

УМЯГЧЕНИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул

Приведены исследования по умягчению воды с использованием сорбентов на основе модифицированной лузги подсолнечника и гречихи. Показано, что данные отходы растениеводства могут быть сырьем для получения сорбционных материалов для умягчения подземных вод. Изучена сорбционная емкость полученных материалов в статических и динамических условиях по солям жесткости, подобран регенерационный раствор, проведена регенерация. Определено время защитного действия фильтра и достижения его полной динамической емкости по методике ГОСТ и авторским методом.

Ключевые слова: сорбция, соли жесткости, лузга гречихи и подсолнечника, загрязнение водных ресурсов

Groundwater Softening Materials Based on Natural Raw Materials

V.A. Somin, L.F. Komarova

I.I. Polzunov Altai State Technical University, 656038 Barnaul, Russia

The studies on water softening using sorbents based on modified sunflower husk and buckwheat are given. It is shown that these crop wastes can be raw materials for sorption materials for softening groundwater. The sorption capacity of the materials obtained under static and dynamic conditions for hardness salts was studied, a regeneration solution was selected, regeneration was carried out. The time of the protective action of the filter and the achievement of its full dynamic capacity by the method of GOST and the author's method are determined.

Key words: sorption, hardness salts, buckwheat husk and sunflower, water pollution

DOI: 10.18412/1816-0395-2019-05-28-31

На территории Алтайского края имеются значительные запасы подземных вод: потенциальные эксплуатационные ресурсы оцениваются в 270 м³/с, а ежегодно добывается около 100 млн м³/год [1]. При этом более половины из этого количества расходуется на хозяйственное водоснабжение, около трети — на орошение, порядка 17 % потребляется промышленностью [2]. Качество подземных вод на протяжении последних лет остается достаточно низким, что обусловлено как природными, так и техногенными факторами. Примерно четвертая часть проб подземных вод

не соответствует нормативам по санитарно-химическим показателям.

Основная причина ухудшения качества подземных вод по химическому составу — изменение их гидродинамического состояния, обусловленное длительной эксплуатацией. Регистрируемое увеличение минерализации, общей жесткости, содержания железа и марганца характерно для подземных вод всех эксплуатируемых горизонтов в пределах крупных населенных пунктов. Особую тревогу вызывает превышение содержания жесткости в водоносных горизонтах, что является одной из причин высокой заболевае-

мости жителей многих районов мочекаменной и желчекаменной болезнью. Из 119 месторождений пресных подземных вод в 40 содержание общей жесткости превышает норматив СанПиН 2.1.4.1074-01 — 7 мг-экв/л (рис. 1).

В восьми месторождениях, находящихся в основном в равнинной западной части края, жесткость превышает 10 мг-экв/л. При потреблении воды данных месторождений необходимость ее умягчения для хозяйственно-питьевых и технических нужд очевидна.

