

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ТЕХНОЛОГИЯХ ВОДООЧИСТКИ

Кондратюк Е.В., Комарова Л.Ф., Сомин В.А.

Кондратюк Евгений Васильевич,
Комарова Лариса Федоровна (ORCIDID 0000-0001-9321-5729),
Сомин Владимир Александрович (ORCIDID 0000-0003-3276-5174)
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,
г. Барнаул, Россия, 656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина 46.
E-mail: htie@mail.ru, htie@mail.ru, vladimir_somin@mail.ru

Статья посвящена исследованию сорбционных методов с использованием различных каталитических материалов. Предложено создание нового фильтровально-сорбционного материала «Бентосорб», подстилающей матрицей которого является базальтовое волокно, модифицированное бентонитовыми глинами. Разработана принципиальная технологическая схема производства «Бентосорба», обработкой бентонитовой глины модификаторами – поваренной солью и содой с дальнейшей модификацией измельченного базальтового волокна активированной бентонитовой глиной. Дальнейшее обезвоживание и сушка полученного продукта позволяет приобрести высокоразвитую однородную структуру, в результате получить композиционный материал, обладающий адсорбционными и ионообменными свойствами. Материал имеет развитую внутреннюю поверхность, способную удерживать в своем объеме большее количество загрязнений, чем традиционные зернистые сорбенты. Внутренняя структура волокна представляет собой комплекс хаотично связанных между собой базальтовых нитей и иголок, образующих относительно прочный каркас, стойкий к механическому разрушению и истиранию. Исследован процесс очистки природной воды от ионов железа и марганца в статических и динамических условиях на новом композитном материале «Бентосорб», позволивший предложить вариант промышленного оформления процесса со снижением затрат на (35-40) % по сравнению с существующими.

Ключевые слова: бентонитовые глины, базальтовое волокно, композитный материал «Бентосорб», активирование бентонитовой глины, модификация базальтового волокна, очистка воды от ионов железа и марганца.

NEW MATERIALS IN WATER TREATMENT TECHNOLOGIES

Kondratyuk E.V., Komarova L.F., Somin V.A.

Kondratyuk Evgeniy Vasilievich, Komarova Larisa Fedorovna (ORCID ID 0000-0001-9321-5729), Somin Vladimir Alexandrovich (ORCID ID 0000-0003-3276-5174)
Altai State Technical University named after I.I. Polzunov
Barnaul, Russia, 656038, Altai Territory, Barnaul, Lenin Ave. 46.
E-mail: htie@mail.ru, htie@mail.ru, vladimir_somin@mail.ru

The article is devoted to the study of sorption methods using various catalytic materials. An increase in their specific surface area, and therefore sorption capacity, is carried out by various methods. The paper proposes the creation of a new filter-sorption material "Bentosorb", the underlying matrix of which is a basalt fiber modified with bentonite clays. A basic technological scheme for the production of Bentosorb has been developed, by processing bentonite clay with modifiers – table salt and soda with further modification of crushed basalt fiber with activated bentonite clay. Further dehydration and drying of the resulting product makes it possible to acquire a highly developed homogeneous structure, as a result, to obtain a composite material with adsorption and ion-exchange properties. The material has a developed inner surface capable of retaining a greater amount of impurities

in its volume than traditional granular sorbents. The internal structure of the fiber is a matrix of randomly connected basalt filaments and needles, forming a fairly strong frame with low rates of mechanical destruction and abrasion. The process of purification of natural water from iron and manganese ions under static and dynamic conditions on a new Bentosorb composite material has been studied, which allowed us to propose an option for industrial design of the process with a cost reduction of (35-40)% compared to existing ones.

Keywords: bentonite clays, basalt fiber, Bentosorb composite material, activation of bentonite clay, modification of basalt fiber, water purification from iron and manganese ions

Для работы промышленных предприятий требуется вода поверхностных или подземных источников, которая, как правило, содержит всевозможные примеси минерального и органического происхождения. Состав поверхностных и подземных вод отдельных территорий существенно влияет на водопользование из-за воздействия природных и антропогенных факторов. В любом случае использование природной воды, как для промышленности, так и в хозяйственно-питьевых целях требует ее предварительной подготовки на сооружениях очистки и кондиционирования природной воды.

