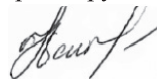


На правах рукописи



Панфилова Ольга Николаевна

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

2.1.4 – Водоснабжение, канализация, строительные системы
охраны водных ресурсов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Самара 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Самарский государственный технический университет»

Научный руководитель:

Степанов Сергей Валериевич

доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Дударев Владимир Иванович

доктор технических наук, профессор

кафедры химии и биотехнологии

им. проф. В.В. Тутуриной

ФГБОУ ВО «Иркутский национальный

исследовательский технический

университет»

Гогина Елена Сергеевна

кандидат технических наук, доцент,

главный научный сотрудник

ФГБУ «Научно-исследовательский

институт строительной физики

Российской Академии архитектуры

и строительных наук» (НИИСФ РААСН)

Ведущая организация

ФГБОУ ВО «Воронежский

государственный технический

университет»

Защита состоится 7 июля 2023 г. в 11 ч 00 мин на заседании диссертационного совета 24.2.377.05, созданного на базе ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, ауд. 200.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» и на сайте <https://samgtu.ru/>

Автореферат разослан «_____» _____ 2023 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета



Тупицына Ольга Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

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

Степень разработанности проблемы. Работами отечественных ученых – Н.Ф. Челищева, Е.В. Веницианова, В.Н. Швецова, К.М. Морозовой, Ю.И. Тарасевича и других – внесен большой вклад в развитие технологий доочистки сточных вод. В последние годы наибольшее количество исследований по удалению ИТМ из сточных вод было направлено на поиски недорогих сорбентов, таких как гидроксид алюминия, бурый и активированный уголь, шлаки, крахмал, отходы целлюлозно-бумажной промышленности, природные цеолиты и глинистые материалы. Однако большинство работ было направлено на изучение сорбции ИТМ из высококонцентрированных одно-двухкомпонентных модельных растворов, тогда как приемлемые технологические решения, обеспечивающие сорбционную доочистку сточных вод от ИТМ до ПДК водных объектов рыбохозяйственного значения, отсутствуют.

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

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

1. Провести анализ современных сорбентов и технологий в области доочистки сточных вод от ИТМ.

2. Разработать новые сорбционные материалы в виде композиции природных ископаемых и обосновать их применение для удаления ИТМ.

3. Изучить сорбционные характеристики новых материалов на модельных растворах в статических условиях в области низких концентраций ИТМ.

4. На основании экспериментальных исследований на реальных сточных водах определить технологические параметры применения разработанных сорбентов для доочистки сточных вод от ИТМ.

5. Разработать технологическую схему, методику расчета и рекомендации по применению новых сорбционных материалов для доочистки сточных вод от ИТМ.

6. Выполнить технико-экономическое обоснование применения разработанной технологии.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования являются городские и промышленные сточные воды. Предмет исследования – технологии доочистки сточных вод от ИТМ новыми сорбентами на основе алюмосиликатов.

Научная новизна результатов исследования.

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

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

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

Теоретическая и практическая значимость работы.

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

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

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

Методологическая, теоретическая и эмпирическая база исследования. Методологической базой исследования являются стандартные методики построения изотерм сорбции и определения кинетических зависимостей сорбентов с применением методов математической обработки в среде *MathCad* и *Scidavis*. Теоретической базой для исследования являлась фундаментальная теория сорбции. Эмпирическая база состояла из передового сертифицированного и прошедшего поверку лабораторного оборудования, использующего методы атомно-адсорбционной спектроскопии, лабораторного оборудования для исследования сорбционных процессов в статических условиях и экспериментальной установки доочистки сточных вод на намывном фильтре.

Положения, выносимые на защиту.

1. Состав и сорбционные свойства новых сорбционных материалов, полученных в виде композиции природных ископаемых – монтмориллонита, каолинита, торфа и доломита, предназначенных для доочистки сточных вод от ИТМ до ПДК водных объектов рыбохозяйственного значения, в т. ч. кинетические параметры, сорбционные емкости и коэффициенты уравнения изотерм сорбции меди, цинка, марганца, железа и свинца.

2. Технологическая схема и технологические параметры сорбционной доочистки сточных вод от ИТМ с использованием предложенных сорбентов.

3. Методика расчета сооружений доочистки сточных вод гальванического производства от ИТМ до ПДК водных объектов рыбохозяйственного значения с применением разработанных сорбентов.

4. Техничко-экономическое обоснование доочистки сточных вод гальванического производства с использованием разработанного сорбента на основе природных материалов.

Достоверность полученных результатов обеспечена проведением аналитического контроля в лабораториях, аккредитованных в системе аккредитации аналитических лабораторий, с применением стандартных методик и поверенных приборов и подтверждается сходимостью результатов, полученных на модельных растворах и реальных сточных водах. Статистический анализ и интерпретация полученных результатов проведены с использованием современных методов обработки информации и статистического анализа.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности.

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

Апробация и реализация результатов исследования.

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

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

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

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

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость работы, а также положения диссертации, выносимые на защиту.

