

На правах рукописи

ЗАЙКИН
Алексей Евгеньевич

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ
СТОКОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА
ОТ ИОНОВ ХРОМА**

**Специальность 05.23.04 – Водоснабжение, канализация, строительные
системы охраны водных ресурсов**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург
2007

Работа выполнена на кафедре «Водоснабжение, водоотведение и гидравлика» Петербургского государственного университета путей сообщения (ПГУПС).

Научный руководитель: Заслуженный изобретатель РФ
доктор технических наук, профессор
ПЕТРОВ Евгений Георгиевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
МИШУКОВ Борис Григорьевич

кандидат технических наук
ЕВЕЛЬСОН Евгений Абрамович

Ведущая организация: ОАО ПРОЕКТНЫЙ ИНСТИТУТ
«ЛЕНИНГРАДСКИЙ ВОДОКАНАЛПРОЕКТ»

Защита состоится 10 апреля 2007 г. в 13 часов 30 мин. на заседании диссертационного совета Д212.223.06 при Санкт-Петербургском государственном архитектурно-строительном университете по адресу: 190005, Санкт-Петербург, 2-я Красноармейская ул. д. 4, ауд. 206, тел/факс (812) 316-58-72

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного архитектурно-строительного университета.

Автореферат диссертации размещен на официальном сайте Санкт-Петербургского государственного архитектурно-строительного университета www.spbgasu.ru

Автореферат разослан _____ 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Дерюгин В.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Проблема очистки промышленных сточных вод после гальвано-технологических операций на предприятиях тесно связана с общей проблемой охраны окружающей среды.

Гальванотехника является весьма разветвленным производством, что объясняется его востребованностью в промышленности для нанесения различных покрытий на полуфабрикаты, сложные изделия и их элементы, отличается значительным водопотреблением свежей воды высокого качества и сбросом большого количества токсичных отходов.

Растущие выбросы загрязнений, включая ионы хрома, сбрасываемых в водоемы, приобрели размеры серьезной угрозы экосистеме.

Вместе с тем в производственных сточных водах хром имеет значительную ценность, а его извлечение и повторное использование в производстве может дать значительный экономический эффект. Кроме того, при повторном использовании очищенных вод существенно сокращаются затраты на водопотребление и водоотведение.

Разнообразие состава сбрасываемых хромсодержащих сточных вод, большие капитальные и эксплуатационные расходы на комплексы водоочистки предприятий отрасли создают трудности в организации технологической схемы очистки сточных вод от хрома. Основной задачей в решении этой проблемы является создание и разработка новых, а также модернизации известных уже методов очистки направленных на создание полностью замкнутых бессточных или малоотходных систем водопотребления на промышленных предприятиях. В последнее годы такая возможность появилась в связи с развитием сорбционных методов очистки и доочистки сточных вод, в частности, благодаря созданию и промышленному освоению адсорбентов длительного использования, способных восстанавливать свою сорбционную активность посредством регенерации, осуществляемой в фильтровальном сооружении.

Данная работа посвящена разработке метода очистки промышленных сточных вод гальванического производства от ионов хрома путем фильтрования их через активированный алюмосиликатный адсорбент.

Цель и задачи работы. Целью данной работы является разработка новой технологии фильтрационной безреагентной очистки воды от ионов хрома для повторного использования ее на технологические нужды.

В соответствие с поставленной целью сформулированы следующие основные задачи работы:

- обосновать физико-химические представления о механизме сорбционной очистки хромсодержащего стока на активированном алюмосиликатном адсорбенте в слабощелочной среде ($pH \geq 8$);
- на основании полученных экспериментальных данных по фильтрованию сточных вод через адсорбент обосновать соответствие процесса очистки хромсодержащего стока на активированном алюмосиликатном адсорбенте общим закономерностям динамики сорбции из жидких сред;

- разработать эффективный способ регенерации фильтрующей загрузки из активированного алюмосиликатного адсорбента;
- подготовить методику расчета сорбционных фильтров;
- проверить на промышленных водосточных установках эффективность разработанной технологии очистки хромсодержащего стока.

Научная новизна работы:

- обоснованы физико-химические представления о механизме сорбционной очистки хромсодержащего стока на активированном алюмосиликатном адсорбенте в щелочной среде ($pH \geq 8$);
- определен наиболее эффективный способ регенерации фильтрующей загрузки из активированного алюмосиликатного адсорбента;
- на основании полученных экспериментальных данных обосновано соответствие процесса очистки хромсодержащего стока на активированном алюмосиликатном адсорбенте общим закономерностям динамики сорбции из жидких сред;
- предложена методика расчета параметров процесса сорбционной очистки хромсодержащего стока;
- по результатам проведенных исследований в работе даны практические рекомендации по изготовлению и применению активированного алюмосиликатного адсорбента для очистки хромсодержащих стоков.

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций.
Достоверность приведенных в диссертации научных положений, выводов и рекомендаций базируется на использовании известных теоретических разработок, физически достоверных математических моделей, сходном экспериментальном материале, полученном рядом исследователей и на данных производственных испытаний.

Практическая значимость и реализация результатов исследований.
Благодаря созданию и промышленному освоению активированного алюмосиликатного адсорбента длительного использования, способного восстанавливать свою сорбционную активность посредством предложенной технологии регенерации, осуществляемой непосредственно в фильтровальном сооружении, появилась новая возможность создания малоотходных систем водопотребления на промышленных предприятиях. Активированный алюмосиликатный адсорбент способен выполнять свои функции в течении нескольких лет при периодической его промывке и активации.