Существующие методы очистки воды весьма различны как по достижимой эффективности, так по капитальным и эксплуатационным затратам для их осуществления. Технологические схемы водоочистки крайне разнообразны и включают набор целого ряда процессов: механических, химических, физико-химических и др., конкретные методы которых зависят от состава исходной воды. На практике приходится обычно применять комбинацию методов [1].

В различных производствах все чаще для снабжения предприятия технической водой стали использоваться артезианские скважины. Это обусловлено тем, что артезианская вода, как правило, не содержит наиболее сложных с точки зрения водоочистки загрязнений органического происхождения, бактерий, вирусов, солей тяжелых металлов. Но в ней нередко повышенное содержание железа, марганца, солей жесткости.

Находясь в растворенном состоянии соединения железа и марганца контактируют со стенками аппаратов, трубопроводов, запорной арматуры, вызывая образование солевых отложений, что негативно воздействует на ход многих технологических процессов. В системах горячего водоснабжения проблемы повышенного содержания железа и марганца многократно возрастают за счет интенсивного появления хлопьев, образующих рыхлый шлам, который забивает проходное сечение трубопроводов, приборы автоматики, краны, смесители. При высоких температурах шлам затвердевает в виде осадка на поверхностях,

что снижает теплоотдачу и приводит к коррозии. Для удаления из природных вод железа и марганца используют как реагентные, так и безреагентные методы. Из реагентных применяют, прежде всего, окислительные, а также методы, предусматривающие использование щелочей. К числу безреагентных можно отнести глубокую аэрацию с последующим отстаиванием или фильтрованием, а также сорбцию, ионный обмен и биохимические процессы [2].

Выбор того или иного способа очистки зависит от конкретного содержания в воде тех или иных ионов и состава природной воды. Все больше в отечественной и зарубежной практике находят сорбционные методы с применением различных каталитических материалов, позволяющих перевести растворенные соединения железа и марганца в нерастворимые пленки на поверхности сорбента с последующим удалением их обратной промывкой.

Большинство сорбционных и ионообменных материалов представляют собой зернистые частицы сферической и многогранной формы, основными показателями которой является сорбционная емкость и удельная поверхность.

Увеличение удельной поверхности осуществляют несколькими методами: выщелачиванием или активацией для создания микро или нанопор, истиранием для увеличения дисперсности частиц, обработкой поверхностно-активными веществами, нанесением полимерных пленок и др. [3].

Промышленность нуждается в получении фильтровально-сорбционных материалов нового поколения, обладающих более высокой удельной поверхностью и меньшими потерями напора. При этом в качестве основы можно использовать обычные планарные материалы, например, ткани, волокна, вату и др., активированные различными способами. Полученные таким образом материалы успешно сочетают адсорбционные, ионообменные и фильтрационные свойства [4-6].

У волокнистых сорбентов пространственно не ориентирована структура каналов, поэтому движение жидкости не подчиняется определенным закономерностям, благодаря планарной структуре

носит хаотичный характер, что в свою очередь позволяет некоторым ионам быстрее и эффективнее диффундировать к поверхности сорбента.

Планарные (пространственно организованные) сорбенты позволяют применять в качестве рабочих элементов пластины из пористой керамики или стекла, но большее распространение получили волокна. Весьма перспективно для очистки сточных вод использование композиционных волокнистых материалов, модифицированных, например природными минеральными сорбентами – бентонитовыми глинами [7].

До настоящего времени их применение для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов мало изучено. Бентонитовые глины имеют нанометровые размеры частиц, на несколько порядков меньше, чем многие известные сорбенты. Это позволяет нанести их в виде тонкого модифицирующего слоя на различные подложки.

Полученные таким образом материалы способны поглощать ионы металлов с координационно-ненасыщенным состоянием. Так как многие ионы металлов имеют малый радиус ионной атмосферы, то наличие нанометровых пор сорбента позволяет им легко диффундировать в его внутренние слои, проявляя высокие сорбционные свойства. Для решения

проблемы создания нового фильтровально-сорбционного материала нами был получен механоактивацией в водной среде сорбент, подстилающей матрицей которого является базальтовое волокно, модифицированное бентонитовыми глинами [8]. Материал был назван «Бентосорб» и использовался в дальнейшем для очистки воды от ионов железа и марганца из артезианских вод. Материал имеет развитую внутреннюю поверхность, способную удерживать в своем объеме большее количество загрязнений, чем традиционные зернистые сорбенты. Внутренняя структура волокна представляет собой матрицу хаотично связанных базальтовых нитей и иголок, образующих достаточно прочный каркас, имеющий низкие показатели по механическому разрушению и истиранию.

