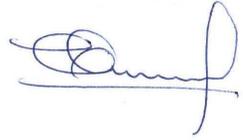


На правах рукописи



Сомин Владимир Александрович

**ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЕ ВОДОПОЛЬЗОВАНИЕ
С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ
НА ОСНОВЕ НОВЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
(НА ПРИМЕРЕ АЛТАЙСКОГО КРАЯ)**

25.00.27 – Гидрология суши, водные ресурсы, гидрохимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Барнаул – 2015

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» на кафедре химической техники и инженерной экологии

Научный консультант

доктор технических наук, профессор,
Заслуженный эколог РФ
Комарова Лариса Федоровна

Официальные оппоненты:

Краснова Тамара Андреевна

доктор технических наук, профессор, Заслуженный эколог РФ, ФГБОУ ВПО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности», зав. кафедрой аналитической химии и экологии, г. Кемерово

Войтов Евгений Леонидович

доктор технических наук, доцент, ФГБОУ ВПО «Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет», профессор кафедры водоснабжения и водоотведения, г. Новосибирск

Заносова Валентина Ивановна

доктор сельскохозяйственных наук, доцент, ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный аграрный университет», профессор кафедры гидравлики, сельскохозяйственного водоснабжения и водоотведения, г. Барнаул

Ведущая организация

ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва

Защита состоится «22» октября 2015 года в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д.003.008.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте водных и экологических проблем Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 656038, г. Барнаул, ул. Молодежная, 1.

Отзыв на автореферат (в двух экземплярах, заверенных гербовой печатью) просим направлять Ученому секретарю диссертационного совета по адресу: 656038 г. Барнаул, ул. Молодежная, 1, тел (факс)(3852)24-03-96, e-mail:iwep@iwep.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института водных и экологических проблем СО РАН

Автореферат разослан «___» июня 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,

кандидат географических наук, доцент



И.Д. Рыбкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Рациональное использование водных ресурсов является одним из приоритетных направлений в области охраны окружающей среды. Стремительно растущая потребность в воде и ограниченность ее запасов наряду с удорожанием процессов водоподготовки приводят к необходимости создания новых технологий обработки воды.

Существенные ограничения для водопользования возникают в связи с природными и антропогенными изменениями химического состава вод. Основной вклад в загрязнение реки Оби и ее притоков вносят сточные воды промышленных предприятий, содержащие различные соединения, в том числе нефтепродукты и тяжелые металлы. Последние при взаимодействии с другими веществами могут образовывать токсичные соединения, способные накапливаться в организмах с многократным превышением их содержания в водных объектах. Это может вызывать целый ряд тяжелых заболеваний. Основными источниками поступления таких соединений в водные объекты являются гальванические отделения, нефтехимические производства и др.

В подземных водах Алтайского края в ряде районов наблюдаются значительные превышения по соединениям жесткости, железа, общему соленодержанию. Это требует дополнительных затрат на водоподготовку для питьевых и производственных целей.

Снижение стоимости процессов очистки воды и водоподготовки возможно путем создания новых технологий обработки воды, основанных на использовании современных высокоэффективных сорбционно-ионообменных материалов, которые должны удовлетворять следующим требованиям: быть доступными, иметь высокую механическую прочность, способность к многократной регенерации, устойчивость к агрессивным средам. Такие сорбенты можно изготавливать из вторичного сырья, например, из отходов деревообрабатывающей промышленности, сельского хозяйства, что позволит решить одновременно две задачи: очистку воды и утилизацию отходов. Создание указанных материалов является наиболее перспективным направлением совершенствования систем водоподготовки и очистки стоков, содержащих разнообразные загрязнения.

К настоящему времени достаточно глубоко проработаны теоретические вопросы очистки воды с использованием сорбционных технологий. В разные годы значительный вклад в развитие моделей адсорбции внесли Дубинин М.М., Радужкевич Л.В., Кульский Л.А., Смирнов А.Д., Когановский А.М., Фрумкин А.Н., Марутовский Н.В., Кельцев Н.В., Парфит Г., Рочестер К. и др. Вопросам удаления загрязнений из воды с использованием пористых материалов посвящено много работ, анализ которых позволяет выделить исследования, связанные с получением как органических, так и минеральных сорбентов. Методологией получения органических сорбционных и ионообменных материалов занимались Лысенко А.А., Карнаухов А.П., Земнухова

Л.А., Комаров В.С., Ратько А.И., Клушин В.Н., Шевелева И.В., Макарова Ю.А., Собгайда Н.А., Никифорова Т.Е., Никитина Т.В., Кирсанов М.П., Юстратов В.П., Шайхиев И.Г., Щипко М.Л., Ольшанская Л.Н., Свергузова С.В., Gupta V., Chen H., Garg U., Grimm A., Gurgel L., Malkos E., Dahlan I. и др. Получению минеральных сорбентов посвящены работы Тарасевича Ю.И., Овчаренко Ф.Д., Шкориной Е.Д., Годымчук А.Ю., Ермакова Д.В., Воловичевой Н.А., Брызгаловой Л.В., Карповой А.М., Амфлета Ч., Dinu M., Gupta S., Liu A., Vieira M., Dou B. и др. Вместе с тем, можно отметить неполноту данных по исследованиям в области получения органоминеральных сорбентов для водоочистки и водоподготовки, позволяющих комплексно использовать вторичное сырье, в частности, отходы деревообработки и растениеводства. Публикации в указанной области немногочисленны, среди них можно выделить исследования Ергожина Е.Е., Акимбаева А.М. Тиньгаевой Е.А., Кузнецова И.О., Andini S., Shawky H., Chang M.-Y.

Работа выполнена в рамках тематики проблемной научно-исследовательской лаборатории АлтГТУ им. И.И. Ползунова «Технология рекуперации вторичных материалов промышленности», а также по проектам в рамках госзадания Минобрнауки РФ №5.7595.2013, № 261 ««Разработка ресурсосберегающих инновационных технологий получения полифункциональных материалов» и госзадания в сфере научной деятельности Минобрнауки РФ на 2014-2016 гг. №13.773.2014/К «Разработка инновационных технологий водоподготовки, водоочистки, минимизации жидких токсичных отходов».

Цель работы: разработка инновационных технологий очистки природных и сточных вод с использованием новых сорбционных материалов на основе минерального и органического сырья для обеспечения экологически безопасного водопользования.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

- проанализировать состояние водных ресурсов Алтайского края по степени загрязненности соединениями тяжелых металлов, нефтепродуктами; выявить региональные особенности и проблемы при использовании подземных вод; типизировать выявленные проблемы водоснабжения и водоотведения;
- разработать технологии получения сорбционных материалов на основе бентонитовых глин и растительных отходов для очистки воды от соединений тяжелых металлов, нефтепродуктов, солей жесткости, изучить их физико-механические свойства и структуру;
- определить параметры очистки воды от указанных соединений: сорбционную емкость исходного сырья и полученных материалов, изучить возможность и подобрать способы регенерации созданных материалов, установить механизм сорбции загрязнений на полученных сорбентах;
- разработать технологические схемы очистки сточных вод, содержащих соединения металлов, нефтепродукты для защиты водных объектов от

загрязнения, а также схему умягчения подземных вод Алтайского края с использованием полученных материалов и определить основные технико-экономические показатели.

Объект исследования: подземные воды Алтайского края и сточные воды с различным содержанием соединений тяжелых металлов, нефтепродуктов.

Предмет исследования: способы очистки воды, содержащей соли тяжелых металлов, нефтепродукты, соединения жесткости с использованием сорбционно-ионообменных технологий.

Научная новизна:

– разработаны способы снижения нагрузки на водные объекты, основанные на использовании новых сорбционно-ионообменных материалов на основе модифицированных растительных отходов и минерального сырья для очистки сточных вод от соединений тяжелых металлов и нефтепродуктов;

– предложены технологические решения по умягчению подземных вод с использованием сорбционно-ионообменных материалов на основе бентонитовых глин и парафина;

– получены новые данные по активации бентонитовых глин различных месторождений, модификации древесных опилок, лузги подсолнечника и гречихи; изучены физико-механические свойства и структура сорбентов на их основе;

– исследована сорбционная емкость полученных материалов по нефтепродуктам, ионам меди и никеля, солям жесткости в статических и динамических условиях; определены кинетические параметры сорбции данных соединений на полученных сорбентах, предложены способы регенерации;

– разработаны ресурсосберегающие технологии очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, нефтепродуктов и жесткости с использованием полученных материалов, позволяющие обеспечить экономически эффективное и экологически безопасное водопользование и защиту водных ресурсов от загрязнения.

Достоверность полученных результатов подтверждается достаточным объемом и воспроизводимостью экспериментальных данных, результатами экспериментальных исследований, выполненных с применением современных методов анализа, использованием стандартных и гостированных методик, а также современного аттестованного измерительного оборудования и методов учета погрешностей измерений.

Практическая значимость:

– предложено технологическое решение для очистки воды от ионов тяжелых металлов, нефтепродуктов с использованием сорбционно-ионообменных материалов на основе минерального и органического сырья, что позволит защитить водные объекты Алтайского края от загрязнения, сохранить качество окружающей среды;

– разработаны технологические решения по умягчению подземных вод позволят проводить подготовку воды как для питьевых, так и для произ-

водственных целей, что обеспечит экономически эффективное и экологически безопасное водопотребление в районах с повышенной жесткостью подземных вод;

– экспериментальные данные могут быть использованы для расчета основных параметров оборудования технологических схем водоочистки и водоподготовки;

– результаты исследований приняты к внедрению на предприятиях ОАО «Барнаултрансмаш», ООО «Барнаул РТИ», ОАО «Алттранс», ООО «НПО Акватех»; материалы диссертационной работы использованы в учебном процессе кафедры «Химическая техника и инженерная экология» АлтГТУ им. И.И. Ползунова для студентов, обучающихся по специальности «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» и направления «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

Основные положения, выносимые на защиту:

– способы получения сорбционно-ионообменных материалов на основе модифицированных растительных отходов и минерального сырья для очистки воды от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов, а также для умягчения подземных вод;

– результаты исследований по очистке воды в статических и динамических условиях от указанных соединений, кинетические параметры очистки воды;

– технологические решения для очистки воды от ионов тяжелых металлов, нефтепродуктов и умягчению подземных вод с использованием сорбционно-ионообменных материалов на основе минерального и органического сырья;

– реализация технологических схем очистки воды с использованием сорбционно-ионообменных материалов на основе минерального и органического сырья на территории Алтайского края.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Всероссийских и международных конференциях, семинарах и симпозиумах: Всерос. научно-технич. конф. «Наука и молодежь» (Барнаул, 2006-2014), Всерос. научно-практич. конф. «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2006-2013), Межд. экологической. конф. «Экология России и сопредельных территорий» (Новосибирск, 2006-2014), Межд. научном симпозиуме им. академика М.А. Усова студ. и молодых ученых (Томск, 2007), Всерос. научной конф. «Молодежь и наука – третье тысячелетие» (Красноярск, 2007), Межд. конф. «Water resources and water use problems in Central Asia and Caucasus» (Барнаул, 2007), Всерос. научно-практич. конф. «Молодежь XXI века – будущее российской науки» (Ростов-на-Дону, 2008, 2009), Межд. научно-практич. конф. «Водоснабжение и водоотведение: качество и эффективность» (Кемерово, 2008,2010,2011,2012,2013), Межд. конф. с элементами научной школы для молодежи «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах» (Кемерово, 2010), Межд. молодежной научной

школы «Экология крупных водоемов и их бассейнов» (Кемерово, 2012), Межд. молодежной конф. «Экология России и сопредельных территорий» (Кемерово, 2012), Всерос. научно-практич. конф. с международным участием «Безопасность» (Иркутск, 2010-2014), Всерос. конф. «Экология и научно-технический прогресс. Урбанистика» (Пермь, 2013), Межрегиональной научно-практич. конф. «Региональные экологические проблемы» (Белокуриха, 2012-2014), Межд. молодежной научной конф. «Экология и рациональное природопользование агропромышленных регионов» (Белгород, 2013, 2014), Межд. конф. «Теоретические и практические основы сорбционных процессов» (Кемерово, 2014).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 155 работ, в том числе 1 монография, 19 статей в журналах, рекомендованных ВАК, получено 3 патента на изобретения РФ.

