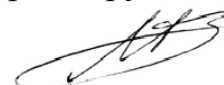


На правах рукописи



Макаров Алексей Викторович

**Процессы адсорбционной доочистки промышленных
сточных вод от ионов никеля и цинка в адсорберах
с псевдооживленным слоем**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Иркутский государственный университет путей сообщения» на кафедре «Безопасность жизнедеятельности и экология».

Научный руководитель

Руш Елена Анатольевна доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Сечин Александр Иванович доктор технических наук, профессор
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет», профессор кафедры «Экология и безопасность жизнедеятельности»

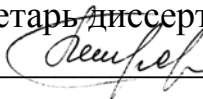
Асламов Александр Анатольевич кандидат технических наук, доцент
«Ангарская государственная техническая академия», профессор кафедры «Машины и аппараты химических производств»

Ведущая организация: ОАО «Ангарская нефтехимическая компания», г. Ангарск

Защита состоится «18» июня 2013 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного Совета Д 212.269.08 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, 117 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Автореферат разослан «__» мая 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доцент, к.т.н.  Петровская Т.С.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Многообразие промышленных производств, в том числе и предприятий железнодорожного транспорта (Восточно-Сибирской железной дороги) на территории Восточной Сибири, огромное число химических продуктов, применяемых и образующихся в технологических процессах, обуславливают образование сильно отличающихся по составу и объему сточных вод, загрязненных органическими и неорганическими веществами. Несмотря на постоянное совершенствование старых и создание новых технологий очистки промышленных сточных вод, к числу наименее экологичных производств на ВСЖД относятся промывочно-пропарочные станции (ППС). Степень опасности образующихся на ППС сточных вод зависит от токсичности загрязняющих компонентов. Высокие концентрации таких примесей, как тяжелые металлы (Ni^{2+} , Zn^{2+}), обуславливают высокую токсичность сточных вод.

На основе данных производственной экологической лаборатории ВСЖД установлено, что содержание никеля в промышленных сточных водах ППС-17 превышает ПДК более, чем в 80 раз, также наблюдается и периодическое превышение ПДК цинка. Эти факторы обуславливают необходимость выплаты предприятием сверхлимитных платежей за превышение ПДК загрязняющих компонентов в стоках, направляемых в городские системы канализации, и далее на сооружения биологической очистки. Кроме того, существующие на промплощадках системы локальной очистки морально устарели и не позволяют добиваться требуемого качества очищенных сточных вод. Поэтому, поиск методов совершенствования технологических процессов обезвреживания металлосодержащих сточных вод до требований нормативов качества представляется актуальным направлением исследований.

Одним из способов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов является адсорбционное извлечение. Несмотря на существующее разнообразие промышленных адсорбентов, изучение сорбционных процессов с исследованием новых сорбционных материалов представляет большой практический интерес.

Ранее в Иркутском государственном университете путей сообщения были исследованы природные цеолиты клиноптилолитового типа месторождений Восточного Забайкалья, изучены процессы их химической модификации в целях получения новых сорбционных материалов. Доказана высокая сорбционная активность модифицированных цеолитов по отношению к извлечению нефтепродуктов из промышленных сточных вод. Как свидетельствуют результаты исследований многих авторов, цеолиты, как сорбенты, обладают целым рядом уникальных свойств, в том числе избирательным действием по отношению к извлекаемым компонентам из растворов. Поэтому дальнейшее изучение сорбционной активности модифицированных цеолитов Холинского месторождения по отношению к извлекаемым из промышленных растворов и сточных вод ионам тяжелых металлов является актуальной научной задачей.

Работа выполнена на кафедре «Безопасность жизнедеятельности и экология» ФГБОУ ВПО Иркутский государственный университет путей сообщения по теме «Физико-химические основы создания сорбентов для ионов тяжелых металлов», номер государственной регистрации 01200954276.

Цель диссертационной работы: Разработка технологического процесса адсорбционной доочистки промышленных сточных вод от ионов никеля и цинка на основе цеолитов клиноптилолитового типа, модифицированных кремнийорганическими соединениями, в адсорберах с псевдоожиженным слоем.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Изучение гетерогенных сорбционных процессов с участием ионов никеля, цинка и алюмосиликатных сорбентов на основе химически модифицированных цеолитов клиноптилолитового типа в статических и динамических условиях;
2. Исследование процессов десорбции и повторного использования сорбентов на основе химически модифицированных цеолитов клиноптилолитового типа;
3. Выявление механизма адсорбции ионов никеля и цинка на модифицированных цеолитах;
4. Проведение регрессионного анализа экспериментальных данных;
5. Разработка технологической схемы доочистки сточных вод, содержащих повышенные концентрации ионов никеля и цинка, обеспечивающей получение очищенных сточных вод, соответствующих установленным нормативным требованиям.

Объектами исследований послужили цеолиты клиноптилолитового типа Холинского месторождения, модифицированные гексаметилдисилазаном $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ (ГМДС) и тетраэтоксисиланом $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ (ТЭОС), а также промышленные сточные воды промывочно-пропарочной станции № 17 ВСЖД – филиала ОАО «РЖД», содержащие повышенные, в сравнении с ПДК, концентрации ионов тяжелых металлов Ni^{2+} и Zn^{2+} . Далее по тексту цеолит, модифицированный ГМДС, обозначен как Цг, цеолит, модифицированный ТЭОС, обозначен как Цт.

Научная новизна работы

1. Установлено, что модификация цеолита клиноптилолитового типа Холинского месторождения кремнийорганическими соединениями, приводящая к частичной гидрофобизации поверхности цеолита, облегчает доступ ионов никеля и цинка к активным центрам поверхности, что обеспечивает величину сорбции для никеля $1,46 \div 4 \cdot 10^{-5}$ моль/г, для цинка $0,06 \div 1,57 \cdot 10^{-5}$ моль/г. Эта величина примерно в 1,5 раза превышает значение предельной сорбции на не модифицированном цеолите. Получены регрессионные зависимости емкости сорбентов от величины рН раствора соли металла, начальных концентраций ионов Ni^{2+} и Zn^{2+} , подобраны множественные регрессионные модели, позволяющие прогнозировать значение сорбционной емкости сорбентов в зависимости от двух параметров одновременно – концентрации ионов металла и температуры сорбции.
2. Установлено, что в процессе адсорбции ионов Ni^{2+} и Zn^{2+} на цеолитах, модифицированных гексаметилдисилазаном и тетраэтоксисиланом реализуется два механизма сорбции: донорно-акцепторный и ионообменный. Ионообменный механизм, помимо взаимодействия с обменными катионами цеолита, представлен замещением ионов H^+ в ОН группах цеолита, что подтверждено данными инфракрасной спектроскопии. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показано присутствие ионов никеля и цинка на поверхности сорбентов и отсутствие следов металлов после их десорбции.
3. Установлено, что оптимальная концентрация элюента при десорбции соответствует разбавлению 1:5 (6 % -ный раствор соляной кислоты); оптимальное время

десорбции 60 минут; при температуре 293 К десорбция тяжелых металлов протекает достаточно эффективно (десорбируется до 99,83 %); в этих условиях сорбент выдерживает 5-6 циклов «сорбция – десорбция».

Практическая значимость результатов работы

1. Разработана и предложена технологическая схема доочистки металлосодержащих сточных вод для предприятия железнодорожного транспорта, обеспечивающая очистку стоков до установленных нормативов. Экономический эффект от внедрения предложенной технологии составит 5 343 тыс. руб. в год.
2. Разработанная технологическая схема доочистки металлосодержащих сточных вод может быть рекомендована для предприятий других отраслей промышленности, имеющих аналогичные по составу промышленные растворы.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Процессы адсорбции и десорбции ионов Ni^{2+} и Zn^{2+} на природных цеолитах клиноптиллолитового типа, модифицированных гексаметилдисалазаном (ГМДС) $[(CH_3)_3Si-]_2NH$ и тетраэтоксисиланом (ТЭОС) $(C_2H_5O)_4Si$.
2. Механизмы адсорбции ионов Ni^{2+} и Zn^{2+} на цеолитах, модифицированных гексаметилдисилазаном и тетраэтоксисиланом.
3. Принципиальная технологическая схема доочистки металлосодержащих сточных вод для промывочно-пропарочной станции № 17 Восточно-Сибирской железной дороги.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на конференциях: «Транспортная инфраструктура Сибирского региона» (Всероссийская научно-практическая конференция, Иркутск, 2012), «Проблемы и перспективы изысканий, проектирования, строительства и эксплуатации железных дорог» (Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием, Иркутск, 2012), «Безопасность регионов – основа устойчивого развития» (Третья Международная научно-практическая конференция, Иркутск, 2012), «Современные технологии и научно-технический прогресс» (Межвузовская ежегодная научная конференция, Ангарск, 2013), «Математические методы в технике и технологиях» (XXVI Международная научная конференция, Нижний Новгород, 2013).

