

На правах рукописи



КЛИМОВА ОЛЬГА ВЛАДИЛИНОВНА

**ПРОЦЕССЫ И АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ОЧИСТКИ
СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ХРОМА (VI) УГЛЕРОДНЫМИ
АДСОРБЕНТАМИ**

Специальность 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа – 2015

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет»

Научный руководитель:

Дударев Владимир Иванович
доктор технических наук, профессор.

Официальные оппоненты:

Голованчиков Александр Борисович,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный
технический университет», заведующий
кафедрой «Процессы и аппараты химических
производств»;

Мартяшева Валентина Анатольевна,
кандидат технических наук, доцент,
ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный
нефтяной технический университет», доцент
кафедры «Водоснабжение и водоотведение».

Ведущая организация:

ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский
государственный технологический институт
(технический университет)".

Защита диссертации состоится «2» марта 2016 г. в 14-30 ч. на заседании диссертационного совета Д 212.289.03 при ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450062, г.Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте: www.rusoil.net.

Автореферат разослан « _____ » _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Ким Гимадиевич Абдульминев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Сточные воды гальванического производства, содержащие ионы тяжелых металлов, наносят огромный экономический и экологический ущерб. Практически все водоемы на территории России подвержены антропогенному влиянию. Многолетние наблюдения за динамикой качества поверхностных вод выявили тенденцию к росту их загрязнения. Проблема касается, в частности, и Иркутской области. По данным Государственного доклада о состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области за 2010 – 2014 гг. известно, что одним из основных источников попадания ионов тяжелых металлов, а именно, ионов хрома (VI), в водные объекты на территории Иркутской области выступает Иркутский авиационный завод – филиал ОАО «Научно-производственная корпорация «Иркут». Сточные воды производства содержат повышенные концентрации ионов хрома (VI), которые превышают предельно допустимые нормы (ПДК для сброса в водоемы рыбохозяйственного назначения $0,05 \text{ мг/дм}^3$) почти в 200 раз. Аналогичные проблемы существуют и на других гальванических производствах, использующих процессы хромирования. Для их решения применяют химические, физико-химические, электрохимические и биологические методы. Особое место среди данных способов занимают сорбционные методы очистки, отличающиеся высокой степенью извлечения ионов металлов и возможностью автоматизации процесса. Разработка эффективного экономически выгодного процесса очистки сточных вод от ионов хрома (VI) до требований нормативов качества является актуальной и экологически важной проблемой.

Работа выполнена в соответствии с Координационными планами НИР и ОКР Научного Совета РАН по адсорбции и хроматографии «Синтез, исследование и применение адсорбентов» в 2011 – 2014 гг. Разделы работы входили в Комплексный план ФГБОУ ВО Иркутского национального исследовательского технического университета по теме «Разработка эффективных ресурсосберегающих технологий извлечения ценных компонентов из сточных вод и техногенных образований».

Цель диссертационной работы:

Разработка и аппаратное оформление эффективного технологического процесса очистки сточных вод от ионов хрома (VI) с применением углеродных адсорбентов.

Для достижения поставленной цели сформулированы и решены следующие задачи:

1. Исследование гетерогенных процессов сорбции ионов хрома (VI) с применением углеродных адсорбентов;
2. Выявление условий проведения сорбционного процесса;
3. Исследование процессов десорбции, регенерации и повторного применения используемых адсорбентов;

4. Установление механизма сорбции ионов хрома (VI) на адсорбенте АД-05-2;
5. Выполнение регрессионного анализа экспериментальных результатов;
6. Разработка технологической схемы очистки сточных вод от ионов хрома с применением углеродных адсорбентов для гальванического производства.

Методы исследования:

В основе теоретических исследований лежат анализ и обобщение теоретических и экспериментальных работ отечественных и зарубежных ученых; для изучения процессов использованы основные положения теории сорбционных процессов. Экспериментальное исследование сорбции проводили с применением динамических и статических методов. Для изучения и анализа используемых материалов применяли метод индуктивно-связанной плазмы (прибор ICPE 9000), титриметрический, спектрофотометрический (прибор КФК-3), атомно-абсорбционный (прибор Квант-2А) и статистические методы анализа, а также методы электронной микроскопии (прибор Jeol JIB – Z4500) и ИК-спектроскопии (IRPrestige-21 Shimadzu). Для обработки полученных результатов применяли метод статистического анализа, а также численные методы решения инженерных задач.

Достоверность и обоснованность результатов исследования и выводов подтверждается большим количеством экспериментальных данных, их статистической обработкой; использованием стандартных методик и ГОСТов; применением современных методов исследования и приборов, позволяющих выполнять эксперимент с высокой точностью, в пределах допустимой погрешности; проверкой результатов лабораторного исследования на реальных сточных водах гальванического производства.

Научная новизна работы:

1. Установлены закономерности сорбции ионов хрома (VI) на углеродных адсорбентах АД-05-2, Сибунит, КАД, ИПИ-Т. Определены термодинамические показатели для адсорбента АД-05-2, имеющего наибольшую сорбционную емкость по отношению к ионам хрома (VI) (1,21 ммоль/г). Получена регрессионная зависимость, позволяющая прогнозировать сорбционную емкость в зависимости от трех переменных параметров одновременно: концентрации, температуры и времени.

2. Установлено, что в процессе взаимодействия ионов хрома (VI) с поверхностью углеродного адсорбента марки АД-05-2 осуществляются три механизма сорбции: электростатическое взаимодействие, донорно-акцепторный (за счет взаимодействия d-орбиталей ионов металла и π -электронов полисопряженной поверхности адсорбента) и ионообменный (с участием аниона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и гидроксильным групп, расположенных на поверхности адсорбента).

