Шаймарданова Алсу Шамилевна. Очистка вод от ионов железа модифицированными сорбционными материалами на основе листового опада: диссертация ... кандидата Технических наук: 03.02.08 / Шаймарданова Алсу Шамилевна;[Место защиты: ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет], 2017

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

/ . \_

*\//l*

Шаймарданова Алсу Шамилевна

**ОЧИСТКА ВОД ОТ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА МОДИФИЦИРОВАННЫМИ СОРБЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ ЛИСТОВОГО ОПАДА**

1. - Экология (в химии и нефтехимии)

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент С.В. Степанова

Казань 2017

СОДЕРЖАНИЕ

[Введение 5](#bookmark0)

Глава 1 Современное состояние проблемы влияния тяжелых металлов на

водную экосистему 9

1. Характеристика тяжелых металлов 9
2. [Источники поступления тяжелых металлов в водные объекты 10](#bookmark1)
3. [Промышленные источники поступления железа в водные объекты 15](#bookmark2)
   1. [Влияние тяжелых металлов на живые организмы 17](#bookmark3)
      1. [Влияние соединений железа на живые организмы 20](#bookmark4)
   2. [Методы очистки воды от ионов тяжелых металлов 21](#bookmark5)
      1. [Механические методы 25](#bookmark6)
      2. [Реагентные методы 26](#bookmark7)
      3. [Физико-химические методы 28](#bookmark8)
      4. [Ионный обмен 29](#bookmark9)
      5. [Сорбционная очистка воды 30](#bookmark10)
      6. [Электрохимические методы 32](#bookmark11)
   3. [Использование растительных отходов в качестве альтернативных сорбентов ионов тяжелых металлов 34](#bookmark12)
      1. [Использование отходов деревообрабатывающей промышленности для очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов 36 Глава 2 Экспериментальная часть 42](#bookmark13)
4. Исследование физико-химических свойств сорбционного материала 42
5. [Исследование содержания основных компонентов в листовом опаде 42](#bookmark15)
6. [Определение карбоксильных групп и кислотного числа 43](#bookmark16)
7. [Определение степени набухания 45](#bookmark17)
8. [Подготовка сорбционного материала 45](#bookmark18)
9. [Исследование содержание Реобщ. в исходном листовом опаде 45](#bookmark19)
10. [Исследование закономерностей влияния рН модельных растворов на сорбцию ионов железа листовым опадом 46](#bookmark20)
11. [Исследование очистки модельных вод, содержащих ионы железа, листовым опадом различных пород деревьев 46](#bookmark21)
12. Сорбция ионов железа листовым опадом в статических условиях 46
13. [Методика проведения экспериментов по изучению термодинамики сорбции ионов железа листовым опадом 47](#bookmark23)
14. [Динамическое концентрирование ионов железа листовым опадом 47](#bookmark24)
15. [Обработка сорбционного материала растворами кислот 49](#bookmark25)
16. [Обработка сорбционного материала высокочастотной плазмой пониженного давления 49](#bookmark26)
17. [Обработка сорбционного материала в поле униполярного (отрицательного) коронного разряда 51](#bookmark27)
18. [Методики проведение инструментальных методов анализа 52](#bookmark28)
19. [Инфракрасная спектроскопия 52](#bookmark29)
20. [Исследование поверхности материала на конфокальном микроскопе Leica DCM 3D 52](#bookmark30)
21. [Проведение рентгеноструктурного анализа 53](#bookmark31)
22. [Определение краевого угла смачивания 54](#bookmark32)
23. Метрологическая обработка результатов исследований 54 Глава 3 Исследование сорбционной очистки модельных растворов от ионов

железа листовым опадом 61

1. Объекты исследования 61
2. [Состояние поверхностных вод Республики Татарстан 62](#bookmark34)
3. [Исследование физико-химических характеристик листового опада 64](#bookmark35)
4. [Очистка модельных растворов от ионов железа листовым опадом 68](#bookmark37)
5. Влияние кислотности среды на сорбционные свойства листового опада

[по отношению к ионам железа 68](#bookmark39)

1. [Очистка модельных растворов от ионов железа листовым опадом в статических условиях 70](#bookmark40)
2. [Влияние температуры на сорбционные свойства листового опада по отношению к ионом железа 84](#bookmark43)
3. [Очистка модельных растворов от ионов железа листовым опадом в динамических условиях 90](#bookmark45)
4. [Исследование влияние обработки слабыми растворами серной и уксусной кислот на сорбционные свойства листового опада по отношению к ионам железа 94](#bookmark49)
5. [Изучение влияния плазменной обработки на сорбционные свойства листового опада по отношению к ионам железа 99](#bookmark50)
6. [Изучение влияния коронной обработки на сорбционные свойства листового опада по отношению к ионам железа 109](#bookmark51)