Использование активированного алюмосиликатного адсорбента позволяет создать новую либо модернизировать действующую технологическую схему очистки стоков гальванического производства, содержащих ионы хрома, что приведет к значительному сокращению площадей фильтровальных сооружений и снижению затрат на содержание и регенерацию фильтрующего материала.

Результаты исследований были реализованы при сорбционной доочистке стоков активированным алюмосиликатным адсорбентом на ОАО «Измеритель» г. Смоленск. После внедрения новой технологии доочистки сточных вод гальванического производства значительно улучшилось качество очищенных сточных вод, а также сократились затраты материальных средств.

Апробация работы. Основные положения работы докладывались и были одобрены на научно-технических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых Петербургского государственного университета путей сообщения (2004, 2005 г.г.), на 63-ой научной конференции профессоров, преподавателей, научных работников, инженеров и аспирантов университета в Санкт-Петербургском государственном архитектурно-строительном университете 07.02.2006, а также на 2-х и 3-х академических чтениях Российской Государственной академии архитектуры и строительных наук по теме «Новые исследования в областях водоснабжения, водоотведения, гидравлики и охраны водных ресурсов», проходивших в Петербургском государственном университете путей сообщения 17-18 марта 2004 года и 11-12 апреля 2006 года.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 6 статей, в том числе в ВСТ №10 за 2006 год.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, библиографии и приложений. Общий объем диссертации составляет 169 страниц текста, включая 19 рисунков, 18 таблиц, 3 приложений на 16 страницах. Список литературы содержит 114 наименований.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы и определены основные направления исследований.

В первой главе диссертации проведен анализ существующих методов очистки стоков от ионов тяжелых металлов. При очистке стоков гальванического производства от ионов хрома, в соответствии с литературными данными, используются следующие методы:

- реагентные методы (наибольшее применение в качестве восстановителей находит известь, сульфат железа, бисульфит натрия, сернистый газ);

- электрохимические методы очистки промышленных стоков, которые подразделяются на электролиз (электролиз растворов с выделением тяжелых металлов), электродиализ (электролиз растворов с применением нейтральных и ионообменных мембран) и метод электрохимической коагуляции (электрокоагуляция);

- мембранный метод очистки сточных вод (гиперфильтрация и ультрафильтрация);

- биохимический метод очистки (использование специализированных бактериальных культур, отличающихся высокой стойкостью к отравляющему действию различных тяжелых металлов);
- ионообменный способ очистки;
- адсорбционные методы очистки.

Эти методы имеют ряд недостатков, например реагентные дают дополнительную нагрузку по осадкам на очистные сооружения; мембранные методы образуют массу экологически опасных отходов, которые требуют утилизации, в то же время мембраны весьма чувствительны к присутствию взвеси и коллоидных веществ; электрохимические методы характеризуются большим расходом электроэнергии; биохимические методы недостаточно эффективны при удалении тяжелых металлов при большой их концентрации; в сорбционных методах используются дорогие иониты, кроме того многие традиционные адсорбенты практически не регенерируются (т.е. являются фильтрующими материалами одноразового использования).

В последние годы появилась возможность создания малоотходных систем водопользования на промышленных предприятиях благодаря созданию и промышленному освоению адсорбентов длительного действия, способных восстанавливать свою сорбционную активность посредством регенерации, осуществляемой в фильтровальном сооружении. К таким адсорбентам относится активированный алюмосиликатный адсорбент (ААА). Основным технологическим приемом использования ААА при очистке сточных вод является фильтрование.

В развитие теории фильтрования и надежности метода большой вклад внесли отечественные и зарубежные ученые – Минц Д.М., Шуберт С.А., Клячко В.А., Кульский Л.А., Аюкаев Р.И., Веницианов Е.В., Журба М.Г., Ильин Ю.А., Петров Е.Г., Мельцер В.З., Айвес К., Мацкрле В., Деб К. и многие другие.

Здесь особенно следует отметить работы Веницианова Е.В., в которых дальнейшее развитие получила теория сорбции из жидких сред, позволяющая с единых позиций рассматривать диффузионные, ионообменные и фильтрационные процессы.

Так как при фильтрации сточных вод, содержащих ионы хрома, в слое ААА в той или иной мере происходят все эти процессы, то появилась необходимость обоснования соответствия процесса очистки хромсодержащего стока фильтрованием через ААА общим закономерностям динамики сорбции из жидких сред.

Во второй главе описывается технология изготовления ААА. Проанализированы характеристики исходного сырья и активаторов для изготовления ААА. Установлено, что наиболее эффективной основой для получения гранулированных материалов с целенаправленно регулируемыми свойствами являются глинистые минералы каолинитовой

группы, поскольку в глинистую массу перед ее гранулированием можно вводить практически любые добавки органического и минерального происхождения, которые могут придавать поверхности зерен требуемые свойства. Глинистые минералы, в частности каолинит, имеют способность к ионному обмену в виду «дефектности» их кристаллической структуры.

Наиболее эффективными обменными катионами при активации глинистых минералов для очистки хромосодержащих сточных вод являются катионы магния и кальция. Попадая при термообработке в кристаллическую структуру и в межслоевое пространство глинистых минералов, они замещают в минерале часть Al^{3+} . В качестве активирующей добавки в глинистое сырье следует принять магний и кальций – содержащие соединения, т.е. магнезит – $MgCO_3$, основной карбонат магния – $Mg(HCO_3)_2$ и доломит – $CaMg(CO_3)_2$.