Личный вклад автора заключается в постановке целей и задач исследования, теоретическом и методическом обосновании путей их решения, непосредственном участии в проведении экспериментальных исследований, обработке и обобщении полученных результатов, разработке технологических решений по получению сорбционных материалов. Основные положения работы разработаны лично автором. Соавторы не возражают против использования результатов исследований в материалах диссертации.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы, приложений. Работа изложена на 265 страницах машинописного текста, включает 115 рисунков, 30 таблиц, список литературы из 309 наименований, приложения на 8 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, показана необходимость создания современных технологий водоочистки и водоподготовки, основанных на использовании минерального и органического сырья для получения сорбентов. Излагается цель работы, ставятся задачи, формулируются основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость.

В первой главе проведен анализ состояния поверхностных водных объектов Алтайского края, определены региональные особенности их химического состава, оценена динамика и структура забора воды из поверхностных источников края за период с 2010 по 2014 гг. Охарактеризована система водоотведения от локальных источников, динамика сброса загрязняющих веществ. Отмечается, что со сточными водами в водные объекты края в больших количествах попадают нитраты, нитриты, сульфаты, кальций, натрий, жиры и масла. Основными веществами, обуславливающими загрязнение поверхностных вод, на протяжении последних лет остаются нефтепродукты, железо общее, фенолы летучие. Учитывая, что за период с 2009 по 2014 гг. сброс загрязненных сточных вод в поверхностные водные объекты Алтайского края снизился на 30 %, делается вывод о недостаточности при-

меняемых в настоящее время мероприятий по очистке сточных вод. Также выявлено, что наибольший вклад в загрязнение водоемов вносят вещества, сброс которых относительно невелик, но осуществляется с большой территории в виде рассеянных источников.

Рассматривается структура потребления подземных вод в крае, выявлены основные причины низкого качества воды, поступающей населению и предприятиям. Отмечено, что в ряде районов края остро стоит проблема высокого содержания в подземных водах жесткости, железа, а также повышенной минерализации. Так, из 119 месторождений пресных подземных вод в 40 содержится общей жесткости превышает норматив, рекомендованный Сан-ПиН 2.1.4.1074-01 (7 мг-экв/л). Большая часть из этих месторождений находится в районах западной части края (рисунок 1).



Рисунок 1 – Районы Алтайского края с удовлетворительным и неудовлетворительным качеством подземных вод

выдвигаться на использование современных материалов, обладающих высокой селективностью к загрязнениям, способностью к многократной регенерации и низкой стоимостью. Получение таких материалов является одним из инструментов решения проблем обеспечения населения и промышленности качественной водой, создания экологически безопасных технологий водоподготовки.

Алгоритм проведенных исследований для решения поставленных задач, представлен в виде блок-схемы на рисунке 2.

Во второй главе дается теоретическое обоснование использования сорбционных процессов для защиты водных ресурсов от загрязнения. Проанализировано современное состояние проблемы очистки сточных и природных вод от соединений металлов и нефтепродуктов, способы снижения жесткости воды. Рассмотрены физико-химические закономерности сорбции веществ из водных растворов. Представлены теории, описывающие процесс адсорбции, основные подходы к изучению данного явления, в том числе

Выделены два направления обработки подземных вод Алтайского края, имеющих высокие значения жесткости: для питьевых нужд – подготовка воды с использованием технологий умягчения на ионообменных материалах; для производственных целей в данную технологию включаются стадии доочистки.

Реализация ионообменных технологий обработки воды должна осно-

классификации сорбентов по дисперсности, распределению пор, физико-химической сущности протекающих в их структуре процессов.



Рисунок 2 – Блок-схема исследований

Рассмотрены методы химической, физико-химической, биохимической, электрохимической, механической очистки воды от соединений металлов и нефтепродуктов, обращено внимание на существующие недостатки в конкретных способах очистки, дается их сравнительный анализ.

Подробно проанализированы сорбционные методы очистки как наиболее перспективные и высокоэффективные. Обобщены результаты отечественных и зарубежных исследований по очистке воды с использованием сорбентов на основе природного минерального и органического сырья, охарактеризованы способы получения сорбционно-ионообменных материалов из растительных отходов, в том числе различные методы активации бентонитовых глин и модификации растительного сырья. Определены направления исследований.

В третьей главе представлены методики анализа соединений металлов, жесткости, нефтепродуктов в воде различными методами. Приводятся методики определения физико-механических свойств сорбентов: спектров поглощения ИК-излучения, насыпной плотности, механической прочности, фракционного состава, влажности, зольности, суммарного объема макропор, суммарной пористости и параметров пористой структуры, рентгеноспектрального анализа, структуры и состава материалов, сорбционной емкости в статических и динамических условиях.

Изложены методики получения сорбционных материалов на основе растительного и минерального сырья: древесных опилок, бентонитовых глин

различных месторождений, базальтового волокна, лужги гречихи и подсолнечника.

В четвертой главе представлены результаты изучения процессов очистки воды с использованием полученных материалов.

Изучение физико-механических свойств и структуры сорбентов

Приводятся характеристики физико-механических свойств, состава и структуры полученных сорбентов, что позволяет определить возможность проведения процессов сорбции и регенерации материалов.

Определено, что суммарный объем пор изменяется в зависимости от типа используемого модификатора. Наибольшее значение характерно для Бенома-М с сосновыми опилками, модифицированными гидроксидом натрия.

Проведенные исследования показали, что в материалах на основе опилок и бентонитов (Беном-М) увеличение доли опилок в составе сорбентов приводит к уменьшению их механической прочности и зольности, но при этом возрастает влажность материала и суммарный объем пор. Выявлено, что вид опилок и бентонита, а также способ активации последнего практически не влияют на физико-механические свойства, определяющим является доля бентонита в составе сорбента – с ее увеличением наблюдается рост механической прочности материалов.

При анализе функционального состава Бенома-М методом ИК-спектроскопии выявлено, что применение различных типов бентонитов не оказывает существенного влияния на изменение ИК-спектра сорбентов, из чего сделан вывод о том, что закрепление бентонитовой глины на поверхности материала происходит механически.

С помощью сканирующего электронного микроскопа был изучен химический состав бентонитов и материалов, полученных на их основе. Преобладающими элементами неактивированных бентонитов (всех рассматриваемых месторождений) являются кремний, алюминий и кислород (рисунок 3 а). Также можно отметить присутствие таких элементов как магний, натрий, калий, способных обмениваться на ионы металлов в процессе ионного обмена. При этом натрий, играющий основную роль в ионном обмене, содержится в достаточно большом количестве (5,3 масс. %).

Данные анализа указывают на изменение химического состава бентонитовой глины при активации. Уменьшается количество кремния, алюминия, железа и магния, щелочных и щелочно-земельных металлов (рисунок 3, б), из чего можно судить о частичном разрушении кристаллической решетки минерала. Активированный бентонит характеризуется значительно меньшим содержанием кремния, алюминия, железа, магния, кальция, титана и более высоким содержанием натрия, что свидетельствует о замещении части ионов в материале на более активные ионы натрия, и позволяет говорить о возрастании ионообменных свойств активированного, в частности, карбонатом натрия бентонита, по сравнению с неактивированным.

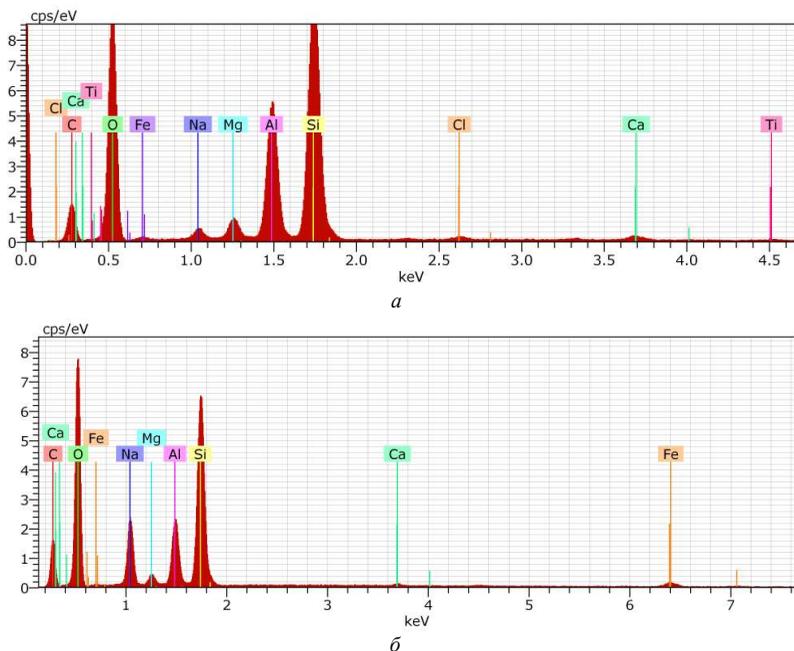


Рисунок 3 – Химический состав кальциевого бентонита Таганского месторождения: а – неактивированного; б – активированного

Также при помощи сканирующего электронного микроскопа был проведен химический анализ материалов, который осуществлялся в двух случайных точках, выбранных на поверхности. Результаты показали, что химический состав изменяется по поверхности сорбентов (рисунок 4). Места с повышенным содержанием бентонита характеризуются высоким содержанием кремния и алюминия, которые, как указывалось, являются основными в составе глинистых пород.

Определение суммарной пористости и параметров пористой структуры сорбентов производилось методом ртутной порометрии с использованием ртутных порозиметров Pascal 140 (в интервале давлений от 10 Па до 0,4 МПа) и Pascal 240 (до 200 МПа). В результате выявлено, что в Беноме-МС(с) на основе бентонитовой глины Хакасского месторождения преобладают макропоры и практически отсутствуют мезопоры. Данный сорбент обладает максимальным общим объемом пор (1,35 см³/г). Минимальный объем пор отмечен у бентонита (0,24 см³/г, что в 4 раза меньше, чем у опилок) и обусловлен его минеральной структурой. Наименьшей суммарной порозностью обладает бентонитовая глина, наибольшей – модифицированные сосновые опилки. Для Бенома-МС на основе сосновых и осиновых опилок порозность достаточно близка и составляет 64,8 % и 64,6 % соответственно.

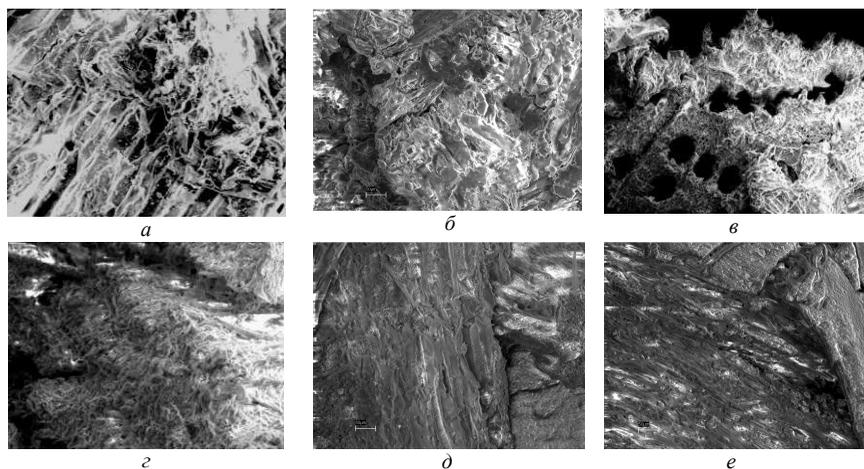


Рисунок 4 – Поверхность материалов: *a* – БеномаМО(с) из Таганского бентонита; *б* – Бенома-МО(о) из Таганского бентонита; *в* – Бенома-МО(б) из Таганского бентонита; *г* – Бенома-МО(с) из натриевого Таганского бентонита; *д* – Бенома-МО(с) из Хакасского бентонита; *е* – Бенома-МС(с) из Хакасского бентонита (увеличение в 500 раз)

Результаты изучения физико-механических свойств сорбентов на основе *лузги подсолнечника* представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-механические свойства *лузги подсолнечника*

Модификатор	Насыпная плотность, кг/м ³	Механическая прочность, %	Влажность, %	Зольность, %	Суммарный объем пор, см ³ /г
-	117	98,2	6,6	2,8	4,6
HCl	111	96,0	4,4	0,5	1,9
H ₃ PO ₄	119	95,2	7,0	0,4	2,5
NaOH	112	96,4	7,7	1,6	2,0

Сорбенты на основе *лузги подсолнечника* имеют высокие значения механической прочности (более 96 %). Максимальный суммарный объем пор наблюдается у нативной *лузги* – 4,6 см³/г. Зольность модифицированной *лузги* значительно меньше, чем у нативной, что вероятно связано с выщелачиванием минеральной составляющей при активации.