3. Установлено, что средой для осуществления десорбции ионов хрома с поверхности углеродного адсорбента АД-05-2 служит 1%-ный раствор гидроксида натрия. Время процесса в статических условиях (при $T = 294 \text{ K}$) составляет 30 мин. В таких условиях адсорбент выдерживает 6 циклов сорбция-десорбция.

Практическая значимость:

1. Разработана технологическая схема сорбционного извлечения ионов хрома (VI) из сточных вод гальванического производства с применением адсорбента АД-05-2, обеспечивающая эффективную степень очистки (свыше 99%) и позволяющая снизить эксплуатационные затраты на очистку сточных вод, а также предотвратить экологический ущерб. Эффект от внедрения 2123,53 тыс.руб. Данная схема может быть рекомендована для практического использования на локальных очистных сооружениях машиностроительного и гальванического производства.

2. Построена регрессионная модель процесса сорбции, позволяющая прогнозировать величину сорбционной емкости при заданных параметрах концентрации, температуры и времени.

3. Результаты диссертационного исследования используются в учебных целях при подготовке студентов кафедры Химической технологии ИрНИТУ.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты комплексного исследования процесса сорбции ионов хрома (VI) углеродными адсорбентами АД-05-2, Сибунит из техногенных растворов. Установление условий и закономерностей процесса извлечения ионов хрома (VI) с применением углеродных адсорбентов, а также выявление факторов, влияющих на интенсификацию процесса.

2. Теоретическое обоснование механизма сорбции ионов хрома (VI) углеродным адсорбентом АД-05-2 из техногенных растворов.

3. Регрессионная модель процесса сорбции ионов хрома (VI) на углеродном адсорбенте АД-05-2.

4. Выявленные условия процессов десорбции и регенерации адсорбента в статическом и динамическом режимах.

5. Разработанная схема очистки сточных вод гальванического производства от ионов хрома (VI) с применением сорбционного способа.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на конференциях и симпозиумах с международным участием:

Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов» (Иркутск, 2012, 2013, 2014, 2015); конференции «Методы анализа и контроля качества воды» (Москва, 2012); XV Всероссийском симпозиуме с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной

селективности» (Москва–Клязьма, 2013); Всероссийской конференции «Аналитическая химия и капиллярный электрофорез» (Краснодар, 2013); Всероссийской научной конференции по фундаментальным вопросам адсорбции с участием иностранных ученых (Тверь, 2013); I и II Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва–Клязьма, 2014, 2015); Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные проблемы синтеза нанопористых материалов, химии поверхности и адсорбции» (Санкт-Петербург, 2014).

Публикации. Основные исследования по теме диссертационной работы опубликованы в 16 работах, в том числе 4 – в рецензируемых журналах, включенных в перечень, рекомендованный ВАК. Патент на изобретение от 13.11.2013, № 2547756.

Объем и структура работы. Диссертационный материал изложен на 148 страницах машинописного текста, содержит 28 рисунков, 19 таблиц и 4 приложения. Список литературы включает 168 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность, основная цель работы и задачи, поставленные для осуществления данной цели, а также основные положения работы, выносимые на защиту.

В первой главе систематизированы литературные сведения о многообразии существующих в настоящее время способах очистки сточных вод от ионов хрома (VI). Рассмотрены основные сооружения и оборудование для обезвреживания сточных вод. Действующие методы не всегда обеспечивают очистку сточных вод до значений ПДК, что приводит к дополнительному расходу реагентов и наносит экологический ущерб окружающей среде, а также требуют больших экономических затрат и производственных площадей. Обзор методов показал, что использование сорбционного способа очистки является весьма эффективным.

Изучением проблемы извлечения ионов хрома из сточных вод занимались Л.А. Воропанова, А.Е. Заикин, В.Н. Коренсков, А.Е. Непряхин и др., однако до сих пор не разработана технология, которая обеспечивала бы очистку стоков до нормативов качества и являлась экономически выгодной.

Большинство разработанных в настоящее время адсорбентов для извлечения ионов хрома нецелесообразно для промышленного производства и практического использования ввиду дефицитности сырьевых материалов. Углеродные адсорбенты обладают высокими сорбционными характеристиками и являются недорогими по ценовым показателям. Доказательство возможности использования углеродных адсорбентов на основе каменных углей для извлечения ионов хрома (VI) и составило предмет исследования данной работы.

Во второй главе описаны методы и методики проводимых исследований, дана характеристика используемых материалов. В работе использованы реальные хромсодержащие сточные воды очистных сооружений Иркутского авиационного завода, а также модельные растворы с повышенными концентрациями ионов хрома (VI).

В качестве исследуемых сорбционных материалов были адсорбенты марок: АД-05-2, Сибунит, КАД, ИПИ-Т. Первый является разработкой Иркутского национального исследовательского технического университета, получен на основе длиннопламенных каменных углей. Для сравнения его сорбционных характеристик выбраны адсорбенты: аналогичной природы марки КАД; Сибунит - искусственно синтезированный углеродный материал, обладающий высокой сорбционной активностью; адсорбент на основе полимерных материалов (феноло-формальдегидных смол) ИПИ-Т.

Определение технических характеристик адсорбентов проводили согласно ГОСТам и соответствующим методикам. Основные характеристики адсорбентов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Технические характеристики адсорбентов

Наименование адсорбента		АД-05-2	Сибунит	КАД	ИПИ-Т
Гранулометрический состав, %	<0,5 мм	≤6	≤1		
	0,5-2 мм	≥88	≥98	≤5	≥1
	>2 мм	≥6	≥1		
	2-5 мм			≥90	≥85
	>5 мм			≥5	≤14
Удельная поверхность, м ² /г		550	450	440-500	410
Механическая прочность, %		82	94	60	86
Суммарный объем пор (по воде), см ³ /г		0,62	0,68	0,66	0,62
Объем микропор, см ³ /г		0,24	0,19	0,29	0,34
Объем мезопор, см ³ /г		0,12	0,20	0,06	0,20
Сорбционная активность по иоду, %		84	69	≥55	46
Насыпная плотность, г/дм ³		550	505	450	500

В третьей главе изложены результаты изучения сорбционного процесса. Исследовано влияние кислотности среды и температуры на процесс сорбции ионов хрома (VI), а также сорбционная активность адсорбентов, определены термодинамические параметры сорбции. Подобраны условия для проведения процесса сорбции ионов хрома (VI) на углеродном адсорбенте АД-05-2.