Обоснована необходимость обжига глинистого минерала активированного солями Mg и Ca при изготовлении ААА. Оксиды магния и кальция, образующиеся при обжиге магний- и кальцийсодержащих добавок, способствуют образованию щелочной среды. При фильтровании хромосодержащих стоков через адсорбент ионы тяжелых металлов вступают в реакцию с гидроксидной группой OH^- образуя гидроксиды, которые сорбируются на гранулах адсорбента.

Для образования гидроксида хрома необходим предварительный перевод шестивалентного хрома в трехвалентный. Одним из способов восстановления шестивалентного хрома в трех валентный является обработка хромосодержащих водных растворов ионами двухвалентного железа (сульфат железа $FeSO_4$, сульфид железа FeS), а также пропуск раствора содержащего Cr^{6+} через металлическую стружку. Известно также, что магнетиты (железная руда), в состав которого входит полутороокисное железо – $Fe_2O_3 \cdot FeO$, обладают хорошими восстановительными свойствами. Поэтому для придания восстановительных свойств адсорбенту Е.Г. Петровым с сотрудниками было предложено использовать магнетит в качестве активирующей (модифицирующей) добавки в глинистое сырье при изготовлении ААА.

В третьей главе представлены результаты исследований физико-химических, электро-кинетических и адгезионных характеристик ААА. Установлено, что в случае сорбционной очистки преобладающее значение на эффективность процесса оказывает не величина межзерновой пористости и форма зерен, а физико-химические свойства поверхности и пористая структура самого зерна – характер и объем внутризерновых пор.

На основании проведенных исследований, можно считать что данный гранулированный материал по механической прочности удовлетворяет требованиям, предъявляемым к фильтрующим материалам.

Результаты ртутной порометрии позволяют отнести активированный алюмосиликатный адсорбент к классу макропористых адсорбентов. Для

процесса очистки воды от хрома, учитывая его специфику, макропористая структура данного адсорбента является оптимальной так как мезо- и макропоры, служат транспортными каналами для доставки подвижных катионов Mg и Ca , участвующих в процессе очистки, из тела гранулы к ее поверхности. Кроме того поверхность устья макро- и мезопор служит площадкой для образования и роста коллоидной структуры гидроксидов хрома.

Электрокинетические измерения показали, что алюмосиликатный адсорбент, активированный магнием и кальцием, имеет положительный знак ζ -потенциала поверхности гранул. Положительный знак электрокинетического потенциала является одним из основных условий эффективного адгезионного взаимодействия между зернами адсорбента и извлекаемыми из стока отрицательно заряженными примесями. Так как при фильтровании через активированный алюмосиликатный адсорбент хромсодержащего стока ионы хрома вступают в реакцию с гидроксидной группой OH^- в щелочной среде, образуя гидроксиды. В свою очередь практически нерастворимые в воде гидроксиды хрома создают отрицательно заряженные мицеллы, которые притягиваются к гранулам активированного алюмосиликатного адсорбента, имеющим положительный ζ -потенциал, образуя гелеобразную коллоидную структуру внутри фильтрующей загрузки.

В четвертой главе представлены результаты исследований по определению эффективности и динамики процесса очистки хромсодержащего стока при фильтровании его через адсорбент, изготовленный из природной глины с активирующими магнийсодержащими добавками. Исследования проводились на коротком слое адсорбента по методике Е.В. Веницианова и Е.Г. Петрова, на реальных хромсодержащих сточных водах.

Отбор проб фильтрата производили через каждые 30 минут. Определялись такие показатели, как концентрация ионов хрома и pH . Для определения ионов хрома использовался концентрационный фотоколориметр КФК-2, величина pH измерялась иономером рН-410.

Технологические испытания алюмосиликатного адсорбента с одной активирующей добавкой (доломита) и двумя активирующими добавками (доломита и магнетита), проведенные на коротком слое, показали достаточно высокую эффективность извлечения ионов хрома из воды: Cr^{3+} – при фильтровании через двухкомпонентный адсорбент и Cr^{6+} – при фильтровании через трехкомпонентный адсорбент, что представлено в таблице 1 и 2.

Установлено, что активирующая добавка из магнетита (железной руды) является весьма эффективным восстановителем шестивалентного хрома в трехвалентный, так как в фильтрате проскочивший хром при любом уровне проскока в процессе фильтроцикла был представлен Cr^{3+} .

Таблица 1. Результаты технологических испытаний по удалению Cr^{3+} из стока на коротком слое адсорбента

Вид адсорбента	Время от начала филт- рова- ния, мин	Концентрация Cr^{3+} в исходной воде, мг/л								
		14,0			26,0			43,5		
		Скорость фильтрования, м/ч								
		3	4	5	3	4	5	3	4	5
		Уровень проскоковой концентрации иона хрома $u = \frac{C_{\phi}}{C_{исх}}$								
№№ опы- тов		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Кембрийс- кая глина с добавкой доломита 15 % вес от массы глины	30	0,18	0,23	0,29	0,22	0,24	0,32	0,25	0,27	0,30
	60	0,20	0,27	0,33	0,22	0,25	0,40	0,28	0,30	0,32
	90	0,25	0,31	0,37	0,28	0,36	0,44	0,34	0,37	0,38
	120	0,34	0,37	0,42	0,39	0,42	0,50	0,41	0,45	0,47
	180	0,59	0,62	0,64	0,70	0,72	0,79	0,52	0,56	0,58
	210	0,66	0,70	0,73	0,78	0,81	0,83	0,58	0,62	0,64
	240	0,73	0,76	0,80	0,81	0,83	0,85	0,65	0,67	0,70
	270	0,79	0,80	0,81	0,82	0,83	0,85	0,71	0,73	0,76
	300	0,81	0,82	0,82	0,82	0,84	0,86	0,80	0,81	0,83