Публикации. Результаты исследований автора по теме диссертации изложены в подготовленных лично и в соавторстве 10 публикациях, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК России.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения и 4 приложений, библиографического списка из 157 наименований. Основной текст работы изложен на 154 страницах, содержит 38 таблиц и 49 рисунков.

Основное содержание работы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель и задачи работы, представлена научная новизна полученных результатов, отражена их практическая значимость. Изложены основные положения, выносимые на защиту.

В главе 1 представлен анализ существующих методов и технологий очистки металлосодержащих сточных вод, рассмотрены тенденции развития методов очистки металлосодержащих сточных вод.

Анализируя современное состояние методов очистки металлсодержащих сточных вод, следует указать на многообразие существующих и предлагаемых способов их очистки. Наиболее перспективным способом очистки сточных вод от тяжелых металлов, является сорбция с использованием в качестве сорбентов неорганических материалов, структурно принадлежащих к слоистым силикатам. В обзоре приведены литературные данные по применению природных цеолитов в качестве сорбентов тяжелых металлов. Исследования в этом направлении сосредоточены на улучшении сорбционных свойств цеолитов путем их модификации. Наиболее часто используется термическая модификация. Химическая модификация направлена не только на увеличение сорбционной активности, но и на повышение селективности извлечения. Ранее проведенная химическая модификация цеолитов клиноптилолитового типа кремнийорганическими соединениями путем частичной гидрофобизации поверхности была направлена на очистку сточных вод от нефтепродуктов (Обуздина М.В.). Доказательство возможности использования цеолитов, модифицированных таким образом для извлечения ионов тяжелых металлов, и составила предмет данного исследования.

В главе 2 представлены характеристики объектов исследования, а также методы и методики постановки проводимых исследований: статические, кинетические и термодинамические методы исследования адсорбционных процессов; методы титриметрического, фотокolorиметрического анализа; методы инфракрасной и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии; численные методы решения инженерных задач, метод регрессионного анализа.

В качестве сорбционных материалов в данной работе использованы модифицированные природные цеолиты клиноптилолитового типа Холинского месторождения Восточного Забайкалья, полученные ранее Обуздиной М.В. в ИрГУПС. Физико-химические характеристики природных цеолитов Холинского месторождения представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Физико-химические характеристики природных цеолитов клиноптилолитового типа Холинского месторождения

Свойства	Характеристика	Свойства	Характеристика
Минеральный тип	Клиноптилолитовый	Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$	33
Среднее содержание цеолитов, %	85.0	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	2.35
Температура разрушения структуры, $^{\circ}\text{C}$	750	Насыпная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	1.02
Внутрикристаллический объем, $\text{мг}/\text{см}^3$	45	Диагностический состав элементарной ячейки	$(\text{K}, \text{Na})_2\text{CaAl}_6\text{Si}_{46}\text{O}_{114}20\text{H}_2\text{O}$
Пористость, %	42-48	Цеолитовый модуль, $Z = \text{Si}/\text{Al}$	6.5
Общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	0.25	Предел прочности при сжатии, $\text{кг}/\text{см}^2$	440
Размеры входных окон, Å	3-13	Преобладающий диаметр частиц, см	0,2

Химический состав цеолитсодержащих туфов Холинского месторождения представлен в таблице 2.

Таблица 2 -Химический состав цеолитсодержащих туфов Холинского месторождения

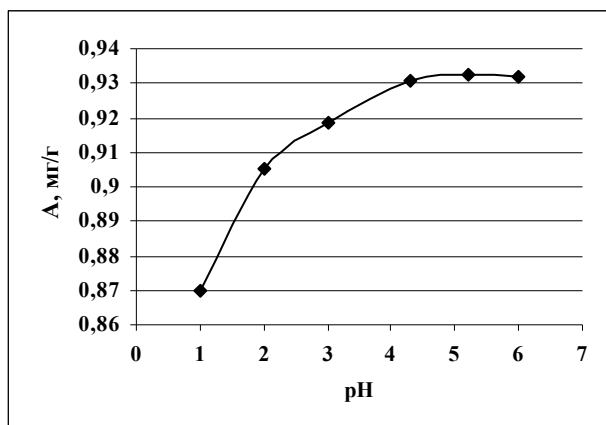
Компоненты	Среднее содержание компонентов, %	Компоненты	Среднее содержание компонентов, %
SiO ₂	65,72-70,89	K ₂ O	3,19-4,59
P ₂ O ₅	0,04 - 0,054	S _{общ.}	-
Al ₂ O ₃	11,52-13,18	MnO	0,05-0,18
TiO ₂	0,07-0,23	H ₂ O	-
Fe ₂ O ₃	0,44-1,97	Cs ₂ O	0,013
FeO	0,17-0,73	Rb ₂ O	0,045
CaO	1,17-1,89	SO	0,07
MgO	0,25-0,62	SO ₃	0,13
Na ₂ O	1,7-2,97	п.п.п.	-

В качестве исследуемых промышленных сточных вод в представленной работе рассматривали реальные сточные воды промывочно-пропарочной станции №17 (ППС-17) ВСЖД и модельные растворы с повышенными концентрациями ионов Ni²⁺ и Zn²⁺ и сопутствующих компонентов, близкие к реальному стоку.

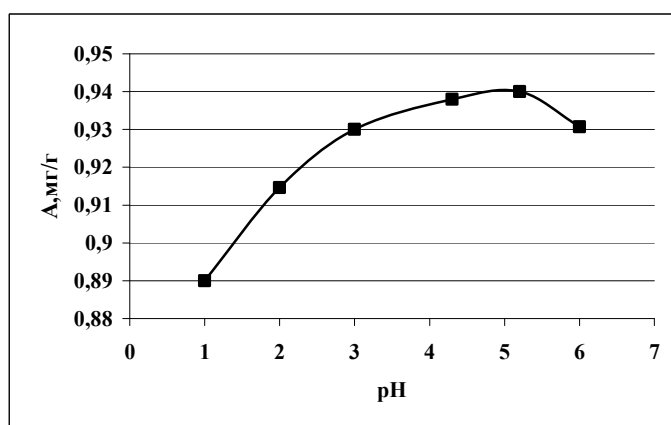
В главе 3 представлены результаты экспериментальных исследований процессов сорбции ионов Ni²⁺ и Zn²⁺ сорбентами Цг и Цт.

На величину адсорбции слабых электролитов рН растворов влияет постольку, поскольку от него зависит степень электролитической диссоциации молекул веществ в растворе. Поэтому для решения технологических задач необходимо выявить оптимальную величину рН, с помощью которой затем можно предварительно регулировать рН сточных вод, содержащих ионы металлов, и существенно повысить процент извлечения последних адсорбционным методом.

Опыты по определению оптимального интервала рН проводили в статических условиях. Полученные результаты (рис. 1) свидетельствуют о том, что оптимальное значение рН для ионов никеля, при котором сорбенты Цг и Цт имеют наибольшую сорбционную емкость (А), соответствует величине рН = 5,2 - 5,5.



а



б

Рис. 1 Зависимость величины адсорбции ионов Ni²⁺ от величины рН раствора: а – на цеолите, модифицированном гексаметилдисилазаном, б – на цеолите, модифицированном тетраэтоксисилазаном

После статистической обработки результатов эксперимента в пакете Statgraphics Plus получены следующие регрессионные зависимости:

для сорбции ионов Ni^{2+} цеолитом, модифицированным гексаметилдисилазаном:

$$A_{ЦГ} = 0,8358 + 0,04048 \cdot pH - 0,00414 \cdot pH^2, \quad (1)$$

для сорбции ионов Ni^{2+} цеолитом, модифицированным тетраэтоксисиланом:

$$A_{ЦТ} = 0,872 + 0,0288 \cdot pH - 0,00312 \cdot pH^2, \quad (2)$$

где $A_{ЦГ}$, $A_{ЦТ}$ – сорбционная емкость сорбента ЦГ и ЦТ, мг/г; pH – водородный показатель раствора. Регрессионные зависимости (1) и (2) позволяют находить значение сорбционной емкости сорбентов ЦГ и ЦТ при заданном значении pH раствора в диапазоне $0,5 < pH \leq 6$. Аппроксимирующие функции выбирались из условия максимизации коэффициента детерминации R^2 . Критерии статистической достоверности уравнений (1) и (2) приведены в табл. 3.