Изучение ИК-спектров сорбентов на основе *лузги* показало, что во всех диапазонах для всех видов изучаемых материалов они имеют одинаковый характер и изменяются незначительно. Можно предположить, что исследуемые сорбенты характеризуются одинаковым функциональным составом, на который модификация указанными растворами практически не влияет.

Результаты изучения физико-механических свойств *лузги гречихи* в нативной форме и после модификации представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-механические свойства лузги гречихи

Модификатор	Насыпная плотность, кг/м ³	Механическая прочность, %	Влажность, %	Зольность, %	Суммарный объем пор, см ³ /г
-	104	99,6	6,1	1,6	2,5
NaOH	98	97,9	3,9	1,2	8,9
H ₃ PO ₄	95	96,4	2,0	0,5	8,1
HCl	94	99,8	2,0	0,4	8,5

Как видно, обработка лузги гречихи гидроксидом натрия и ортофосфорной кислотой несколько снижают механическую прочность, в то время как раствор соляной кислоты практически не оказывает на нее влияния. В целом значения механической прочности всех исследуемых материалов высоки и незначительно колеблются от 96,4 % до 99,8 %. Отмечено, что обработка гречневой лузги модификаторами более чем в 3 раза увеличивает суммарный объем пор.

Изучение ИК-спектров лузги подсолнечника показало, что в них, аналогично спектрам лузги гречихи, отсутствуют пики, соответствующие появлению новых связей в составе сорбентов. Это позволяет предположить, что модификация заключается только в механическом воздействии на структуру лузги.

Очистка воды от соединений металлов

Удаление из воды соединений тяжелых металлов осуществлялось с использованием сорбентов на основе модифицированных древесных опилок, а также лузги подсолнечника и гречихи.

Материалы на основе древесных опилок

Использовались опилки трех видов: сосновые, березовые и осиновые, а также бентонитовые глины Таганского месторождения (Казахстан), Хакасского (Россия) без активации (натриевые) и предварительно активированные гидрокарбонатом натрия (кальциевые). Соотношение бентонита и опилок варьировалось от 1:1 до 1:5.

Для всех полученных сорбентов определялись статические характеристики сорбции ионов металлов (меди и никеля) при постоянной температуре 20°C. На рисунке 5 в качестве примера приведены изотермы сорбции ионов меди на модифицированных сосновых опилках. Аналогичные зависимости были получены на модифицированных березовых и осиновых опилках.

Из рисунка 5 видно, что максимальная степень извлечения ионов меди отмечена для опилок, обработанных раствором гидроксида натрия (1 г/л), и достигает 24 мг/г. Для опилок, модифицированных 1,0 н раствором соляной кислоты, сорбционная обменная емкость (СОЕ) составляет 21 мг/г. Опилки, модифицированные 5 % раствором ортофосфорной и 0,5 н раствором соляной кислот, имеют сопоставимую сорбционную емкость в широком интервале концентраций, но более низкую по сравнению с указанными выше.

Сравнительный анализ влияния различных способов обработки древесных опилок на их сорбционные свойства показал, что модификация повышает емкость по ионам меди в 1,5-7 раз, что можно объяснить тем, что в процессе обработки реагентами увеличивается удельная поверхность опилок, возрастает количество активных функциональных групп и их доступность для ионов металла.

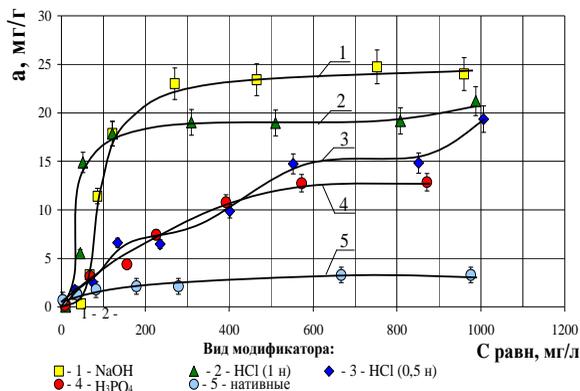


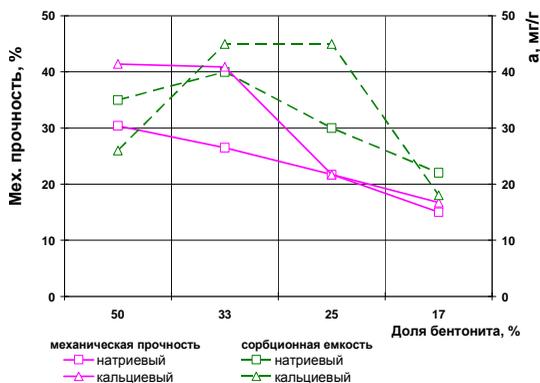
Рисунок 5 – Изотермы сорбции ионов меди модифицированными сосновыми опилками

наибольшая степень извлечения наблюдается у сосновых опилок при обработке их раствором NaOH концентрацией 500 мг/л и составляет 52 мг/л.

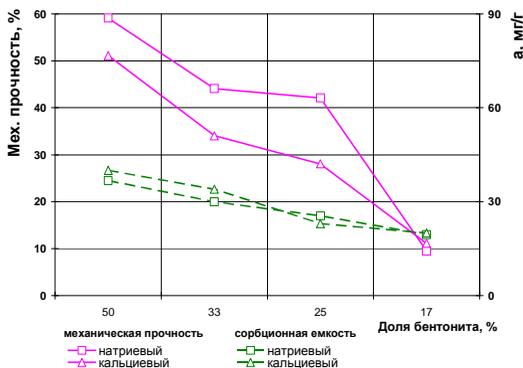
Аналогично была определена эффективность удаления металлов из воды на сорбентах, полученных на основе модифицированных опилок и бентонитов (Бенома-М). Исследования на Беноме-МО(с) на основе сосновых опилок и натриевого бентонита показали, что максимальная эффективность извлечения меди характерна для материала с соотношением бентонит:опилки 1:2 и составляет 40 мг/г. Для сорбента с наибольшим содержанием бентонита максимальная емкость меньше и достигает 33 мг/г, что, вероятно, свидетельствует о частичном экранировании активных центров материала смолообразными продуктами.

Эффективность извлечения ионов меди на Беноме-МО(с) с кальциевым бентонитом содовой активации *Таганского месторождения* растет пропорционально доле бентонита в составе опилок до равновесной концентрации 250 мг/л, при увеличении которой максимальная степень извлечения наблюдается для сорбентов с соотношением компонентов 1:2 и 1:3, достигая 45 мг/г. При высоких равновесных концентрациях ионов меди в растворах, Беном-МО(с) с максимальным содержанием бентонита (1:1) показывает худшие результаты.

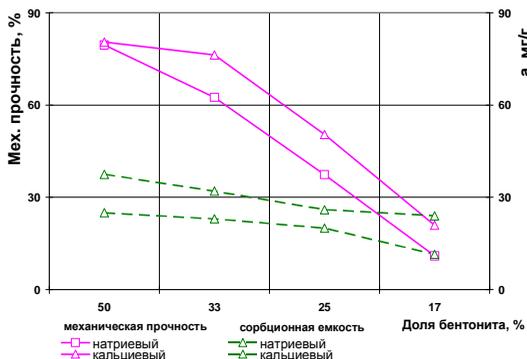
Обработка опилок раствором гидроксида натрия способна максимально повысить сорбционную емкость, однако модификация раствором концентрацией 1 г/л приводит к разрушению структуры материала. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на поиск оптимальной концентрации данного модификатора, в результате чего выявлено, что максимальная



а



б



в

Рисунок 6 – Зависимость механической прочности и максимальной сорбционной емкости Бенома-МО по ионам меди от доли бентонита в его составе с опилками:

а – сосновыми, б – березовыми, в – осиновыми

Зависимость максимальной сорбционной емкости Бенома-МО(с) с кальциевым и натриевым бентонитами от доли сосновых опилок в его составе, представленная на рисунке 6 а, позволяет сделать вывод о том, что наилучшие сорбционные характеристики соответствуют содержанию бентонита в составе материалов от 25 до 33 %.

Для Беномов из березовых и осиновых опилок уменьшение доли бентонитовой глины снижает степень поглощения ионов меди.

Как видно из рисунков 6 а и 6 б, вид бентонита и опилка практически не влияет на сорбционную способность материалов.

Изучение механической прочности полученных сорбентов показало, что наибольшей прочностью обладают Беномы на основе березовых и осиновых опилок (60% и 80% соответственно) независимо от вида бентонита (рисунок 6 б, в). Сорбент из сосновых опилок обладает наименьшей прочностью (30 %) при использовании натриевого бентонита.

Для группы материалов Беном-М, полученных на основе различных опилок и Хакасского бентонита аналогично была определена сорбционная емкость по ионам меди и никеля. Отмечено, что наибольшей емкостью по отношению к ионам меди

обладает Беном-МН(с) на основе модифицированных раствором гидроксида натрия опилок (40 мг/г). Для материалов с обработкой 0,5 н и 1 н растворами соляной кислоты сорбционная емкость оказалась близкой (порядка 36 мг/г), поэтому более целесообразно использовать в качестве модификатора 0,5 н раствор соляной кислоты. Минимальное значение емкости (33 мг/л) показал материал с опилками, обработанными ортофосфорной кислотой (Беном-МО(с)).

Сорбция ионов меди Беномом-М с Хакасским бентонитом на основе осевых модифицированных опилок показала большую сорбционную емкость (33 мг/г), чем аналогичный материал на основе березовых опилок (28 мг/г).

Результаты изучения сорбционных и физико-механических свойств полученных сорбентов типа Беном-М, а также традиционно применяемых отечественных и зарубежных сорбентов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Свойства материалов типа Беном-М и традиционно применяемых сорбентов

Вид материала	Общий объем пор, см ³ /г	Удельная площадь поверхности (по макро- и мезопорам), м ² /г	Средний радиус пор, мк	Максимальная сорбционная емкость по ионам меди, мг/г
Беном-МО(с)	1,20	0,75	12	46
Беном-МО(б)	0,87	1,74	39	25
Беном-МО(о)	1,34	1,32	46	37
Уголь акт. АГ-2	0,64	2,00	35	18
Уголь акт. БАУ	1,55	1,95	28	30
Уголь акт. F300	0,85	–	29	36
Уголь акт. F-TL-830	1,0	–	35	41

Для установления природы сорбционного взаимодействия была проведена обработка полученных данных по сорбции ионов меди из воды материалами типа «Беном-М» на соответствие теориям сорбции, для чего были построены изотермы в линеаризованных координатах. Уравнения, характеризующие используемые модели сорбции и их линеаризованная форма представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Уравнения используемых моделей сорбции

Модель	Уравнение	Линеаризованный вид
Ленгмюра	$a = \frac{ambC_p}{1 + bC}$	$\frac{C}{a} = \frac{1}{ba} + \frac{C}{a_m}$
Фрейндлиха	$a = KC_p^{1/n}$	$\lg a = \lg K + \left(\frac{1}{n}\right) \lg C_p$
Дубинина-Радушкевича	$a = a_m \exp\{-D[\lg(C/C_0)]^2\}$	$\lg a = \lg a_m - D[\lg(C/C_0)]^2$

Для каждой из представленных зависимостей после обработки были получены величина аппроксимации и соответствующие коэффициенты уравнений, которые приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Коэффициенты уравнений сорбции ионов меди из водных растворов различными сорбентами

Вид материала	Коэффициенты уравнения								
	Лэнгмюра			Фрейндлиха			Дубинина-Радушкевича		
	R ²	b	a _m	R ²	n	K	R ²	a _m	D
Беном-МО(с) из актив. Таганского бентонита	0,80	0,004	37,3	0,96	0,41	1,55	0,75	24,6	0,002
Беном-МС(с) из актив. Хакасского бентонита	0,13	–	–	0,97	0,64	0,47	0,78	24,8	0,001

Сравнение коэффициентов аппроксимации при линейаризации изотерм показывает, что сорбция металлов для обоих сорбентов с большей вероятностью описывается уравнением Фрейндлиха. Вместе с тем, высокая корреляция для моделей Ленгмюра и Дубинина-Радушкевича дает основание использовать и эти теории для интерпретации равновесных данных по адсорбции металлов, что указывает на сложность протекающих процессов. Вычисленные таким способом параметры уравнений позволяют найти уравнение адсорбции, по которому можно вычислить количество адсорбированных металлов в равновесных условиях (таблица 6).