Таблица 2. Результаты технологических испытаний по удалению Cr^{6+} из стока на коротком слое адсорбента

Вид адсорбента	Время от начала фильтрования, мин	Концентрация Cr^{6+} в исходной воде, мг/л					
		19,5			28,4		
		Скорость фильтрования, м/ч					
		3	4	5	3	4	5
		Уровень проскоковой концентрации иона хрома $u = \frac{C_{\phi}}{C_{исх}}$					
№№ опы- тов		1	2	3	4	5	6
Кембрийс- кая глина с добавкой доломита 15 % от массы глины и магнетита 30 % от массы глины	30	0,00	0,00	0,05	0,02	0,03	0,05
	60	0,00	0,00	0,08	0,06	0,11	0,13
	90	0,06	0,05	0,12	0,09	0,18	0,21
	120	0,08	0,07	0,16	0,13	0,24	0,27
	150	0,11	0,12	0,21	0,19	0,28	0,34
	180	0,16	0,17	0,26	0,24	0,33	0,41
	210	0,21	0,24	0,33	0,29	0,39	0,49
	240	0,26	0,34	0,44	0,33	0,47	0,55
	270	0,35	0,52	0,54	0,39	0,55	0,63
	300	0,46	0,69	0,71	0,49	0,66	0,72

Для получения результатов каждого опыта, было проведено по три серии экспериментов, из которых были взяты средние значения, для исключения погрешности измерений.

Необходимость в регенерации адсорбента вызвана тем, что загрязнения, состоящие из взвешенных веществ и гидроксида хрома, образуют вокруг зерен адсорбента в межзерновом поровом пространстве коллоидную структуру в виде геля, которая постепенно заполняет часть межзернового пространства и закрывает устья макропор зерен адсорбента, препятствуя доставке активатора на поверхность раздела твердой и жидкой фазы. Кроме того, при фильтровании воды, адсорбционная активность адсорбента несколько снижается вследствие перехода в раствор некоторой части активатора, насыщающего вакансии кристаллической решетки и межслоевое пространство глинистого минерала

Первой стадией регенерации является водяная промывка, при которой удаляются загрязнения, накопившиеся в загрузке в виде коллоидной структуры взвеси и гидроксида хрома. При промывке адсорбента после завершения фильтроцикла только водой его сорбционная активность необратимо уменьшается с течением времени. После нескольких промывок фильтрующей загрузки из алюмосиликатного адсорбента водой требуется дополнительная обработка его раствором активатора.

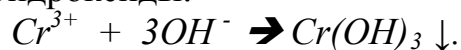
Экспериментально установлено, что весьма эффективным активатором является 3-4 % раствор кальцинированной соды. При этом обработка адсорбента раствором активатора проводится в течении 35-40 минут. После каждой проведенной регенерации (водяная промывка + активация) сорбционная активность адсорбента восстанавливается практически полностью. Для трехкомпонентного адсорбента активация проводилась раствором кальцинированной соды и раствором сульфата железа крепостью 2 %.

По результатам исследования регенерации ААА можно с достаточным основанием сказать, что ААА практически не снижает свою сорбционную активность и его можно считать адсорбентом длительного использования при очистке хромсодержащего стока.

В пятой главе описана физико-химическая сущность процесса, проведено теоретическое обоснование и расчет параметров процесса сорбционного извлечения ионов хрома из сточных вод.

В результате целенаправленного модифицирования и активирования глинистого сырья при изготовлении адсорбента производится гранулированный материал, который обеспечивает при фильтровании воды через зернистый слой создание слабощелочной среды и положительного электрокинетического потенциала. Предпосылкой для образования щелочной среды являются оксиды магния и кальция, образующиеся в структуре адсорбента в результате обжига гранулята, содержащего карбонат магния и кальция. Оксиды магния и кальция образуют в воде гидроксиды, повышая таким образом водородный показатель (pH) за счет избытка анионов OH^- .

При фильтровании стоков через активированный алюмосиликатный адсорбент ионы хрома вступают в реакцию с гидроксидной группой OH^- в щелочной среде образуя гидроксиды.



В свою очередь практически не растворимые в воде гидроксиды хрома создают отрицательно заряженные мицеллы, которые притягиваются к гранулам активированного алюмосиликатного адсорбента, имеющих положительный ζ -потенциал, образуя гелеобразную коллоидную структуру внутри фильтрующей загрузки.

Результаты теоретических исследований и длительных испытаний, проведенных в лабораторных и опытно-производственных условиях, практика эксплуатации промышленных установок, работающих по сорбционной технологии очистки гальваносточков позволяют считать, что извлечение ионов хрома из сточных вод при фильтровании их через ААА, является многостадийным процессом, протекающим по схеме:

- внешняя диффузия ионов хрома к поверхности зерен адсорбента;
- внутренняя диффузия обменных ионов щелочных металлов к поверхности зерен адсорбента;
- диссоциация молекул воды в присутствии ионов щелочных металлов с образованием слабощелочной среды;
- химическая реакция в щелочной среде на границе раздела «поверхность зерна – жидкость» с образованием мицелл гидроксидов хрома;
- закрепление мицелл гидроксидов хрома на поверхности зерен адсорбентов;
- образование и рост коллоидной структуры гидроксидов в межзерновом поровом пространстве и устьях мезо- и макропор зерен адсорбента.