Глава 4 Десорбция и повторное использование сорбционного материала 119

1. [Регенерация сорбционного материала в статическом режиме 120](#bookmark54)
2. Исследование возможности многократного использования листового опада

в качестве сорбционного материала по отношению к ионам железа 121 Глава 5 Очистка ливневых сточных вод филиала АО «КМПО» - Зеленодольский машиностроительный завод 127

1. Очистка ливневых сточных вод филиала АО «КМПО»-ЗМЗ сорбционным

материалом на основе листового опада 127

1. Лабораторно-промышленные испытания очистки ливневых сточных вод филиала АО «КМПО»-ЗМЗ от ионов тяжелых металлов. Технологическая схема очистки 128
2. Утилизация отработанного сорбционного материала 133 Глава 6 Эколого-экономический расчет ущерба от предполагаемого снижения

концентраций загрязняющих веществ в ливневых сточных водах 143

[Заключение 146](#bookmark61)

Список сокращений и условных обозначений 148

Список литературы 149

Приложение А 172

Приложение Б 180

Введение

Рациональное использование водных ресурсов, а также их защита от истощения и загрязнения является приоритетной задачей современной цивилизации. Вода является неотъемлемой частью хозяйственной деятельности человека. 60 % ежегодного суммарного забора воды расходуется на

3 3

промышленные нужды. 2,2 10 м из этого объема сбрасывается в поверхностные водные объекты неочищенными или сильно загрязненными.

Гальваническое производство является одним из наиболее опасных источников загрязнения поверхностных вод, в виду образования большого объема высокотоксичных сточных вод (СВ). В практике очистки гальванических СВ основное внимание уделяется удалению высокотоксичных соединений различными методами, не уделяя должного внимания вторичным загрязнителям. Одним из таких поллютантов являются соединения железа.

Данные соединения присутствуют в СВ различных отраслей промышленности, таких как: химическая, нефтехимическая, металлургическая, текстильная и т.д.

Соединения железа, присутствуя в водных объектах в различных формах (взвешенная, коллоидная, растворенная), находятся в поверхностных водах в концентрациях в несколько раз превышающих установленные нормы предельно допустимых концентраций (ПДК). В этой связи выбор метода извлечения железа из водных фаз является весьма важным направлением.

В этой связи, разработка экономически доступных и технологически рациональных способов очистки водных объектов от ионов железа представляет особый интерес.

Актуальность проблемы. СВ промышленных предприятий химического и нефтехимического сектора являются наиболее опасными в экологическом отношении, поскольку содержат широкий спектр загрязняющих веществ, в частности, ионы металлов (ИМ). Особый интерес при этом представляют соединения железа. Присутствуя в СВ большинства производств в высоких концентрациях и различных формах, данные поллютанты вызывают ухудшение показателей качества воды по химическим и органолептическим критериям.

Так как локальные очистные сооружения предприятий зачастую не справляются со своей задачей, при этом концентрация загрязняющих веществ на выходе превышает установленные нормы предельно допустимого сброса (ПДС), то для решения проблемы удаления ИМ из промышленных СВ необходимо совершенствовать применяемые технологии. Существующие реагентные, биологические, электрохимические методы обезвреживания способствуют удалению из водных фаз большей части поллютантов. Рассматривая иные способы очистки промышленных СВ, такие как ионный обмен,

ультрафильтрацию, обратный осмос и т.д., следует отметить высокую эффективность удаления от ИМ, но они являются дорогостоящими.

Одним из перспективных методов очистки СВ от ИМ является адсорбция. Простота аппаратурного оформления, глубокая степень извлечения, экономическая целесообразность способствуют широкому применению данного способа в промышленном масштабе. Особый интерес при этом представляют целлюлозосодержащие сорбенты. Большие запасы, экономическая

целесообразность применения, ежегодная возобновляемая сырьевая база определяют преимущества применения указанных материалов. В этой связи поиск новых сорбентов растительного происхождения, которые увеличат эффективность очистки вод от ионов металлов, а также решат проблему утилизации ежегодно образующихся отходов, весьма актуален.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Обоснование целесообразности применения листового опада (ЛО) отдельных пород деревьев: березы повислой (Betula pendula) и дуба черешчатого (Quercus robur), а также смешанного ЛО: березы повислой, дуба черешчатого, клена остролистого (Acer platanoides), и осины обыкновенной (тополь дрожащий, Populus tremula) для сорбционной очистки вод от ионов железа.
2. Установление кинетики и механизма процесса сорбции ионов железа из водной фазы сорбентами на основе ЛО и его модификатами.
3. Принципиальная технологическая схема локальной очистки ливневых вод филиала АО «КМПО» - Зеленодольский машиностроительный завод.