Экспериментальным путем доказано, что средой для осуществления сорбции ионов хрома является кислая. Максимальное значение обменной емкости адсорбента АД-05-2 наблюдается в сильнокислой среде при pH=0,7-1,5 (рисунок 1).

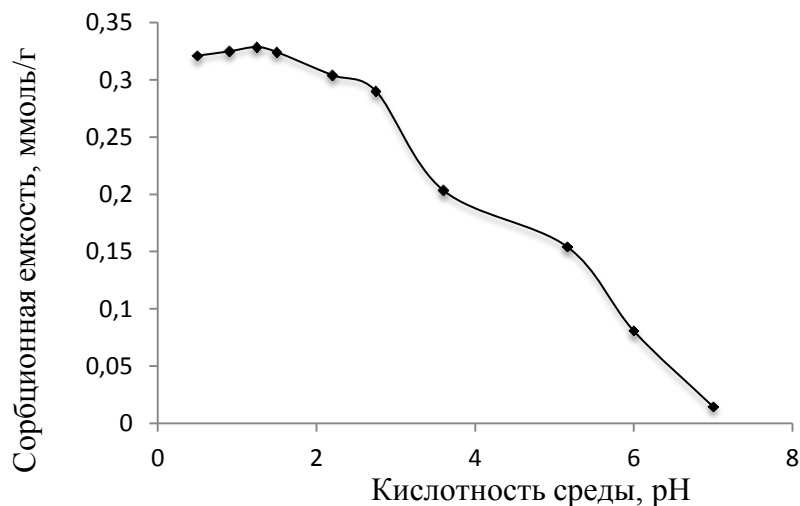


Рисунок 1 – Зависимость сорбционной емкости адсорбента АД-05-2 от pH среды.
Исходные данные: $m_{\text{АД-05-2}}=0,5$ г; $C_{\text{исх}} = 100$ мг/дм³ (1,92 ммоль/дм³)

Аналогичные результаты изменения величины сорбции в зависимости от кислотности среды получены для адсорбентов КАД, ИПИ-Т, Сибунит. Максимальная сорбция наблюдается в сильноокислой среде (pH = 1,5–3), в связи с чем дальнейшие исследования проводили в при данной кислотности. Кинетические кривые сорбционного процесса с применением различных адсорбентов показаны на рисунке 2.

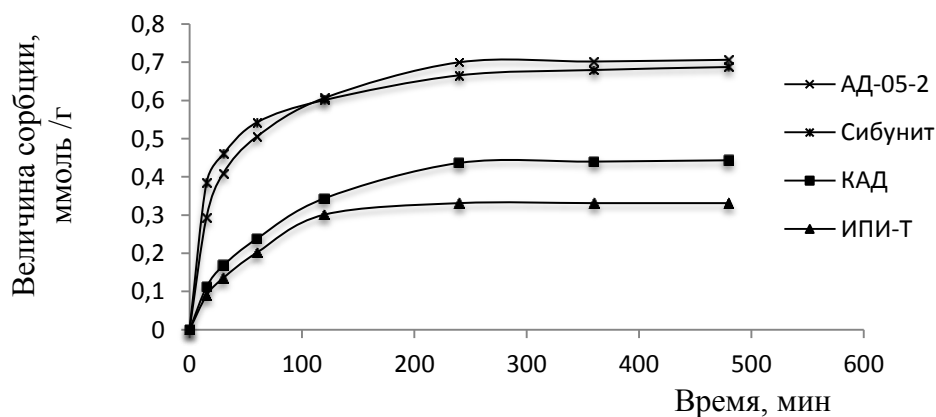


Рисунок 2 – Кинетические кривые сорбции ионов хрома (VI) при T=294 К на адсорбентах АД-05-2, Сибунит, КАД, ИПИ-Т. Исходные данные: $m_{\text{сорбента}}=0,5$ г; $C_{\text{исх}} = 200$ мг/дм³ (3,85 ммоль/дм³)

Константы скоростей сорбционного процесса, рассчитанные по уравнению реакции 1-го порядка: $k_{\text{сАД-05-2}} = 0,33 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_{\text{сСибунит}} = 0,41 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_{\text{сКАД}} = 0,14 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_{\text{сИПИ-Т}} = 0,11 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Крутой подъем кинетических кривых для адсорбентов АД-05-2 и Сибунит в начальной области подтверждает, что данные материалы обладают более высокой избирательностью к ионам хрома. При адекватном соотношении массы навески и концентрации ионов металла в растворе равновесие достигается спустя 20 мин от начала опыта.

Изотермы сорбции ионов хрома (VI) с применением адсорбентов АД-05-2 и Сибунит представлены на рисунке 3.