Таблица 6 – Уравнения сорбции ионов меди для Бенома-МО(с)

Модель	Уравнение
Ленгмюра	$a=0,145C_p/(1+0,0039C_p)$
Фрейндлиха	$a=1,55C_p^{2,44}$
Дубинина-Радушкевича	$a=24,6 \exp\{-0,002[\lg(C/C_0)]^2\}$.

Динамические характеристики сорбции изучались на лабораторных установках, в которых в качестве загрузки применялись исследуемые материалы. В каждом случае масса загружаемого материала составляла 20 г., а высота слоя – от 25 до 30 см. На протяжении экспериментов отбирались пробы фильтрата для анализа, контролировался его расход, измерялось время фильтрования.

Изучение сорбционной емкости в динамических условиях на Беноме-МО(с) проводилось с использованием бентонитовых глин Таганского месторождения и Беноме-МС(с) с Хакасским бентонитом марки 6.9, поскольку они имеют достаточно высокие прочностные характеристики и объем пор при сопоставимой сорбционной емкости по отношению к ионам тяжелых металлов.

Извлечение ионов меди происходит эффективнее при использовании в составе материала Таганского бентонита (эффективность очистки достигает 70%) при начальной концентрации ионов меди 10 мг/л. Для материала с натриевым неактивированным бентонитом максимальная степень извлечения составляет около 50 % (рисунок 7). Увеличение концентрации ионов меди приводит к снижению эффективности очистки и объема очищенного раствора.

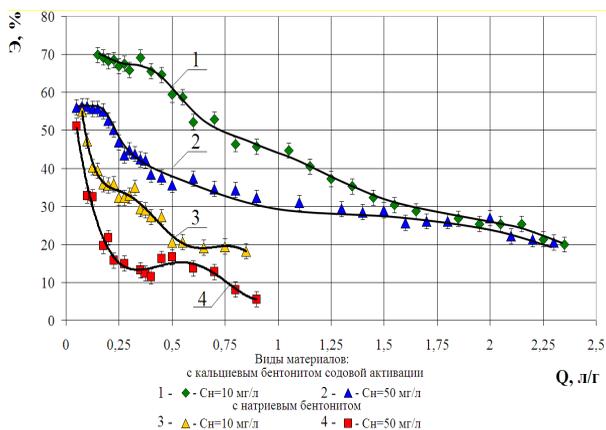


Рисунок 7 – Зависимость эффективности удаления (Э) ионов меди из воды от удельного объема (Q) раствора на Беноме-МО(с) из Таганских бентонитов

в зависимости от удельного объема раствора, определено время защитного действия, принятое за достижение 50%-го эффекта очистки и достижения полной динамической емкости по ионам меди и никеля.

При очистке от *ионов меди* время защитного действия фильтра до регенерации на Беноме-МО(с) составляет 2,3 ч, после двух регенераций оно снижается значительно (более чем в 2 раза). Время достижения полной динамической емкости у Бенома-МО(с) после проведения первой регенерации снижается с 9,5 ч до 3,9 ч. Однако после проведения второй регенераций время достижения полной динамической емкости стабилизируется, что позволяет предположить возможность дальнейших регенераций.

Очистка от *ионов никеля* на Беноме-МО(с) с Таганским бентонитом показала, что время защитного действия фильтра составляет 0,8 ч. После проведения регенераций оно снижается до 0,5 ч. Полная динамическая емкость на этом материале достигается за 4,4 ч до проведения регенераций, после первой регенерации – за до 3,7 ч, после второй – за 2,5 ч.

Беномы-МО с Хакасским бентонитом при очистке от ионов меди и Никеля показали аналогичные временные зависимости.

Очистка воды от ионов никеля была проведена также на сосновых опилках, модифицированных раствором гидроксида натрия концентрацией 500 мг/л (сорбент МО(с)). Регенерации в этом случае проводились раствором гидрокарбоната натрия и гидроксида натрия. На регенерированных сорбентах также была изучена эффективность извлечения ионов никеля в зависимости от удельного объема пропущенного раствора.

Как видно из рисунка 8, наибольшая степень извлечения (75%) соответствует пропусканию первых порций раствора на свежеприготовленном материале. После проведения первой регенерации раствором гидрокарбоната на-

Восстановление сорбционной способности Бенома-МО после проведения сорбции металлов осуществлялось пропусканием раствора гидрокарбоната натрия концентрацией 100 мг/л. В дальнейшем при очистке на регенерированных сорбентах была определена эффективность извлечения ионов тяжелых металлов в

трия начальная эффективность снизилась на 20 %, после второй – на 15 %.

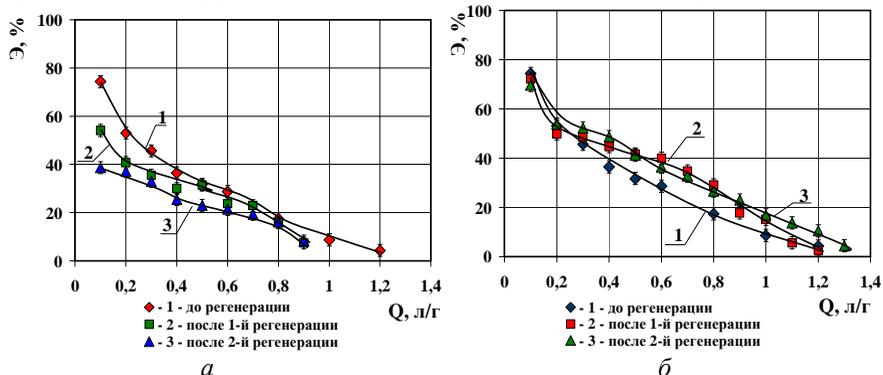


Рисунок 8 – Зависимость эффективности извлечения (Э) ионов никеля из воды от удельного объема фильтрата (Q) для материала МО(с) при регенерации раствором гидрокарбоната натрия (а) и гидроксида натрия (б)

При регенерации раствором гидроксида натрия максимальная эффективность очистки изменяется незначительно и составляет около 70 % после первой и второй регенерации.

Для материалов МО(с) определено, что после двух циклов регенерации гидрокарбонатом натрия очистка от ионов никеля протекает с максимальной эффективностью 38 %, а при регенерации гидроксидом натрия она составляет около 55 % и не снижается от количества циклов. Поэтому восстановление сорбционных свойств материалов МО(с), модифицированных гидроксидом натрия, целесообразнее проводить этим же раствором концентрацией 100 мг/л. При использовании в качестве регенерационного раствора гидроксида натрия регенерация незначительно влияет на время достижения полной динамической емкости: для свежеприготовленного сорбента она составляет около 80 минут, для регенерированных – около 70.

Сорбенты из отходов растениеводства

Для извлечения из воды соединений тяжелых металлов в качестве альтернативы древесным опилкам нами также рассматривалась возможность использования лузги подсолнечника и гречихи, в большом количестве образующихся на предприятиях Алтайском крае.

Извлечение металлов из водных растворов проводилась на лузге подсолнечника и гречихи как в нативной форме, так и модифицированной растворами соляной, ортофосфорной кислот (0,5 н) и раствором гидроксида натрия (500 мг/л).

Отмечено, что обработка лузги подсолнечника позволяет увеличить сорбционную емкость по ионам никеля в 4-7 раз по отношению к нативной лузге, емкость которой не превышает 8,5 мг/г. Также выявлено, что наибольшей модифицирующей способностью обладает раствор гидроксида натрия, обработанная им лузга имеет емкость более 60 мг/г.

Аналогичные зависимости, снятые по сорбции *ионов меди*, показали, что модификация в целом незначительно повышает сорбционную емкость: 25 мг/г – у нативной лузги и 34 мг/г у обработанной ортофосфорной кислотой. Остальные образцы показали средние значения между указанными результаты.

Анализ полученных данных показал, что сорбенты на основе лузги подсолнечника обладают большой сорбционной способностью в диапазоне исследуемых концентраций.

Для данных материалов была определена динамическая сорбционная емкость по методике ГОСТ 20255.2-89 и графическим методом, который заключается в построении зависимости $V=f(C_n-C_k)$ и ее последующего интегрирования

$$D_{\pi} = \int_{\Delta C_1}^{\Delta C_2} V \cdot d\Delta C.$$

где V – общий объем фильтрата, пропущенный через сорбент до уравнивания концентраций фильтрата и рабочего раствора, л;

$\Delta C=(C_n-C_k)$; C_n, C_k – концентрации определяемого компонента соответственно в рабочем растворе и в фильтрате, мг/л.

Для определения полной динамической емкости графическим методом были построены зависимости $V=f(C_n-C_k)$, для которых подобраны уравнения, их достоверно описывающие (таблица 7).

Таблица 7 – Уравнения зависимостей $V=f(C_n-C_k)$

Вид материала	Уравнения сорбции для ионов	
	Ni^{2+}	Cu^{2+}
Свежеприготовленный	$V=132,84e^{-1,859\Delta C}$ $R^2=0,98$	$Q_1 = -272,80\Delta C + 232,59$ $R^2=0,99$
После 1-й регенерации	$V=25,191e^{-1,445\Delta C}$ $R^2=0,97$	$Q_2 = -75,34\Delta C + 55,25$ $R^2=0,96$
После 2-й регенерации	$V=19,433e^{-1,786\Delta C}$ $R^2 = 0,92$	$Q_3 = -33,85\Delta C + 27,31$ $R^2=0,95$

По полученным данным были определены основные динамические характеристики процесса очистки на модифицированной лузге подсолнечника при очистке воды от ионов никеля и меди (таблица 8).

Таблица 8 – Параметры очистки воды в динамических условиях на модифицированной гидроксидом натрия лузге подсолнечника

Количество регенераций	Макс. эффект очистки (Э), %	Полная динамическая обменная емкость мг/г		Время, ч	
		по ГОСТ 20255.2-89	графич. способом	защитного действия фильтра	достижения полной дин. емкости
Ni^{2+}					
0	62,3	2,97	3,53	5,7	195,1
1	49,2	0,86	0,84	0,1	80,4
2	30,6	0,47	0,50	0,1	64,2
Cu^{2+}					
0	79,7	4,86	4,95	250	620,3
1	75,7	1,02	1,01	31	172,7
2	74,7	0,53	0,52	17	91,0

Как следует из таблицы 8, значения полной динамической емкости, полученные по различным методикам, хорошо согласуются друг с другом. Вместе с тем видно, что извлечение ионов никеля более эффективно, чем ионов меди, при этом временные характеристики очистки для ионов меди значительно превосходят аналогичные по ионам никеля.