В первой главе представлен анализ реагентных, электрохимических, сорбционных и мембранных методов доочистки сточных вод от ИТМ. В качестве наиболее перспективных выбраны сорбционные технологии с использованием глин. Определено, что извлечение отработанных сорбентов данного типа из очищенных сточных вод возможно с применением намывных фильтров. Установлено, что сдерживающим фактором широкого использования сорбентов на основе глин для доочистки сточных вод от ИТМ является отсутствие технологических схем их использования из-за низкой механической прочности и сложности извлечения отработанных сорбентов.

Во второй главе представлены результаты исследований новых сорбентов на основе глин и изучения их сорбционных свойств на модельных растворах.

Основой новых сорбентов явились глины из действующих карьеров Самарской области: «Жигулевский» – преимущественно монтмориллонита и «Тольяттинский кирпичный завод» – преимущественно каолинита. Методика подготовки исходных компонентов для экспериментальных образцов включала отмучивание глин, центрифугирование и сушку при температуре 105 °С. Торф подвергали пиролизу при температуре 600 °С. Затем компоненты измельчали в шаровой мельнице и смешивали в различных массовых частях. В качестве затворителя использовали дистиллированную воду или эмульсию поливинилацетата. Полученные образцы отправляли на активационную обработку посредством отжига в кислородсодержащей среде в муфельную печь на 4 часа при температуре 550 °С. Всего было исследовано 10 составов с различным массовым

соотношением компонентов: монтмориллонита, каолинита, доломита, торфа, древесной золы и др.

Оценка эффективности сорбентов была проведена по удалению ИТМ из модельных растворов. Кинетика сорбции рассматриваемых образцов была изучена в статических условиях по ионам меди, железа, марганца, цинка, свинца и алюминия при исходных концентрациях 0,66–2,3 мг/л. В каждом опыте навеску сорбента массой $1 \pm 0,03$ г добавляли в раствор объемом 200 мл при $t = 20$ °С и смесь перемешивали. Скорость перемешивания не влияла на величину сорбции. Сорбент отделяли после заданного времени контакта с фильтрованием водной фазы через фильтр «синяя лента» (табл. 1).

Таблица 1

Результаты эксперимента по сорбции ИТМ из модельного раствора образцами сорбентов на основе модифицированных глин и активированным углем БАУ-А

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

Лучшие кинетические показатели и эффективность очистки оказались у образца модифицированной глины № 8, который получил название «МГ-8», состоящего из монтмориллонита, каолинита, торфа, доломитовой муки и воды в соотношении 1:1:1:0,1:3. При его использовании через 5 минут

контакта содержание меди уменьшилось до 0,005 мг/л, а к 90-й минуте достигло ПДК.

Концентрации ионов металлов в сточных водах определялись на всех этапах очистки с помощью оптико-эмиссионного спектрометра Avio™ 200 по ПНДФ 14.1:2:4.135-98 «Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в пробах питьевой и сточных вод методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой».

Сорбционная емкость при удалении ИТМ из многокомпонентного раствора до ПДК водных объектов рыбохозяйственного значения составила, мг/г: для Cu^{2+} – 0,48; Fe^{3+} – 0,97; Zn^{2+} – 0,38; Pb^{2+} – 0,61. Зависимости остаточных концентраций ИТМ от времени контакта для сорбента «МГ-8» представлены на рис 1.

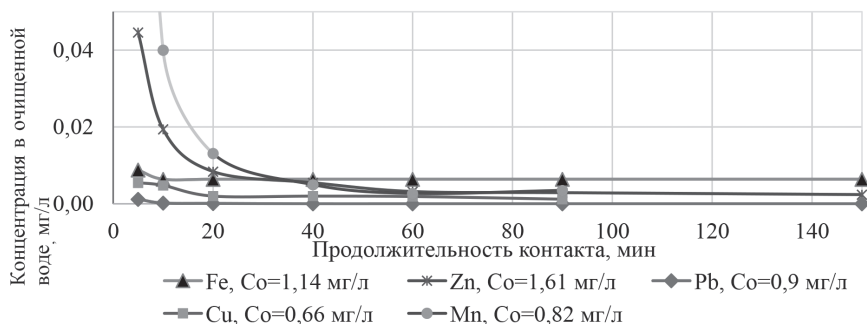


Рисунок 1. Кинетика сорбции ИТМ из многокомпонентного модельного раствора образцом «МГ-8»

Применение образцов № 1 и № 2 обеспечило снижение концентрации алюминия до рыбохозяйственного ПДК 0,04 мг/л. При использовании сорбента № 2 были получены приемлемые результаты по сорбции остальных ИТМ (ПДК не было достигнуто только по меди и марганцу). Состав данного сорбента характеризуется соотношением компонентов монтмориллонит: каолинит: торф: древесная зола: вода 1:1:1:0,1:3. Применение всех разработанных сорбентов было более эффективным по сравнению с активированным углем БАУ-А.

Изотермы сорбции построены для сорбента модифицированная глина «МГ-8» по средним концентрациям, определенным из двух параллельных опытов (рис. 2). При этом использовали метод неизменных навесок и переменных концентраций ИТМ (от 27 до 0,05 мг/л).