Важным фактором, определяющим адсорбционное равновесие, является температура. Нами были получены изотермы сорбции ионов Ni^{2+} сорбентами ЦГ и ЦТ (рис. 2) при температурах 293 К, 313 К, 333 К (где C – исходная концентрация ионов металла в растворе, A – сорбционная емкость исследуемого сорбента).

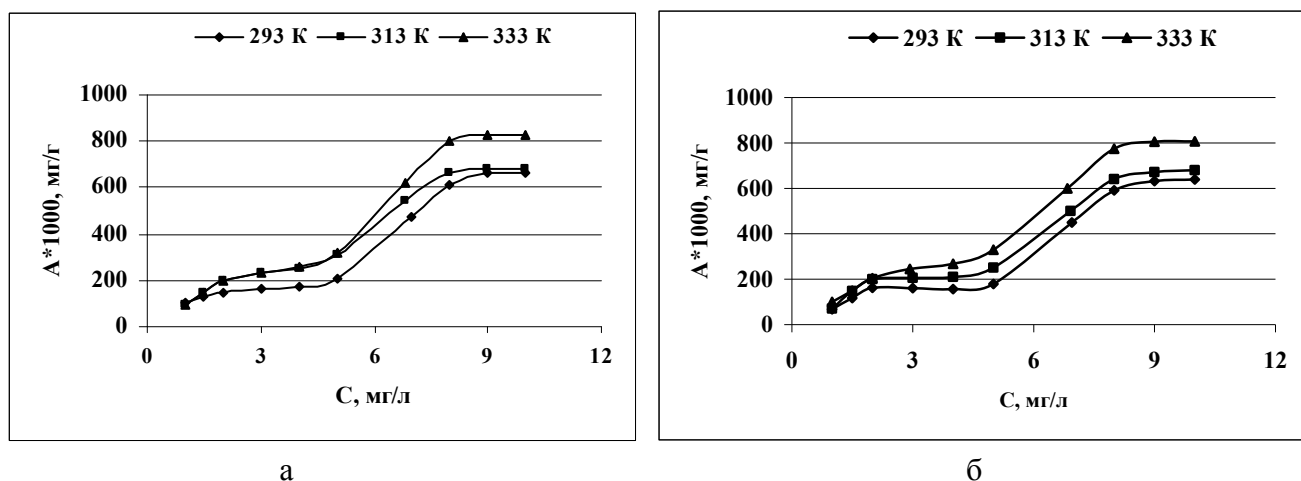


Рис. 2 Изотермы адсорбции ионов Ni^{2+} при различных температурах а – на цеолите, модифицированном гексаметилдисилазаном, б – на цеолите, модифицированном тетраэтоксисиланом

Полученные статическим методом изотермы сорбции ионов металлов принадлежат к изотермам мономолекулярной сорбции с высоким средством извлекаемых ионов к данным модифицированным цеолитам. Из рис. 2 видно, что с увеличением температуры процесса сорбционная емкость сорбентов увеличивается. Это свидетельствует об эндотермическом характере процесса сорбции.

Для описания зависимости сорбции $A_{ЦГ}$ цеолитом, модифицированным ГМДС и сорбции $A_{ЦТ}$ цеолитом, модифицированным ТЭОС, от начальной концентрации ионов никеля C и температуры T подобраны множественные уравнения регрессии:

для сорбции ионов Ni^{2+} цеолитом, модифицированным гексаметилдисилазаном:

$$A_{ЦГ} = - 0,686 + 0,0022 \cdot T + 0,079 \cdot C, \quad (3)$$

для сорбции ионов Ni^{2+} цеолитом, модифицированным тетраэтоксисиланом:

$$A_{ЦТ} = - 0,803 + 0,0025 \cdot T + 0,077 \cdot C \quad (4)$$

Множественные уравнения регрессии (3) и (4) позволяют прогнозировать величины $A_{ЦГ}$ и $A_{ЦТ}$ в зависимости одновременно от двух значений – концентрации ионов металла и температуры сорбции. Критерии статистической достоверности уравнений (3) и (4) приведены в табл. 3.

Таблица 3 - Критерии статистической достоверности регрессионных зависимостей

Формула	$R^2, \%$	$R_c^2, \%$	DW	σ^2	$\Delta, \text{мг/г}$
(1)	98.862	98.100	2.870	0.034	0.019
(2)	98.970	98.280	2.430	0.020	0.012
(3)	93.86	93.04	2.18	0.071	0.050
(4)	93.04	92.12	2.43	0.074	0.051

В настоящее время единое уравнение для описания адсорбции из растворов отсутствует. Для обработки экспериментальных данных, соответствующих средней части изотермы адсорбции широко используется уравнение Фрейндлиха:

$$A = K \cdot C^{1/n}, \quad (5)$$

где A – сорбционная емкость, моль/г; C – равновесная концентрация, моль/л; K и n – константы, зависящие от природы растворенного вещества и температуры.

Постоянные Фрейндлиха находили графоаналитически, представив уравнение в логарифмических координатах в виде прямолинейной зависимости. Результаты расчета констант K и n представлены в табл. 4. Табличные данные свидетельствуют, что с ростом температуры постоянная K растет, а постоянная n уменьшается.

Таблица 4 - Константы уравнения Фрейндлиха

Константы	Цеолит, модифицированный гексаметилдисилазаном			Цеолит, модифицированный тетраэтоксисиланом		
	293 К	313 К	333 К	293 К	313 К	333 К
$\text{Lg}K$	-3.6357	-2.4111	-2.1911	-3.2521	-2.4035	-2.276
K	0.0002	0.004	0.006	0.0006	0.004	0.005
$1/n = \text{tg}\alpha$	0.4417	0.6981	0.7467	0.542	0.7121	0.7244
n	2.26	1.43	1.34	1.85	1.4	1.38

Данные табл.4 позволяют проводить сравнительную оценку эффективности сорбционной очистки различными сорбентами.

Предельные параметры сорбционного процесса более качественно могут быть получены при описании изотермы уравнением Ленгмюра:

$$A = A_{\infty} \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}, \quad (6)$$

где A – текущая величина адсорбции, моль/г; A_{∞} – предельная величина адсорбции, моль/г; K – константа адсорбционного равновесия; C – концентрация раствора, моль/л.

Энергию Гиббса определили по уравнению:

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (7)$$

где K – константа адсорбционного равновесия в уравнении Ленгмюра; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль·К; T – температура, К; ΔG – энергия Гиббса, Дж/моль.

Теплоту адсорбции Q ионов никеля рассчитали по уравнению Клаузиуса – Клапейрона:

$$Q = -R \frac{\Delta \ln C}{\Delta(1/T)}, \quad (8)$$

где T – температура, К; C – равновесная концентрация металлов в растворе, мг/л; Q – изостерическая дифференциальная теплота адсорбции, Дж/моль.

Энергию активации E_a рассчитывали по уравнениям:

$$K_c = A \cdot e^{-E_a / RT}, \text{ откуда } E_a = -2,303 \cdot R \cdot \frac{\Delta \lg K_c}{\Delta(1/T)} \quad (9)$$

где K_c – константа скорости реакции, с^{-1} ; A – константа; E_a – энергия активации, кДж/моль .

Таблица 5 - Термодинамические константы сорбции

Константы	Цеолит, модифицированный гексаметилдисилазаном (Цг)			Цеолит, модифицированный тетраэтоксисиланом (Цт)		
	293 К	313 К	333 К	293 К	313 К	333 К
$A_\infty \cdot 10^{-5}$, моль/г	1.8	2.7	4	1.46	1.84	3
K	2 662	3 902	5 181	3 878	6 115	6 185
K_c	0.21	0.24	0.26	0.18	0.21	0.25
ΔG , кДж/моль	-19.21	-21.52	-23.68	-20.13	-22.69	-24.17
Q , кДж/моль	-3.1			-3.1		
E_a , кДж/моль	4.1			6.7		

Из анализа данных табл. 5 видно, что сорбция ионов никеля предпочтительней протекает на цеолите, модифицированном ГМДС (Цг).