Исследования по очистке воды от ионов меди и никеля на лузге гречихи показали, что лузга в нативной форме обладает невысокой сорбционной емкостью по ионам меди (4,2 мг/г), а обработка ее модификаторами позволяет значительно улучшить сорбционные свойства. Лучшие показатели получены при модификации раствором гидроксида натрия происходит увеличение сорбционной емкости более чем в 4 раза. Максимальное значение при этом составляет 17,7 мг/г. Несколько ниже статическая емкость (15,9 мг/г) у лузги, модифицированной ортофосфорной кислотой. Раствор соляной кислоты наименее подходит в качестве модификатора, емкость при обработке им увеличивается до 11 мг/г.

В динамических условиях изучалась емкость модифицированной раствором гидроксида лузги гречихи. Максимальная эффективность очистки от ионов никеля на свежеприготовленной и регенерированной лузге гречихи составляет 74-80 %. В таблице 9 приведены динамические сорбционные характеристики, полученные в процессе очистки.

Таблица 9 – Сравнительный анализ основных динамических характеристик лузги гречихи, модифицированной гидроксидом натрия

Количество регенераций	Максимальная эффективность очистки, %	Полная динам. обменная емкость, мг/г		Время достижения, ч	
		по ГОСТ 20255.2-89	графическим способом	защитного действия	полной динам. емкости
0	74	2,94	3,11	1,2	7,4
1	86	1,32	1,47	0,7	3,6
2	77	0,99	1,08	0,5	3,6

Как видно, значение полной динамической емкости при проведении первой регенераций примерно снижается в 2 раза, после второй – в 1,3-1,5 раза (по отношению к предыдущей). Время защитного действия и достижения полной динамической емкости при однократном регенерировании также снижается примерно в 2 раза, в дальнейшем стабилизируется.

Очистка воды от нефтепродуктов

Для извлечения нефтепродуктов из воды нами использовались древесные опилки как в нативной форме, так и модифицированные раствором гидроксида натрия, а также парафином и бентонитом Хакасского месторождения.

На рисунке 9 представлены изотермы сорбции нефтепродуктов на модифицированных сосновых опилках. Модификация приводит к увеличению сорбционной емкости в среднем в 2 раза. Это можно объяснить тем, что об-

работка понижает гидрофильность и увеличивает удельную поверхность опилок.

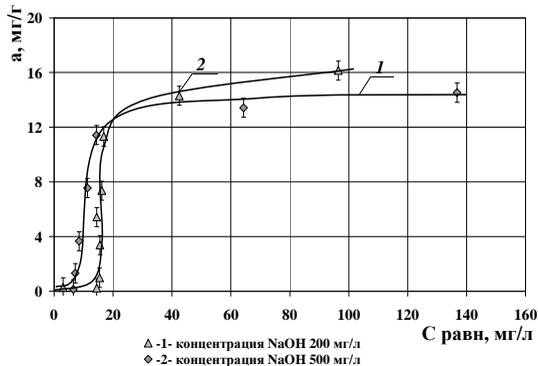


Рисунок 9 – Изотермы сорбции нефтепродуктов на модифицированных NaOH сосновых опилках

невелика и составляет 3,4-3,6 мг/г для обоих типов опилок, т.е. вид древесины практически не оказывает влияния на сорбционную емкость материалов.

С целью увеличения гидрофобности древесных опилок производилась их обработка путем смешения с измельченным парафином (в виде стружки) при нагревании в соотношении опилки:парафин 2:1 и бентонит:парафин 5:2. Максимальная емкость полученных материалов составила 3,4 мг/г и 3,3 мг/г соответственно.

Был проведен сравнительный анализ эффективности очистки от нефтепродуктов для различных материалов (таблица 10). В качестве исследуемых сорбентов были использованы древесные опилки, бентонитовые глины, материалы на их основе, а также активированные угли.

Таблица 10 – Эффективность очистки от нефтепродуктов на различных материалах

Исследуемый материал	Начальная концентрация, мг/л					
	40			100		
	С _{равн.} мг/л	сорбц. емкость, мг/г	Э, %	С _{равн.} мг/л	сорбц. емкость, мг/г	Э, %
Сосновые опилки нативные	8,50	1,26	78,8	15,40	3,38	84,6
Бентонит Хакасского месторождения	6,32	1,35	84,2	13,20	3,47	86,8
Сорбент на основе Хакасского бентонита и парафина	8,09	1,28	79,8	16,40	3,34	83,6
Беном-МС(о) из Хакасского бентонита	12,40	1,10	78,8	15,80	3,37	84,2
Беном-МС(с) из Хакасского бентонита	6,30	1,35	84,3	11,60	3,54	88,4
Сорбент из сосновых опилок и парафина	3,39	1,44	90,2	8,79	3,65	91,2
БАУ	0,33	1,59	99,2	0,6	3,98	99,4

Однако увеличение концентрации гидроксида натрия до 500 мг/л незначительно влияет на сорбционную емкость.

На следующем этапе исследований была изучена сорбционная емкость по нефтепродуктам материалам типа Беном-МС на основе сосновых и осиновых опилок и бентонитовой глины марки 6.9 Хакасского месторождения. Максимальная емкость для данных материалов оказалась

Выявлено, что наиболее высокая степень очистки (99,4 %) достигается при применении в качестве сорбента активных углей БАУ, наименьшая – для модифицированных осиновых опилок. Эффективность извлечения нефтепродуктов сорбентом на основе сосновых опилок и парафина составляет 91,2 %. Бентонит Хакасского месторождения, Беном-МС на основе хакасского бентонита также обеспечивают довольно высокую степень извлечения нефтепродуктов (более 88 %).

Для определения эффективности извлечения металлов из сточных вод машиностроительных предприятий города Барнаула были проведены исследования на сорбенте Беном-МО(с). Полученные результаты представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Эффективность очистки сточной воды гальванического производства

Загрязнитель	Концентрация, мг/л		Эффективность очистки, %
	начальная	конечная	
Нефтепродукты	14,25	0,24	96
Железо общее	1,80	0,29	84
Cu ²⁺	0,092	0,014	79
Ni ²⁺	0,033	0,012	64

Очистка гальванических стоков от данных загрязнений при их совместном присутствии протекает с максимальной эффективностью от 64 % (по ионам никеля) до 96 % (по нефтепродуктам). Таким образом, использование полученного сорбента в схемах очистки гальваностоков позволит обеспечить очистку сточных вод, до уровня, удовлетворяющего требованиям к сбросу в централизованную систему канализования, и защитить водные объекты Алтайского края от загрязнения.

Умягчение подземных вод

С целью получения материалов для умягчения воды нами было предложено использовать активированные бентонитовые глины вышеуказанных месторождений, а также Милосского. Поэтому сначала была определена их сорбционная способность по общей жесткости (соотношение ионов кальция и магния 2:1). В результате исследований установлено, что наибольшей емкостью обладают активированные бентониты Таганского и Милосского месторождений. Наибольший эффект увеличения сорбционной емкости соответствует применению содовой активации: для таганского бентонита в 5,6 раза, для милосского – в 9,5 раз (рисунки 10).

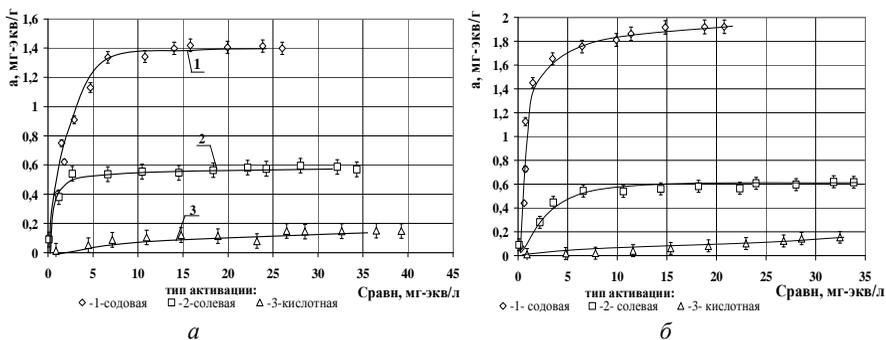


Рисунок 10 – Изотермы сорбции соединений жесткости бентонитом Таганского (а) и Милосского (б) месторождений различных типов активации

Снижение емкости происходит в ряду содовая – солевая – кислотная активация для всех исследованных образцов бентонитов. Наибольшим значением сорбционной емкости обладает бентонит Милосского месторождения содовой активации (1,9 мг-экв/г), который был использован для получения сорбционно-ионообменного материала для умягчения воды.

Поскольку бентонит образует труднооседающую в воде суспензию, было предложено закрепить его на выщелоченном базальтовом волокне. Емкость полученного материала по ионам жесткости оказалась невысока и составила 1 мг -экв/г, что ниже, чем для исследуемого бентонита. Поэтому на следующем этапе был предложен другой способ закрепления бентонитовой глины – с помощью связующего, в качестве которого был выбран технический парафин. Для изучения сорбционной емкости полученного таким образом материала были выбраны различные соотношения исходных компонентов парафин:бентонит: 1:10, 2:10 и 4:10. На рисунке 11 представлены зависимости обменной емкости от равновесной концентрации жесткости в растворе для материалов на основе бентонита с парафином в различных соотношениях.

Как видно, для всех материалов максимальное значение обменной емкости примерно одинаково и составляет 2-2,2 мг-экв/г. Изотермы для образцов парафин:бентонит (1:10), (2:10) можно отнести к типу L 2 по классификации Гильса, их характер свидетельствует о микропористости данных материалов.

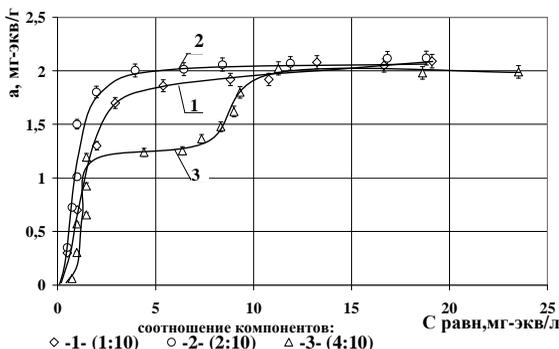


Рисунок 11 – Зависимости сорбционной емкости (а) от равновесной концентрации ($C_{равн}$) солей жесткости в растворе

ную прочность материалу, однако это явление приводит к снижению сорбционной емкости в области равновесных концентраций от 1,5 до 10 мг-экв/л, что можно объяснить блокированием активных сорбционных центров бентонита парафином.

Для дальнейших исследований был выбран материал парафин:бентонит 2:10 (далее МБП), характеризующийся наибольшей сорбционной емкостью и достаточной прочностью. Для сравнения была определена статическая сорбционная способность широко применяемых для водоподготовки ионообменных смол Леватит (2,0 мг-экв/г) и КУ-2-8 (1,7 мг-экв/г).

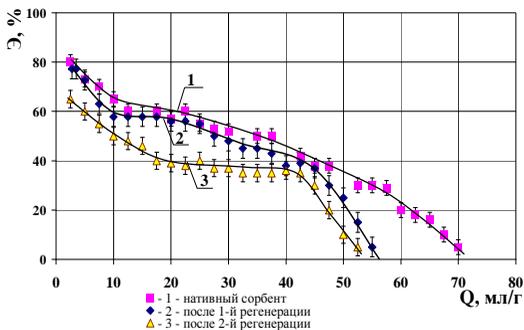


Рисунок 12 – Зависимость эффективности извлечения (\mathcal{E}) ионов жесткости от удельного объема пропущенного раствора (Q)

при пропускании 72 мл/г удельного объема раствора. После первой регенерации максимальная степень извлечения ионов жесткости несколько ниже (77 %), после третьей – 63 %, зависимости имеют аналогичный характер.

Параметры умягчения воды на МБП представлены в таблице 12.

Несмотря на то, что материал с соотношением компонентов (1:10) обладает высокими сорбционными свойствами, он не образует устойчивых агломератов, способных сохранять форму в воде.

По изотерме сорбции материала парафин:бентонит (4:10) его можно отнести к однородно макропористым сорбентам. Увеличение доли парафина в составе придает повышенную

Как видно, определенные по разным методикам значения полной динамической емкости незначительно отличаются. Для свежеприготовленного сорбента ее значение достигает 0,3 мг-экв/г, после проведения регенераций она снижается до 0,24 мг-экв/г после первой и до 0,21 мг-экв/г после второй. Для катионита Леватит в тех же условиях полная динамическая емкость составила 0,35 мг-экв/г.