Для решения проблем обеспечения населения края

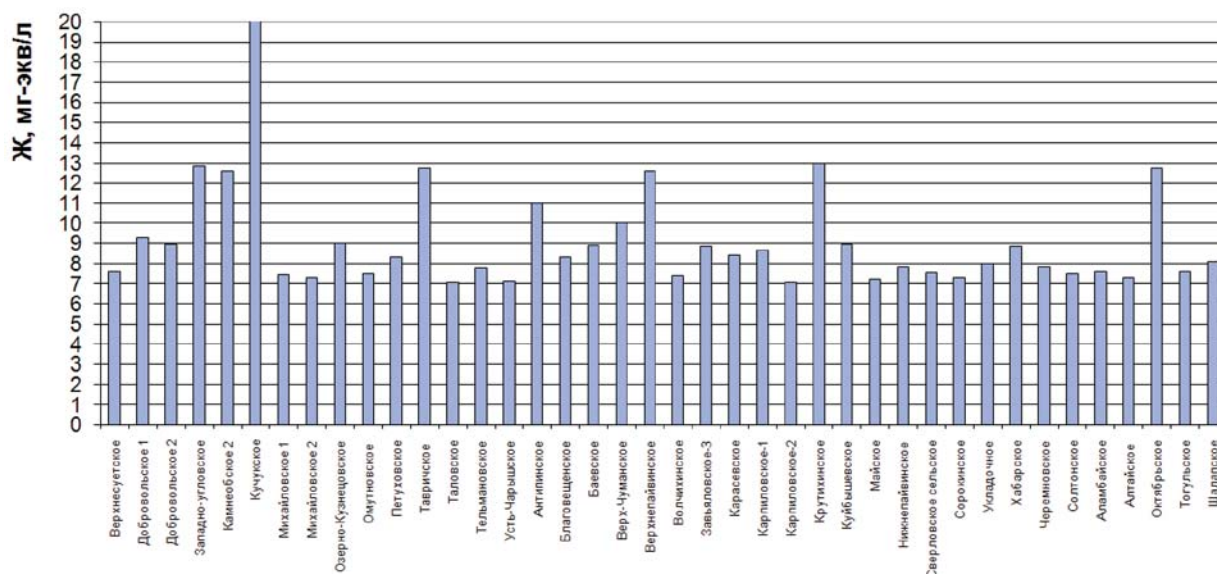


Рис. 1. Месторождения подземных вод Алтайского края, в которых наблюдается превышение содержания жесткости

Fig. 1. Groundwater deposits of the Altai Territory, in which there is an excess of hardness content

качественной питьевой водой необходимо применение современных технологий водоподготовки с учетом специфики региона и экономических возможностей. В настоящее время традиционный способ умягчения воды — ионный обмен, однако применяемые при этом материалы весьма дорогостоящи и требуют тщательной предварительной подготовки воды. Поэтому актуален поиск новых технологических решений, основанных на использовании дешевых материалов, в частности отходов растениеводства, деревообрабатывающей и легкой промышленно-

сти. Производство сорбционных материалов из вторичного сырья растительного происхождения является сравнительно новым направлением и набирает популярность. Их использование значительно снижает стоимость очистки и решает вопрос утилизации растительных отходов. Сырьем в этом случае могут служить древесные опилки, стружка, шелуха гречихи, лузга подсолнечника и другие растительные отходы.

Цель представленной работы — изучение возможности использования сорбентов на основе отходов растениеводства для умягчения воды.

В качестве исследуемых материалов нами были выбраны лузга гречихи и подсолнечника, образующиеся в большом объеме на перерабатывающих предприятиях Алтайского края.

Растительные сорбенты в нативном виде не всегда способны удовлетворить требования, предъявленные к таким материалам, поэтому требуется их модификация. Для улучшения сорбционных свойств нами была выбрана химическая модификация, которую проводили 0,5 N растворами ортофосфорной и соляной кислот и раствором гидроксида натрия концент-

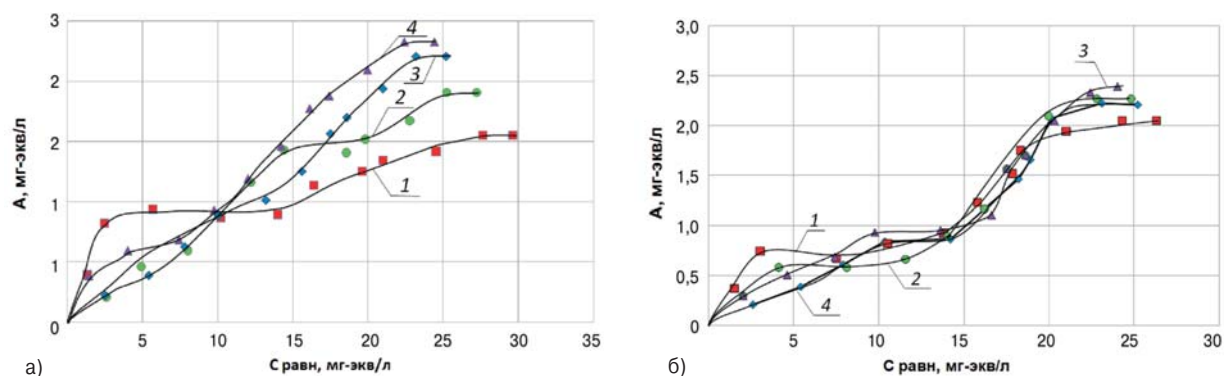


Рис. 2. Зависимость сорбционной емкости A лузги подсолнечника (а) и лузги гречихи (б) от равновесной концентрации $C_{равн}$ соединений жесткости в растворе:

1 – без модификации; 2–4 – с модификацией (2 – H_3PO_4 ; 3 – $NaOH$; 4 – HCl)

Fig. 2. Dependence of the sorption capacity A of sunflower husk (a) and buckwheat husk (b) on the equilibrium concentration $C_{равн}$ of hardness compounds in solution:

1 – without modification; 2–4 – with modification (2 – H_3PO_4 ; 3 – $NaOH$; 4 – HCl)

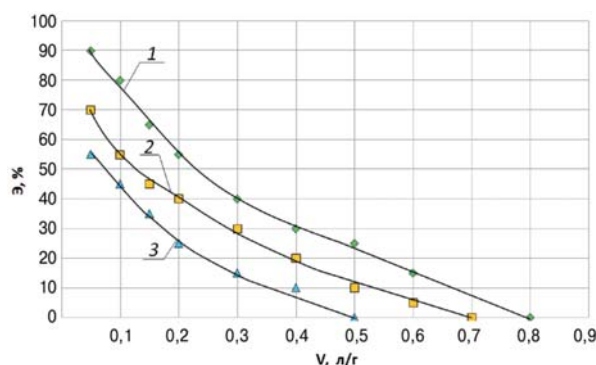


Рис. 3. Зависимость эффективности извлечения ионов жесткости Э через лузгу гречихи от пропущенного объема раствора V:
1 – до регенерации; 2, 3 – после первой и второй регенерации соответственно

Fig. 3. The dependence of the efficiency of extraction of hardness ions E through buckwheat husks on the transmitted volume of solution V:
1 – before regeneration; 2, 3 – after the first and second regeneration, respectively

рацией 500 мг/л. Модификация состояла в пропитке лузги указанными растворами в течение 24 ч при комнатной температуре, отмывке водой до нейтральной реакции и последующей сушке до постоянной массы.

Изучение сорбционных характеристик материалов в статических и динамических условиях позволяет оценить их возможность очистки воды. Исследования проводили на модельных растворах с соотношением солей хлорид кальция:сульфат магния 2:1, определение жесткости осуществлялось фотоколориметрически по стандартной методике титриметрическим методом (РД 52-24.395-2007). Первоначально

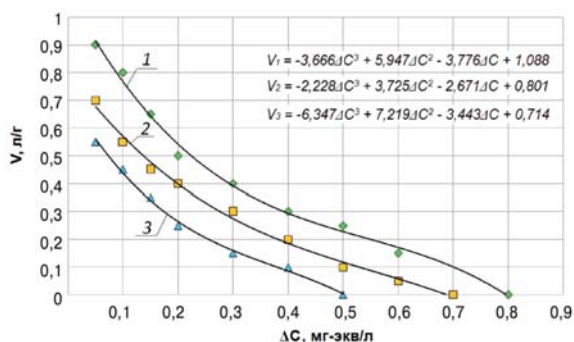


Рис. 5. Зависимость пропущенного через лузгу гречихи удельного объема раствора V_{sp} от разности концентраций соединений жесткости ΔC :
1 – до регенерации; 2, 3 – после первой и второй регенерации соответственно

Fig. 5. The dependence of buckwheat passed through the husk specific volume of the solution V_{sp} from the difference in the concentrations of hardness compounds ΔC :
1 – before regeneration; 2, 3 – after the first and second regeneration, respectively

была изучена статическая сорбционная емкость материалов из лузги гречихи и подсолнечника при постоянной температуре 20 °С в диапазоне начальных концентраций жесткости от 4 до 40 мг-экв/л. Результаты представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, изотермы всех материалов соответствуют типу S4 по классификации Гильса [3], что предполагает в них наряду с микропорами наличие мезопор. Максимальная емкость составляет 2,3 мг-экв/г для лузги подсолнечника, модифицированной гидроксидом натрия. Таким образом, емкость в этом случае увеличивается на 35 % по сравнению с нативной лузгой.