В целях уточнения механизма сорбции металлов исследуемыми материалами, изучены зависимости емкости модифицированных цеолитов от времени сорбции. В данной работе в качестве основной кинетической зависимости получали кинетическую кривую, т.е. изменение величины сорбционной емкости во времени $A = f(t)$, где A – величина сорбционной емкости, достигнутая к моменту t . Были построены кинетические кривые адсорбции Ni^{2+} на сорбентах Цг и Цт при различных концентрациях металла в растворе (рис. 3). Исследование обмена ионов тяжелых металлов на модифицированных цеолитах показало, что скорость велика в начальный период, затем следует замедленная стадия сорбции, которая соответствует обмену, протекающему на поверхности частиц сорбента, а третья – связана с диффузией ионов внутри материала. Крутой подъем кинетических кривых в начальной области подтверждает предположение о том, что модифицированный ГМДС цеолит обладает высокой избирательностью к ионам никеля. Время сорбционного равновесия составляет 1 час.

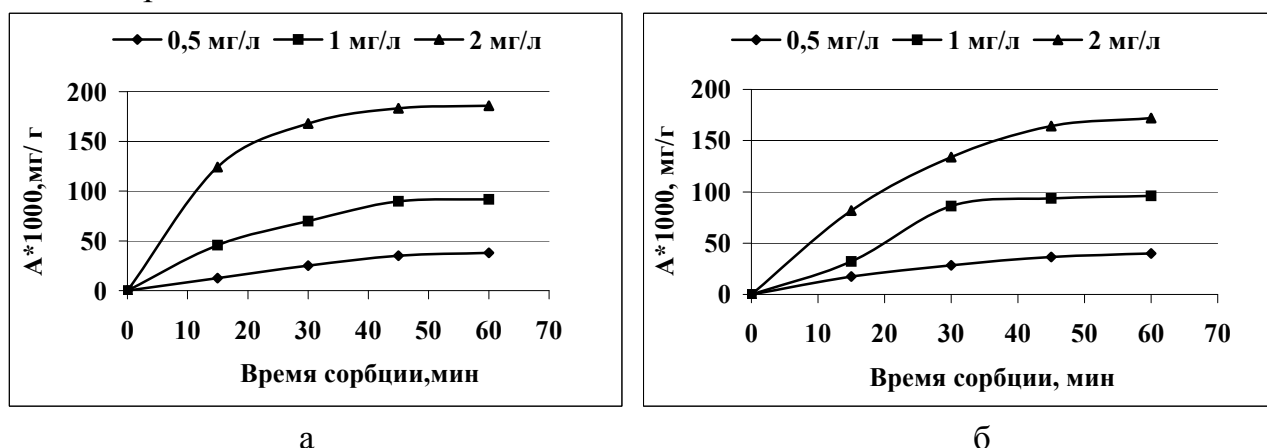


Рис. 3 Кинетические кривые сорбции ионов Ni^{2+} при различных концентрациях: а – на цеолите, модифицированном гексаметилдисилазаном, б – на цеолите, модифицированном тетраэтоксисиланом

Процессы сорбции цинка на сорбентах Цг и Цт проявляют аналогичные зависимости $A = f(\text{pH})$, $A = f(T)$. В последнем случае также установлен эндотермиче-

ский характер процесса сорбции. Рассчитаны константы уравнения Фрейндлиха и термодинамические константы сорбции. Сравнительная характеристика параметров сорбции ионов никеля и цинка на модифицированных цеолитах представлена в таблице 6.

Таблица 6 – Сравнительная характеристика параметров сорбции

Катион	Цеолит, модифицированный гексаметилдисилазаном (Цг)						Цеолит, модифицированный тетраэтоксисиланом (Цт)				
	Температура, К	$A_{\infty} \cdot 10^{-5}$, моль/г	Q, кДж/моль	E_a , кДж/моль	K_c , с ⁻¹	ΔG , кДж/моль	$A_{\infty} \cdot 10^{-5}$, моль/г	Q, кДж/моль	E_a , кДж/моль	K_c , с ⁻¹	ΔG , кДж/моль
Ni ²⁺	293 К	1.8	-3.1	4.1	0.21	-19.21	1.46	-3.1	6.7	0.18	-20.13
	313 К	2.7			0.24	-21.52	1.84			0.21	-22.69
	333 К	4			0.26	-23.68	3			0.25	-24.17
Zn ²⁺	293 К	0.06	-5.6	8.1	0.023	-20.99	0.066	-5.4	8.6	0.029	-23.57
	313 К	0.51			0.030	-25.52	0.530			0.034	-25.61
	333 К	1.57			0.034	-34.82	0.620			0.044	-34.94

Представленные данные свидетельствуют о том, что сорбция ионов никеля и цинка предпочтительней протекает на сорбенте Цг.

Изучены процессы сорбции ионов Ni²⁺ и Zn²⁺ в динамических условиях (табл. 7). Экспериментальные исследования динамического процесса проводили в колонке с внутренним диаметром 12,3 мм. Колонку заполняли адсорбентом в количестве 2 г; рН модельного раствора Ni²⁺ для сорбентов Цг и Цт – 5,3; рН модельного раствора Zn²⁺ – 5,0. Оптимальные величины рН получены при изучении процесса сорбции в статических условиях. Исходная концентрация модельного раствора составляла для Ni²⁺ – 1 мг/л, для Zn²⁺ – 0,2 мг/л. Высота слоя адсорбента 20 мм. Скорость пропускания потока элюента 6 – 7 мл/мин для модельного раствора Ni²⁺ и 3,5 – 4,5 для Zn²⁺.

Таблица 7 - Результаты исследований адсорбции тяжелых металлов в динамике

Адсорбируемые ионы	Цеолит, модифицированный гексаметилдисилазаном (Цг)	
	Динамическая обменная емкость · 10 ⁶ , моль/г	
	до «проскока»	полная
Ni ²⁺	1.73	14.3
Zn ²⁺	0.092	0.48
Адсорбируемые ионы	Цеолит, модифицированный тетраэтоксисиланом (Цт)	
	Динамическая обменная емкость · 10 ⁶ , моль/г	
	до «проскока»	полная
Ni ²⁺	1.53	11.1
Zn ²⁺	0.15	0.54

Необходимым элементом любой технологической схемы адсорбционной очистки сточных вод является регенерация сорбента после насыщения его веществами, извлеченными из сточных вод.

В представленных исследованиях изучена регенерация сорбентов на основе природных цеолитов модифицированных гексаметилдисилазаном (ГМДС) и тетраэтоксисиланом (ТЭОС). Цеолит, модифицированный ГМДС (Цг) и цеолит, мо-

дифицированный ТЭОС (Цт) методом химической обработки насыщали ионами Ni^{2+} и Zn^{2+} из модельных растворов $NiSO_4$ и $ZnCl_2$. Свойства таких сорбентов позволяют десорбировать металлы разбавленными растворами органических кислот. Для повторного использования адсорбента для сорбции желательнее обеспечить глубокую десорбцию металла. Применение соляной кислоты для десорбции адсорбированных веществ позволяет добиться высокой степени регенерации адсорбента – модифицированного цеолита.

Экспериментальные исследования проводили в следующих условиях: в качестве элюентов использовали водные растворы соляной кислоты следующего разбавления: 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7, 1:8, 1:9. Ставили две серии параллельных опытов на каждый десорбируемый металл. В первой серии опытов использовали разбавленные растворы соляной кислоты для десорбции металлов с сорбента Цг, во второй с сорбента Цт. Температура проведения опытов – 293 К. Навески насыщенных адсорбентов Цг и Цт – 2г, объем элюента – 140 мл, время десорбции – 3 ч. Отбор проб проводили через каждые 10, 20, 30, 60, 120, 180 минут. Емкость насыщенного адсорбента Цг по Ni^{2+} – 0,115 мг/г, по Zn^{2+} – 0,006 мг/г; Цт - по Ni^{2+} – 0,09 мг/г, по Zn^{2+} – 0,01 мг/г. Концентрацию десорбируемых металлов в элюате определяли фотоколориметрическим методом (табл. 8). Оптимальное время десорбции составляло 60 минут.