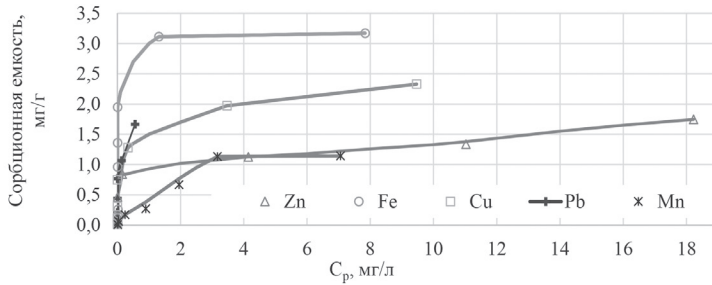


Рисунок 2. Изотермы сорбции ИТМ сорбентом модифицированная глина «МГ-8», $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

По ионам железа и марганца было достигнуто состояние, близкое к насыщению, максимальные емкости сорбента, полученные по этим металлам, – 3,17 и 1,14 мг/г. По ионам меди, цинка и свинца насыщение при заданных концентрациях достигнуто не было и наибольшие значения сорбционной емкости составили 2,33, 1,75 и 1,67 мг/г соответственно. В области низких концентраций изотермы идут практически параллельно оси ординат. Особенно это видно на изотермах сорбции Fe^{3+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} . Типы изотерм, соответствующие наибольшим значениям коэффициентов достоверности аппроксимации R^2 , и коэффициенты уравнений изотерм представлены в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициенты изотерм сорбции образца
модифицированная глина «МГ-8»

ИТМ	Тип изотермы	k	β	M	R^2
Fe^{3+}	Тоха	0,39	0,89	11,12	0,998
Zn^{2+}	Фрейндлиха	0,65	0,19	1,4	0,912
Mn^{2+}	Тоха	6,41	0,61	1,9	0,952
Cu^{2+}	Фрейндлиха	0,93	0,17	1,68	0,875
Pb^{2+}	Фрейндлиха	1,33	0,22	1,41	0,874

Для описания сорбции Pb^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} наилучшим образом подошло уравнение Фрейндлиха:

$$f = M \cdot k \cdot C_{ex}^{\beta} \text{ мг/г}, \quad (1)$$

где C_{ex} – равновесная концентрация ионов, мг/л; M – максимальная адсорбция, мг/г; β – степень неоднородности ($0 < \beta < 1$); k – константа.

Для железа и марганца, изотермы сорбции которых заканчиваются горизонтальным участком, больше подошло уравнение Тоха:

$$f = \frac{M \cdot k \cdot C_{ex}}{(k + C_{ex})^{1/\beta}}, \text{ мг/г} \quad (2)$$

Сравнение сорбента «МГ-8» с другими известными сорбционными материалами – цеолитом Холинского месторождения, синтетическим цеолитом NaX и модифицированными древесными опилками – было проведено на модельных растворах $CuSO_4$, приготовленных на дистиллированной воде. Модификацию опилок проводили выдерживанием суспензии в 5 %-м растворе H_3PO_4 в течение 1 ч, промывкой и высушиванием при $t = 170\text{ }^{\circ}C$. Результаты, полученные при исходной концентрации $Cu^{2+} = 1\text{ мг/л}$, представлены на рис. 3.

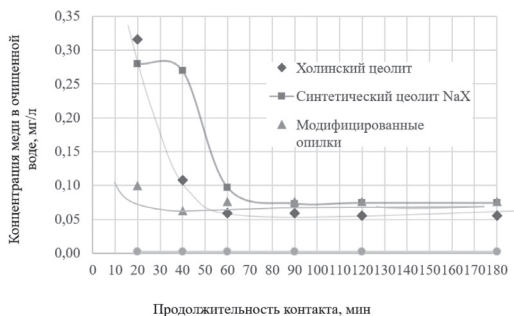


Рисунок 3. Кинетика сорбции ионов меди различными сорбентами

Оказалось, что сорбент модифицированная глина «МГ-8» обладал наилучшими кинетическими характеристиками и к 20-й минуте взаимодействия сорбент-раствор уже устанавливалось равновесие. Равновесная концентрация меди в растворе составила 0,002 мг/л, сорбция – 0,2 мг/г.

В третьей главе приведены результаты исследований по применению разработанных сорбентов для очистки и доочистки городских и производственных сточных вод.

На стадии доочистки сорбент «МГ-8» дозировали в биологически очищенные городские сточные воды. Было выполнено три серии опытов: первая и вторая с дозами сорбента 1–10 г/л и третья с дозами 0,25–2 г/л. Для исследованного качества исходной биологически очищенной воды ПДК по железу была достигнута при дозе сорбента 0,25 г/л. Для выполнения рыбохозяйственных нормативов по цинку, меди, марганцу и свинцу требовалась доза 1 г/л. Таким образом, расчетная доза сорбента при его вводе на этапе доочистки городских сточных вод, соответствующая достижению ПДК по рассматриваемым ионам, составила 1 г/л. Ввиду высокой расчетной дозы применение сорбента «МГ-8» целесообразно

для очистки промышленных сточных вод, являющихся источником ИТМ в городских сточных водах.