Методы исследования: комплексонометрия - титриметрический метод анализа; гравиметрия (весовой анализ), ИК-спектрометрия; метод растекающейся капли для измерения краевого угла смачивания; дифрактометрия; электронная и конфокальная микроскопия, биотестирование.

Научная новизна состоит в разработке методов совершенствования инженерной защиты водных экосистем от воздействия СВ, загрязненных соединениями железа, путем использования в качестве сорбентов растительных отходов на основе ЛО отдельных пород деревьев: березы повислой (Betula pendula) и дуба черешчатого (Quercus robur), а также смешанного ЛО березы повислой, дуба черешчатого, клена остролистого (Acer platanoides) и осины обыкновенной (тополь дрожащий, Populus tremula).

Практическая значимость.

Разработана технологическая схема сорбционного извлечения Fe^ из вод. На её базе проведены опытно-промышленные испытания технологии очистки ливневых СВ филиала АО «КМПО» - Зеленодольский машиностроительный завод с использованием предложенного СМ (эффективность очистки от ионов железа составила 93 %).

Личный вклад автора заключается в разрешении поставленных задач, проведении экспериментальных работ, обобщении полученных результатов и формировании выводов, а так же написании научных работ по теме диссертации, апробации результатов исследований и подготовке публикаций по выполненной работе.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в материалах конференций различного уровня: Шестом

молодежном экологическом конгрессе «Северная пальмира» (Санкт-Петербург, 2014 г.), Международной научно-технической конференции «Энерго- и

ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружающей среды» (Белгород, 2015 г.), Международной молодежной научной конференции «Экология и рациональное природопользование агропромышленных регионов» (Белгород, 2015 г.), Всероссийской научно­технической конференции, посвященной 50-летию города Нижнекамск «Перспективы развития и современные проблемы образования, науки и производства» (Нижнекамск, 2016 г.).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы представлены в 10 научных публикациях: 6 статьях, 3 из которых опубликованы в рецензируемых журналах перечня ВАК РФ, одна - в журнале, включенном в международную реферативную базу данных Scopus, и 4 тезисах конференций различного уровня.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из 6 глав, выводов и приложений, изложена на 183 страницах, включает 51 таблицу, 21 рисунок, 2 приложения, список литературы содержит 204 наименования источников.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены механизмы и закономерности процесса очистки вод от ионов железа с использованием растительного СМ на основе ЛО различных пород деревьев: березы повислой (Betula pendula); дуба черешчатого (Quercus robur); а также смешанных пород деревьев. Установлены максимальные значения статической и динамической сорбционной емкости ЛО различных пород деревьев по отношению к ионам железа.
2. Показано, что величина сорбционной емкости ЛО по отношению к Fe общ. увеличивается с ростом рН модельных растворов до 6,0±0,5 - на 4-9 % и уменьшается с повышением температуры в интервале от 273 К до 333 К на 7-8 %.
3. Полученные экспериментально изотермы сорбции обработаны в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ, Темкина и Френкеля-Хелси-Хилла. Определено, что наивысший коэффициент корреляции достигается при описании процесса моделью Ленгмюра (0,848 - 0,988). Изотермы сорбции соответствуют I типу, характерному для микропористых адсорбентов. Исследована кинетика сорбционного процесса, свидетельствующая о том, что в качестве лимитирующей стадии выступает химическая реакция.
4. Установлено, что модификация ЛО слабыми растворами серной и уксусной кислот способствует увеличению степени очистки от Fe^ на 2-16 %, обработка ЛО в потоке ВЧЕ плазмы в среде аргон-воздух, аргон-пропан - на 2,9-8,4 %, коронообработка СМ в течение 45 сек при ипол = 30 кВ - на 1,6-11,4 %.
5. Установлено, что сорбция ЛО в динамических условиях позволяет достичь максимального извлечения Fe^. Полученные результаты степени очистки (93-96 %) подтверждают возможность использования данного метода очистки СВ в промышленной практике.
6. Проведены опытно-промышленные испытания по очистке ливневых СВ филиала АО «КМПО»-ЗМЗ с использованием фильтрующего патрона с сорбционной загрузкой на основе смешанного ЛО. Проведённый токсикологический анализ показал, что при использовании в качестве тест- объекта Paramecium caudatum значение показателя полулетальной кратности