Таблица 8 - Результаты десорбции цеолитов, модифицированных гексаметилдисилазаном и тетраэтоксисиланом разбавленными кислотами

Кислота	Разбавление	Концентрация, %	Концентрация ионов в элюате · 10 ⁻⁶ , моль/л			
			Цеолит, модифицированный гексаметилдисилазаном		Цеолит, модифицированный тетраэтоксисиланом	
			Ni^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
HCl	1:1	18.0	17.83	0.61	15.27	1.05
	1:2	12.0	18.45	0.64	15.41	1.08
	1:3	9.0	18.45	0.69	15.44	1.10
	1:4	7.2	27.90	1.49	24.00	2.68
	1:5	6.0	27.94	1.51	24.02	2.72
	1:6	5.1	27.89	1.53	23.99	2.71
	1:7	4.5	18.21	0.64	15.61	1.07
	1:8	4.0	18.12	0.58	15.44	1.07
	1:9	3.6	17.83	0.47	15.32	0.98

Табличные данные свидетельствуют о том, что в исследуемом интервале концентраций элюента оптимальными являются 7,2 – 5,1 %(масс), соответствующие разбавлению 1:4 – 1:6. Это объясняется тем, что с точки зрения теории Аррениуса, в более концентрированных растворах кислот ионы водорода менее активны так как диссоциация кислот идет менее интенсивно и, следовательно, ионов H^+ не хватает для вытеснения ионов металла с сорбента. В менее концентрированных растворах кислот все молекулы диссоциированы, но количество ионов H^+ мало для полного вытеснения ионов металла с адсорбента.

Растворы с данными концентрациями были использованы при проведении регенерации в динамическом режиме. Динамику процесса изучали в стеклянной колонке. Диаметр колонки – 12,3 мм, высота – 50 мм, высота слоя адсорбента – 20 мм. Навеска адсорбента 2 г. Объем, занимаемый слоем сорбента 2,4 мл. Удельный объем – 1,2 мл/г. Предварительными опытами была определена опти-

мальная удельная нагрузка (УН), которая составила 36 ч^{-1} . Оптимальная концентрация элюента соответствовала разбавлению 1:5, что для соляной кислоты – 6 %-ный раствор.

При 293 К процесс десорбции ионов тяжелых металлов осуществляли с сорбентов Цг и Цт, насыщенных из модельных растворов, имитирующих производственные стоки.

В качестве элюента использовали раствор соляной кислоты с разбавлением 1:5. На рис.4 приведены кривые, отражающие зависимость степени десорбции металлов с насыщенных сорбентов от времени десорбции. Как следует из рисунков, процесс десорбции протекает достаточно эффективно.

Экспериментальным путем было установлено, что сорбент Цг выдерживает 6 циклов «сорбция – десорбция» при насыщении ионами Ni^{2+} и Zn^{2+} , сорбент Цт выдерживает 5 циклов «сорбция – десорбция».

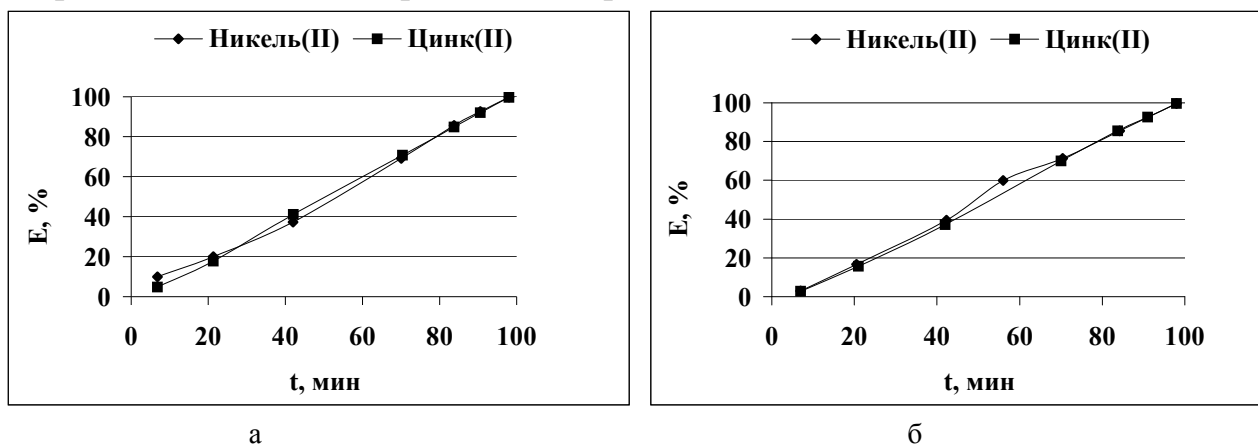


Рис. 4 Зависимость степени извлечения ионов металлов от времени регенерации сорбента: а – на цеолите, модифицированном гексаметилдисилазаном, б – на цеолите, модифицированном тетраэтоксисиланом, E, % - степень десорбции, t, мин – время десорбции

Далее приведены результаты физико-химические исследований процесса адсорбции ионов тяжелых металлов на модифицированных алюмосиликатах. В ходе изучения сорбционной активности новых материалов по отношению к ионам цинка и никеля установлено, что процесс сорбции данных ионов более предпочтительно протекает на цеолите, модифицированном ГМДС (Цг). Поэтому наши дальнейшие исследования были направлены на более глубокое изучение механизма процесса сорбции ионов Ni^{2+} и Zn^{2+} на сорбенте Цг. В связи с этим был проведен комплекс физико-химических исследований с применением таких высокочувствительных методов анализа, как ИК-спектроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия.

Цеолиты являются природными ионитами. Основной их особенностью является наличие в каркасе больших полостей и каналов, заполненных молекулами воды и большими ионами со значительной подвижностью, что обеспечивает возможность ионного обмена. Роль больших ионов выполняют катионы щелочных и щелочноземельных металлов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Однако катионный обмен с кальцием и магнием не является определяющим в исследуемом процессе. Установлено, что за время эксперимента водородный показатель исследуемого раствора снизился с $\text{pH} = 5,5$ до $\text{pH} = 5,0$. Данный факт позволяет предположить, что

процесс адсорбции протекает также и за счет замещения иона H^+ в ОН группах цеолита.

В ИК- спектре немодифицированного природного цеолита Холинского месторождения валентные колебания О-Н-связей проявляются при 3436 см^{-1} , а деформационные при 1632 см^{-1} . Поглощение валентных колебаний Si-O-связей представлено интенсивной уширенной полосой с максимумом при 1062 и плечом при 1202 см^{-1} . Полоса поглощения при 795 см^{-1} с плечом при 702 см^{-1} связана с деформационными колебаниями Si-O-Si-связей кремнекислородного тетраэдра SiO_4 . К деформационным колебаниям Si-O-Al, O-Si-O, Si-O-H групп относятся следующие полосы поглощения (см^{-1}): очень слабая - при 672 , при 607 и средней интенсивности при 469 с плечом при 524 .

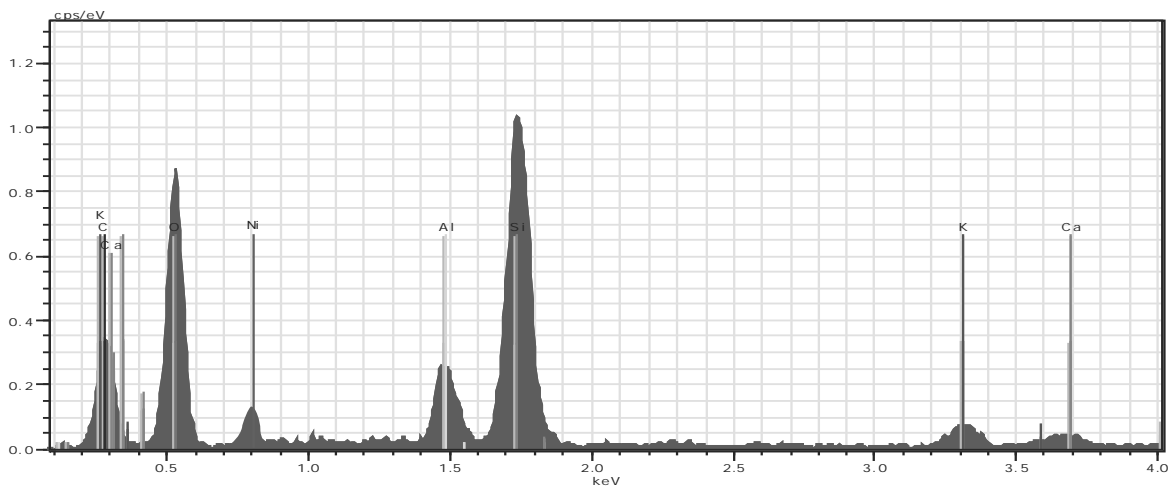
Полоса поглощения при 1062 см^{-1} природного цеолита смещается в высокочастотную область на 26 см^{-1} и появляется при 1088 см^{-1} в спектрах модифицированного цеолита после сорбции, что может предполагать донорно-акцепторный механизм сорбции. При адсорбции ионов металлов появляются новые полосы поглощения при 915 см^{-1} и при 945 см^{-1} , вероятно, обусловленные колебанием связей Ni-O и Zn-O, что свидетельствует об ионообменном механизме сорбции ионов Ni^{2+} и Zn^{2+} .

