

УДК 621.315.61

ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНАЯ ОБРАБОТКА ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

ГАСАНОВ М.А.

Институт Физики НАН Азербайджана

В статье приводятся результаты исследований процесса очистки сточных вод мыловаренных цехов с применением электроразрядного воздействия. Показано, что применение воздействия электрического разряда барьерного типа значительно повышает эффективность адсорбционной очистки сточных вод.

ВВЕДЕНИЕ

Охрана окружающей среды в настоящее время одна из насущных задач человечества. Научно - техническая революция, ставшая возможной в результате великих открытий в биологии, физике, химии и многих других науках, намного расширяет возможности интенсивного использования природных ресурсов, необходимых для дальнейшего развития производительных сил, удовлетворения материальных и духовных потребностей общества.

Однако научно-техническая революция усложняет взаимоотношение человека с окружающей природной средой, вносит весьма заметные и непредвиденные изменения в экологические системы, в регуляцию биосферы в целом. Нередко они связаны с загрязнением воздушного бассейна, морских акваторий и пресноводных водоемов, нарушением почвенного покрова и ценных ландшафтов, водных и лесных ресурсов, уменьшением численности полезных видов животных и растений.

Источник, вносящий в поверхностные или подземные воды загрязняющие воду вещества, или микроорганизмы, называется источником загрязнения.

Основной причиной загрязнения водных бассейнов является сброс в водоемы неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод промышленными предприятиями, коммунальным и сельским хозяйством.

Загрязнения, поступающие в воду, условно можно разделить на несколько групп. По физическому состоянию выделяют нерастворимые, коллоидные и растворенные примеси. Кроме того, загрязнения делятся на минеральные, органические, бактериальные и биологические. Минеральные загрязнения представляют собой песок, глинистые частицы, частицы шлака и руды, растворы солей, щелочей и кислот.

Органические загрязнения – это остатки растений, остатки ткани животных, физиологические выделения людей, животных и т.д. Источниками бактериальных и биологических загрязнений являются, в основном, бытовые сточные воды и стоки некоторых промышленных предприятий.

Для обезвреживания сточных вод методом их разбавления в настоящее время ежегодно затрачивается втрое больше чистой воды, чем на все другие нужды человечества. Поэтому в последние годы большое внимание уделяется проблеме предотвращения загрязнения водоемов сточными водами.

Путем создания безотходных технологических процессов, одним из перспективных направлений является внедрение на уже существующих промышленных предприятиях высокоэффективных способов очистки сточных вод.

Особые санитарно-гигиенические требования предъявляются к воде, расходуемой на нужды коммунального хозяйства городов [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Важным этапом в разработке эффективных методов очистки питьевой воды, а также промышленных сточных вод, является изыскание новых зернистых фильтрующих материалов. Обычно в практике для очистки воды от суспендированных частиц главным образом используется кварцевый песок диаметром 0,5-2 мм. Однако кварцевый песок дефицитен, отличается сравнительно высокой стоимостью и низкой грязеемкостью. Проведенными исследованиями показано, что кварцевый песок может быть с успехом заменен природными цеолитами, которые по своим физико-техническим показателям не только уступают, но по некоторым параметрам превосходят кварцевый песок [2,3].

Одним из наиболее важных качеств фильтрующих материалов является механическая прочность. По твердости клиноптилолит уступает кварцевому песку [3] по шкале Мооса твердость кварцевого песка составляет 6-7 баллов, а клиноптилолита 3,5-4 баллов. Большим преимуществом цеолитов перед другими фильтрующими материалами является значительная пористость, которая обуславливает высокие гидродинамические свойства клиноптилолита в водоочистных фильтрах. При загрузке в очистительные адсорберы дробленого цеолита, частицы которого имеют неправильную форму, образуется большое межзерновое пространство (0,53 - 0,67). Именно с этим, по видимому, связано большая, по сравнению с кварцевым песком, грязеемкость, которая для клиноптилолита составляет 10-12 кг/м². Найдено, что клиноптилолитовые фильтры обеспечивают очистку воды не только от грубозернистых и взвешенных веществ, но и от коллоидных частиц минерального и органического происхождения. Клиноптилолитовые туфы могут быть с большой эффективностью применены для очистки вод с высокой мутностью 30-70 мг/л, а в некоторых случаях даже 60-528 мг/л [4].

На основании результатов, полученных при исследовании фильтрующей способности клиноптилолита [5], выявлены следующие преимущества этой загрузки по сравнению с кварцевым песком: большая пористость и грязеемкость фильтрующего слоя, более длительный цикл работы [422]. В настоящее время технологическая схема обработки высокомутных вод с помощью клиноптилолитов заложена в проект опытно промышленной установки производительность 10 тысяч м³/сут. [6].