Дальнейшие исследования по применению сорбента «МГ-8» были продолжены на этапе **доочистки сточных вод гальванического производства.** Сначала исследовали применение термически модифицированных природных сорбционных материалов. Исследования в статических условиях были проведены путем контакта 200 мл предварительно нейтрализованных и осветленных сточных вод одного из промышленных предприятий Самары с различными дозами сорбента при перемешивании магнитной мешалкой. Сорбент отделяли путем отстаивания и последующего фильтрования через бумажный фильтр. По результатам предварительного эксперимента по кинетике сорбции было определено время контакта, достаточное для достижения равновесия, – 90 минут.

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

Таблица 3

Обобщенные результаты исследований сорбции ИТМ
сорбентом модифицированная глина «МГ-8»
в статических условиях (контакт 90 мин), $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

ИТМ	Серия 1				Серия 2			
	$C_{исх}$, мг/л	$D_{пдк}$, г/л	C_p , мг/л	CE , мг/г	$C_{исх}$, мг/л	$D_{пдк}$, г/л	C_p , мг/л	CE , мг/г
Cd^{2+}	0,0561	0,5	0,00012	0,112	-	-	-	-
Pb^{2+}	0,015	0,5	0,0061	0,018	0,0127	0,5	0,0055	0,0144
Zn^{2+}	0,121	0,75	0,01	0,148	0,113	0,75	0,0103	0,1369
Cu^{2+}	0,0084	0,75	0,0007	0,0103	0,0077	0,75	0,0011	0,0088
$Fe_{общее}$	3,31	0,25	0,054	13,024	0,154	0,1	0,054	1,00
Al^{3+}	6,03	1	0,162*	5,868	1,61	1	0,07*	1,54
Ni^{2+}	0,529	0,5	0,014	1,03	0,163	0,5	0,0092	0,5668

Примечание: $C_{исх}$ – исходные концентрации ИТМ; $D_{пдк}$ – доза сорбента, необходимая для достижения ПДК; C_p – равновесные концентрации ИТМ в очищенной воде; CE – сорбционная емкость.

*ПДК не было достигнуто.

Далее были проведены исследования с использованием исходных немодифицированных компонентов без термической обработки – размолотых на шаровой мельнице образцов монтмориллонита, каолинита, доломита и торфа, просушенных до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 105 °С. В модельный раствор объемом 200 мл при $t = 20$ °С и $pH = 5,5$ добавляли навески сорбентов с дозами 0,1–1 г/л. Продолжительность контакта – 90 мин. Установлено, что наилучшими сорбционными свойствами из рассматриваемых местных материалов обладал монтмориллонит, обеспечивая достижение ПДК по всем металлам, кроме алюминия, при дозах от 0,1 до 0,9 г/л.

Торф был наиболее эффективным по удалению Ni , его расчетная доза составила 0,1 г/л. Доломит оказался единственным минералом, обеспечивающим норматив удаления алюминия при дозе 1 г/л. Полученные результаты позволили предположить, что эффективность удаления ИТМ может быть повышена за счет оптимизации состава смеси. При этом основную часть композиции должен составлять монтмориллонит, а при наличии Ni и Al – добавки торфа и доломита соответственно. Обобщенные результаты данного эксперимента представлены в табл. 4.

Таблица 4

Дозы сорбентов, необходимые для достижения ПДК
по исследуемым металлам при очистке модельного
раствора немодифицированными материалами

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

Следующий эксперимент был проведен на реальной сточной воде гальванического производства. С учетом содержания в исходной воде никеля 6,3 ПДК и алюминия 93,3 ПДК, была принята доза смесового сорбента 1 г/л при соотношении компонентов по массе монтмориллонит: доломит: торф = 5:4:1. Суспензию объемом 1000 мл перемешивали магнитной мешалкой при температуре 20 °С. После 90 мин контакта ввели

полиоксихлорид алюминия с дозой 40 мг/л по Al_2O_3 , провели быстрое смешение в течение 20 с, затем медленное перемешивание в течение 2 мин, ввели 0,4 мг/л флокулянта Магнофлок *LT 20* и продолжили медленное перемешивание еще 5 мин. После 30 мин отстаивания отобрали две пробы осветленной воды, одну из них профильтровали через фильтр «синяя лента». Результаты представлены в табл. 5. Ее анализ показывает, что задача доочистки сточных вод до норм ПДК в основном была выполнена. Расчеты позволяют установить, что для достижения ПДК по меди и алюминию для данного состава сточных вод достаточно повысить дозу сорбента до 1,6 г/л при соотношении монтмориллонит: доломит: торф = 5:10:1.