Данные, полученные в статических условиях на лузге гречихи (рис. 3), показали схожесть протекающих процессов сорбции для всех материалов. При этом максимальное значение

емкости соответствует щелочной обработке исходного сырья и составляет 2,4 мг-экв/г, что на 15 % превышает емкость нативного сырья.

Таким образом, выявлено, что в статических условиях лузга гречихи и подсолнечника обладает примерно одинаковой сорбционной способностью по соединениям жесткости.

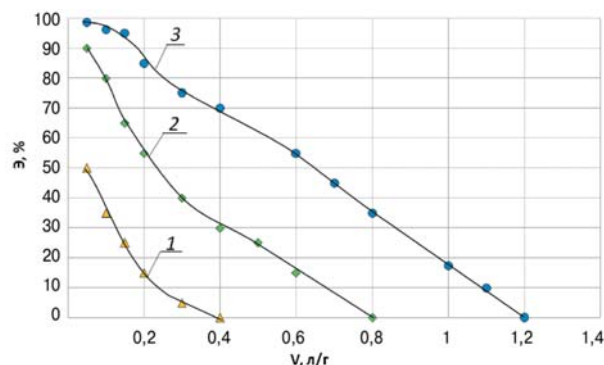


Рис. 4. Зависимость эффективности очистки воды Э от пропущенного объема раствора V для различной высоты слоя сорбента h:
1 – 10 см; 2 – 20 см; 3 – 40 см

Fig. 4. Dependence of the efficiency of water purification E on the transmitted volume of the solution V for different heights of the sorbent layer h:
1 – 10 cm; 2 – 20 cm; 3 – 40 cm

Для практического применения сорбентов необходимо изучить параметры сорбции в динамических условиях. Для этого были приготовлены растворы с начальной концентрацией общей жесткости 1 мг-экв/л. Этот раствор пропускали через модуль с загрузкой из полученного сорбента массой 20 г, отбор проб проводили периодически.

Возможность регенерации материала исследовалась при проведении отдельного эксперимента, в котором использовались растворы гидрокарбоната натрия, хлорида натрия, гидроксида натрия, соляной, азотной и ортофосфорной кислот концентрациями 100 мг/л. Для этого были использованы навески по 1 г загрязненной соединениями жесткости лузги гречихи. По истечению 30 мин проводился анализ раствора, результаты которого представлены ниже.

Реагент	NaCO ₃	NaCl	NaOH	HCl	H ₃ PO ₄	HNO ₃	H ₂ O (контроль)
C _к , мг-экв/л.....	0,2	0,3	0,3	0,8	0,5	0,9	0,2

C_к – конечная концентрация ионов жесткости в растворе, мг-экв/л.

Как видно, при регенерации раствором азотной кислоты в него переходит наибольшее количество соединений жесткости из материала, именно поэтому она была выбрана в качестве регенерационного агента.

При исследовании динамических параметров сорбции использовалась лузга гречихи,

модифицированная раствором гидроксида натрия, для которой было проведено две регенерации. Выявлено, что максимальная эффективность очистки (90 %) наблюдается для свежеприготовленного материала (рис. 3), в этом случае объем очищенного раствора оказался также максимальным (0,8 л/г). Регенерация значительно снижает как эффективность очистки, так и количество очищаемого раствора.

В динамических условиях определено время защитного действия фильтра (принятое за 50 % очистки) и достижения его полной динамической емкости. Свежеприготовленный сорбент до насыщения работает 140 мин, после первой регенерации — 120 мин, после второй — 83 мин. Время защитного действия фильтра аналогично снижается с 35 до 22 и 9 мин.

