

- raznoj komplektacii // Vestnik KrasGAU. – 2016. – № 8. – S. 123–129.
3. *Selivanov N.I.* Tehnologicheskie svojstva moshhnyh traktorov / Krasnojarsk. gos. agrar. un-t. – Krasnojarsk, 2015. – 202 s.
 4. *Selivanov N.I., Zaprudskij V.N.* Jefferektivnost' tehnologicheskikh processov osnovnoj obrabotki pochvy // Vestnik KrasGAU. – 2012. – № 4. – S. 179–185.
 5. *Selivanov N.I., Zaprudskij V.N.* Racional'noe ispol'zovanie traktorov serii K-744R na osnovnoj obrabotke pochvy // Vestnik KrasGAU. – 2013. – № 3. – S. 129–135.
 6. *Selivanov N.I., Makeeva Ju.N.* Jefferektivnost' ispol'zovanija kolesnyh traktorov v tehnologii jah pochvoobrabotki // Vestnik KrasGAU. – 2015. – № 6. – S. 49–57.
 7. *Selivanov N.I., Zaprudskij V.N., Makeeva Ju.N.* Udel'naja materialoemkost' kolesnyh traktorov // Vestnik KrasGAU. – 2015. – № 2. – S. 56–63.
 8. *Selivanov N.I., Makeeva Ju.N.* Udel'naja materialoemkost' kolesnyh traktorov pri ballastirovanii dlja tehnologij pochvoobrabotki // Vestnik KrasGAU. – 2015. – № 10. – S. 65–70.
 9. *Rukovodstvo po jekspluatacii «Belarus 1523/1523V» / M.V. Gut'ko [i dr.].* – Minsk, 2009.



УДК 628.33

*Т.И. Халтурина, О.В. Чурбакова,
Е.А. Сысоева, А.В. Богатырёва*

**ГЛУБОКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ХРОМА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ
ЖЕЛЕЗНОЙ СТРУЖКИ И АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ТРАКТОРНОГО
И СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ**

*T.I. Khalturina, O.V. Churbakova,
E.A. Sysoeva, A.V. Bogatyryova*

**DEEP EXTRACTION OF CHROMIUM IONS FROM SEWAGE WHEN USING IRON
CHIPS AND ABSORBENT CARBON AT TRACTOR AND AGRICULTURAL
MECHANICAL ENGINEERING ENTERPRISES**

Халтурина Т.И. – канд. хим. наук, проф. каф. инженерных систем зданий и сооружений Инженерно-строительного института Сибирского федерального университета, г. Красноярск. E-mail: THal1965@yandex.ru

Чурбакова О.В. – канд. техн. наук, доц. каф. инженерной экологии и безопасности жизнедеятельности Политехнического института Сибирского федерального университета, г. Красноярск. E-mail: ochurbacova@mail.ru

Сысоева Е.А. – магистрант каф. инженерных систем зданий и сооружений Инженерно-строительного института Сибирского федерального университета, г. Красноярск. E-mail: kateandr16@mail.ru

Khalturina T.I. – Cand. Chem. Sci., Prof., Chair of Engineering Systems of Buildings and Constructions, Construction Institute, Siberian Federal University, Krasnoyarsk. E-mail: THal1965@yandex.ru

Churbakova O.V. – Cand. Techn. Sci., Assoc. Prof., Chair of Engineering Ecology and Health and Safety, Polytechnical Institute, Siberian Federal University, Krasnoyarsk. E-mail: ochurbacova@mail.ru

Sysoeva E.A. – Magistrate Student, Chair of Engineering Systems of Buildings and Constructions, Construction Institute, Siberian Federal University, Krasnoyarsk. E-mail: kateandr16@mail.ru

Богатырёва А.В. – магистрант каф. инженерных систем зданий и сооружений Инженерно-строительного института Сибирского федерального университета, г. Красноярск. E-mail: bogatyreva.nastysha@list.ru

В данной работе представлены результаты исследований процесса извлечения ионов хрома из сточных вод, которые образуются на предприятиях тракторного и сельскохозяйственного машиностроения, имеющих в своем составе гальванические цеха, при использовании Fe-стружки и активированного угля. Цель исследования: получение математической модели процесса фильтрационной очистки и изучение возможности применения сорбции для доочистки на активированном угле. Концентрация ионов хрома определялась на атомно-абсорбционном спектрометре 3300 производства фирмы Perkin-Elmer с пламенным атомизатором. Анализ химического состава осадка был изучен термogravиметрическим методом на приборе NETZSCHSTA 449F1. Изучен технологический процесс извлечения ионов хрома с помощью планирования эксперимента по методу Бокса-Хантера. Для повышения эффективности процесса извлечения ионов хрома из сточных вод была изучена возможность использования активированного угля, полученного из бурого угля березового разреза КАТЭКа. Определен его химический состав и сорбционная емкость. Получены данные по изучению свойств и состава осадка, образующегося в процессе извлечения, для разработки технологии утилизации с помощью термogravиметрического и рентгенофазового анализов. Результаты исследований при планировании эксперимента по методу Бокса-Хантера позволили определить оптимальные режимы по величине pH и скорости фильтрации. При изучении процесса глубокого извлечения ионов хрома из стоков с использованием активированного угля установлено, что сорбционная емкость угля зависит от исходной концентрации ионов хрома и фракционного состава угля. Изучены свойства и состав осадка термogravиметрическим методом на приборе NETZSCHSTA 449F1 в режиме ДСК-ТГ, в атмосфере A_z , в диапазоне 30/20.0 (К/мин)/1000 рентгенофазовым методом.