Была создана лабораторная установка для механосинтеза микроволокнистого сорбента, позволившая получать материал с определенными заданными свойствами и различными модификаторами [9].

Принципиальная технологическая схема производства «Бентосорба» приведена на рис. 1.

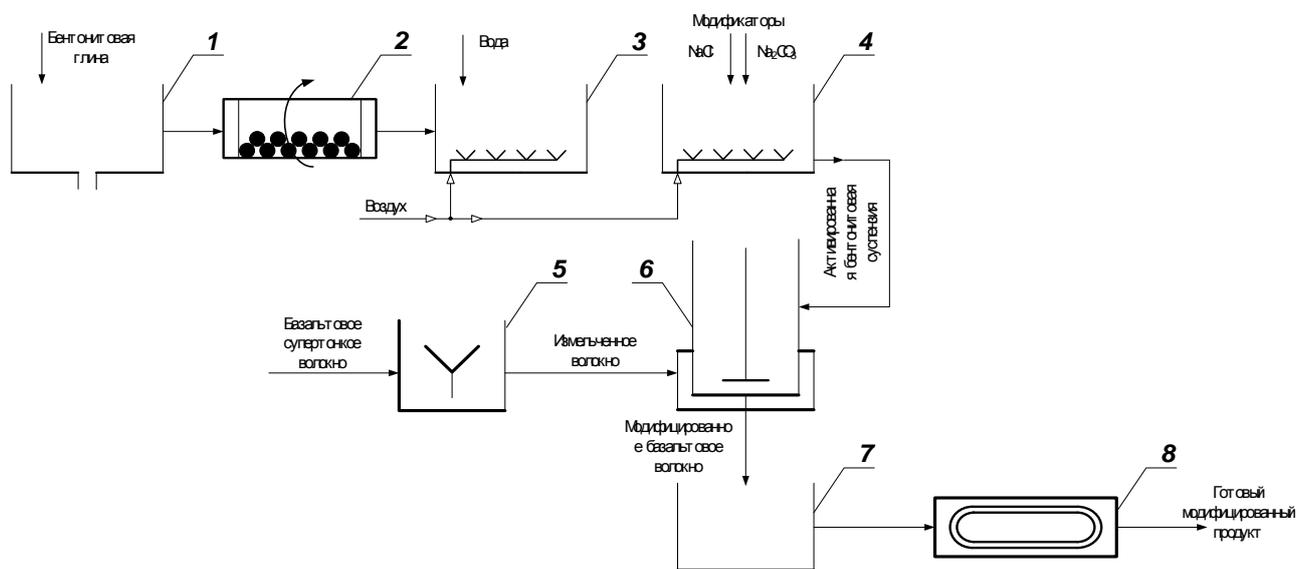


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема производства «Бентосорба»

Fig. 1. Schematic flow diagram of Bentosorb production

1 – бункер; 2 – мельница шаровая; 3 – бак-смеситель; 4 – бак-активатор; 5 – измельчитель базальтового волокна; 6 – реактор-смеситель; 7 – гидробак; 8 – ленточная сушилка

1 – hopper; 2 – ball mill; 3 – mixing tank; 4 – activator tank; 5 – basalt fiber grinder; 6 – reactor-mixer; 7 – hydraulic tank; 8 – belt dryer

Комковатая бентонитовая глина загружается в бункер 1 и подается на помол в шаровую мельницу 2. Размельченное сырье засыпается в бак смеситель 3, где происходит его гидратация и перемешивание до однородной суспензии с по-

мощью воздуха. Суспензия отводится в бак-активатор 4, куда добавляются модификаторы – поваренная соль и сода, перемешивание осуществляется сжатым воздухом.

Параллельно со стадией активации бентонитовой глины производится измельчение супер-тонкого базальтового волокна в измельчителе 5.

В реактор-смеситель 6 из бака-активатора 4 поступает активированная бентонитовая суспензия и измельченное базальтовое волокно из измельчителя 5.