Можно сделать некоторые упрощающие предположения:

- осадок формируется в одной форме;
- химическая реакция образования комплексов гидроксидов хрома происходит быстро (т.е. характерное время этой реакции значительно меньше, чем время диффузии);
- диффузия ионов магния происходит значительно быстрее, чем диффузия ионов хрома.

Строго говоря, эти предположения требуют обоснования, однако, не допуская при этом большой погрешности, можно считать их достаточно корректными.

Наличие двух кинетических стадий (внешней и внутренней диффузии) процесса очистки хромсодержащего стока подтверждается тем, что при фильтровании хромсодержащего стока через фильтрующую загрузку из алюмосиликатного адсорбента потери напора в слое растут незначительно при высоком эффекте очистки.

Таким образом, процесс очистки воды от ионов хрома осуществляется за счет внешней и внутренней диффузии гидроксидов хрома на

поверхности гранул адсорбента и в порах тела гранулы, т.е. протекает в смешанно-диффузионной области кинетики сорбции.

При внешней диффузии происходит диффузия гидроксидов хрома к зерну через окружающий зерно и удерживаемый силами адгезии слой воды, малоподвижный даже в условиях относительного движения зерен сорбента и очищаемой воды. Скорость накопления гидроксидов хрома на внешней поверхности зерен сорбента за счет массопереноса можно представить выражением

$$\frac{\partial a}{\partial t} = f(a, c), \quad (1)$$

которое называется уравнением внешней диффузии. Здесь a и c – средние концентрации вещества на сорбенте и в потоке соответственно.

В случае предельного насыщения поверхности адсорбента гидроксидами хрома, когда $\frac{\partial a}{\partial t} = 0$, уравнение (1) запишется в виде

$$a = \varphi(c), \quad (2)$$

которое является уравнением изотермы адсорбции.

Изотерма адсорбции строится в координатах $a_p - C_p$, где $a_p = V/m \cdot (C_0 - C_p)$.

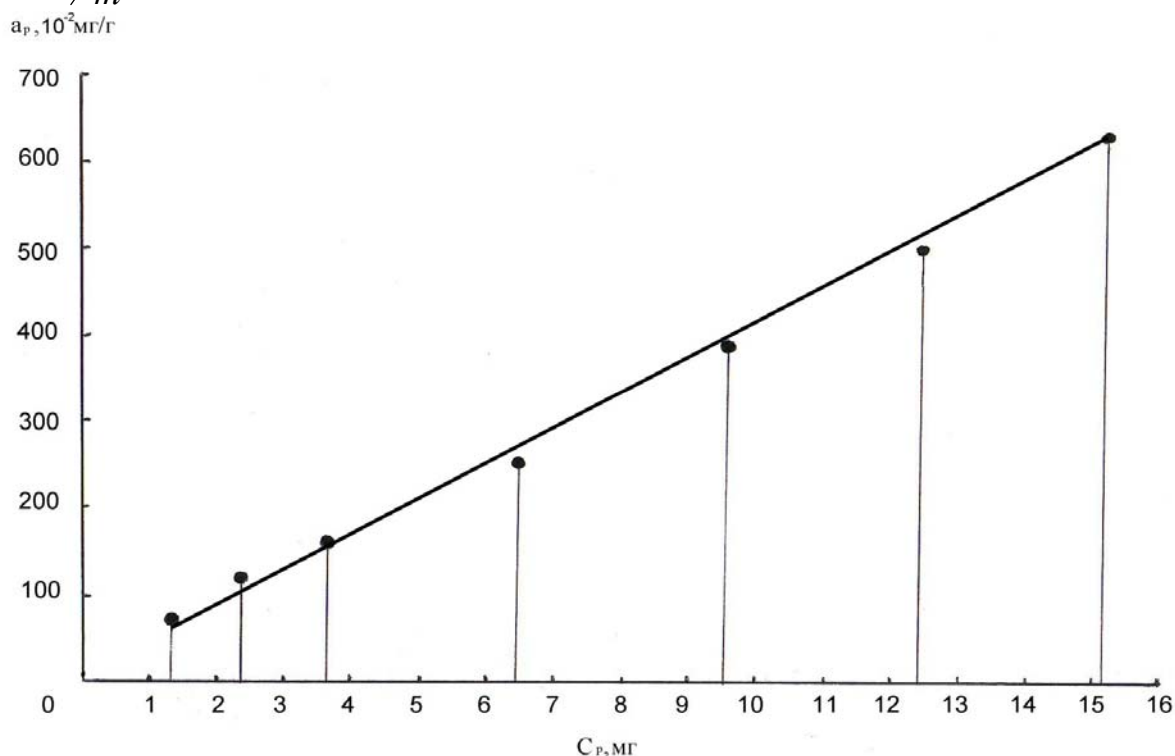


Рис. 1. Изотерма адсорбции гидроксидов хрома активированным алюмосиликатным адсорбентом.

Из рисунка 1. следует, что в пределах исследованного диапазона процесс извлечения ионов Cr^{3+} из раствора (стока), протекает практически по линейной изотерме. Таким образом, для математического описания процесса очистки хромсодержащего стока с полным основанием можно

использовать математический аппарат известный из теории динамики сорбции загрязнений из жидких сред при линейной изотерме адсорбции.

Графическая обработка результатов технологических испытаний на коротких слоях адсорбента, которая заключалась в построении зависимости $u_i = f(t_i)$ в билогарифмических координатах и последующем наложении экспериментальных точек на семейство теоретических кривых динамики сорбции, показала, что экспериментальные точки $u_i = f(t_i)$ для всех стоков достаточно удовлетворительно располагаются вдоль той или иной теоретической кривой с определенным значением безразмерного критерия Био (H) и безразмерной длины слоя X . Следовательно, процесс очистки хромсодержащего стока подчиняется общим закономерностям динамики сорбции из жидких сред при линейной изотерме адсорбции.