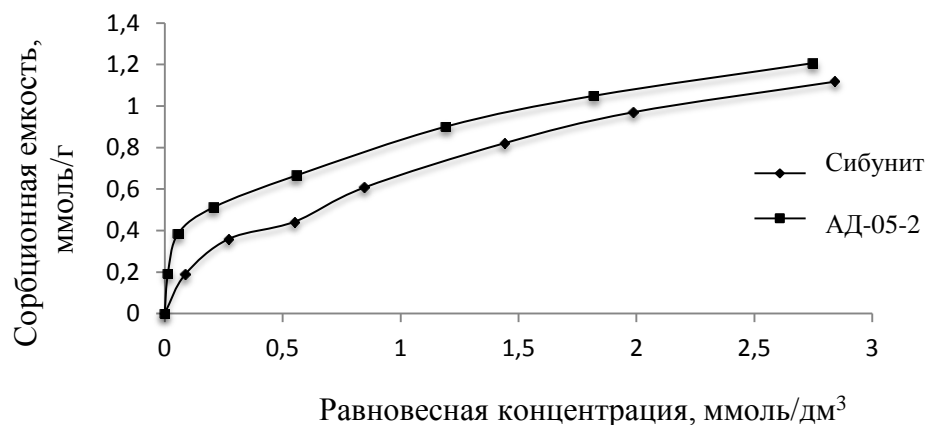


Рисунок 3 – Изотермы сорбции ионов хрома (VI) на адсорбентах АД-05-2 и Сибунит.
Исходные данные: $m_{\text{сорбента}}=0,1-2$ г; $C_{\text{исх}} = 200$ мг/дм³ (3,85 ммоль/дм³)

Они относятся к изотермам мономолекулярной сорбции. Максимальная емкость данных адсорбентов составляет: $A_{\text{АД-05-2}} = 1,21$ ммоль/г, $A_{\text{Сибунит}} = 1,12$ ммоль/г. Следует отметить, что Сибунит является более дорогостоящим материалом, что нецелесообразно в промышленном применении, поэтому в качестве адсорбента для дальнейших исследований выбран АД-05-2.

Для оценки влияния температуры на процесс сорбции ионов хрома по экспериментальным данным построены изотермы при температурах 294, 314 и 334 К (рисунок 4).

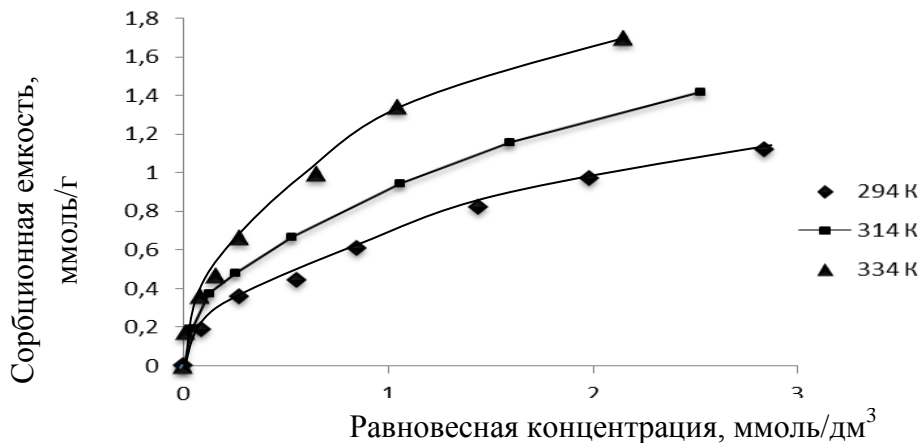


Рисунок 4 – Изотермы сорбции ионов хрома (VI) при: 334 ,314 и.294 К.
Исходные данные: $m_{\text{сорбента}}=0,1-2$ г; $C_{\text{исх}} = 200$ мг/дм³ (3,85 ммоль/дм³)

Найденные зависимости свидетельствуют о том, что с повышением температуры величина сорбции увеличивается. Объяснение этого явления изложено при установлении механизма сорбции.

Изотермы, представленные на рисунке 4, принадлежат к изотермам мономолекулярной сорбции. Кривые монотонно приближаются к некоей предельной величине, соответствующей заполнению монослоя. Активные центры, расположенные на поверхности адсорбента усиливают его

ионообменные свойства, чем может объясняться значительная сорбционная способность адсорбента по отношению к ионам металла.

Единая теория, которая достаточно корректно описывала бы все виды сорбции на разных поверхностях раздела фаз, в настоящее время не разработана. Изотермы сорбционного процесса обрабатывали с помощью уравнения Фрейндлиха. Вычисленные константы уравнения Фрэйндлиха для ионов хрома (VI) при повышенной температуре подтвердили, что с ростом температур молярный коэффициент сорбции k и константа n увеличиваются (таблица 2). Эти данные могут быть использованы для относительного сравнения различных типов углеродных адсорбентов.

Более полно изотермы сорбции описывает уравнение Лэнгмюра. Рассчитанные по уравнению значения предельной емкости монослоя и констант сорбционного равновесия, а также термодинамические параметры процесса сорбции ионов хрома (VI) приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Термодинамические параметры и константы сорбции

Изучаемые параметры		Адсорбент АД-05-2		
		294К	314 К	334 К
Константы Фрейндлиха	k	0,66	0,92	1,21
	n	1,94	2,11	2,19
Константы Лэнгмюра	A_{∞} , ммоль/г	1,17	1,53	1,89
	K_p	1490	1730	2080
Константа скорости, $k_c \cdot 10^3$, с ⁻¹		0,44	0,57	0,73
Энергия Гиббса, ΔG , кДж/моль		-17,86	-19,46	-21,22
Теплота сорбции, Q , кДж/моль ($A=1$ ммоль/г)		-18,48 ÷ -32,60		
Энергия активации, E_a , кДж/моль		9,73		

Полученные значения энергии Гиббса свидетельствуют о самопроизвольном протекании сорбционного процесса. Энергию активации определяли по изменению константы скорости в зависимости от температуры. Изостерическую теплоту сорбции рассчитывали согласно уравнению Клаузиса-Клайперона. По результатам расчетов видно, что в процессе протекания сорбции величина изостерической теплоты уменьшается. Это происходит за счет того, что первоначально сорбция осуществляется на самых активных центрах поверхности адсорбента, характеризующихся наибольшей величиной сорбционного поля. После их заполнения в сорбционный процесс вступают все менее активные центры. Вследствие чего происходит снижение теплоты сорбции по мере заполнения сорбционного пространства.