В реакторе 6 происходит модифицирование базальтового волокна активированной бентонитовой суспензией. Обработанное волокно выгружается в гидробак 7 для удаления избыточного раствора и направляется в ленточную сушилку 8. В ней оно приобретает структурные свойства. На стадиях получения материала предусматривается рециркуляция воды при отмывке бентонитовой глины в баке-активаторе 4 и гидробаке 7; эта вода используется в технологической схеме в баке-реакторе 6.

Предложенная технология модификации матрицы базальтового волокна значительно увеличивает доступную сорбционную поверхность бентонита, а также армирование и прошивку базальтовых волокон, что создает высокоразвитую однородную структуру.

В результате получается очень стабильный, прочный композитный материал «Бентосорб», обладающий адсорбционными и ионообменными свойствами. Такой материал работает по комплексно-координационному механизму сорбции и может применяться для очистки воды от ионов тяжелых металлов [10].

Готовый модифицированный продукт в дальнейшем исследовался в статических и динамических условиях по очистке воды от ионов различных металлов, в том числе железа и марганца. Более селективными оказались ионы железа, т.к. они активнее, нежели ионы марганца и, следовательно, легче заменяют катионы натрия в «Бентосорбе».

Эффективность ионов Fe^{2+} составила (95-98)%, Mn^{2+} (38-45) %. Полученный «Бентосорб» был использован в типовой схеме ионообменной очистки от ионов тяжелых металлов, в нашем случае Fe^{2+} и Mn^{2+} .

Исходная вода собирается в сборнике-накопителе для усреднения состава и подается на механический фильтр для удаления мелкодиспергированных взвесей. Затем вода последовательно поступает на две ионообменные колонны, загруженные синтезированным волокнистым сорбентом, первая из этих колонн работает до полного исчерпания статической ионообменной емкости, вторая будет улавливать проскоковые концентрации извлекаемых ионов.

Третья колонна находится на регенерации. Очищенная вода собирается в емкости и направляется в производство, часть используется на промывку механического фильтра и приготовление регенерационных растворов.

Регенерацию сорбционно-ионообменного материала осуществляют раствором смеси солей Na_2CO_3 и $NaCl$, элюат отправляется на утилизацию, промывные воды после регенерации частично идут на приготовление регенерационного раствора, часть их смешивается с исходной водой.

Оценка экономической целесообразности использования «Бентосорба» по сравнению с другими фильтровально-сорбционными материалами показала, что он в 2-8 раз дешевле многих зернистых загрузок, таких как *Вітм*, *Руголох*, дробленый антрацит и др. Применение локальных систем очистки с использованием разработанного сорбента позволяет сократить затраты на водоочистку на (30-45)% по сравнению с аналогами.

Это позволяет судить о перспективности создания технологий водоочистки с применением фильтровально-сорбционных материалов из модифицированных базальтовых волокон.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированы методы очистки природных вод от ионов железа и марганца. Предлагается использовать для этих целей планарные волокнистые материалы, модифицированные природными минеральными сорбентами – бентонитовыми глинами. Получен новый фильтровально-сорбционный материал «Бентосорб», формирующей матрицей которого является базальтовое волокно, модифицированное бентонитовыми глинами.

Предложена технологическая схема получения нового композитного материала, обладающего адсорбционными и ионообменными свойствами, работающего по комплексно-координационному механизму сорбции.