Значительные изменения испытывают деформационные колебания O-Si-O групп в области 607 см^{-1} . Так, в ИК спектре модифицированного цеолита после сорбции катиона Ni^{2+} полоса поглощения с максимумом при 589 см^{-1} смещена на 18 см^{-1} в низкочастотную область, после сорбции катиона Zn^{2+} полоса поглощения при 592 см^{-1} оказалась также смещенной в низкочастотную область на 15 см^{-1} относительно таковой полосы немодифицированного цеолита (607 см^{-1}), что может предполагать донорно-акцепторный механизм сорбции. Помимо этого, в спектре модифицированного цеолита после сорбции катиона Ni^{2+} появилась новая полоса при 432 см^{-1} , а после сорбции катиона Zn^{2+} полоса при 471 см^{-1} является уширенной. Таким образом, наблюдаемые изменения в спектрах модифицированных цеолитов в области $600\text{-}400\text{ см}^{-1}$ также свидетельствуют о взаимодействии катионов Ni^{2+} и Zn^{2+} с сорбентом Цг, что может предполагать ионообменный механизм сорбции.

При десорбции модифицированных цеолитов связи с катионами Ni^{2+} и Zn^{2+} (Ni-O и Zn-O) разрушаются, что подтверждается ИК спектрами. Полосы при 915 и 945 см^{-1} , обусловленные колебаниями в группах Ni-O и Zn-O, исчезают, а остальные наблюдаемые полосы поглощения аналогичны полосам в спектре исходного цеолита. Интенсивная уширенная полоса валентных колебаний Si-O-связей проявляется, как и в природном цеолите, при 1060 см^{-1} .

Образование комплексов никеля и цинка на поверхности модифицированного ГМДС цеолита подтверждено методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Энергодисперсионные спектры исследуемых образцов получены на электронном микроскопе Hitachi TM 3000.

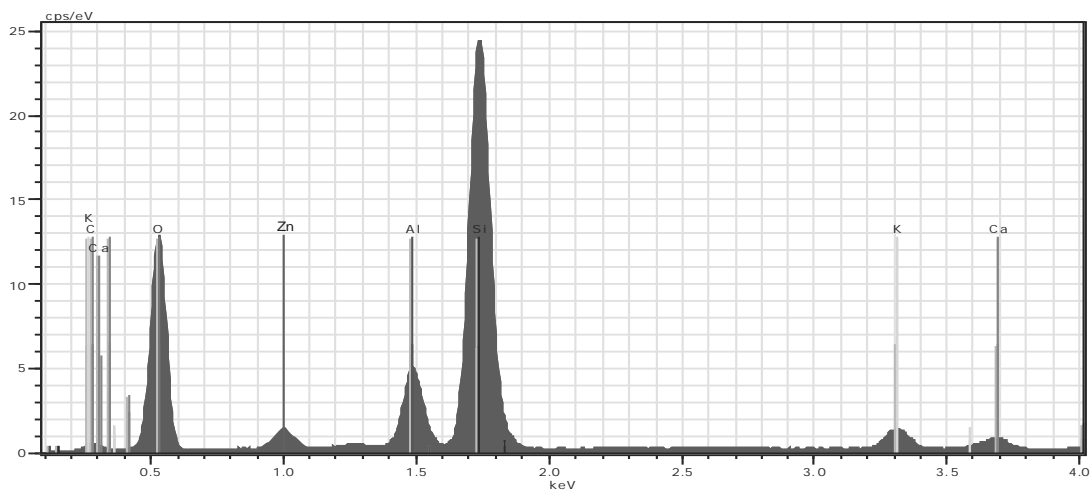
Как видно из данных спектров, модифицированные цеолиты содержат следующие химические элементы: K, C, Ca, O, Al, Si. При сорбции металлов Ni^{2+} и Zn^{2+} на поверхности модифицированных цеолитов в спектрах присутствуют незначительные пики этих металлов (рис. 5,6). Содержание последних $7,71\%$ и $5,14\%$ (масс), соответственно.



Spectrum: Point

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Error [%]	
Oxygen	8	K-series	43.13	6.3	Total: 100.00
Carbon	6	K-series	27.81	4.7	
Silicon	14	K-series	13.00	0.5	
Potassium	19	K-series	3.40	0.1	
Aluminium	13	K-series	2.51	0.1	
Calcium	20	K-series	2.44	0.1	
Nickel	28	K-series	7.71	0.1	

Рис.5 Энергодисперсионный рентгеновский спектр природного цеолита, модифицированного гексаметилдисилазаном, после сорбции ионов Ni^{2+} из модельного раствора с концентрацией 2 мг/л в течение 3 часов



Spectrum: Point

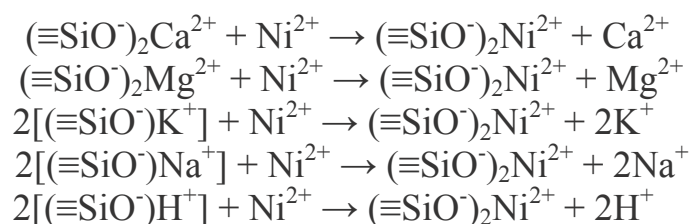
Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Error [%]	
Oxygen	8	K-series	48.38	6.5	Total: 100.00
Silicon	14	K-series	30.92	1.6	
Carbon	6	K-series	6.01	1.1	
Aluminium	13	K-series	5.80	0.3	
Potassium	19	K-series	2.31	0.1	
Calcium	20	K-series	1.44	0.1	
Zinc	30	K-series	5.14	0.1	

Рис.6 Энергодисперсионный рентгеновский спектр природного цеолита, модифицированного гексаметилдисилазаном, после сорбции ионов Zn^{2+} из модельного раствора с концентрацией 0,4 мг/л в течение 3 часов

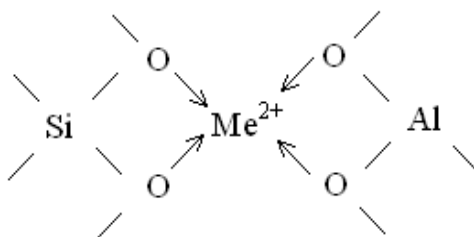
При десорбции модифицированных цеолитов пики, относящиеся к Ni^{2+} и Zn^{2+} , не обнаруживаются, что свидетельствует о разрушении связей Ni-O и Zn-O на поверхности модифицированных цеолитов.

Полученные результаты физико-химических исследований позволяют предположить, что в процессе сорбции реализуется два механизма: ионообменный и донорно-акцепторный.

Ионообменный механизм предполагает, что сорбция ионов Ni^{2+} и Zn^{2+} из растворов модифицированными цеолитами происходит посредством замещения ионов H^+ в OH группах цеолита, а также путем обмена ионов тяжелых металлов с обменными катионами цеолита (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+). Ионный обмен катионов металла модифицированным цеолитом может быть представлен следующими схемами:



Помимо, ионообменного взаимодействия, возможно также и образование прочных связей между модифицированным цеолитом и сорбируемыми катионами металлов Ni^{2+} , Zn^{2+} , имеющих, вероятно, донорно-акцепторную природу. В качестве акцептора, скорее всего, выступают свободные d-орбитали металлов, катионы которых сорбируются. Донорами могут быть группы с атомами кислорода, имеющими неподделенную электронную пару, расположенные на поверхности цеолита. Такой механизм сорбции может быть представлен следующей схемой:



Основным механизмом адсорбции является донорно-акцепторный, что подтверждается характерными изменениями в спектре в области валентных колебаний Si – O связей и деформационных колебаний O – Si – O связей. Обмен ионов тяжелых металлов с катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} протекает в малой степени и не является определяющим в изучаемом процессе. Адсорбция ионов металла за счет ионного обмена с участием групп OH протекает максимум на 5 – 10 % от общей величины адсорбции.

В главе 4 представлена технологическая схема процесса сорбционной доочистки сточных вод от ионов тяжелых металлов в адсорберах с псевдооживленным слоем новых типов сорбентов, предлагаемая для практической реализации на предприятии железнодорожного транспорта. Рассмотрена технология извлечения металлов из элюата, а также экономическое обоснование реконструкции очистных сооружений.