Таблица 12 – Параметры умягчения воды в динамических условиях на МБП

Сорбент	Объем пропущенного раствора, л	Уловленное количество соединений жесткости, мг-экв (ммоль)	Полная обменная динамическая ем кость, мг-экв/г (ммоль/г)	
			по ГОСТ 20255.2-89	графич. способом
МБП	2,9	170,7	0,31	0,28
МБП (после 1 рег-ии)	2,3	127,3	0,26	0,23
МБП (после 2 рег-ии)	2,2	140,9	0,21	0,21
Леватит	3,9	196,9	0,37	0,32



Рисунок 13 – Зависимость времени защитного действия фильтра и достижения его полной динамической емкости от количества регенераций материала МБП

сти – на 23% после проведения первой и на 4% после второй.

Исследования по умягчению проб подземных вод, отобранных в различных районах Алтайского края, на сорбционном материале МБП показали, что значение емкости в статических условиях сопоставимо с полученными на модельных растворах для аналогичных начальных концентраций солей жесткости (таблица 13).

Также были определены основные временные параметры очистки воды в динамических условиях. На рисунке 13 показана продолжительность времени защитного действия фильтра и достижения его полной динамической емкости в зависимости от числа регенераций материала (МБП). Как видно, проведение одной регенерации уменьшает время защитного действия фильтра примерно на 23%, вторая регенерация приводит к снижению времени еще на 63%. Отмечено, что регенерации также уменьшают время достижения полной динамической емкости

Таблица 13 – Характеристики умягчения подземных вод Алтайского края

Район	$S_{нач}$, мг-экв/л	$S_{кон}$, мг-экв/л	СОЕ, мг-экв/г	Э, %
Алейский	8,5	1,0	0,75	88,2
Рубцовский	17,8	5,1	1,27	71,3
Благовещенский	21,6	6,4	1,19	77,3

Одновременно с умягчением на материале МБП была определена возможность обезжелезивания подземных вод, которая показала, что содержание железа в воде снижается от 58,8 % до 80 %

Поскольку бентонитовые глины являются природными ионитами, представляет большой интерес выявление составляющих сорбционно-ионообменного процесса на них. Для этого нами были исследованы бентонит Милосского месторождения (содоактивированный).

Первоначально было определено, какие катионы (Ca^{2+} или Mg^{2+}) преимущественно сорбируются из раствора при их совместном присутствии. Выявлено, что кальциевая жесткость после сорбции снижается в 2,5 раза, а магниевая – в 1,2 раза, т.е. бентонит в большей степени устраняет кальциевую жесткость, чем магниевую. Более детально механизм сорбции ионов жесткости на бентоните был изучен в серии экспериментов, по результатам которых были сделаны выводы о том, что содержание катионов Na^+ в неактивированных бентонитах весьма высоко, активация увеличивает их количество примерно в 3 раза; при совместном присутствии кальция и магния последний значительно хуже извлекается из раствора (примерно в 20 раз); катионы Na^+ в кристаллической решетке активированного бентонита обменивают примерно 58 % катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} из модельного раствора.

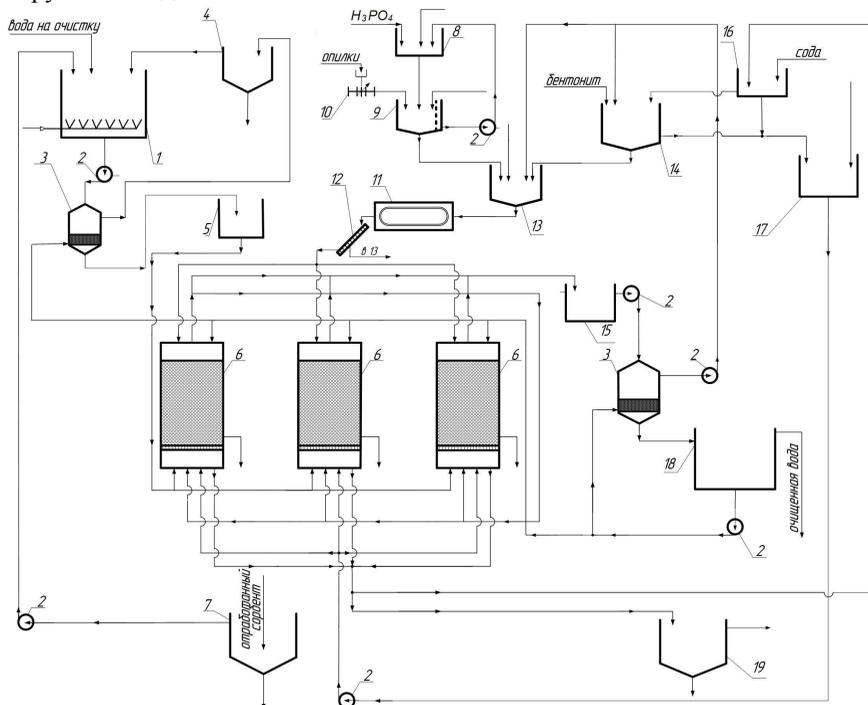
Таким образом, в результате экспериментальных исследований для очистки воды от соединений металлов предложены сорбционно-ионообменные материалы на основе активированных карбонатом натрия бентонитовых глин и модифицированных ортофосфорной кислотой древесных опилок, а также модифицированных гидроксидом натрия лузги подсолнечника и гречихи. Для целей умягчения подземных вод в районах, имеющих повышенное содержание жесткости, рекомендовано использовать материал из парафина и содоактивированного бентонита (МБП).

В пятой главе приводятся технологические решения по очистке воды для потребителей Алтайского края с использованием органо-минеральных сорбентов. Для локальных источников загрязнений поверхностных водоемов соединениями металлов и нефтепродуктами предлагается технологическая схема с использованием в качестве загрузки сорбционных материалов на основе бентонитовых глин и модифицированных сосновых опилок.

Технологическая схема включает три сорбционных фильтра, два механических фильтра, усреднитель, отстойник промывных вод, напорный резервуар, центробежные насосы, емкости сбора фильтрата, очищенной воды, отработанного сорбента и регенерационного раствора, узлы приготовления

сорбента и регенерационного раствора. Загрузка фильтров представляет собой Беном-МО(с) на основе активированного бентонита (рисунок 14).

Реализация предлагаемой схемы позволит снизить расходы по очистке воды и сократить в крае сброс от локальных источников (в год): нефтепродуктов – ориентировочно на 7000 кг, соединений железа – на 2500 кг, меди на 286 кг, свинца на 84 кг, цинка примерно на 1400 кг, что обеспечит снижение нагрузки на водные объекты.



- 1 – усреднитель; 2 – насос; 3 – механический фильтр; 4 – отстойник промывных вод;
 5 – напорный резервуар; 6 – ионообменный фильтр; 7 – сборник отработанного сорбента;
 8 – расходный бак кислоты; 9 – емкость для модификации опилок; 10 – дозатор; 11 – ленточная сушилка; 12 – грохот; 13 – емкость приготовления сорбента; 14 – емкость активации бентонита;
 15 – емкость сбора фильтрата; 16 – растворный бак соды; 17 – расходный бак соды; 18 – емкость сбора очищенной воды; 19 – емкость отработанного регенерационного раствора

Рисунок 14 – Принципиальная технологическая схема очистки воды от соединений металлов с использованием Бенома-МО(с)

Из анализа сбросов от локальных источников по районам края можно сделать вывод о том, что основная масса уловленных нефтепродуктов и железа приходится на источники, расположенные в Алтайском и Змеиногорском районах. Сброс цветных металлов локализован в предгорных и горных районах, где их источниками являются рудоперерабатывающие предприятия (таблица 14).

Таблица 14 – Предотвращенный сброс загрязняющих веществ по районам и городам Алтайского края (кг/год)

Район (город)	Нефтепродукты	Железо	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺
Алтайский	107,1	261,5	4,3	–	–
Благовещенский	14,4	8,1	–	–	–
Змеиногорский	45,9	228,6	10,2	84,8	23,3
Курийнский	0,9	10,4	–	–	–
Локтевский	9,0	–	–	–	–
Михайловский	22,5	91,1	27,0	–	–
Зональный	4,5	–	–	–	–
Барнаул	5807,7	132,7	214,9	–	1349,4
Бийск	828,9	716,3	13,2	–	22,4
Заринск	126,0	472,5	–	–	–
Камень-на-Оби	27,0	–	–	–	–
Новоалтайск	124,2	468,7	–	–	–
Рубцовск	–	13,4	16,4	–	–
Яровое	43,2	69,1	–	–	–
Итого по краю	7 161,3	2 472,4	286,0	84,8	1 395,1

Среди городов края максимальный сброс загрязняющих веществ будет предотвращен в Барнауле, где только нефтепродукты составляют более 90 % от общекрайевого сброса. На уровне от 400 до 700 кг в год оценивается предотвращенный сброс железа в городах Бийск, Заринск, Новоалтайск. Установка локальной очистки стоков гальванических отделений в Барнауле на предприятиях «Барнаултрансмаш», «Алтайский приборостроительный завод», «Алтайский завод агрегатов», «Ротор» позволит более чем на 90 % сократить сброс соединений цинка и меди.

Реализация предлагаемых технологических схем позволит не только частично предотвратить сброс загрязняющих веществ в Алтайском крае, но и снизить водопотребление за счет повторного использования очищенной воды на локальных установках. В целом при реализации схемы очистки воды от соединений металлов на предприятиях края сброс сточных вод можно сократить примерно на 50% от существующего, в наибольшей степени это будет обеспечено за счет предприятий городов Бийска и Барнаула, сбрасывающих около трети всех производственных сточных вод края (рисунок 15).

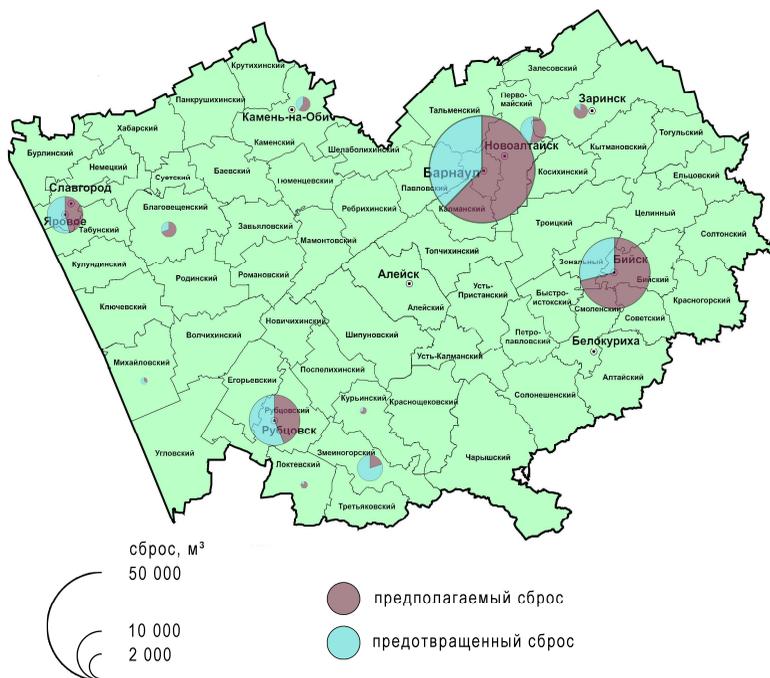
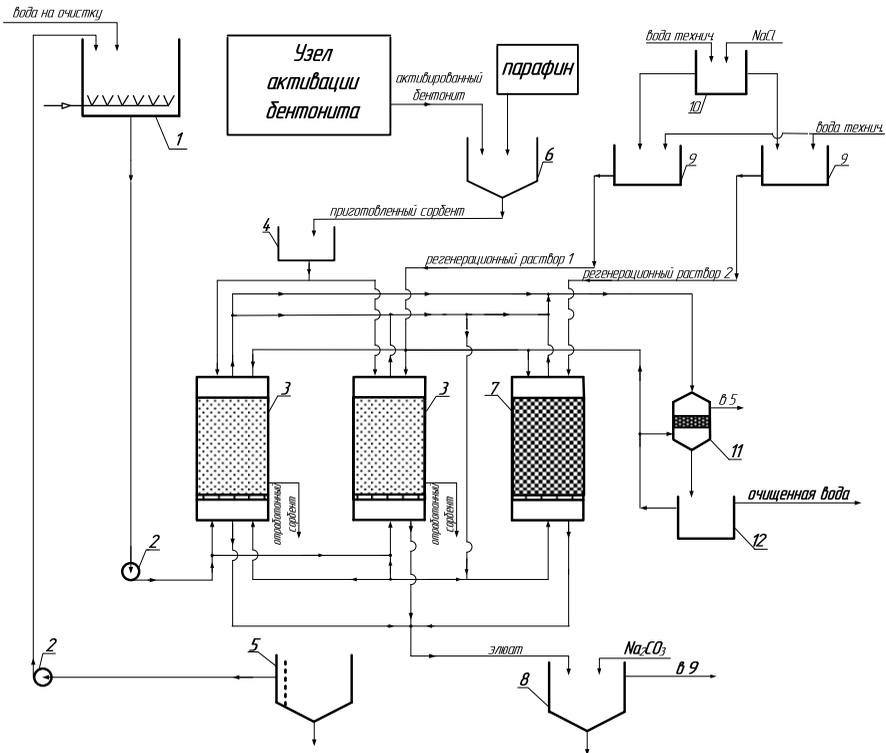