разбавления (Кр50) снижается с 1,4 до 0. Установлен состав золы, образующейся после сжигания отработанного СМ, а также рассчитано, что зола относится к 4-му класс опасности.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

БО - березовый опад

ВЧЕ - высокочастотная емкостная

ДО - дубовый опад

ИМ - ионы металлов

ИТМ - ионы тяжелых металлов

ЛО - листовой опад

ОС - окружающая среда

ПДК - предельно допустимая концентрация

ПДС - предельно-допустимый сброс

СВ - сточная вода

СО - смешанный опад

СМ - сорбционный материал

ТМ - тяжелые металлы

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Мур Д.В. Тяжелые металлы в природных водах / Д.В. Мур, С. Рамамурти. - М.: Мир, 1987. - 376 с.

1. Мур Д.В. Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияний / Д.

В. Мур. - М.: Наука, 1987. - 426 с.

1. Багаева Т.В. Микробиологическая ремедиация природных систем от тяжелых металлов: учеб.-метод. пособие / Т.В. Багаева, Н.Э. Ионова, Г.В. Надеева. - Казань: Казанский университет, 2013. - 56 с.
2. Болотов В.П. Оценка содержания и миграции тяжелых металлов в экосистемах волгоградского водохранилища. дис....канд.биолог. наук: 03.02.08./ Болотов Владимир Петрович. - Москва, 2015. - 120 с.
3. Мухутдинов А.А. Основы и менеджмент промышленной экологии / А.А. Мухутдинов. - Казань: Магариф, 1998. - 380 с.
4. Щеповских А. Проблемы экологии и пути их решения в Республике Татарстан /

А. Щеповских // Панорама-форум. 1997. - № 14 (специальный выпуск). - 13 с.

1. Справочник по гидрохимии / под ред. А.М. Никанорова. Л.: Гидрометеоиздат, 1988. - 118 с.
2. Будников Г.К. Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных систем / Г.К. Будников // Соросовский образовательный журнал. - 1998. - № 5. - С. 23 -

29.

1. Митина Н.Н. Экологическое состояние водных ресурсов республики Татарстан / Н.Н. Митина, Д.Р. Г арифуллина // Вода: химия и экология. — 2009. — № 9. — С. 26-31.
2. Государственный доклад Министерство экологии и природных ресурсов Республики Татарстан «О состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан в 2015 году»., Казань. - 2016. - 505 с.
3. Храмова И.А. Анализ экологического состояния водных ресурсов города Казани / И.А. Храмова, М.В. Шулаев // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - Т. 15. - № 1. - С. 259 - 265.
4. Источники поступления тяжелых металлов в объекты окружающей среды. [Электронный ресурс]. Режим доступа:

[http://www.studfiles.ru/preview/5966741/page:4 /](http://www.studfiles.ru/preview/5966741/page:4%20/) (дата обращения 22.03.2017г.).

1. Артемов А.В. Анализ технологических сточных вод текстильных предприятий / А.В. Артемов, Т.Е. Платова, Н.Н. Павлов и др. // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. - 1995. - № 1. - С. 108 - 111.
2. Сосновская А.А. Сорбционно-коагуляционная очистка высокозагрязненного потока сточных вод отделочного производства тонкосуконного комбината / А.А. Сосновская, В.И. Власова и др. // Известия вузов. Технология текстильной промышленности - 1992. - № 6. - С. 82 - 86.
3. Гальванические стоки - очистка [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://www.galvanostok.ru](http://www.galvanostok.ru/) / (дата обращения 22.03.2017г.).
4. Лазарев Н.В. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Том 3. Органические и элементорганические соединения / Н.В. Лазарев, Э.Н. Левина- Л.: Химия, 1976. - Т.3. - 432 с.
5. Голованова И.Л. Влияние тяжелых металлов на физиолого-биохимический статус рыб и водных беспозвоночных / И.Л. Г олованова // Биология внутренних вод. - 2008. - № 1. - С. 99 -108.
6. Горностаева Е.А. Влияние ионов меди и никеля на почвенные цианобактериальные сообщества. дис....канд.биолог. наук: 03.02.03./ Горностаева Елена Анатольевна. - Москва, 2015. - 189 с.