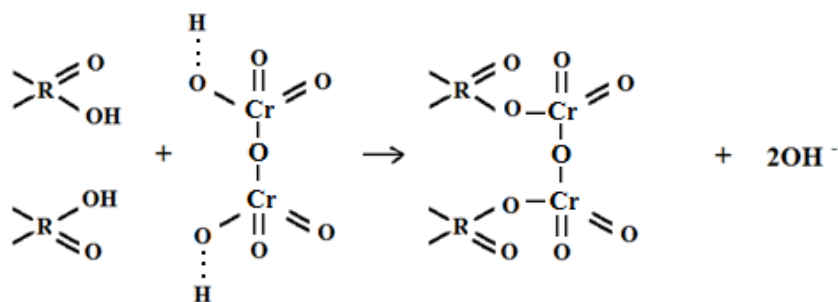
Изучены процессы сорбции ионов хрома в динамических условиях. Экспериментальные исследования проводили в хроматографической колонке диаметром 16 мм, заполненной адсорбентом АД-05-2 в количестве 5 г. Выявлено, что оптимальной скоростью потока раствора является 4-5 мл/мин. При такой скорости ДОЕ = 0,63 ммоль/г, что составляет примерно 53% от статической емкости адсорбента. Полная обменная емкость равна 0,85 ммоль/г.

Для получения информативных сведений о лимитирующей стадии кинетики сорбции опыты в динамическом режиме проводились методом прерывания процесса на 12 часов. Отмечено, что после прерывания процесса концентрация ионов металла на выходе из колонки ниже той, что предшествовала прерыванию. На основании этого можно сделать заключение о том, что лимитирующей стадией является диффузия внутри частиц адсорбента.

По результатам исследований предложен наиболее вероятный механизм сорбции. Сорбцию ионов хрома (VI) можно рассматривать как сумму процессов, протекающих по схеме:

- внешняя диффузия ионов металла к поверхности гранул адсорбента;
- электростатическое взаимодействие поверхности адсорбента и иона металла;
- внутренняя диффузия ионов металла в поры адсорбента;
- закрепление ионов хрома (VI) за счёт взаимодействия π -электронов полисопряженной системы углеродного адсорбента и d-орбиталей ионов хрома (частный случай донорно-акцепторного взаимодействия);
- химическая реакция ионного обмена на углеродной поверхности с участием аниона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и функциональных групп, закрепленных на углеродной поверхности с выделением гидроксильных групп.

Сорбционная способность углеродного адсорбента объясняется тем, что на поверхности пор существуют активные центры – карбоксильные и фенольные группы, усиливающие ионообменные свойства адсорбента. В сильно кислой среде ионы хрома (VI) находятся, как правило, в виде димера $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, который является сорбируемым ионом. Из литературы известно, что бихромат-ион в кислой среде находится в виде устойчивого аквакомплекса. На его разрушение перед сорбцией требуется некоторая энергия, которую можно получить повышением температуры. После разрушения аквакомплекса ионы хрома диффундируют к поверхности, а затем в поры адсорбента. Далее происходит закрепление ионов хрома на поверхности адсорбента. Повышение pH позволяет судить о выделении гидроксильных групп в результате ионного обмена в процессе сорбции. Частный случай ионного обмена можно представить в виде следующей схемы:



Закрепление ионов металла на поверхности адсорбента подтверждено результатами энергодисперсионной рентгеновской и ИК-спектроскопии.

На основе результатов, полученных в ходе эксперимента, проведен регрессионный анализ процесса сорбции из модельных растворов на адсорбенте АД-05-2 с использованием программы Microsoft Excel и пакета Statistica. В качестве основной регрессионной зависимости выбрана зависимость сорбционной емкости от концентрации, температуры и времени взаимодействия: $A = f(C, T, \tau)$. Аппроксимирующие функции выбраны с учетом максимизации критерия статистической достоверности R^2 ($0,97 \div 0,99$).

Уравнение регрессионной модели сорбционного процесса:

$$A = f(T, C, \tau) = (-8,1183 + 0,0514 \cdot T - 7,825 \cdot 10^{-5} \cdot T^2) + (19,5393 - 0,1329 \cdot T + 22,9875 \cdot 10^{-5} \cdot T^2) \cdot C + (-8,7401 + 0,0588 \cdot T - 9,9625 \cdot 10^{-5} \cdot T^2) \cdot C^2 + (0,1151 - 76,3 \cdot 10^{-5} \cdot T + 1,3125 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) \cdot \tau + (-58,7 \cdot 10^{-5} + 3,8 \cdot 10^{-6} \cdot T - 6,25 \cdot 10^{-9} \cdot T^2) \cdot \tau^2$$

Полученное множественное уравнение регрессии позволяет прогнозировать величину сорбции (с точностью 93%) в зависимости от величин концентрации ионов в растворе, температуры и времени взаимодействия одновременно. Выбранная модель адекватно описывает процесс и может быть рекомендована к использованию в практических целях для прогнозирования сорбционных процессов в заданных внешних условиях.

В представленных исследованиях изучена регенерация углеродных адсорбентов методом химической обработки. Адсорбенты, предварительно насыщенные ионами хрома, помещали в растворы элюента различной концентрации. Опыты проводились в статическом и динамическом режимах. Оптимальное время десорбции 30 минут.

Изучение влияния кислотности среды на процесс десорбции позволило заключить, что для химической десорбции ионов хрома (VI) средой является водный раствор NaOH. На рисунке 5 представлены кривые, отражающие зависимость степени десорбции от концентрации элюента.