Таблица 5

Результаты эксперимента по доочистке сточных вод гальванического производства смесевым сорбентом с дозой 1 г/л

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

Далее были проведены исследования по отделению отработанного сорбента от очищенной воды с помощью намывного фильтра. Экспериментальная установка с намывным патронным фильтром включала прозрачный корпус диаметром 100 мм, высотой 1500 мм, содержащий фильтрующий элемент диаметром 50 мм, с шириной щели 100 мкм, высотой 600 мм и площадью 0,0942 м². Насос циркуляции имел производительность 1,4–4 м³/ч. Подготовительный этап эксперимента заключался в получении на поверхности патрона намывного слоя толщиной 3 мм с использованием суспензии перлитового порошка в водопроводной воде. Далее были определены зависимости перепада давления на патронном фильтре от количества сорбентов, задержанных намывным слоем. Для этого в систему через воронку с интервалом 3 мин. вводились равные дозы сорбентов в виде водной суспензии. Разделение суспензии происходило в режиме циркуляции при скорости фильтрования 23 м/ч и прекращалось при достижении предельных потерь напора на фильтре 1,2–1,5 кг/см² (рис. 4).

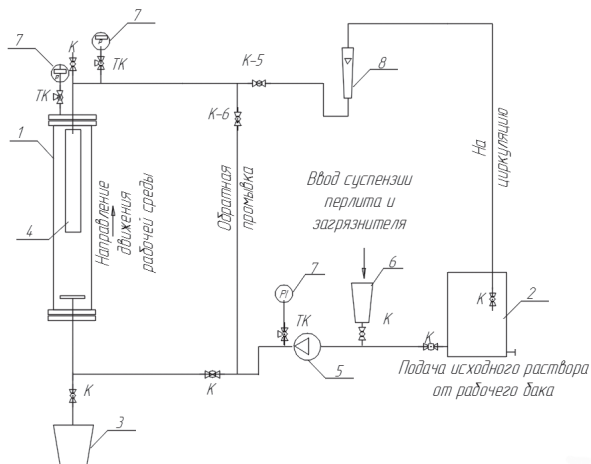


Рисунок 4. Схема экспериментальной установки патронного фильтра с намывным слоем:

1 – корпус фильтра; 2 – емкость исходной воды; 3 – дренаж; 4 – фильтрующий элемент;
5 – насос циркуляции; 6 – воронка загрузочная; 7 – манометры; 8 – ротаметр;
К, ТК – запорная арматура

После этого проводили сброс отработанного материала и обратную промывку. Отметим, что данный эксперимент был проведен на концентрированных суспензиях сорбентов, в то время как при реализации данной технологии предполагается предварительное осаждение большей части частиц сорбента. Тем не менее данные результаты (рис. 5) позволили определить расчетную удельную нагрузку по взвеси на поверхность фильтра – 850 и 680 г/м² для «МГ-8» и смесового сорбента соответственно.

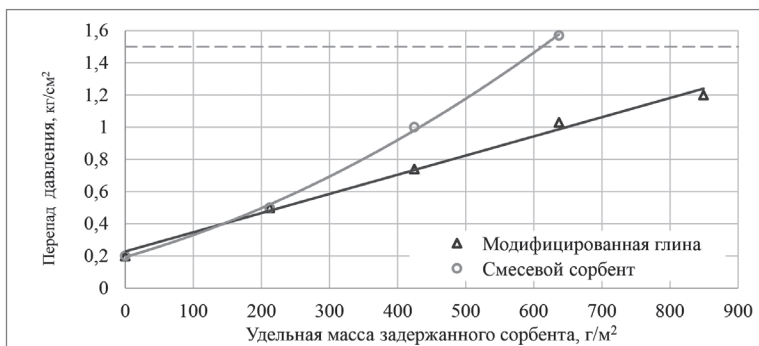


Рисунок 5. Зависимость перепада давления на намывном патронном фильтре от удельной массы вводимого сорбента при скорости фильтрования 23 м/ч

Комплексные исследования по применению разработанной технологии с отделением отработанных сорбентов предусматривали нейтрализацию исходных кислотно-щелочных сточных вод гальванического производства щелочью до pH 8, отстаивание 30 мин в статических условиях, введение сорбента в осветленную воду, перемешивание суспензии в течение 90 мин, отстаивание 30 мин и фильтрование осветленной воды через намывной слой. Результаты эксперимента, представленные для сорбента «МГ-8» в табл. 6, свидетельствуют о достижении ПДК по всем ИТМ.