Ключевые слова: сточные воды, активированный уголь, Fe-стружка, ионы хрома.

Bogatryyova A.V. – Magistrate Student, Chair of Engineering Systems of Buildings and Constructions, Construction Institute, Siberian Federal University, Krasnoyarsk. E-mail: bogatyreva.nastysha@list.ru

In the study the results of researches of extraction process of chromium ions from sewage formed at the enterprises of tractor and agricultural mechanical engineering incorporating galvanic shops when using Fe-chips and absorbent carbon are presented. The research objective was receiving mathematical model of process of filtration cleaning and studying the possibility of application of sorption for tertiary treatment on absorbent carbon. The concentration of chromium ions was calculated on nuclear and absorbing spectrometer of the 3300th production of Perkin-Elmer firm ardent atomizer. The analysis of chemical composition of the deposit was studied by a thermogravimetric method on the NETZSCHSTA 449F1 device. Technological process of extraction of chromium ions by means of planning the experiment on the Box-Hunter method was studied. For increasing the efficiency of process of extraction of chromium ions from sewage the possibility of using absorbent carbon received from brown coal of birch section KATEK was studied. Its chemical composition and sorption capacity were defined. The data on studying properties and structure formed in the course of extraction for the development of technology of utilization, by means of thermogravimetric and X-ray phase analyses were obtained. The results of researches when planning the experiment on the method of Box-Hunter allowed determining the optimum modes by the size of pH and filtration speed. When studying the process of deep extraction of chromium ions of drains with use of absorbent carbon it was established that the sorption capacity of coal depended on initial concentration of ions of chrome and fractional composition of coal. The properties and the structure of the deposit were studied by a thermogravimetric method on the NETZSCHSTA 449F1 device in the mode DSK-TG, in the atmosphere of A_z , in the range of 30/20.0 (To / min)/1000 X-ray phase method.

Keywords: sewage, activated carbon, Fe-chips, chromium ions.

Введение. На предприятиях тракторного и сельскохозяйственного машиностроения в гальванических процессах обработки металлов при хромировании образуются сточные воды, содержащие ионы шестивалентного хрома [1]. Гальваническое производство считается основным источником загрязнений, негативно отражающимся на состоянии окружающей среды [2]. Решению проблемы очистки хромосодержащих сточных вод посвящены работы, выполняемые в Сибирском федеральном университете на кафедре инженерных систем зданий и сооружений [3–8]. Вследствие неблагоприятных региональных условий и экономической ситуации в настоящее время актуальным является разработка доступных, рациональных технологий очистки сточных вод. Наиболее современными методами обезвреживания стоков, содержащих ионы хрома, являются электрохимические [6–8].

Однако для электрокоагуляции характерны некоторые недостатки, такие как расход электроэнергии и расход металла, а при гальванокоагуляции необходим непрерывный процесс обработки стоков из-за возможной пассивации активной загрузки. Избежать указанные проблемы возможно при обезвреживании хромосодержащих сточных вод путем фильтрования

через Fe-стружку. В результате химического растворения стружки в кислой среде образуются ионы Fe^{+2} , с помощью которых происходит восстановление Cr^{+6} [4–5].

Цель исследования. Получение математической модели процесса фильтрационной очистки и изучение возможности применения сорбции для доочистки на активированном угле.

Методы и результаты исследования. На кафедре ИСЗиС ИСИ СФУ были проведены исследования при планировании эксперимента методом Бокса-Хантера по извлечению ионов хрома из сточных вод фильтрацией через Fe-стружку, имеющую следующий химический состав: Fe – 98,8 %; C – 0,22; Si – 0,05; Mn – 0,65; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,03; Ni – 0,16 %. Границы области исследования и интервалы варьирования приведены в таблице 1. В качестве факторов, от которых зависит процесс извлечения ионов Cr^{6+} , были приняты следующие: X_1 – исходная концентрация ионов Cr^{6+} в стоках, мг/л; X_2 – $pH_{исх}$; X_3 – скорость фильтрации, м/ч. Оценочным критерием являлась Y_1 – остаточная концентрация ионов Cr^{6+} , мг/дм³, которую определяли на атомно-абсорбционном спектрометре 3300 фирмы Perkin-Elmer.