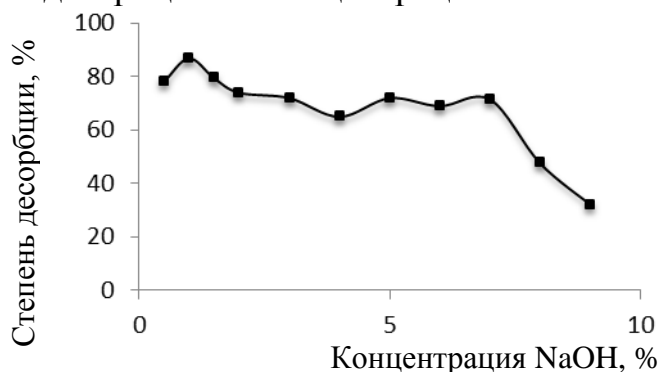


Рисунок 5 – Зависимость степени десорбции ионов хрома (VI) от концентрации NaOH.

Исходные данные: $m_{\text{сорбента}} = 0,7$ г; емкость насыщенного адсорбента

Наиболее приемлемым условием для десорбции является слабощелочная среда, создаваемая 1%-ным раствором NaOH, поскольку в такой среде происходит максимальная десорбция ионов хрома с поверхности адсорбента. Результаты исследования процесса десорбции ионов хрома (VI) в динамическом режиме при разных скоростях потока элюата (от 2 до 15

см³/мин) показали, что максимальная степень выделения ионов металла с поверхности адсорбента наблюдается при пропускании 4-8 удельных объемов щелочи. Для реализации глубокой десорбции требуется не менее 10 удельных объемов.

С целью установления зависимости десорбции от температуры эксперименты осуществляли при температурах 295, 315 и 335 К. Кривые десорбции при варьировании температур приведены на рисунке 6.

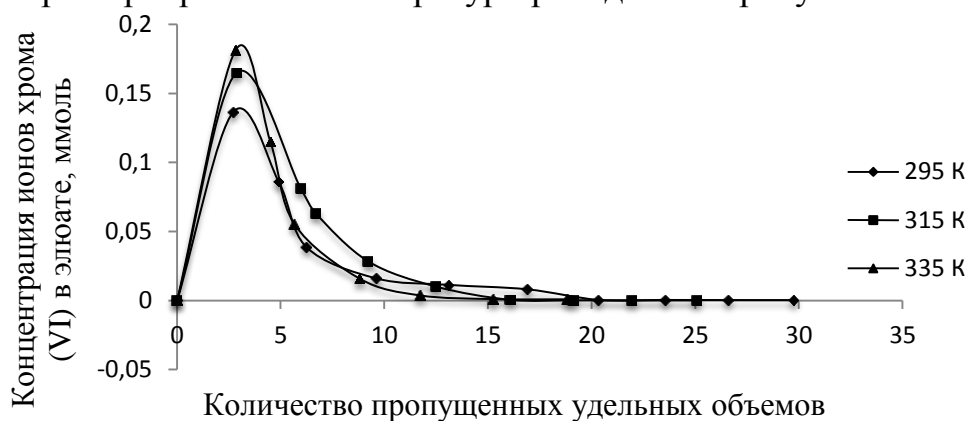


Рисунок 6 – Зависимость концентрации ионов хрома (VI) в элюате от количества пропущенных объемов элюента при разных температурах.

Исходные данные: $m_{\text{сорбента}}=2$ г; емкость насыщенного адсорбента 19,4 мг (0,37 ммоль)

Из рисунка видно, что с повышением температуры скорость процесса десорбции ионов хрома увеличивается. Повышается также и степень десорбции. При температуре 335 К степень десорбции составляет порядка 98% и выше, что является важным показателем в технологическом процессе сорбционной очистки стоков.

Экспериментально установлено, что адсорбент выдерживает 6 циклов «сорбция-десорбция». Наиболее высокие показатели степени десорбции наблюдаются при проведении первых 3 циклов.

По результатам проведения трех циклов отмечается, что величина сорбции достигает 89%, а десорбции - 85%. Приведенные данные подтверждают возможность использования исследуемого адсорбента для извлечения ионов хрома (VI) из техногенных растворов с последующей регенерацией адсорбента.

В четвертой главе на основании проведенных исследований предложено аппаратное оформление процесса, а также расчет эколого-экономической эффективности применения сорбционного способа очистки сточных вод. Одним из значимых преимуществ углеродного адсорбента марки АД-05-2 является его селективная способность извлекать ионов (VI) без предварительной стадии восстановления его до трехвалентного состояния.

Рассмотрена схема очистки сточных вод гальванического цеха машиностроительного предприятия Иркутского авиационного завода, производительность которого составляет 12,5 м³/час. Средняя концентрация

ионов хрома в сточной воде 10 мг/л. В действующем процессе выделяются три отдельных потока сточных вод: цианистые, хромовые и кислотно-щелочные, для каждого из них существует отдельный узел очистки. Температура хромовых стоков 304 К. На очистных сооружениях рассматриваемого предприятия обезвреживание хромовых стоков осуществляется реагентным способом, основные этапы которого: усреднение, восстановление ионов хрома (VI) до ионов хрома (III), осаждение с помощью щелочи в виде гидроксидов, отстаивание. Недостатком используемого метода очистки является высокие затраты на реагенты, степень очистки не достигает требуемого уровня, наблюдается существенный перерасход реагентов вследствие неполного протекания реакций.

Принципиальная схема узла очистки хромовых стоков с применением углеродных адсорбентов представлена на рисунке 7. Произведен расчет основных параметров аппарата, адаптированного для извлечения ионов хрома из сточных вод гальванического производства с применением адсорбента АД-05-2. Степень очистки составляет 99,6 %. Для организации непрерывного процесса очистки предложено использовать 2 адсорбера: после насыщения адсорбента в первом аппарате, его переключают на перезагрузку, а второй включают на сорбцию. В качестве реакторов выбраны адсорберы с неподвижным слоем. Расчет основных параметров адсорбера (таблица 3) проводили согласно справочному пособию к СНиП 2.04.03-85 с учетом данных, полученных в ходе кинетических исследований.