Рисунок 15 – Карта-схема ориентировочного снижения сброса сточных вод в Алтайском крае при реализации предлагаемых схем очистки воды

Для территорий Алтайского края, подземные воды которых имеют повышенную жесткость, предлагается технологическое решение процесса водоподготовки, основанное на использовании сорбционно-ионообменного материала на основе бентонитовых глин и парафина (МБП).

Умягчение природных вод предполагается осуществлять по схеме, представленной на рисунке 16.

Технологическая схема включает узлы активации бентонита и приготовления сорбента, механический фильтр, емкости, установку сорбционно-ионообменной очистки воды, комплектуемую в зависимости от назначения схемы. Сорбционные фильтры работают последовательно, при подготовке воды питьевого качества первый по ходу движения воды работает до насыщения, второй улавливает проскоковые концентрации. При подготовке воды для питьевых нужд фильтры загружаются материалом МБП; для целей производственного водоснабжения, где требуется обеспечить низкие концентрации жесткости, в последнем по ходу движения воды ионообменном фильтре в качестве загрузки целесообразно использовать промышленный катионит.



1 – приемная емкость; 2 – насос; 3 – сорбционно-ионообменный фильтр с загрузкой из материала на основе бентонита и парафина; 4 – бункер готового сорбента; 5 – сборник отработанного сорбента; 6 – емкость приготовления сорбента; 7 – сорбционно-ионообменный фильтр с загрузкой из катионита (узел доумягчения); 8 – сборник элюата; 9 – расходные баки; 10 – растворный бак; 11 – механический фильтр; 12 – сборник очищенной воды.

Рисунок 16 – Принципиальная технологическая схема умягчения воды сорбционным методом

Технологическая схема с использованием разработанного сорбента, предполагается для умягчения подземных вод в питьевых целях. Ее реализация приурочена к крупным точкам водопотребления - районным центрам и городам западной части Алтайского края (рисунок 17).

Более тщательное умягчение подземных вод, необходимое для различных технологических процессов (теплообменные, получение продуктов высокой степени чистоты) осуществляется с использованием дополнительного узла доумягчения, указанного на рисунке 16. Такая схема предполагается к реализации в городах Яровое, Славгород, Камень-на-Оби, Рубцовск, а также в Благовещенском и Михайловском районах.

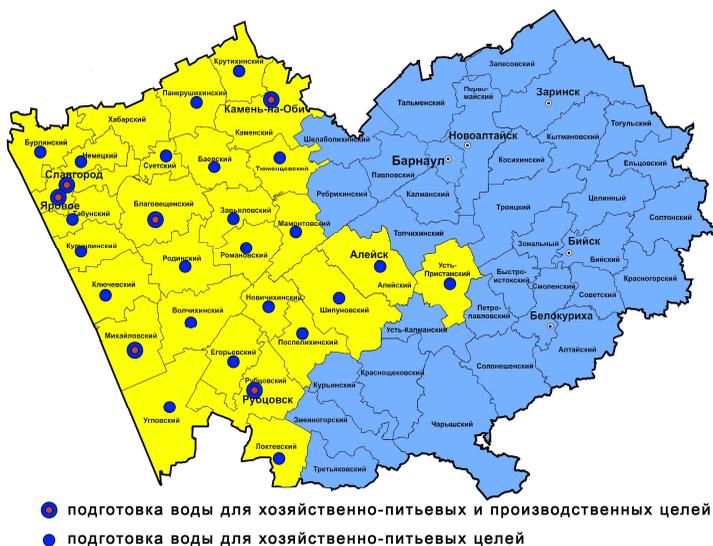


Рисунок 17 – Карта-схема реализации технологии сорбционного умягчения подземных вод в Алтайском крае

Разработанная схема умягчения позволяет обеспечить экономически эффективное и экологически безопасное водопотребление в районах, где отмечается повышенное содержание жесткости в подземных водах.

Оценка экономической эффективности осуществлялась путем укрупненного расчета основных технико-экономических показателей при реализации схем очистки воды от соединений металлов и жесткости. Оценка производилась на расчетный расход воды $500 \text{ м}^3/\text{сут}$, в качестве загрузки принимались сорбционные материалы на основе модифицированной лузги подсолнечника (для очистки от соединений металлов) и сорбенты на основе бентонита и парафина (для умягчения воды). В ходе расчета учитывались затраты на реализацию технологий (природоохранные мероприятия), производился расчет платы за загрязнение окружающей среды (до и после реализации природоохранных мероприятий), а также рассчитывались основные технико-экономические показатели.

Оценка экономической эффективности очистки металлсодержащих стоков показала, что при инвестициях около 2,5 млн руб. себестоимости очищаемой воды составит 15 руб./м^3 , а годовой эколого-экономический эффект – более 800 тыс. руб. Реализация технологии умягчения воды с инвестициями порядка 1,6 млн руб. позволит существенно снизить затраты на водоподготовку, а годовой эколого-экономический эффект составит примерно 450 тыс. руб. При использовании обеих схем снижается плата за сброс загрязненных стоков из-за более полного извлечения загрязнений из воды, обеспечивается экономия от повторного использования воды и извлеченных примесей с созданием замкнутых водооборотов на предприятиях.

Рассчитанный предотвращенный экологический ущерб водным ресурсам Алтайского края составил 16088,25 тыс. руб.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведен анализ состояния поверхностных и подземных вод Алтайского края, охарактеризованы загрязнители, имеющие как природное, так и антропогенное происхождение. В целом качество поверхностных и питьевых подземных вод остается достаточно низким, что обусловлено как природными, так и антропогенными факторами. Определены основные источники загрязнения поверхностных водоемов и преобладающие загрязнители: нефтепродукты, железо, соединения меди, фенолы.

В подземных водах западных районов края отмечено повышенное содержание жесткости, соединений железа, марганца, хлоридов. Выделены два направления обработки подземных вод: для подготовки воды питьевого качества и для производственных целей.

2. Предложены и научно обоснованы методы защиты поверхностных вод от загрязнения и способы экологически безопасного водопользования, основанные на применении новых сорбционно-ионообменных материалов. Разработаны методологические аспекты получения таких материалов на основе бентонитовых глин, модифицированных древесных опилок, лузги подсолнечника и гречихи для извлечения соединений металлов, нефтепродуктов из сточных вод, а также технологии получения новых материалов на основе парафина и бентонитовой глины для умягчения подземных вод. Определены модификаторы древесных опилок, лузги подсолнечника и гречихи, а также способы активации бентонитовых глин. Изучены физико-механические свойства полученных сорбентов, выявлено, что вид бентонита практически не изменяет свойств конечных материалов.

3. Установлены закономерности очистки воды в статических и динамических условиях на полученных сорбентах. В статических условиях максимальные значения сорбционной емкости созданных материалов составили: по металлам – 80 мг/г, по нефтепродуктам – 18 мг/г, по общей жесткости – 2,1 мг-экв/г. Выявлено, что реагентное модифицирование приводит к увеличению сорбционных свойств материалов в 1,5-7 раз по сравнению с исходным сырьем.

Определена максимальная эффективность очистки воды в динамических условиях: по металлам – 97 %, по нефтепродуктам – 88 %, по общей жесткости – 80 %. Установлено, что полученные сорбенты на основе растительного сырья могут выдерживать не менее 3 циклов регенерации без существенного снижения сорбционных свойств, на основе минерального – не менее 5.

4. Определены преобладающие механизмы сорбции процессов очистки воды на полученных сорбентах с помощью моделей Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина-Радушкевича, позволяющие вычислить количество адсорбированных загрязнений в равновесных условиях.

5. Разработаны технологические решения по защите поверхностных вод от загрязнения при сбросе сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов и нефтепродукты, с использованием полученных сорбционно-ионообменных материалов. Реализация предлагаемых схем позволит создать замкнутые водообороты на предприятиях, защитить водные объекты от загрязнения, сократить расходы по очистке воды, уменьшить сброс сточных вод ориентировочно на 50 %, снизить поступление загрязнений от локальных источников в водоемы Алтайского края: нефтепродуктов – примерно на 85-90 %, железа – на 90-95 %, соединений меди, свинца и цинка – на 87-92 %.

Для умягчения подземных вод с повышенным содержанием жесткости предложена технологическая схема, ориентированная как на подготовку воды питьевого качества, так и для производственных целей. Схема позволяет обеспечить экономически эффективное и экологически безопасное водопотребление в районах с повышенной жесткостью подземных вод.

Предотвращенный экологический ущерб при реализации указанных схем составит 16544,42 тыс. руб.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

а) монографии

Сомин, В.А. Новые сорбционные материалы для очистки природных и сточных вод: монография / В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова //– Барнаул: изд-во АлтГТУ, 2014. – 212 с.

б) работы в изданиях, рекомендованных ВАК

1. Сомин, В.А. Создание водооборотных систем с очисткой сточных вод от ионов тяжелых металлов / В.А. Сомин, М.А. Полетаева, Л.Ф. Комарова// Ползуновский вестник (раздел «Прикладная химия»).–2008.–№3.–С. 205-209.

2. Сомин, В.А. Новый сорбент на основе природных материалов для очистки гальванических стоков / В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова// Экология и промышленность России.– 2009. – №9.– С. 26-29.

3. Фогель, А.А. Получение нового сорбента и создание на его основе технологии очистки гальванических стоков / А.А. Фогель, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова // Известия ВУЗов. – 2010. – № 12. – Т. 53, – С. 116-119.

4. Применение сорбента на основе отходов деревообрабатывающих производств для очистки гальванических стоков / А.А. Фогель, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова, Д.Г. Шимонаева // Ползуновский вестник (раздел «Экология»). – 2010. – №3.– С. 290-293.

5. Исследования по умягчению природных вод с использованием новых минеральных сорбентов / Л.В. Куртукова, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова, Е.М. Обухова, Е.В. Удалова // Ползуновский вестник (раздел «Экология»). – 2010. – №3.– С. 281-283.

6. Исследования по модификации древесных опилок для получения новых сорбционных материалов / В.А. Сомин, В.М. Осокин, Л.Ф. Комарова,

А.А. Фогель // Ползуновский вестник (раздел «Природоохранные технологии»). – 2011. – №4-2. – С. 169-172.

7. Исследования по очистке воды от солей жесткости с использованием новых минеральных сорбентов / Л.В. Куртукова, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова, А.А. Боценко // Ползуновский вестник (раздел «Природоохранные технологии»). – 2011. – №4-2. – С. 150-152.