Как известно, питьевые и сточные воды всегда содержат ионы меди. Концентрация ионов меди в природных водах изменяется в пределах 1-30 мкг/л, для сточных вод различных металлдобывающих и перерабатывающих заводов и фабрик концентрация ионов меди в несколько десятков раз превышает предельно допустимую концентрацию. Предельно допустимая концентрация меди в питьевой воде составляет 1 мг/л. В природных водах медь представлена в виде коллоидных и псевдоколлоидных соединений, гидроксокомплексов, полимерных ионов и т.д. Положительные результаты были получены при извлечении ионов меди клиноптилолитом, после электроразрядной обработки высокомутных речных вод Куры. При фильтрации был достигнут высокий эффект очистки воды от ионов меди с улавливанием 95% меди.

Таблица 1.

№	Al	Si	Fe	Mn	Cu	Zn
1	72,6	99,3	12,3	0,12	0,21	0,12
2	69,20	12,5	9,4	0,08	0,08	0,10
3	44,6	112	6,5	0,07	0,07	0,09

По-видимому, взвешенные частицы глинистого происхождения (с этим именно и связана мутность вод) обладают достаточно высокой адсорбционной и ионообменной способностью относительно ионов меди, что благоприятно влияет на процесс очистки от меди высокомутных вод.

Таким образом, из полученных экспериментальных данных следует, что при очистке ионов меди электрообработанным адсорбентом клиноптилолитом происходит адсорбция меди на порах клиноптилолита, а также в межзерновом пространстве, в котором благодаря обработке разрядом, внедрены электрические заряды.

Поскольку клиноптилолит обладает очень большой избирательной поглотительной способностью к ионами аммония было предложено применить этот минерал для извлечения аммония из сточных вод [265]. В отличие от ионов обменных смол, клиноптилолит характеризуется большой селективностью к NH_4^+ чем к Ca^{2+} и Mg^{2+} , даже в этом случае, если концентрация последних в воде больше, чем NH_4 [7].

В связи с вышесказанным, представляют интерес работы по применению адсорбционного способа очистки сточных вод с использованием воздействия электрических разрядов предприятий, производящих моющие средства.

Адсорбционные процессы очистки воды широко используются в химической промышленности и других отраслях техники. Перспективность адсорбционного метода, потребность практики требуют изучения возможностей дальнейшей интенсификации адсорбционных процессов, создания средств управления ими в ходе проведения технологических операций. Одним из таких средств управления является воздействие на протекание адсорбционного процесса электрических разрядов. Эффективность воздействия электрического разряда на адсорбционные процессы определяется не только возможностью управления, но и другими преимуществами, которыми обладает электрический разряд: возможностью прямого вмешательства в протекание адсорбционного процесса, малой энергоемкостью, экономичностью, технологичностью [8-13].

Адсорбентом служил природный цеолит – клиноптилолит марки $(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Товузского месторождения (Азербайджан). Природные цеолиты представляют собой сравнительно дешевые и доступные микропористые тела, которые находят все возрастающее применение на практике. В экспериментах клиноптилолит предварительно подвергался термообработке с вакуумированием при температуре $T=400^\circ\text{C}$ в течение 5 часов. Принципиальная электрическая схема обработки адсорбентов электрическим разрядом барьерного типа представлена на рисунке 1.

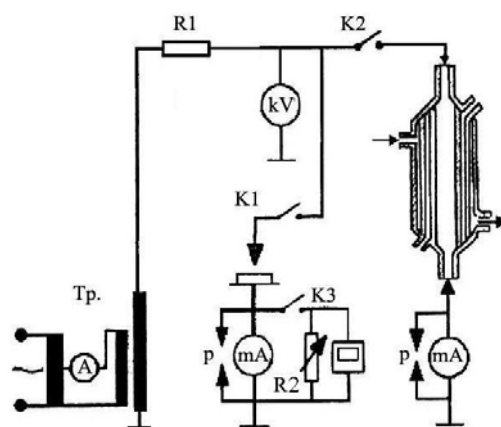


Рис.1. Принципиальная электрическая схема

Основным узлом установки является адсорбер с адсорбентом, через который пропусклась очищенная фракция вода.

На рисунке 2 представлена принципиальная технологическая схема установки.