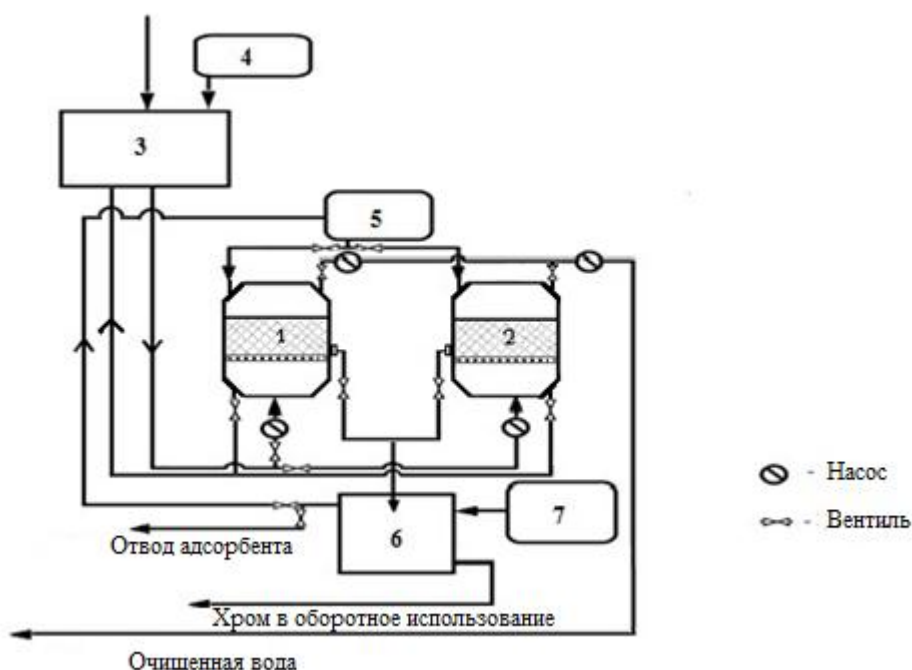


Рисунок 7– Принципиальная технологическая схема узла очистки хромовых стоков гальванопроизводства: 1, 2 – адсорберы с неподвижным слоем; 3 – усреднитель хромовых стоков; 4 – емкость с кислотой; 5 – емкость с адсорбентом; 6 – десорбер; 7 – емкость с NaOH

Для перегрузки адсорберов применяется гидротранспорт угля по трубопроводам. Отработанный адсорбент предлагается направлять на глубокую регенерацию, заключающуюся в обработке материала горячим водяным паром при температуре 750°С.

Таблица 3 – Характеристики адсорбера с неподвижным слоем для извлечения ионов хрома

Показатели	Размерность	Значение
Размер частиц адсорбента	мм	0,5 – 2,0
Общая площадь работающих адсорберов	м ²	0,98
Высота загрузки одного адсорбера	м	6
Скорость перемещения воды	м/ч	12,75
Высота адсорбера	м	7,5
Диаметр адсорбера	м	1,2
Продолжительность работы одного адсорбера до регенерации адсорбента	сут.	21
Продолжительность работы одного адсорбера до перезагрузки адсорбента	сут.	57

Затраты на материалы при использовании сорбционного метода составят 3512,64 тыс. рублей в год, что почти на 40% ниже текущих затрат. Капитальные затраты составят 7056,72 тыс. рублей; эксплуатационные расходы – 4525,43 тыс. рублей в год, что позволит сократить затраты производства на очистку сточных вод на 2123,53 тыс. рублей в год. Техничко-экономическое обоснование и сравнение предложенного технологического способа очистки стоков от ионов хрома с современными действующими технологиями выполнено с учетом требований, предъявляемых к качеству очищенной воды. На основании технико-экономического расчета можно сделать вывод о целесообразности применения сорбционного процесса очистки сточных вод.

Расчеты эколого-экономической эффективности применения сорбционного процесса очистки проводили в соответствии с Постановлением Губернатора Иркутской области от 30.03.2001 № 163 «Об утверждении Порядка определения и взимания платы за сброс сточных вод и загрязняющих веществ в системы канализации населенных пунктов. Величина предотвращенного экологического ущерба, наносимого водным объектам, составляет 52551 тыс. рублей в год. Предлагаемая технология позволяет выполнить требования ФЗ № 7 от 10.01.2002 «Об охране окружающей среды». Резюмируя вышесказанное, можно заключить, что внедрение предлагаемого технологического процесса очистки сточных вод экономически оправдано.

Выводы

1. Изучение закономерностей сорбционного извлечения ионов хрома (VI) различными типами углеродных адсорбентов АД-05-2, Сибунит, КАД, ИПИ-Т свидетельствует о том, что их максимальная сорбционная емкость проявляется в сильноокислой среде ($\text{pH}=1,2 - 2,5$). Такая среда обуславливает образование в растворе димера $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, являющегося адсорбируемым ионом.

2. Кинетические параметры сорбции ионов хрома имеют следующие значения: реакции соответствуют первому порядку, константы скорости протекания процесса $k_{сАД-05-2} = 0,33 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_{сСибунит} = 0,41 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_{сКАД} = 0,14 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_{сИПИ-Т} = 0,11 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Наиболее высокие показатели сорбционной активности по отношению к ионам хрома (VI) выявлены у адсорбентов АД-05-2 и Сибунит. Термодинамические параметры сорбционного процесса на адсорбенте АД-05-2: значение предельной емкости адсорбента составляет $A_\infty = 1,17$ ммоль/г при температуре 294 К; энергия активации, $E_a = 9,73$ кДж/моль; энергия Гиббса $\Delta G = -17,86 \div -21,22$ кДж/моль; теплота сорбции $Q = -24,61 \div -28,87$ кДж/моль.