В существующей схеме локальной очистки промышленные сточные воды, образующиеся в процессе эксплуатации ППС-17 и содержащие концентрации

ионов тяжелых металлов, значительно превышающие допустимые к сбросу в системы городской канализации, подаются на нефтеловушку, а затем на очистные сооружения Ангарского нефтехимического комбината, что определяет необходимость выплаты предприятием сверхлимитных платежей. По данным паспорта водного хозяйства ППС-17 среднесуточный расход технической воды составляет $292 \text{ м}^3/\text{сутки}$, что соответствует объемному расходу сточных вод $12,2 \text{ м}^3/\text{час}$. Промывная вода на выходе из нефтеловушки имеет температуру примерно $40 \text{ }^\circ\text{C}$ (313 K). По данным лабораторных исследований цеолит, модифицированный ГМДС, при этой температуре имеет сорбционную емкость по никелю $A_{\text{ЦГ}} = 0,199 \text{ мг/г}$.

С учетом полученных кинетических зависимостей в схеме доочистки металлсодержащих сточных вод предложены два адсорбера. Один из адсорберов включен на адсорбцию, второй – на десорбцию так, чтобы процесс очистки сточных вод происходил непрерывно (рис. 7). Процесс в адсорберах осуществляется в псевдооживленном слое сорбента, при времени контакта фаз 1 час. Произведен расчет узла доочистки. Получены технологические параметры адсорбера: диаметр адсорбера $D_A = 2 \text{ м}$; массовый расход адсорбента: $G = 122 \text{ кг/ч}$; объем загрузки сорбента: $V_{\text{загрузки}} = 6,1 \text{ м}^3$; высота неподвижного слоя: $H_0 = 1,5 \text{ м}$; высота псевдооживленного слоя: $H_{\text{пс}} = 1,9 \text{ м}$; граница уноса: $H_y = 2,8 \text{ м}$; общая высота адсорбера: $H = 3 \text{ м}$; рабочая скорость потока раствора: $\omega_{\text{РАБ}} = 0,1 \text{ м/с}$.

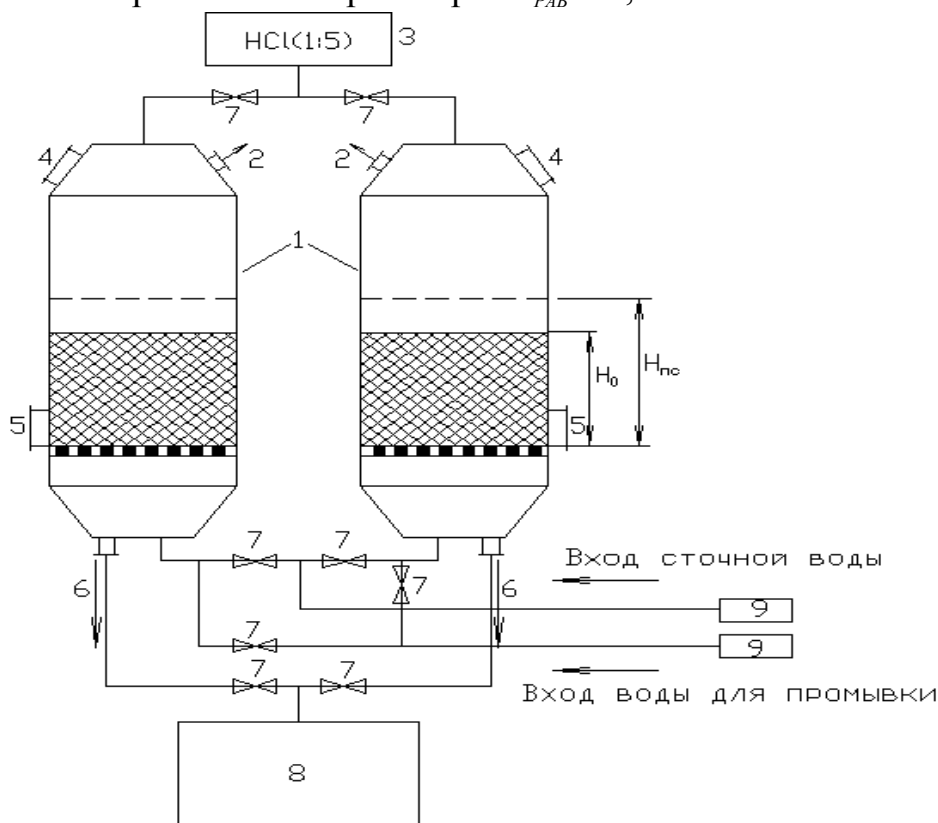


Рис. 7 Принципиальная технологическая схема доочистки металлсодержащих сточных вод: 1 – адсорберы; 2 – выход очищенной воды; 3 – бак с элюентом; 4 – загрузка свежего сорбента; 5 – выгрузка отработанного сорбента; 6 – выход элюата и воды после промывки сорбента; 7 – вентили; 8 – бак для сбора элюента (элюата); 9 – насос.

Практика эксплуатации адсорберов с псевдооживленным слоем для очистки жидких сред показывает некоторые преимущества таких аппаратов, в сравнении с

другими конструкциями адсорберов. К ним относятся: большая площадь контакта фаз при том же объеме загрузки и несколько большее время контакта фаз.

Уравнение материального баланса адсорбции:

$$G = \frac{(C_n - C_k) \cdot V}{A}, \quad (10)$$

где G – массовый расход адсорбента, кг/ч; V – объемный расход сточных вод, м³/ч; C_n , C_k – начальная и конечная концентрация ионов никеля в растворе, мг/л (г/м³); A – адсорбционная емкость сорбента, мг/г (г/кг).

В результате расчета массовый расход сорбента $G = 122$ кг/ч. Таким образом, если взять адсорбер с кипящим слоем общим объемом рабочей части 12,2 м³ с заполнением наполовину, то объем разовой загрузки составит 6,1 м³. Принимая во внимание насыпную плотность сорбента - 6100 кг., что обеспечит непрерывную работу адсорбера в течение 50 ч. Адсорберы обычно переключают на десорбцию, не дожидаясь полного насыщения загрузки, так как при времени работы адсорбера, близком к времени полного насыщения сорбента концентрация адсорбата близка к равновесной и скорость адсорбции значительно ниже. Поэтому примем время непрерывной работы установки равной 40 часам. За это время адсорбер обработает 488 м³ сточных вод. При начальной концентрации адсорбтива $C_n = 2$ мг/л, загрузка может поглотить до 976 г никеля.

Адсорбер объемом 12,2 м³ может быть изготовлен в виде цилиндрического аппарата с диаметром рабочей части 2,3 м и высотой 3м. После насыщения загрузки в первом адсорбере его переключают в режим десорбции, а второй включают на адсорбцию.

Возможность использования сорбентов для очистки реальных сточных вод была проверена на реальных стоках, которые образуются на ППС-17 в процессе эксплуатации предприятия. В лабораторию были представлены стоки, прошедшие обработку в нефтеловушке. В таблице 9 представлена характеристика степени очистки промышленных сточных вод.

Таблица 9 - Характеристика степени очистки промышленных сточных вод ППС-17

№ образца	Содержание никеля, мг/л		Содержание никеля (мг/л) после очистки		Эффективность извлечения, %
	а	б	а	б	
1	1.65	1.67	Менее 0.01	0	100
2	1.97	2.0	0.01	0.01	99.5

Примечание: а – анализ выполнен в производственной экологической лаборатории ВСЖД; б – анализ выполнен в лаборатории кафедры «Химия» ИрГУПС.

Результаты анализа подтверждены актом промышленных испытаний.

Таким образом, разработанный сорбент и технология его применения могут быть использованы для эффективной доочистки металлсодержащих сточных вод.

Рассчитаны затраты на реконструкцию существующей схемы локальных очистных сооружений. Чистая текущая стоимость реконструкции составит 6,786 млн. рублей, что входит в программу инвестирования природоохранных мероприятий. 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» произведен расчет повышенной оплаты за сверхнормативный сброс загрязняющих веществ в городскую канализационную сеть. Плата за сверхнормативный сброс загрязняющих веществ составляет 7,579 млн. руб./год. Таким образом, предотвращенный экономический ущерб после предлагаемого мероприятия составит 5,343 млн. руб./год. На перспективу, в рамках «Водной стратегии Российской Федерации на период до 2020», утвержденной распоряжением правительства РФ от 27.08.2009 № 1235 – Р, планируется значительное ужесточение требований к очистке сбрасываемых вод, а также экономического воздействия в виде штрафных санкций за экологические правонарушения, связанные с загрязнением водных ресурсов. Поэтому рассмотренное предложение является экономически выгодным мероприятием, результатом которого является выполнение требований ФЗ № 7 от 10.01.2002 «Об охране окружающей среды», а именно приведение к нормам ПДК производственных сточных вод ППС-17.