Таблица 6

Результаты эксперимента по очистке кислотно-щелочных сточных вод гальванического производства сорбентом «МГ-8» с дозой 1 г/л

Ион	Концентрация исходной воды, мг/л	После нейтрализации и отстаивания		После сорбции и отстаивания		После намывного фильтра		ПДК _{рх} , мг/л
		концентрация, мг/л	эффективность, %	концентрация, мг/л	эффективность, %	концентрация, мг/л	эффективность, %	
<i>Cd</i>	0,01832	0,0109	40,5	0,0071	34,9	0,0001	98,6	0,005
<i>Pb</i>	0,0721	0,0521	27,7	0,0052	90	0,0032	38,5	0,006
<i>Fe</i> общ	2,63	1,165	55,7	0,054	95,4	0,054	0	0,1
<i>Zn</i>	0,0721	0,059	18,2	0,021	64,4	0,0108	48,6	0,01
<i>Ni</i>	0,0259	0,0112	56,8	0,006	46,4	0,006	0	0,01
<i>Al</i>	38,7	2,8	92,8	0,237	91,5	0,032	86,5	0,04
<i>Cu</i>	0,01	0,008	20	0,002	75	0,0011	45	0,001
<i>Cr (III)</i>	0,122	0,007	94,3	0,001	85,7	0	100	0,02

Использование коагулянта на стадии отделения отработанных сорбентов отстаиванием позволило снизить концентрацию взвешенных веществ перед намывным фильтром до 8 мг/л для «МГ-8» и до 15 мг/л для смесового сорбента. Расчетные фильтроциклы до достижения предельных потерь напора после реагентного отстаивания составили 4,6 и 2 ч соответственно.

В четвертой главе разработана технология производства сорбентов на основе глин, приведены расчетные параметры процесса, принципиальная схема и методика расчета процесса сорбционной доочистки сточных вод на примере гальванического производства, проведено технико-экономическое сравнение вариантов строительства сооружений очистки сточных вод гальванического производства, описано внедрение результатов исследований.

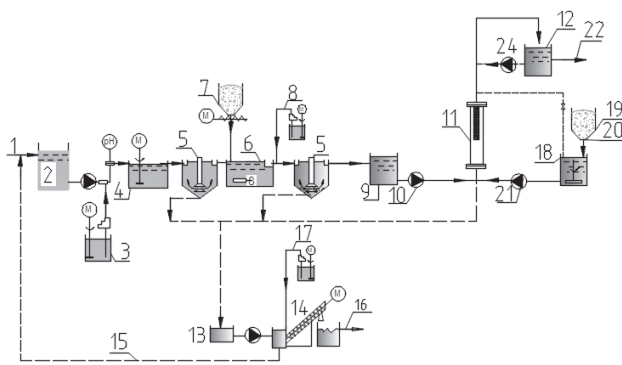
Производственная линия для приготовления сорбента модифицированная глина «МГ-8» предусматривает прием исходных

материалов, просушку, пиролиз торфа, первичный размол, приготовление сырой массы, отжиг в печи при температуре 550 °С, выдержку, постепенное остывание, вторичный размол, фасовку и упаковку. Расчет стоимости сорбента «МГ-8» выполнен в ценах II квартала 2022 г. для участка производительностью 2,5 т/сут по готовому продукту на расчетный срок эксплуатации 10 лет. В расчете принято, что производственные помещения арендуются, оборудование берется в лизинг на три года. Цена сорбента 11 785 руб./т установлена так, чтобы инвестиции на создание производства окупались за 5 лет.

На основании проведенных исследований разработана технология доочистки сточных вод гальванического производства непрерывного и периодического действия, соответственно для расхода больше и меньше 200 м³/сут.

В принципиальные схемы очистки сточных вод гальванического производства включен этап предварительной очистки сточных вод нейтрализацией и отстаиванием, рассчитываемый по известным методикам. Под исходными сточными водами понимают смесь кислотно-щелочных сточных вод с предварительно обезвреженными хромсодержащими сточными водами (рис. 6).

Расчет сооружений доочистки сточных вод от ИТМ включает определение расчетного объема адсорбера-смесителя как произведение продолжительности контакта и усредненного расхода сточных вод. Продолжительность контакта может быть принята при наличии ионов цинка и алюминия с концентрацией выше ПДК – 1,5 часа, в остальных случаях – 1 час.



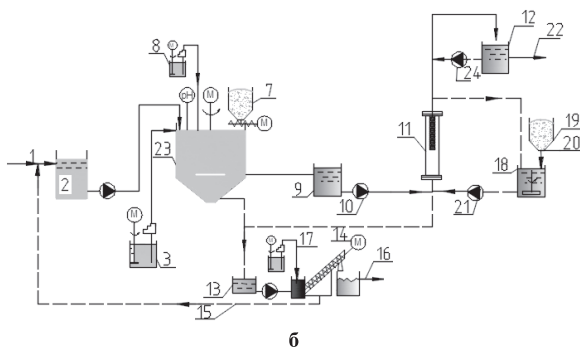


Рисунок 6. Установка очистки сточных вод гальванических производств от ИТМ с применением разработанных сорбентов: **а** – непрерывного действия; **б** – периодического действия:

- 1 – исходные сточные воды; 2 – усреднитель; 3 – установка приготовления и дозирования раствора щелочи; 4 – реактор-нейтрализатор; 5 – отстойник; 6 – адсорбер-смеситель; 7 – дозатор сорбента; 8 – установка приготовления и дозирования коагулянта; 9 – промежуточный бак; 10 – насос подачи на фильтр; 11 – намывной фильтр; 12 – бак очищенной воды; 13 – бак осадка; 14 – установка механического обезвоживания; 15 – фильтрат установки обезвоживания; 16 – обезвоженный осадок; 17 – установка приготовления и дозирования флокулянта; 18 – бак приготовления намывной суспензии; 19 – бункер для перлита; 20 – секционный дозатор перлита; 21 – насос для намыва перлита; 22 – очищенные сточные воды; 23 – реактор-отстойник; 24 – насос обратной промывки