Исследован процесс очистки воды от ионов железа и марганца в статических и динамических условиях. Показано, что использование полученного материала позволяет сократить затраты на водоочистку по сравнению с аналогами.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Комарова Л.Ф., Сомин В.А.** Инженерные методы защиты гидросферы. Барнаул: изд-во АлтГТУ, 2020. 281 с.
2. **Чудновский С.М.** Улучшение качества природных вод: учебное пособие. Москва, Вологда: Инфра-Инженерия, 2017. 185 с. Режим доступа: по подписке. <https://biblioclub.ru>
3. **Ветошкин А.Г.** Инженерная защита гидросферы от сбросов сточных вод: учебное пособие. 2-е изд., испр. и доп. Москва, Вологда: Инфра-Инженерия, 2019. 297 с.
4. **Захаров Д.Е., Натареев С.В., Беляев С.В.** Сорбент на основе льняного волокна и хитозана для извлечения ионов меди из воды. *Пожарная и аварийная безопасность*. 2018. № 4. С. 43-51.
5. **Натареев С.В., Захаров Д.Е., Снигирев М.Ю.** Исследование структуры катионита на основе древесных опилок и хитозана. *Современные наукоёмкие технологии. Региональное приложение*. 2022. № 3 (71). С. 67-71.
6. **Блиничев В.Н., Лабутин А.Н. и др.** Проблемы разработки энерго- и ресурсосберегающих процессов, реакторных систем и оборудования интенсивного действия, моделирования и оптимального управления. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66, вып.7. С. 185-202. DOI:10.6060/ivkkt.20236607.6845j
7. **Кондратюк Е.В., Комарова Л.Ф.** Разработка технологии получения нового наноструктурного ионообменного материала на основе базальтового волокна и модифицированных бентонитовых глин. Доклады международной конференции «Композит-2007». Саратов. 2007. С. 375-377.
8. **Кондратюк Е.В., Комарова Л.Ф., Лебедев И.А., Сомин В.А.** Пат. 2345834. Российская Федерация МПК С1ВО1J20/16, ВО1D 39/06. Способ получения фильтровально-сорбционного материала. 2007128249/15, заявл. 23.07.2007; опубл. 10.02.2009, Бюл.№ 4.
9. **Комарова Л., Кондратюк Е., Панасенко А., Буравлев В.** Базальтовая альтернатива. Производство и перспективы использования микроволоконистого сорбента в водоочистных технологиях. *Water Magazine*. 2009. № 12. С. 42-44.
10. **Шалуниц Л.В.** Модификация и исследования сорбционной эффективности серосодержащего полимера для очистки металлосодержащих сточных вод. Иркутск., 2021. 20 с.

REFERENCES

1. Komarova L.F., Somin V.A. Engineering methods for protecting the hydrosphere. Barnaul: AltSTU Publishing House, 2020. 281 p.
2. **Chudnovsky S.M.** Improving the quality of natural waters: textbook. Moscow, Vologda: Infra-Engineering, 2017. 185 p. Access mode: by subscription. <https://biblioclub.ru/index.php>
3. **Vetoshkin A.G.** Engineering protection of the hydrosphere from wastewater discharges: textbook. 2nd ed., rev. and additional. Moscow; Vologda: Infra-Engineering, 2019. 297 p. (access date: 02/21/2024).
4. **Zakharov D.E., Natareev S.V., Belyaev S.V.** Sorbent based on flax fiber and chitosan for extracting copper ions from water. *Fire and emergency safety*. 2018. N 4. P. 43-51.
5. **Natereev S.V., Zakharov D.E., Snigirev M.Yu.** Study of the structure of cation exchanger based on sawdust and chitosan. *Modern high technology. Regional application*. 2022. N 3 (71). P. 67-71.
6. **Blinichev V.N., Labutin A.N. et al.** Problems of development of energy- and resource-saving processes, reactor systems and equipment of intensive action, modeling and optimal control. *Izv. vuzov. Chemistry and chemical technology*. 2023. Vol. 66, issue 7. P. 185-202. DOI:10.6060/ivkkt.20236607.6845j
7. **Kondratyuk E.V., Komarova L.F.** Development of a technology for producing a new nanostructured ion-exchange material based on basalt fiber and modified bentonite clays. Reports of the international conference «Composite-2007». Saratov. 2007. P. 375-377.
8. **Kondratyuk E.V., Komarova L.F., Lebedev I.A., Somin V.A.** Pat. 2345834. Russian Federation IPC S1VO1J20/16, BO1D 39/06. Method for producing filter-sorption material 2007128249/15, application. 07/23/2007; publ. 02/10/2009, Bul. N 4.
9. **Komarova L., Kondratyuk E., Panasenko A., Buravlev V.** Basalt alternative. Production and prospects for the use of microfiber sorbent in water treatment technologies. *Water Magazine*. 2009. N. 12. P. 42-44.
10. **Shalunts L.V.** Modification and research of the sorption efficiency of a sulfur-containing polymer for the treatment of metal-containing wastewater. Irkutsk, 2021. 20 p.

Поступила в редакцию 25.03.2024
Принята к опубликованию 12.05.2024

Received 25.03.2024
Accepted 12.05.2024