Чтобы определить влияние высоты слоя сорбента на эффективность сорбции, были проведены эксперименты при различной высоте загрузки h , результаты которых представлены на рис. 4. Отмечено, что увеличение высоты сорбента в 2 раза (до 40 см) приводит к достижению 100 %-ной эффективности очистки в первых порциях фильтрата, а снижение до 10 см — к ее падению до 50 %.

Полную динамическую обменную емкость D_n в мг/г рассчитывали двумя способами: по ГОСТ 20255.2-89 и предложен-

Динамические характеристики сорбентов при умягчении воды
Dynamic characteristics of sorbents in water softening

Лузга гречихи, модифицированная NaOH	Максимальная эффективность очистки Э, %	Полная динамическая обменная емкость D_n , мг-экв/г	
		по ГОСТ 20255.2-89	графическим способом
До регенерации	90	0,25	0,28
После первой регенерации	70	0,17	0,19
После второй регенерации	55	0,10	0,11

ным авторами графическим методом. Расчет по ГОСТ проводился по формуле:

$$D_n = (V_\phi C - \sum V_n C_n) / m,$$

где V_ϕ — общий объем фильтра, пропущенный через материал до уравнивания концентраций фильтрата и рабочего раствора, л; C , C_n — концентрации рабочего раствора начальная и в порции фильтрата соответственно, мг-экв/л; V_n — объем порции фильтрата, л; m — масса сорбента, г.

Динамическая емкость до регенерации составила 0,25 мг-экв/г, после первой 0,17 и после второй 0,10 мг-экв/г. Таким образом, первая регенерация снижает сорбционную емкость на 32 %, вторая — на 60 %, поэтому можно рекомендовать проведение только двух регенераций, после чего загрузку необходимо утилизировать.

Определение динамической обменной емкости графическим методом основано на построении зависимости изменения начальной и конечной концентрации раствора $C_n - C_k = \Delta C$ от

его пропущенного объема V . Графические зависимости представлены на рис. 5, для них были подобраны уравнения, достоверно их описывающие.

Интегрируя указанные уравнения в определенных пределах по оси ΔC , получили следующие значения полной динамической емкости:

$$D_1 = 0,28 \text{ мг-экв/л;}$$

$$D_2 = 0,19 \text{ мг-экв/л;}$$

$$D_3 = 0,11 \text{ мг-экв/л.}$$

Таким образом, значения динамической емкости, рассчитанные по методикам ГОСТ и авторским методом, показали незначительные расхождения (см. таблицу).

Результаты проведенных экспериментов показали, что материалы на основе лузги гречихи и подсолнечника могут быть использованы для умягчения воды. Для увеличения сорбционной емкости целесообразно использовать раствор гидроксида натрия в качестве модификатора лузги, а для регенерации — раствор азотной кислоты.

Литература

1. Государственный доклад "О состоянии и об охране окружающей среды в Алтайском крае". Барнаул, 2014. 150 с. 2015. 167 с.
2. Заносова В.И. Водно-ресурсный потенциал Западно-Сибирского региона и его роль в устойчивом развитии мелиоративно-водохозяйственных систем АПК (на примере Алтайского края). Автореф. дисс. д-ра с.-хоз. Наук. 06.01.02. Барнаул, 2011. 36 с.
3. Сомин В.А., Комарова Л.Ф. Новые сорбционные материалы для очистки природных и сточных вод: монография. Барнаул, Изд-во АлтГТУ, 2014. 212 с.

References

1. Gosudarstvennyi doklad "O sostoyanii i ob okhrane okruzhayushchei sredy v Altaiskom krae". Barnaul, 2014. 150 s. 2015. 167 s.
2. Zanosova V.I. Vodno-resursnyi potentsial Zapadno-Sibirskogo regiona i ego rol' v ustoychivom razvitii meliorativno-vodokhozyaistvennykh sistem APK (na primere Altaiskogo kraja). Avtoref. diss. d-ra s.-khoz. Nauk. 06.01.02. Barnaul, 2011. 36 s.
3. Somin V.A., Komarova L.F. Novye sorbtsionnye materialy dlya ochistki prirodnykh i stochnykh vod: monografiya. Barnaul, Izd-vo AltGTU, 2014. 212 s.