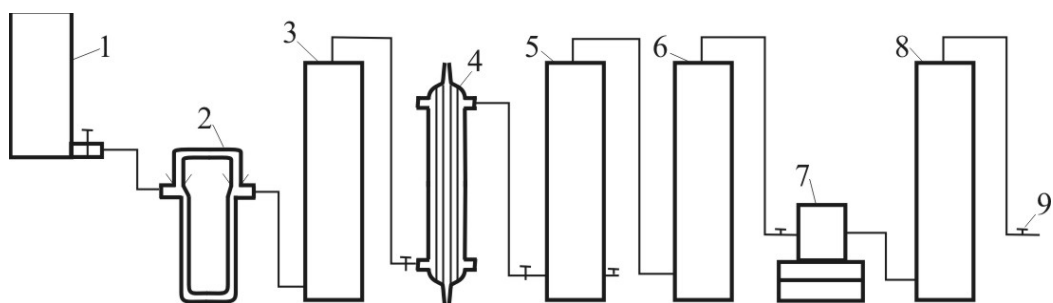


Рис. 2. Технологическая установка для очистки сточных вод полимерной промышленности.

1- объем для воды, 2- реометр, 3- отстойник, 4- озонатор, 5-реактор, 6- реактор, 7- насос, 8- отстойник, 9 - вентили.

Перед процессом адсорбционной очистки воды проводилась предварительная обработка адсорбента, которая заключается в воздействии электрического разряда на адсорбент с целью его активации.

Предварительная разрядная электрообработка адсорбентов проводилась в следующих режимах: величина приложенного напряжения 17 кВ, средний ток 80 мкА.

Результаты адсорбционной очистки сточных вод природным клиноптилолитом после предварительной обработки приведены в таблице.

Таблица 2

Результаты химического анализа проб сточных вод

ПОКАЗАТЕЛИ	Исходная	Необработанная	Предварительно обработанный адсорбент
рН	7,5	7	6,5
Взвешенные частицы, мг/л	100	100	2
БПК, мг/л	210	70	20
ХПК, мг/л	150	84	20
NH ₄ , мг/л	50	25	0,68

Из приведенных данных следует, что ионы NH₄ полностью извлечены и, одновременно, удалены и взвешенные частицы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для решения задачи интенсификации сорбционных процессов с помощью электрических полей и разрядов необходимо изучение механизма изменений в природных адсорбентах, подвергшихся электрическим воздействиям.

Нами было выдвинуто предположение, что причиной увеличения адсорбционной способности природных, пористых адсорбентов под влиянием электрического поля является образование заряженного состояния на поверхности или в объеме.

Для выявления заряженного состояния в природных адсорбентах клиноптилолита был использован метод термостимулированной релаксации (ТСР), широко применяющийся при изучении релаксации электрического заряда в полимерных пленках и других диэлектрических материалах [14].

Метод ТСР состоит в том, что исследуемый образец заряжают в электрическом поле (с помощью поляризации, коронного разряда, электронной бомбардировки и т.д.), а затем его разряжают путем закорачивания на токорегирующий прибор, одновре-

менно нагревая с постоянной скоростью. По полученной кривой тока разряда в функции времени или температуры судят о состоянии материала образца.

В качестве образца в экспериментах использовался природный пористый клиноптилолит марки $(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в виде тонкооскольчатой стекловатой массой, в которую погружены реликтовые (кластогены) минералы. Основная масса – мелкозернистый стекловатый минерал, представленный регульчатými и серповидными формами.

Перед использованием клиноптилолит измельчается в порошок, высушивается и используется в виде таблеток, цилиндра или же в виде сферы. Для получения гранул в виде таблеток, цилиндров в качестве связующего в увлажненный цеолитовый порошок добавляют глины, главным образом аморфный каолит. В некоторых случаях в качестве связующего используют и металлические порошки. Установлено, что под влиянием высоких температур и давлений порошок природного клиноптилолита может прессоваться в таблетки, которые после прокалики обладают достаточно высокой механической прочностью и активностью.

Предварительно перед использованием клиноптилолита проводилась его термообработка при $T = 350^\circ\text{C}$ с одновременным вакуумированием в течение 5 часов и образцы подвергались обработке электрическим разрядом коронного или барьерного типа. Затем на поверхности таблетки клиноптилолита с двух противоположных сторон методом вакуумного термического напыления наносились алюминиевые электроды $\varnothing 3$ мм, толщина напыленного слоя $\Delta = (4-5)$ мкм. Образец устанавливался в специальном нагревательном устройстве между пружинящими токосъемными элементами из нержавеющей стали.

