыченко В.В., Евдокимова А.В., Телепова В.А. Использование отходов растениеводства для очистки воды от фенола.....	109

Печенюк С.И. Новые гелеобразные неорганические сорбенты для очистки сточных вод от тяжелых металлов.....	112
Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Серикбаева К.Т., Тасмагамбет А.Т. Новые ионообменные материалы с наноразмерной структурой.....	113
Богаев А.В., Полетаева М.А., Черняева Е.С., Комарова Л.Ф. Изучение сорбционных свойств скорлупы кедрового ореха и сорбентов на ее основе.....	118
Мишенина Л.Н., Селюнина Л.А., Машкова К.П., Арустамян А.С. Сорбционные материалы для газовой хроматографии на основе алюминатов щелочно-земельных металлов.....	120
Исмагилов З.Р., Ефимова О.С., Малышева В.Ю. Формирование структуры углеродного материала при переработке отходов сельского хозяйства Кузбасса.....	122
Богаев А.В., Горелова О.М., Телегина Н.Н., Комарова Л.Ф. Создание новых сорбентов на основе скорлупы кедровых орехов для очистки промышленных сточных вод	126

Секция «Ионообменные и сорбционные процессы»

Лиштван И.И., Янута Ю.Г., Абрамец А.М., Першай Н.С. Фракции гуминовых кислот торфа. Ионообменные и сорбционные свойства.....	128
Славинская Г.В., Куренкова О.В. Коагуляционно-сорбционная очистка речной воды от органических веществ.....	131
Чугунов А.С., Нечаев А.Ф. Сравнительные характеристики промышленно выпускаемых карбоксильных катионитов, применительно к процессам дезаминирования водных потоков, поступающих на системы СВО и БОУ АЭС с реакторами типа ВВЭР.....	134
Сакаш Г.В. Ионнообменная технология очистки воды водохранилищ-охладителей ТЭС от органических веществ.....	137
Жаркова В.В., Бобкова Л.А., Козик В.В. Выбор карбоксильного катионита для динамического концентрирования и определения ионов кобальта(II) и меди(II) в растворах.....	143
Буко З.В., Лихачева А.В. Негидролизуемый остаток торфа как сорбент ионов тяжелых металлов.....	146
Давыдова Е.Г., Котова Д.Л. Особенности динамики индивидуальной сорбции иминокислот на сульфокатионообменнике КУ-2х8.....	148
Шачнева Е.Ю., Арчибасова Д.Е., Магомедова Э.М., Зухайраева А.С. Адсорбция тяжелых металлов на сорбенте CD-1-A, полученном на основе опок Астраханской области.....	151
Калюкова Е.Н., Иванская Н.Н. Природные фильтрующие материалы в очистке хромсодержащих сточных вод.....	154

Осокин В.М., Сомин В.А., Вторушина О.О., Субботина Д.А. Очистка воды от соединений никеля на сорбентах из отходов растениеводства.....	159
Горелов И.С., Горелова Е.И., Котов В.В., Данилова Г.Н. Сорбция тяжелых металлов на новых композитных материалах.....	161
Славинская Г.В., Куренкова О.В. Сорбция активными углями ПАВ синтетического и природного происхождения.....	164
Шевченко Т.В., Попова Я.А., Файрушин Ш.А. Оперативный способ определения пористости угольных брикетов.....	167
Краснова Т.А., Голубева Н.С., Амархил Халил Ахмад Исследование адсорбции пиридина на модифицированном азотосодержащими солями активном угле.....	169
Осокин В.М., Сомин В.А., Пушкарева К.И., Тимонина А.В. Изучение сорбции ионов Cu^{2+} из воды на модифицированной лузге подсолнечника.....	171
Беляева О.В., Голубева Н.С., Краснова Т.А., Мельник А.А. Влияние присутствия минеральных компонентов на адсорбцию смеси пиридин - фенол модифицированными кислотой активными углями.....	173
Соловьева Ю.В., Краснова Т.А., Илиндеева Ю.А. Сорбция ионов кадмия на модифицированном диметилформамидом активном угле.....	176

Секция «Ресурсосберегающие технологии в промышленности и водоподготовке»

Гордеев Ю.А. Технология применения плазмы для высокоэффективной водоподготовки, водопотребления и водоочистки.....	178
Рифаат Муханнад З. Рифаат Решение проблем водоснабжения в современном Ираке.....	182
Кенжебеков Л.К., Жетимов М.А., Немеребаева Д.Б. Өндірістік қалдық суларды коагуляция әдісімен тазалау.....	185
Войтов Е.Л., Сколубович Ю.Л., Сколубович А.Ю. Новая технология очистки и утилизации промышленных вод станций водоподготовки.....	188
Шевченко Т.В., Попова Я.А., Файрушин Ш.А. Физико-химический метод разрушения производственных эмульсий в оборотных водах при обогащении угля.....	190
Valencia Rodriguez, Edgar Gabriel Acceso al agua potable y al alcantarillado en Ecuador.....	192
Фоменко А.И. Исследования эффективности применения техногенных материалов для очистки производственных сточных вод.....	195
Цуканов Н.А., Будыкина Т.А., Спицын Е.Н. Совершенствование технологии подготовки питьевой воды в г. Курске.....	197
Краснова Т.А., Тимошук И.В., Манник Ю.Ю. Адсорбция органических веществ из воды, подготовленной с применением озонирования.....	202

Шевченко Т.В., Устинова Ю.В., Файрушин Ш.А. Способ получения модифицированных флокулянтов.....	204
Мигалатий Е.В., Браяловский Г.Б., Насчетникова О.Б. Удаление железа и марганца на самомодифицирующихся загрузках.....	206
Цуканов Н.А., Будыкина Т.А., Спицын Е.Н. Реконструкция очистных сооружений города Курска.....	209
Славинская Г.В., Кузнецова Н.С. Обоснование расхода реагентов для регенерации промышленных обессоливающих фильтров.....	212
Царев Н.С. Обработка осадков процессов сорбционной очистки производственных сточных вод.....	215
Аксенов В.И., Вараева Е.А., Церковникова К.С. Удаление растворимых солей тяжелых металлов из сточных вод горно-обогатительных комбинатов.....	217
Потехина Л.Н., Лобова В.Д. Создание современных ресурсосберегающих технологий в молочной промышленности.....	220
Черкасов А.С., Куртукова Л.В., Сомин В.А. Использование минеральных сорбентов при совершенствовании системы водоподготовки предприятия.....	223

ЛР №020524 от 02.06.97.

Подписано в печать 22.10.2014. Формат 60х90^{1/8}

Бумага офсетная. Гарнитура Times.

Уч.-изд. л. 28,6. Тираж 300 экз.

Заказ № 104

ПЛД №44-09 от 10.10.99.

Отпечатано в лаборатории множительной техники

Кемеровского технологического института пищевой промышленности

650002, г. Кемерово, ул. Институтская, 7

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ
И ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
СОРЕВНИТЕЛЬНЫХ И НЕОЦЕННЫХ
ПРОЦЕССОВ**

**МАТЕРИАЛЫ
МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ**



Кемерово 2014