3. В процессе взаимодействия ионов хрома (VI) с поверхностью адсорбента осуществляются три механизма сорбции: за счет электростатических сил, донорно-акцепторный (за счет взаимодействия d-орбиталей ионов металла и π -электронов полисопряженной поверхности адсорбента) и ионообменный (с участием аниона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и гидроксильным групп, расположенных на поверхности адсорбента), что подтверждается результатами энергодисперсионной рентгеновской, ИК- и электронной спектроскопии.

4. Регрессионная модель процесса сорбции позволяет с высокой точностью прогнозировать величину сорбции в зависимости от заданных параметров: концентрации, температуры и времени проведения процесса. Соответствие модели экспериментальным данным подтверждено критериями статистической достоверности.

5. Средой для осуществления десорбции ионов хрома с поверхности адсорбента служит 1%-ный раствор гидроксида натрия. Время процесса в статических условиях составляет 30 мин. В динамических условиях максимальная десорбция наблюдается при пропускании 4-5 удельных объемов гидроксида натрия. В результате десорбции происходит регенерация поверхности адсорбента, что дает возможность его использования не менее, чем в 6 циклах сорбция-десорбция.

6. Разработанный технологический процесс безреагентной сорбционной очистки сточных вод от ионов хрома (VI) позволяет производить очистку до установленных значений ПДК ($0,05 \text{ мг/дм}^3$). Необходимая кислотность среды $\text{pH}=1,2$. Рассчитаны технические характеристики адсорбера: диаметр адсорбера $D_a = 1,2$ м; высота адсорбера $H = 7,5$ м; объем загрузки адсорбера $V = 5,9 \text{ м}^3$; высота загрузки $H = 6$ м; линейная скорость потока вдоль стенок

адсорбера $w = 12,75$ м/ч; продолжительность работы аппарата до регенерации угля $t = 21$ сут. Возможность применения адсорбента АД-05-2 для очистки реальных производственных стоков подтверждена актом промышленных испытаний.

7. Разработанный процесс очистки сточных вод гальванического производства позволяет сократить сверхлимитные платежи предприятия за сброс загрязняющих веществ в водные объекты. Эффект от внедрения данной технологии составит 2123,53 тыс. рублей в год.

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

В рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки РФ:

1. **Климова О.В.** Сорбция ионов хрома (VI) углеродным адсорбентом // Вестник ИрГТУ. 2012. №11. - С.155-159.
2. **Климова О.В.** Изучение процессов сорбции ионов хрома (VI) на углеродном сорбенте / Дударев В.И., Филатова Е.Г. // Водочистка. 2013. №10. – С.6-14.
3. **Климова О.В.** Оптимизация электрокоагуляционной технологии удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод / Филатова Е.Г., Дударев В.И., Соболева А.А. // Вода: химия и экология. 2014. №2. – С.36-40.
4. **Климова О.В.** Сорбционное концентрирование тяжелых металлов и определение никеля в производственных растворах / Дударев В. И., Филатова Е.Г., Дударева Г.Н., Минаева Л.А., Рандин О.И. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. №1. – С. 16-23.
5. Патент на изобретение №2547756 от 13.11.2013, МПК С 02 F 1/28, В 01 J 20/20. Способ очистки сточных вод от ионов хрома (VI) / **Климова О.В.**, Дударев В.И., Филатова Е.Г.

Публикации в других изданиях:

1. **Климова О.В.** Сорбционное извлечение и определение хрома в сточных производственных водах // «Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов». Материалы Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. – Иркутск. – 2012,– С.69-70.
2. **Климова О.В.** Извлечение никеля из производственных растворов углеродными сорбентами / Дударева Г.Н., Матвеева Г.Н., Кондакова О.А. // «Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов». Материалы Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. – Иркутск. – 2012,– С.37-38.
3. **Климова О.В.** Определение никеля в природных и производственных водах кинетическим методом / Дударева Г.Н., Матвеева Г.Н., Кондакова О.А. // «Методы анализа и контроля качества воды». Материалы конференции. Москва: Изд-во РАН. 2012, – С.31.

4. **Климова О.В.** Исследование адсорбции ионов хрома (VI) на углеродном адсорбенте / Дударев В.И., Рандин О.И. // «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». Материалы XV Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых. - Москва-Клязьма. – 2013, - С.49.
5. **Климова О.В.** Изучение влияния температуры на сорбцию ионов хрома (VI) / Дударев В.И., Матвеева Г.Н. // «Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов». Материалы Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. - Иркутск. - 2013, - С.223-224.
6. **Климова О.В.** Сорбционное выделение хрома из водных растворов / Дударев В.И., Филатова Е.Г. // «Аналитическая химия и капиллярный электрофорез». Материалы Всероссийской конференции. – Краснодар. - 2013, - С.29.
7. **Климова О.В.** Изучение кинетики сорбции ионов хрома(VI) на углеродном сорбенте / Дударева Г.Н., Матвеева Г.Н. // Материалы Всероссийской научной конференции по фундаментальным вопросам адсорбции с участием иностранных ученых. – Тверь. – 2013, - С.114-115.
8. **Климова О.В.** Изучение процесса десорбции ионов хрома (VI) / Дударев В.И. // «Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов». Материалы Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. Иркутск. - 2014, - С.55.
9. **Климова О.В.** Использование углеродных сорбентов для очистки водных растворов от ионов хрома (VI) / Дударев В.И., Шушуева Н.В. // «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». Материалы XV Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых. – Москва-Клязьма. – 2014, - С.38.
10. **Климова О.В.** Удаление ионов хрома (VI) из техногенных растворов // «Актуальные проблемы синтеза нанопористых материалов, химии поверхности и адсорбции». Материалы Всероссийской конференции с международным участием. Санкт-Петербург. – 2014, - С.79.
11. **Климова О.В.** Математическое моделирование сорбции хрома (VI) на углеродном сорбенте / Дударев В.И. // Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. 2014. №6 (11). – С. 81-87.