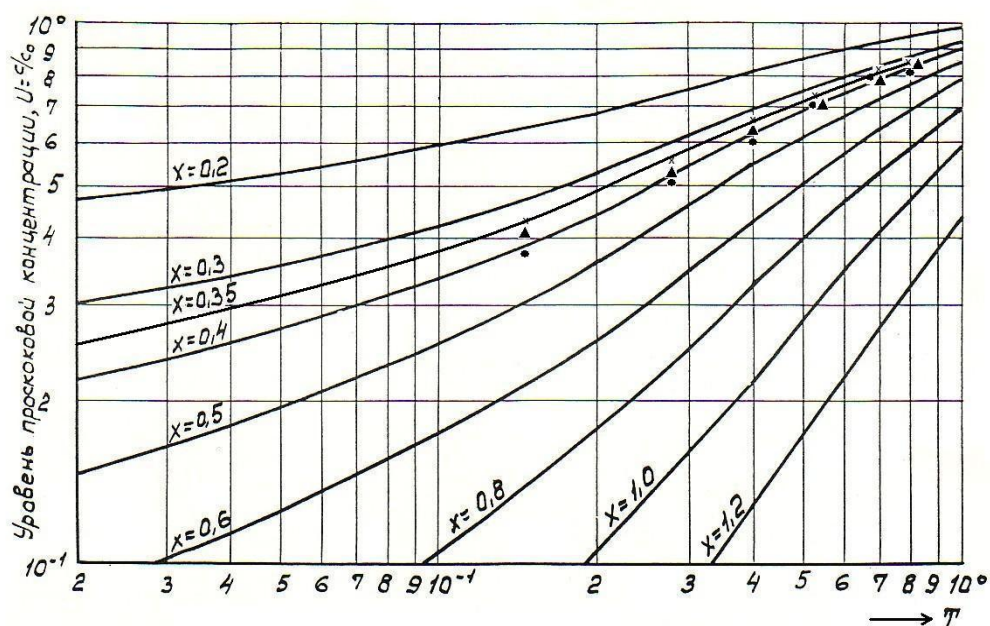


Рис. 2. Наложение экспериментальных данных по извлечению Cr^{3+} на теоретические кривые при $H=5$:

● – опыт №1; ▲ - опыт №5; x – опыт №9.

Следовательно для расчета фильтрующих нагрузок, при извлечении из стоков Cr^{3+} мы можем использовать известную математическую модель динамики сорбции из жидких сред.

Математическую модель процесса сорбционного извлечения ионов хрома Cr^{3+} из воды можно представить в виде системы уравнений:

$$a(x, t) = \frac{24(1-m)}{d^3} \cdot \int_0^{d/2} a^{(s)}(r, x, t) \cdot r^2 \cdot dr \quad (3)$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (D \cdot r^2 \cdot \frac{\partial a^{(s)}}{\partial r}) \quad (4)$$

$$-v \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial a}{\partial t} + m \frac{\partial c}{\partial t} = 0 \quad (5)$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} \cdot D \cdot \frac{6}{d} \cdot (1-m) \cdot \frac{\partial a^{(s)}}{\partial r} \Big|_{r=d/2} = \beta \cdot [c - f^{-1}(a^{(s)} \Big|_{r=d/2})] \quad (6)$$

$$\frac{\partial a^{(s)}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (7)$$

где $0 \leq r \leq \frac{d}{2}$.

В данной системе уравнение (3) описывает связь локальной концентрации в зерне $a^{(s)}(r,x,t)$ с усредненной $a(x,t)$, (4) – уравнение внутренней диффузии, (5) – описывает баланс сорбируемого вещества, (6) – граничное условие для уравнения (4) на поверхности зерна, являющееся уравнением внешнедиффузионной кинетической стадии, (7) – условие в центре зерна.

При фронтальной динамике сорбции (фильтрация сверху вниз или снизу вверх) на чистой загрузке краевые условия задаются в виде $c(0,t)=C_0$, $a^{(s)}(r,x,0)=a(x,0)=0$.

Для данной математической модели при линейной изотерме адсорбции решение в общем виде известно: оно было найдено численными методами на ЭВМ и представляется в виде семейства теоретических кривых:

$$U = F(X,T,H) \quad (8)$$

где $U = C/C_0$ – безразмерная концентрация сорбируемого компонента в растворе;

$$X = x \cdot \frac{\beta}{v} \text{ – безразмерная длина слоя адсорбента;}$$

$$T = t \cdot \frac{\beta}{\Gamma} \text{ – безразмерная продолжительность сорбционного процесса;}$$

$$H = \frac{\beta \cdot R^2}{D \cdot \Gamma} \text{ – критерий, характеризующий относительный вклад внешнедиффузионного и внутридиффузионного массопереноса (критерий Био),}$$

здесь v – скорость фильтрования, $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$;

β – внешнедиффузионный коэффициент, с^{-1} ;

D – коэффициент внутренней диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$;

R – радиус зерен адсорбента, см ;

$$\Gamma = \frac{a_0}{C_0} \text{ – безразмерный коэффициент распределения}$$

(коэффициент Генри), где a_0 – концентрация адсорбированного вещества, равновесная с начальной концентрацией этого вещества C_0 в воде.