Эксперимент методом ТСР осуществлялся путем нагрева образца от комнатной температуры до 600°C с постоянной скоростью $2^\circ/\text{мин}$ с одновременной записью кривой тока релаксации в функции температуры (и времени) на двухкоординатном самописце, с усилителем. Линейность нагрева обеспечивалось специальным электронным устройством.

На рисунке 3 представлена установка для электризации образцов.

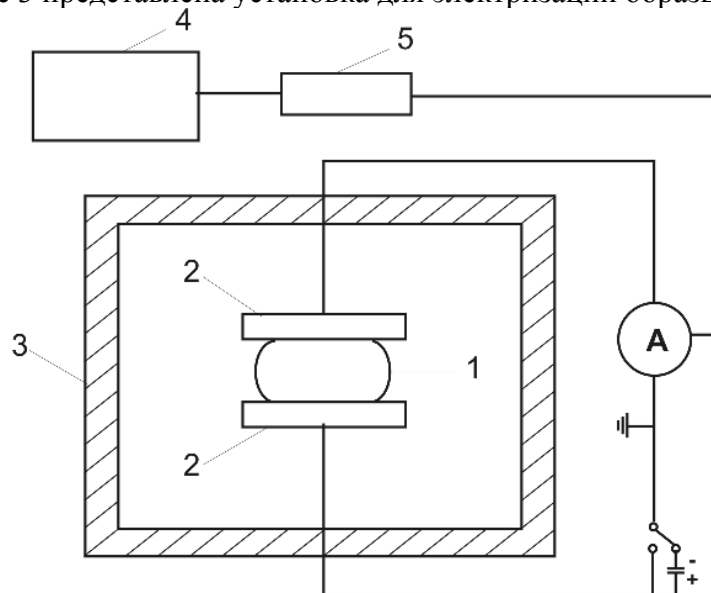


Рис.3. Установка для электризации образца
1- образец, 2 – электроды, 3 – термостат, 4 – регулятор температуры,
5 – двухкоординатный самописец.

Перед началом каждого эксперимента образец закорачивался на время (5-10)с, после чего включалась измерительная установка и снималась кривая тока ТСР.

На рисунке 4 представлена типичная кривая тока ТСР в функции температуры для образцов клиноптилолита, обработанным барьерным разрядом на переменном напряжении. Наличие пиков на кривой тока ТСР свидетельствует о высокотемпературных (~350 °С, 400 °С, 450 °С, 510 °С) релаксациях электрического заряда в образце. Соответствующие заряды составляют:

$$Q_1=2,8 \cdot 10^{-5} \text{ Кл}, Q_2=3 \cdot 10^{-6} \text{ Кл}, Q_3=3,3 \cdot 10^{-6} \text{ Кл}, Q_4=2,7 \cdot 10^{-5} \text{ Кл}$$

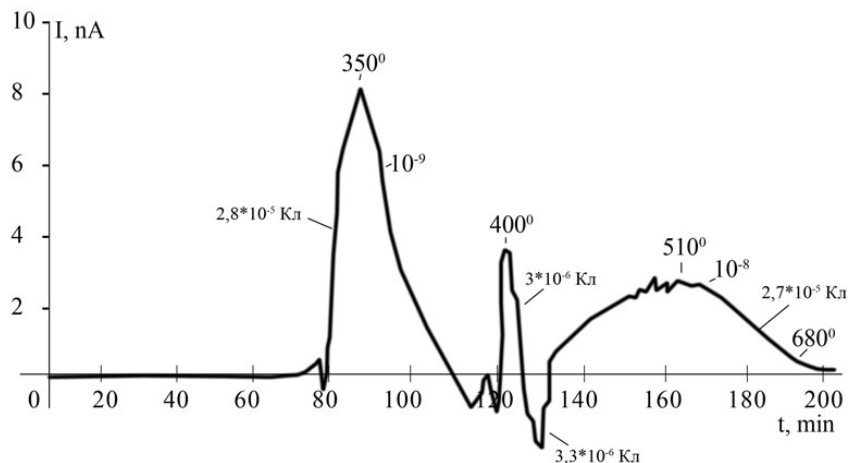


Рис.4. Кривая тока ТСР в клиноптилолите.
Электризация барьерным разрядом

Площадь, заключенная под кривой тока ТСР в функции времени, соответствует суммарному заряду, релаксируемому в образце.

Таким образом, совокупность выше перечисленных факторов способствуют повышению адсорбционной способности клиноптилолита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований показали, что при воздействии электрическим разрядом на адсорбенты значительно повышается адсорбционная способность адсорбента, способствуя тем самым повышению эффективности очистки сточных вод. Указанный эффект связан с образованием заряженного состояния в адсорбенте.