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

Расчетная площадь рабочей поверхности намывного патронного фильтра составляет, м²:

$$F_{\text{нпр}} = \frac{q_{\text{ч}}}{v_{\text{нп}}}, \quad (3)$$

где $q_{\text{ч}}$ – максимальный расход сточных вод, м³/ч; $v_{\text{нп}}$ – расчетная скорость фильтрования, 20–25 м/ч.

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

Суточный расход перлита, кг/сут, составляет:

$$M_{\text{п}} = F_{\text{нп}} \cdot \delta_{\text{п}} \cdot \rho_{\text{п}} \cdot \frac{T}{\tau_{\text{нп}}}, \quad (4)$$

где $F_{\text{нп}}$ – принятая площадь поверхности патронного фильтра, м²; $\delta_{\text{п}}$ – толщина намываемого слоя перлита, обычно 0,003 м; $\rho_{\text{п}}$ – плотность

перлита, 96,3 кг/м³; Т – продолжительность работы станции, ч/сут; $\tau_{\text{нп}}$ – продолжительность фильтроцикла, принимается 4,6 ч для «МГ-8» и 2 ч для смесового сорбента из немодифицированных минералов.

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

$$M_{\text{сух}} = \left(\sum_i^n \frac{C_{\text{исх}i} - C_{\text{н}i}}{A_i} \cdot M_{\text{Гм}i} \cdot 10^{-3} + \frac{d_k \cdot M_{\text{Г}}}{A_{\text{Ме}}} \cdot 10^{-3} + d_p \right) \cdot Q_{\text{сут}} + M_{\text{п}}, \quad (5)$$

где $C_{\text{исх}i}$ – исходная концентрация i -го металла, г/м³; $C_{\text{н}i}$ – нормируемая концентрация i -го металла, г/м³; A_i – атомная масса i -го металла; $M_{\text{Гм}i}$ – молекулярная масса гидроксида i -го металла; d_k – доза коагулянта по металлу, г/м³; $M_{\text{Г}}$ – молекулярная масса гидроксида алюминия или железа; $A_{\text{Ме}}$ – атомная масса металла коагулянта; $Q_{\text{сут}}$ – максимальный суточный расход, м³/сут; d_p – доза сорбента, кг/м³.

Технико-экономическое сравнение предлагаемой технологии (вариант 1) доочистки нейтрализованных и осветленных кислотно-щелочных сточных вод гальванического производства с технологией фильтрования на механических и цеолитовых фильтрах (вариант 2) выполнено по стоимости жизненного цикла (СЖЦ) за 25 лет эксплуатации для условий нового строительства. Среднесуточный расход сточных вод принят 217 м³/сут, максимальный суточный – 260 м³/сут. Состав исходной воды, мг/л: кадмий – 0,183, свинец – 0,0721, железо общее – 2,63, цинк – 0,0721, никель – 0,0259, алюминий – 38,7, медь – 0,01, хром (III) – 0,122, pH – 8,5. Поскольку этапы очистки и доочистки сточных вод используют общий узел обезвреживания осадков, при проведении технико-экономического сравнения в обе схемы включены одинаковые сооружения для усреднения, нейтрализации и отстаивания сточных вод. В варианте 2 приняты механические фильтры марки ФОВ с песчаной загрузкой, сорбционные фильтры марки ФСУ. Периодичность замены цеолитовой загрузки определена исходя из ее сорбционной емкости. Стоимость и габариты оборудования приняты по данным заводов-изготовителей. К установке приняты стеклопластиковые подземные усреднители, технологические емкости из углеродистой стали с антикоррозионной обработкой, комплектные установки реагентного хозяйства, здания из легких металлических конструкций. Результаты технико-экономического сравнения представлены в табл. 7.

Таблица 7

Результаты расчета стоимости жизненного цикла по вариантам, руб.

Показатели	Обозначение	Вариант 1 – предлагаемый	Вариант 2 с сорбцией на цеолитовых фильтрах
Капитальные затраты	C_i	25 629 980	33 419 807
Стоимость энергии	C_e	5 918 341	2 430 911
Текущие затраты	C_{o2}	41 424 478	99 823 928
Текущий ремонт	C_{m1}	3 368 626	4 443 373
Замена оборудования	C_{m2}	7 971 639	9 090 087
Затраты на ООС	C_{env}	16 112 783	10 135 362
ИТОГО	СЖЦ	100 425 848	159 343 468
Экономический эффект	$\Delta СЖЦ$	58 917 620	-

Расчеты показали, что в связи с высокими затратами на замену цеолита (63 %) величина СЖЦ больше у варианта 2. Лучшим вариантом, т. е. технологией с меньшим показателем СЖЦ, оказался вариант 1 – с разработанным в диссертационной работе сорбентом на основе природных материалов. Сумма финансирования по предлагаемой технологии меньше, чем по варианту 2, на 58,9 млн руб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

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

4. Экспериментально определены дозы разработанного сорбента «МГ-8» для доочистки сточных вод до рыбохозяйственных ПДК по ИТМ: городских – 1 г/л; гальванических производств – 0,5–1 г/л; доза сорбентов

из немодифицированных местных материалов для доочистки сточных вод гальванического производства – до 1,6 г/л. Необходимое время контакта составило 60 мин, при концентрации цинка и алюминия в исходной воде выше ПДК – 90 мин.