Основные выводы:

1. Исследования закономерностей адсорбционной доочистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов цеолитами, модифицированными кремнийорганическими соединениями, свидетельствуют, что оптимальные интервалы значений рН раствора соли металла в статических условиях: для сорбции Ni^{2+} цеолитом, модифицированным гексаметилдисилазаном и тетраэтоксисиланом - рН = 5,2 - 5,5; для сорбции Zn^{2+} - рН = 5 и рН = 3, соответственно. Такой интервал значений водородного показателя обусловлен высокой концентрацией ионов H^+ при низких значениях рН, которые способствуют десорбции ионов металлов. При высоких значениях рН идет образование комплексов $Me(OH)_2$.
2. Модифицированные цеолиты характеризуются следующими значениями параметров адсорбции: значения предельных величин адсорбции $A_\infty = 1,46 \div 4 \cdot 10^{-5}$ моль/г для никеля и $A_\infty = 0,06 \div 1,57 \cdot 10^{-5}$ моль/г для цинка, что в 1,5 раза выше чем для не модифицированного цеолита; энергия активации $E_a = 4,1 \div 6,7$ кДж/моль для никеля и $E_a = 8,1 \div 8,6$ кДж/моль для цинка; теплота сорбции $Q = -3,1$ для никеля и $Q = -5,6 \div -5,4$ кДж/моль для цинка; изменение стандартной энергии Гиббса $\Delta G = -24,17 \div -19,21$ для никеля и $\Delta G = -34,94 \div -20,99$ кДж/моль для цинка.
3. В процессе адсорбции ионов Ni^{2+} и Zn^{2+} на цеолитах, модифицированных гексаметилдисилазаном и тетраэтоксисиланом реализуются 2 механизма сорбции: донорно-акцепторный и ионообменный. Ионообменный механизм, помимо взаимодействия с обменными катионами цеолита, представлен замещением ионов H^+ в ОН группах цеолита, что подтверждено данными инфракрасной спектроскопии. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показано присутствие ионов никеля и цинка на поверхности сорбентов и отсутствие следов металлов после их десорбции.
4. Экспериментально определенная оптимальная концентрация элюента при десорбции соответствует разбавлению 1:5 (6%-ный раствор соляной кислоты); оптимальное время регенерации 60 минут; при температуре 293 К десорбция тяжелых металлов протекает достаточно эффективно (десорбируется до 99,83 %); цеолит, модифицированный гексаметилдисилазаном выдерживает 6 циклов

«сорбция – десорбция» при насыщении ионами Ni^{2+} и Zn^{2+} , цеолит, модифицированный тетраэтоксисиланом выдерживает 5 циклов «сорбция – десорбция».

5. Регрессионные модели процессов адсорбции ионов металлов адекватно отражают экспериментальные данные, что подтверждают критерии статистической достоверности регрессионного анализа данных. С помощью разработанных регрессионных моделей возможно с большой степенью точности прогнозировать величину сорбции в зависимости от pH, температуры и концентрации раствора.

6. Разработанная технологическая схема доочистки металлосодержащих сточных вод для предприятия железнодорожного транспорта с использованием модифицированных цеолитов, обеспечивает очистку стоков до установленных нормативных требований. Произведен расчет узла доочистки. Получены технологические параметры адсорбера: диаметр адсорбера $D_A = 2$ м; массовый расход адсорбента: $G = 122$ кг/ч; объем загрузки сорбента: $V_{\text{загрузки}} = 6,1$ м³; высота неподвижного слоя: $H_0 = 1,5$ м; высота псевдооживленного слоя: $H_{\text{пс}} = 1,9$ м; граница уноса: $H_y = 2,8$ м; общая высота адсорбера: $H = 3$ м; рабочая скорость потока раствора: $\omega_{\text{РАБ}} = 0,1$ м/с. Возможность использования сорбентов для очистки реальных сточных вод была проверена на реальных стоках, которые образуются в процессе эксплуатации промывочно-пропарочной станции ППС-17. Результаты анализа подтверждены актом промышленных испытаний. Таким образом, разработанный сорбент и технология его применения могут быть использованы для очистки металлосодержащих сточных вод.

7. Разработанный технологический процесс доочистки сточных вод от ионов тяжелых металлов позволяет повысить качество очистки промышленных сточных вод и сократить сверхлимитные платежи в МУП «Водоканал» за сброс производственных сточных вод с завышенными предельно допустимыми концентрациями. Рассмотренное предложение является экономически выгодным мероприятием, результатом которого является приведение к нормам ПДК производственных сточных вод ППС-17. Экономический эффект от внедрения предложенной технологии составит 5 343 тыс. руб. в год.

Основное содержание работы отражено в следующих публикациях: Публикации в изданиях рекомендованных ВАК

1. **Макаров А.В.**, Руш Е.А., Игнатова О.Н. Современные адсорбционные технологии очистки сточных вод предприятий железнодорожного транспорта // Современные технологии, системный анализ и моделирование.– 2012. – № 1 (33). – С. 153-159.

2. **Макаров А.В.**, Руш Е.А. Моделирование и анализ процессов адсорбции ионов тяжелых металлов на модифицированных алюмосиликатах //Современные технологии, системный анализ и моделирование.– 2012. – № 2 (34). – С. 146-152.

3. **Макаров А.В.**, Синеговская Л.М., Корчевин Н.А. Физико-химические исследования процесса адсорбции ионов тяжелых металлов на модифицированных алюмосиликатах//Вестник ИрГТУ. - Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2013. - № 2 (73). – С. 147-154.

Статьи в сборниках трудов, материалах международных и всероссийских конференций

4. **Макаров А.В.**, Руш Е.А. Анализ эффективных методов очистки сточных вод от соединений тяжелых металлов// Транспортная инфраструктура Сибирского региона: Материалы третьей Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, 15-19 мая 2012 г. Иркутск: в 2т. – Иркутск: изд-во ИрГУПС, 2012. – Т.1. – С. 146-150.
5. **Makarov A.**, Rush E. The perspective approach to the treatment of metal containing wastewaters of the rail transport enterprises // Problems and Prospects of Survey, Design, Construction and Maintenance of Northeast Asia Transport Systems: Proceedings of the 4th International Student and Postgraduate Research and Practice Conference. Irkutsk, May 30, 2012. – Irkutsk: Irkutsk State Transport University, 2012. – P. 48-52.
6. **Макаров А.В.**, Руш Е.А. Изучение адсорбционной способности модифицированных цеолитов по отношению к ионам никеля(II)// Безопасность регионов – основа устойчивого развития: Материалы третьей Международной научно-практической конференции, 12-15 сентября 2012. Иркутск: Изд-во ИрГУПС, 2012. – С. 131-135.
7. **Макаров А.В.** Изучение термодинамических параметров сорбции ионов никеля(II) на модифицированных цеолитах// Безопасность регионов – основа устойчивого развития: Материалы третьей Международной научно-практической конференции, 12-15 сентября 2012. Иркутск: Изд-во ИрГУПС, 2012. – С. 167-171.
8. **Макаров А.В.** Адсорбционная очистка металлсодержащих сточных вод модифицированными цеолитами //Студенческий научный вестник России. – Краснодар: Изд-во «Пресс-Имидж», 2012.– № 1-2012. – С. 118-122.
9. **Макаров А.В.** Адсорбция тяжелых металлов модифицированными цеолитами // Тезисы докладов ежегодной межвузовской научной конференции «Современные технологии и научно-технический прогресс». Ангарск: АГТА, 2013. – С. 25
10. **Макаров А.В.** Математическое моделирование процессов сорбции ионов никеля и цинка / А.В. Макаров, М.В. Обуздина, Е.А. Руш, В.С. Асламова // XXVI Международная научная конференция «Математические методы в технике и технологиях». Т.2. – Нижний Новгород: Нижненовгородский гос. техн. ун-т, 2013 – С. 150 - 153

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 14.05.2013. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл.печ.л. 1,28. Уч.-изд.л. 1,16.
Заказ 502-13. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО ТПУ. 634050, г.Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822) 56-35-35, www.tpu.ru