Считается, что при $H \leq 1$ влиянием внутридиффузионной стадии можно пренебречь, лимитирующей стадией является внешняя диффузия; при $H \geq 100$, напротив лимитирующей стадией является внутренняя диффузия.

При $1 < H < 100$ сорбционный процесс протекает в области смешанно-диффузионной кинетики, при этом учитываются обе кинетические стадии (внутренняя и внешняя диффузия).

Полученные теоретические кривые могут использоваться для решения основной задачи:

- расчет технологического процесса, в частности определение продолжительности защитного действия фильтрующей загрузки для заданных технологических условий (толщина слоя загрузки – l , скорость фильтрования – ν , крупность зерен адсорбента – d , заданный уровень проскока загрязнений в фильтрате $u = C_\phi / C_0$) и сорбционных параметрах системы: β, D, Γ , определенных экспериментально.

П О Р Я Д О К

расчета сорбционных фильтров для извлечения ионов хрома

Постановка условий проведения технологического эксперимента: $v_{\text{э}}$, $d_{\text{э}}$, $l_{\text{э}}$, вид адсорбента	
Определение экспериментальных точек $u_{\text{э}} = \frac{C_{\phi}}{C_0} = f(t)$ фильтрованием на коротких слоях алюмосиликатного адсорбента	
Наложение экспериментальных точек $u_{\text{э}}$ на семейство теоретических кривых динамики сорбции $U = U(X, T)$ при $u_{\text{э}i} = U_i$ и $H = \text{const}$	
Определение безразмерных критериев $H_{\text{э}}$, $X_{\text{э}}$ и соответствий $t_{\text{э}} \leftrightarrow T_{\text{э}}$	
Расчет параметров процесса: $\beta_{\text{э}} = \frac{X_{\text{э}} \cdot v_{\text{э}}}{l_{\text{э}}}, b_0 = \frac{X_{\text{э}} \cdot v_{\text{э}}^{0,1} \cdot d_{\text{э}}^{0,6}}{l_{\text{э}}}, \Gamma = \frac{X_{\text{э}} \cdot v_{\text{э}} \cdot t_{\text{э}}}{l_{\text{э}} \cdot T_{\text{э}}}, D_{\text{э}} = \frac{T_{\text{э}} \cdot d_{\text{э}}^2}{4 \cdot H_{\text{э}} \cdot t_{\text{э}}}$	
Определение безразмерных критериев H_p и X_p расчетного фильтра $H_p = H_{\text{э}} \cdot \left(\frac{v_p}{v_{\text{э}}} \right)^{0,9} \left(\frac{d_p}{d_{\text{э}}} \right)^{-0,6}; X_p = l_p \cdot \frac{b_0}{v_p^{0,1} \cdot d_p^{0,6}} \text{ при } l_p, v_p \text{ и } d_p$	
Определение продолжительности фильтроцикла $t_{\text{э}} = \frac{T_p \cdot \Gamma \cdot d_p^{0,7}}{b_0 \cdot v_p^{0,9}} \text{ при } U_p = \text{const}$	

В шестой главе проведен анализ результатов реализации сорбционной доочистки стоков при помощи ААА на ОАО «Измеритель» г. Смоленск. В настоящее время на этом заводе работает несколько цехов, в которых образуются несколько категорий сточных вод, в том числе кислотнo-щелочные и хромсодержащие.

На очистных сооружениях осуществлялась отдельная очистка трех категорий сточных вод: кислотнo-щелочных, хромсодержащих и цианистых.

При периодических колебаниях в стоках концентрации ионов тяжелых металлов (которые наблюдаются на ОАО «Измеритель») реагентный метод не дает надежной очистки до норм ПДК, что приводит к выплате заводом штрафов. Кроме того, этот метод очистки сложен в эксплуатации, обладает большой инерцией, достаточно громоздкий, а очищенные сточные воды после такой обработки сильно минерализуются, что затрудняет их повторное использование на производстве.

Была опробована доочистка сточных вод фильтрованием через активированный алюмосиликатный адсорбент.

Эксплуатация реконструированных очистных сооружений завода ОАО «Измеритель» г. Смоленск показала, что они обеспечивают очистку сточных вод до требований ПДК. Качество очищенных сточных вод позволяет сбрасывать их в городской коллектор или использовать в системе технического водоснабжения завода.

Была произведена оценка технико-экономической и экологической эффективности применения активированного алюмосиликатного адсорбента для доочистки сточных вод. При оценке технико-экономической и экологической эффективности получен высокий результат. В частности на ОАО «Измеритель» г. Смоленск экономия средств составляет 5,3 млн.руб в год.

Таким образом используя алюмосиликатный адсорбент можно получить более простую малоотходную технологию очистки стоков гальванического производства, содержащего хром, что обеспечит высокую технико-экономическую и экологическую эффективность его применения.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

1. На основе всесторонних исследований активированного алюмосиликатного адсорбента, предложенного д.т.н. профессором Петровым Е.Г, была разработана технология фильтрационной безреагентной очистки и доочистки стока гальванического производства от ионов хрома с целью повторного использования воды на технологические нужды.

2. Проведенный теоретический анализ позволил установить, что наиболее эффективной основой для получения гранулированных

материалов с целенаправленно регулируемые свойствами являются глинистые минералы, а наиболее эффективными обменными катионами при их активации для очистки хромосодержащих сточных вод являются катионы магния и кальция в составе магниевых и кальциевых соединений (доломит, магнезит). При этом экспериментально установлено, что рациональное количество магниевых или кальциевых содержащих добавки составляет 15-18 % от общей массы глины. При использовании трехкомпонентного ААА в качестве дополнительной активирующей добавки применяется магнетит в количестве 30 % от общей массы глины.