5. Разработана технология и методика расчета сооружений доочистки сточных вод гальванического производства с применением новых сорбентов и извлечением отработанных сорбентов коагуляцией и последующим фильтрованием. Использование коагулянта позволило снизить концентрацию взвешенных веществ в осветленной воде до 8 мг/л для сорбента модифицированная глина и до 15 мг/л для смесового сорбента из немодифицированных компонентов. Определены параметры работы намывного фильтра: скорость фильтрования 20–25 м³/(ч·м²); расчетная удельная нагрузка по взвеси на его поверхность 850 и 680 г/м² для модифицированной глины и смесового сорбента соответственно.

6. Разработана технология производства предлагаемого нового сорбента «МГ-8» и определена его цена – 11 785 руб./т. Технико-экономическое сравнение по затратам жизненного цикла за 25 лет эксплуатации сооружений очистки сточных вод гальванического производства производительностью 260 м³/сут от ИТМ до ПДК водных объектов рыбохозяйственного значения показало, что технология с сорбентом модифицированная глина имеет преимущество перед вариантом доочистки на цеолитовых фильтрах на 58,9 млн руб.

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

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации из перечня рецензируемых научных журналов и изданий

1. Степанов С.В., Панфилова О.Н. Доочистка сточных вод от ионов тяжелых металлов новым сорбентом на основе модифицированных глин // Водоснабжение и санитарная техника. 2018. № 1. С. 46–50.
2. Степанов С.В., Панфилова О.Н. Доочистка сточных вод от ионов меди на различных типах сорбентов // Приволжский научный журнал. 2018. №1. С. 55–63.
3. Степанов С.В., Панфилова О.Н. Физико-химические свойства нового сорбента на основе глин // Градостроительство и архитектура. 2019. № 1. С. 23–26. DOI: 10.17673/Vestnik.2019.01.9.

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

5. Доочистка сточных вод от тяжелых металлов природными и модифицированными глиносодержащими сорбентами / А.К. Стрелков, С.В. Степанов, О.Н. Панфилова, А.В. Арбузов // Водоснабжение и санитарная техника. 2021. № 5. С. 30–37. DOI: 10.35776/VST.2021.05.

6. Панфилова О.Н., Степанов С.В. Разработка и обоснование технологии сорбционной доочистки производственных сточных вод // Градостроительство и архитектура. 2023. Т. 13. № 1. С. 30–35. DOI: 10.17673/Vestnik.2023.01.

Публикации в журналах БД Scopus и WoS

7. Stepanov S., Panfilova O. Removal of Heavy Metal Ions with Clay-Based Sorbent. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2019. V. 272. IOP Publishing DOI: 10.1088/1755-1315/272/2/022248.

8. Stepanov S.V., Panfilova O.N. Kinetic and static parameters of a new sorbent based on clays and ways of its determination. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. V. 775. IOP Publishing DOI: 10.1088/1757-899X/775/1/012100.

9. Stepanov S.V., Strelkov A.K., Panfilova O. Removal of heavy metals from wastewater with natural and modified sorbents. Magazine of Civil Engineering. 2022. № 03 (111). DOI: 10.34910/MCE.111.10.

Список научных работ, опубликованных в журналах, сборниках РИНЦ

10. Степанов С.В., Панфилова О.Н. Анализ современных технологий доочистки сточных вод от ионов тяжелых металлов // 72-я Международная научно-техническая конференция «Традиции и инновации в строительстве и архитектуре. Строительные технологии»: сборник статей. Самара : Самарский государственный технический университет, 2015. С. 282–287.

11. Степанов С.В., Панфилова О.Н. Доочистка сточных вод от ионов тяжелых металлов на природных цеолитах // 74-я Международная научно-техническая конференция «Традиции и инновации в строительстве и архитектуре. Строительные технологии»: сборник статей. Самара : Самарский государственный технический университет, 2017. С. 289–292.

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

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

14. Степанов С.В., Панфилова О.Н. Новые сорбционные материалы для удаления ионов тяжелых металлов из водных растворов // Технологии очистки воды «Техновод-2018»: сборник статей. Сочи, 2018. С. 285–289.

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 10.05.2023.
Формат 60 х 84 1/16. Бумага офсетная.
Печать оперативная.
Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100. Заказ 117.

ФГБОУ ВО «Самарский государственный
технический университет»
Отдел типографии и оперативной печати
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244