Таким образом, методом термостимулированной релаксации показано, что воздействие электрических полей и разрядов на природный, пористый адсорбент – клиноптилолит типа $(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ приводит к появлению в нем заряженного состояния. Электрообработка адсорбентов расширяет область применения клиноптилолита в различных технологических процессах.

Выявлены физические механизмы улучшения адсорбционной способности клиноптилолита.

Разработанная в работе методика позволила экспериментально установить факт интенсификации адсорбционных процессов при указанных воздействиях, проявляющийся в изменении избирательности адсорбентов по отношению к разным компонентам и их максимальной адсорбционной способности.

1. Никитин Д.П., Новиков Ю.В. Окружающая среда и человек М. 1980, Высшая школа, с.423
2. Бабаев И.С. и др. В кн. Вопросы комплексного использования и охраны водных ресурсов Труды Азерб. НИИ водных проблем Баку, 1979, вып. XIII с. 83-91
3. Тарасевич Ю.И и др. Хим. и техн. вод. Киев 1979. т.1. с. 66-69

4. *Бабаев И.С. и др.* В кн. Применение природных цеолитов в технологических процессах очистки воды. Труды Азерб. НИИ водных проблем Баку, 1978, вып. XII с. 90-104
5. *Лобарткава Т.П., Кутателадзе К.А.* В кн. Природные цеолиты в сельском хозяйстве, Тр. симпозиума, Тбилиси 1980, с. 68-79
6. *Алиев Т.Б., Шварцман Н.Д.* В кн. Вопросы комплексного использования и охраны водных ресурсов. Труды Азерб. НИИ водных проблем Баку, 1979, вып. XIII с. 96-99
7. Ames L.L. Proc 13th Pacific N.W. Ind Waste Conf. Washington St, Univ. 1967 p.135-152
8. *Гашимов А.М., Гурбанов К.Б., Гасанов М.А., Закиева И.Г.* «Применение новых электрофизических методов в процессах очистки промышленных сточных вод». Изв. НАН Азербайджана сер. физ. мат. и тех. наук, Физика и Астрономия №3. 2004. с. 81-83
9. *Гашимов А.М., Алиев В.А., Гурбанов К.Б., Гасанов М.А.* Электроразрядная обработка цеолитов для очистки сточных вод. // Физика и химия обработки материалов. Москва, 2005. № 2. С. 86-89.
10. *Гасанов М.А., Гашимов А.М., Гурбанов К.Б., Мехтизаде Р.Н.* Использование клиноптилолита при обесфторивании воды под воздействием электрического разряда. // Электронная обработка материалов. 2006. №2. с.71-75
11. *Гасанов М.А.* Третичная очистка сточных вод при воздействии электрическим разрядом. // Проблемы энергетики. 2004. № 3. с. 58-61.
12. *Ерматов С.Е.* Радиационно - стимулированная адсорбция. Алма-Ата 1973, с.224
13. *Джуварлы Ч.М., Дмитриев Е.В., Гурбанов К.Б., Мехтизаде Р.Н., Гасанов М.А.* Образование заряженного состояния в силикагелях под воздействием электрических полей и разрядов. // Электронная обработка материалов, 1991, №4, с.46-47
14. *Электреты / Под.ред. Сеслера М.:* 1983. С. 106-148.

ELEKTRİK QAZ BOŞALMALARININ TƏSİRİ ŞƏRAİTİNDƏ TULLANTI SULARIN TƏMİZLƏNMƏSİNDƏ SEOLİTİN TƏTBİQİ

HƏSƏNOV M.Ə.

Məqalədə sabun istehsalında əmələ gələn tullantı suların təmizlənməsi üzrə yeni texnoloji proses təklif olunmuşdur. Təklif olunan üsul yerinə yetirilən təcrübi tədqiqatların nəticələrinə əsaslanaraq bu sahədə alınan tullantı suların təmizlənməsinə elektrik qaz boşalmalarının təsirlərindən istifadə etməklə adsorbsiya üsulunun tətbiq edilməsinin effektivliyi təsdiq edilmişdir.

ELECTRICAL DISCHARGE TREATMENT OF ZEOLITES FOR CLEARING WASTEWATER OF SOAP INDUSTRY

HASANOV M.A.

In article results of electrical discharge treatment of zeolites for clearing wastewater of soap industry are presented. Processes of treated zeolites electrization are investigated. By the thermostimulated relaxations method it is revealed that accumulation of superficial and volumetric charge takes place in the zeolites. It is shown that electric discharge effect considerably increases the efficiency of adsorption clearing of wastewater.