3. После смешивания глинистого минерала с активатором, полученная глинистая суспензия подвергается гранулированию методом распылительной сушки, а затем обжигу с применением обжиговых печей различной конструкции. Готовый адсорбент представляет собой гранулированный керамический материал с диаметром гранул от 0,6 до 2 мм, обладающий большой пористостью и достаточной механической прочностью. Активированный алюмосиликатный адсорбент, изготовленный данным способом, применяется в напорных и безнапорных фильтрах в качестве зернистой загрузки, при скорости фильтрования снизу вверх 5-6 м/ч и сверху вниз 5-10 м/ч.

4. Экспериментально установлено, что алюмосиликатный адсорбент, активированный магнием и кальцием, имеет положительный знак ζ -потенциала поверхности гранул, что является одним из условий эффективного адгезионного взаимодействия между зернами адсорбента и извлекаемыми из стока загрязнениями.

5. Технологические испытания, проведенные с использованием реальных стоков на коротких слоях загрузки из алюмосиликатного адсорбента с одной активирующей добавкой (доломита) и двумя активирующими добавками (доломита и магнетита), показали достаточно высокую эффективность извлечения ионов хрома из воды. При этом установлено, что активирующая добавка из магнетита (железной руды) является весьма эффективным восстановителем шестивалентного хрома в трехвалентный.

6. При проведении исследований по регенерации алюмосиликатного адсорбента было установлено, что после каждой проведенной регенерации (водяная промывка + активация) сорбционная активность адсорбента восстанавливается практически полностью. Экспериментально установлено, что весьма эффективным активатором является 3-4 % раствор кальцинированной соды. Для трехкомпонентного адсорбента при активации дополнительно используется двухпроцентный раствор сульфата железа с целью придания адсорбенту восстанавливающей способности.

7. Теоретически определено и практически подтверждено, что процесс очистки воды от ионов хрома осуществляется за счет внешней и внутренней диффузии гидроксидов хрома на поверхности гранул адсорбента и в порах тела гранулы, т.е. протекает в смешанно-диффузионной области кинетики сорбции.

8. Технологическое моделирование в динамических условиях путем фильтрования модельного стока в лабораторных условиях на коротких слоях адсорбента и аналитическая обработка результатов показали, что процесс извлечения ионов хрома из сточных вод при фильтровании через активированный алюмосиликатный адсорбент удовлетворительно укладывается в рамки общих закономерностей динамики сорбции из жидких сред в смешанно-диффузионной области кинетики.

9. Применение математической модели динамики сорбции из жидких сред в смешанно-диффузионной области кинетики позволило определить на основе экспериментальных данных параметры сорбционного извлечения ионов хрома из сточных вод алюмосиликатным адсорбентом, что необходимо для инженерных расчетов конструктивных и технологических параметров фильтров очистных сооружений.

10. Реализация узла сорбционной доочистки стоков на ОАО «Измеритель» г.Смоленск показало высокую эффективность применения активированного алюмосиликатного адсорбента для очистки сточных вод от ионов хрома.

11. Применение активированного алюмосиликатного адсорбента на предприятиях позволяет осуществлять малоотходную технологию очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, что обеспечивает высокую культуру производства промышленных предприятий.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ БЫЛИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Заикин А.Е. Особенности очистки промстоков от ионов шестивалентного хрома сорбционным методом. /Шаг в будущее – 2004 (шестьдесят четвертая научно-техническая конференция с участием студентов, молодых специалистов и ученых). Секция III «СТРОИТЕЛЬНАЯ». Подсекция «ВОДОСНАБЖЕНИЕ, ВОДООТВЕДЕНИЕ И ГИДРАВЛИКА». Тезисы докладов – Санкт-Петербург, ПГУПС, 2004. – с. 11.

2. Заикин А.Е. Пути совершенствования технологии очистки стоков гальванического производства от ионов шестивалентного хрома. /Новые исследования в областях водоснабжения, водоотведения, гидравлики и охраны водных ресурсов. Материалы 2-х академических чтений проведенных в ПГУПС 17 и 18 марта 2004 года – Санкт-Петербург, ПГУПС, 2004. – с. 47-49.

3. Петров Е.Г., Заикин А.Е. Очистка хромсодержащего стока активированным алюмосиликатным адсорбентом. /Доклады 63-й научной конференции профессоров, преподавателей, научных работников, инженеров и аспирантов университета. Ч.II. – Санкт-Петербург, СПбГАСУ, 2006. – с. 31-34.

4. Заикин А.Е. Малоотходная технология очистки промстоков от ионов хрома. /Новые исследования в областях водоснабжения, водоотведения, гидравлики и охраны водных ресурсов. Материалы 3-х

академических чтений проведенных в ПГУПС 11 и 12 апреля 2006 года – Санкт-Петербург, ПГУПС, 2006. – с. 63-65.

5. Заикин А.Е. Сорбционная очистка стоков гальванического производства от ионов хрома активированным алюмосиликатным адсорбентом. /ИЗВЕСТИЯ ПЕТЕРБУРГСКОГО УНИВЕРСИТЕТА ПУТЕЙ СООБЩЕНИЯ. Выпуск 3. – Санкт-Петербург, ПГУПС, 2006. – с. 60-65.

6. Петров Е.Г., Заикин А.Е. Глубокая очистка хромсодержащего стока алюмосиликатным адсорбентом. /Журнал «ВОДОСНАБЖЕНИЕ И САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА», №10 – Москва, 2006. – с. 33-36. (**Из списка ВАК**)