8. Исследование свойств и структуры сорбента на основе древесных опилок и бентонитовых глин / А.А. Фогель, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова, Роберта Дел Соле // Ползуновский вестник (раздел «Природоохранные технологии»). – 2011. – №4-2. – С. 183-186.

9. Полетаева М.А. Очистка поверхностного стока Центрального района г. Барнаула / М.А. Полетаева, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова // Ползуновский вестник (раздел «Природоохранные технологии»). – 2011. – №4-2. – С. 146-150.

10. Фогель, А.А. Изучение сорбционных свойств материалов на основе отходов производства древесины и минерального сырья / А.А. Фогель, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – №4(19). – С. 461-465.

11. Куртукова, Л.В. Создание экоэффективной технологии умягчения природных вод с использованием новых типов материалов / Л.В. Куртукова, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова // Ползуновский вестник. – 2012. – №3/1. – С. 217-219.

12. Сомин, В.А. Решение вопросов очистки воды от соединений металлов с использованием новых сорбентов / В.А. Сомин, А.А. Фогель, Л.Ф. Комарова // Ползуновский вестник. – 2012. – №3/1. – С. 220-223.

13. Куртукова, Л.В. Изменение свойств бентонтовых глин под действием различных активаторов / Л.В. Куртукова, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова // Ползуновский вестник (раздел «Экология»). – 2013. – №1. – С. 287-289.

14. Куртукова, Л.В. Определение сорбционных свойств материала для умягчения воды в динамических условиях / Л.В. Куртукова, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова // Вестник алтайской науки. – 2013. – №2-2. – С. 234-236.

15. Сомин, В.А. Очистка воды от ионов металлов на сорбенте из древесных отходов и минерального сырья / В.А. Сомин, А.А. Фогель, Л.Ф. Комарова // Экология и промышленность России. – 2014. – №2. – С. 56-50.

16. Сорбенты из древесных отходов для удаления нефтепродуктов из воды / В.А. Сомин, В.М. Осокин, Л.Ф. Комарова, О.В. Сухорукова // Водоочистка. – 2014. – №9. – С. 21-26.

17. Осокин, В.М. Извлечение соединений меди из воды сорбентами на основе растительных отходов / В.М. Осокин, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова // Вода: химия и экология. – 2014. – №10. – С. 81-86.

18. Сомин, В.А. Очистка воды от ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} с использованием сорбента на основе древесных отходов / В.А. Сомин, В.М. Осокин, Л.Ф. Комарова // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. – 2015. – № 1. – С. 86-97.

19. Сомин, В.А. Умягчение подземных вод с использованием нового сорбента на основе бентонитовых глин / В.А. Сомин, Л.В. Куртукова, Л.Ф. Комарова // Экология и промышленность России. – 2015.– №1. – С. 30-33.

в) патенты

1. Патент на изобретение РФ №2345834 RU. Способ получения фильтровально-сорбционного материала [Текст] /Кондратюк Е.В., Комарова Л.Ф., Лебедев И.А, Сомин В.А., заявл. 23.07.2007, опубл. 10.02.2009.

2. Патент на изобретение РФ № 2394628 RU Способ получения сорбционно-ионообменного материала [Текст] / Сомин В.А., Комарова Л.Ф., Кондратюк Е.В., Лебедев И.А., Куртукова Л.В.; заявл. 17.03.2009, опубл. 20.07.2010.

3. Патент на изобретение РФ №2460580 RU Способ получения сорбционного материала [Текст] / Сомин В.А., Фогель А.А., Комарова Л.Ф.; заявл. 24.03.2011, опубл. 10.09.2012.

г) прочие публикации

1. Куртукова, Л.В. Исследования по удалению из воды солей жесткости с применением сорбентов на основе минеральных волокон и бентонитовых глин / Л.В. Куртукова, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова // Успехи современного естествознания. – 2011.–№12.– С. 29-31.

2. Очистка сточных вод гальванических производств / В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова, М.А. Полетаева, А.А. Фогель // Сб. тезисов трудов Межд. симпозиума «Межрегиональные проблемы экологической безопасности». – Украина. 2007. – С. 59-60.

3. Применение новых инновационных технологий водоочистки с целью рационального использования природных ресурсов / В.А. Сомин, Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова, И.А. Лебедев // Материалы Межд. конф. IAP Water program «Water resources and water use problems in central Asia the Caucasus». – Барнаул, 2007. – С. 37-41.

4. Повышение рентабельности продукции предприятий при внедрении новых сорбентов в практике водоочистки / В.А. Сомин, Е.В. Кондратюк, Л.В. Куртукова и др. // Материалы второй Всероссийской научно-практ. конференции с международным участием «Энергетические, экологические и технологические проблемы экономики». – Барнаул: ОАО «Алтайский дом печати», 2008. – С. 91-94.

5. Перспективы очистки воды от ионов тяжелых металлов с помощью природных материалов / В.А. Сомин, Е.В.Кондратюк, Л.В. Куртукова, Л.Ф.Комарова // Сб. трудов XI Межд. научно-практ. конференции «Водоснабжение и водоотведение: качество и эффективность». – Кемерово, 2008. – С. 135-139.

6. Разработка технологии очистки воды от ионов меди с использованием природных материалов / А.А. Фогель, В.А. Сомин, О.В. Сухорукова, Л.Ф. Комарова // Сборник материалов XIII Международной экологической конфе-

ренции «Экология России и сопредельных территорий». – Новосибирск: НГУ, 2008. – С. 107-108 .

7. Разработка технологии очистки промывных вод нанесения гальванических покрытий с использованием природных материалов / В.А. Сомин, М.А. Полетаева, Л.Ф. Комарова, Л.В. и др. // Сб. статей Всероссийской научно-практ. конференции «Молодые ученые в решении актуальных проблем науки», Т.2 – Красноярск: СибГТУ, 2009. – С. 99-103.

8. Новые сорбционные материалы для очистки гальванических стоков от меди / В.А. Сомин, А.А. Фогель, Д.Г. Шимонаева, М.А. Полетаева // Материалы XI Всероссийской конференции «Химия и химическая технология в XXI веке», Т. II – Томск: ТПУ, 2010. – С. 194-196.

9. Озерская, А.С. Очистка воды от ионов никеля с использованием сорбента на основе древесных отходов / А.С. Озерская, А.А. Фогель, В.А. Сомин // Научно-образовательный журнал АлтГТУ «Горизонты Образования». – Барнаул: АлтГТУ им. И.И. Ползунова, 2012. – Вып. 14. – С. 28-29 .

10. Куртукова, Л.В. Улучшение качества природных вод путем создания новых материалов для удаления солей жесткости / Л.В. Куртукова, В.А. Сомин, С.А. Бетц // Материалы Международной молодежной научной школы «Экология крупных водоемов и их бассейнов». – Кемерово: КемТИПП, 2012. – С. 266-269.

11. Получение новых сорбционных материалов на основе древесных отходов и минерального сырья для очистки сточных вод от ионов металлов / А.А. Фогель, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова, А.С. Озерская // Материалы Международной молодежной конференции «Экология России и сопредельных территорий». – Кемерово: КемТИПП, 2012. – С. 92-96.

12. Очистка воды от нефтепродуктов с использованием нового сорбента на основе древесных опилок / Н.П. Радченко, А.А. Фогель, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова // Материалы XVII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Безопасность-2012». – Иркутск: ИрГТУ, 2012. – С. 70-72.

13. Фогель, А.А. Очистка воды от нефтепродуктов с помощью отходов деревообработки в целях обеспечения экологически эффективного водопользования / А.А. Фогель, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова // Материалы межрегиональной научно-практической конференции «Региональные экологические проблемы». – Барнаул: АлтГТУ им. И.И. Ползунова, 2012. – С. 96-98.

14. Использование отходов пищевой промышленности с целью получения сорбентов для очистки воды / В.М. Осокин, А.В. Тимонина, К.И. Пушкарёва, В.А. Сомин // Материалы XIV международной научно-практ. конференции «Современные проблемы техники и технологии пищевых производств». – Барнаул: АлтГТУ им. И.И. Ползунова, 2013. – С. 105-106.

15. Комарова, Л.Ф. Основы проектирования технологических процессов. /Л.Ф. Комарова, В.А. Сомин // Учебное пособие. Барнаул: АлтГТУ им. И.И. Ползунова, 2012. – 174 с.

16. Бетц, С.А. Создание новых типов сорбентов на основе минерального сырья для умягчения природных вод / С.А. Бетц, В.А. Сомин, Л.В. Куртукова // Материалы X Всероссийской научно-практ. конференции «Экология и научно-технический прогресс. Урбанистика». – Пермь: ПНИПУ, 2013. – С. 329-332.
17. Сомин, В.А. Влияние способов модификации шелухи подсолнечника на сорбцию тяжелых металлов / В.А. Сомин, К.И. Пушкарева, А.В. Тимонина // Научно-образовательный журнал АлтГТУ «Горизонты Образования». – Барнаул: АлтГТУ им. И.И. Ползунова, 2013. – Вып. 15. – С. 28-30.
18. Куртукова, Л.В. Применение сорбента на основе минерального и органического сырья для умягчения воды / Л.В. Куртукова, В.А. Сомин // Материалы VI Всероссийской научно-практ. конференции «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности». – Бийск: АлтГТУ им. И.И. Ползунова, 2013. – С. 67-69.
19. Использование сорбента на основе отходов растениеводства для очистки медьсодержащих вод / В.М. Осокин, В.В. Вдовыченко, Е.А. Абызова, В.А. Сомин // Материалы межрегиональной научно-практической конференции «Региональные экологические проблемы». – Барнаул: АлтГТУ им. И.И. Ползунова, 2013. – С. 117-120.
20. Использование отходов переработки подсолнечника для очистки воды от соединений никеля / О.О. Вторушина, Н.И. Кравченко, Д.А. Субботина, В.А. Сомин // Материалы XV международной научно-практической конференции «Современные проблемы техники и технологии пищевых производств». – Барнаул: АлтГТУ им. И.И. Ползунова, 2014. – С. 263-266.
21. Получение сорбентов из отходов растениеводства / О.О. Вторушина, Д.А. Субботина, С.А. Бетц, В.А. Сомин // Материалы XV международной научно-практ. конференции «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск: ТПУ, 2014. – Т.2. – С. 216-217.
22. Сорбционные материалы на основе растительных отходов для очистки воды от ионов Cu^{2+} / К.И. Пушкарева, А.В. Тимонина, В.М. Осокин, В.А. Сомин // Сб. научных трудов XIX всероссийской научно-практ. конференции с международным участием «Безопасность- 2014». – Иркутск: ИрГТУ, 2014. – С. 176-178.
23. Очистка воды от соединений никеля на сорбентах из отходов растениеводства / В.М. Осокин, В.А. Сомин, К.И. Пушкарева, А.В. Тимонина // Материалы Международной конференции «Теоретические и практические аспекты сорбционных и мембранных процессов». – Кемерово: КемГИПП, – 2014. – С.171-172.
24. Сорбенты из растительного сырья для удаления тяжелых металлов из воды / В.А. Сомин, В.М. Осокин, О.О. Вторушина, Д.А. Субботина // Материалы межд. научно-практ. конференции «Экологические аспекты природопользования в Алтае-Саянском регионе». – Барнаул: АлтГТУ им. И.И. Ползунова, – 2014. С. 90-95.

25. Использование отходов растениеводства для получения сорбентов с целью очистки воды от соединений тяжелых металлов / В.А. Сомин, В.М. Осокин, Н.Е. Ретгих и др.// Сб. докладов II межд. молодежной научной конф. «Экология и рациональное природопользование агропромышленных регионов». – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2014. – С. 177-180.

Подписано в печать __.__.2015. Формат 60x84 1/16.
Печать – цифровая. Усл.п.л. 9,30.
Тираж 100 экз. Заказ 2015 - 560

Отпечатано в типографии АлтГТУ,
656038, г. Барнаул, пр-т Ленина, 46
тел.: (8-3852) 36-84-61

Лицензия на полиграфическую деятельность
ПЛД №28-35 от 15.07.97 г.