Факторы, уровни и интервалы варьирования

	+1,68	+1	0	-1	-1,68	Δ
$X_1, C_{исх}^{Cr^{6+}}$	110,4	90	60	30	0,6	30
X_2, pH	4,68	4	3	2	1,32	1
X_3, V	8,36	7	5	3	1,64	2

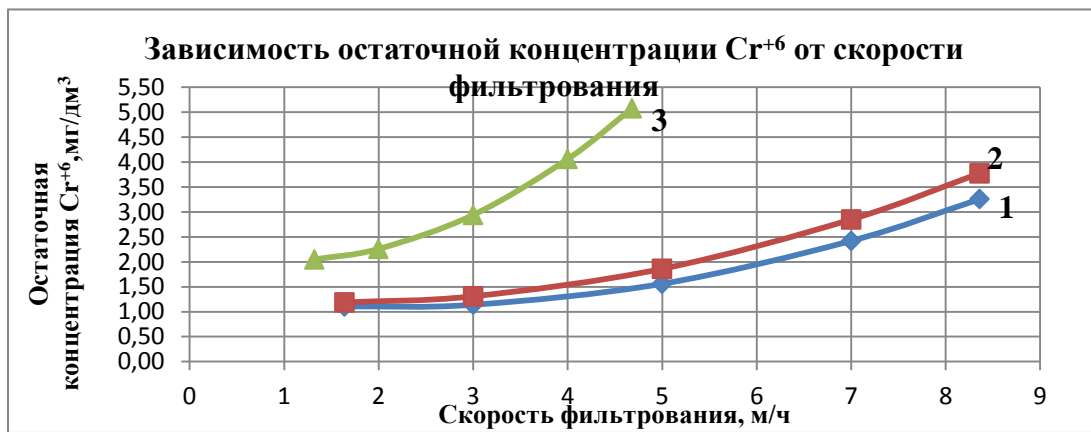
После обсчета экспериментальных данных получено уравнение регрессии относительно остаточной концентрации ионов хрома, которое имеет следующий вид:

$$Y_1 = 1,62 + 1,33X_1 + 0,69X_2 + 0,73X_3 + 0,12X_1X_2 + 0,64X_1X_3 + 0,13X_2X_3 + 1,04X_1^2 + 0,39X_2^2 + 0,22X_3^2.$$

Уравнение регрессии было переведено в натуральный масштаб для построения графических зависимостей

$$Y_1 = 0,0012 \cdot Z_1^2 + 0,39 \cdot Z_2^2 + 0,055 \cdot Z_3^2 - 0,16 \cdot Z_1 - 2,215 \cdot Z_2 - 1,02 \cdot Z_3 + 0,004 \cdot Z_1 \cdot Z_2 + 0,011 \cdot Z_1 \cdot Z_3 + 0,065 \cdot Z_2 \cdot Z_3 + 9,005.$$

На рисунках 1–3 представлены зависимости остаточной концентрации ионов хрома от варьируемых параметров.



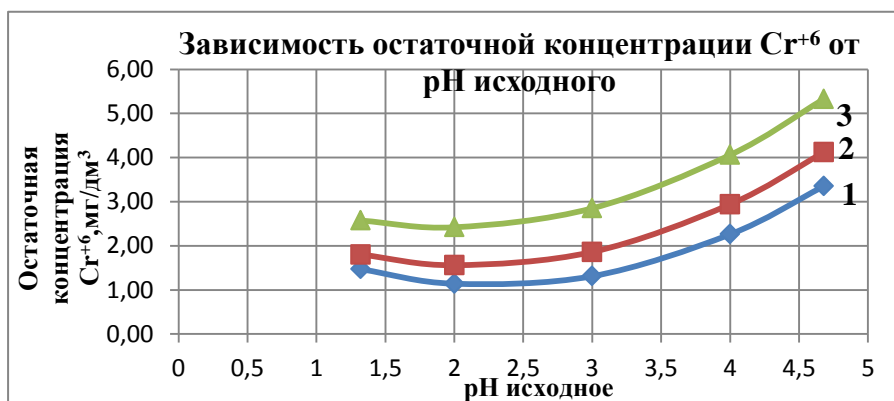
$C_{исх}^{Cr^{6+}} = 60 \text{ мг} / \text{дм}^3$; 1 – pH=2; 2 – pH=3; 3 – pH=4; X_3 – скорость фильтрации, м/ч; Y_1 – остаточная концентрация Cr^{6+} , мг/дм³

Рис. 1. Зависимость остаточной концентрации Cr^{6+} от скорости фильтрации

Обработка данных эксперимента была проведена в табличном процессоре Excel, что позволило получить уравнения аппроксимации:

$$1 - y_1 = 0,055Z_3^2 - 0,23Z_3 + 1,335; \quad 2 - y_1 = 0,055Z_3^2 - 0,165Z_3 + 1,31;$$

$$3 - y_1 = 0,055Z_3^2 - 0,1Z_3 + 2,065.$$



$C_{исх}^{Cr^{6+}} = 60 \text{ мг} / \text{дм}^3$; 1 – $u=3$ м/ч; 2 – $u=5$ м/ч; 3 – $u=7$ м/ч; X_2 – pH исходного; Y_1 – остаточная концентрация Cr^{6+} , мг/дм³

Рис. 2. Зависимость остаточной концентрации Cr^{6+} от pH исходного

Уравнения аппроксимации:

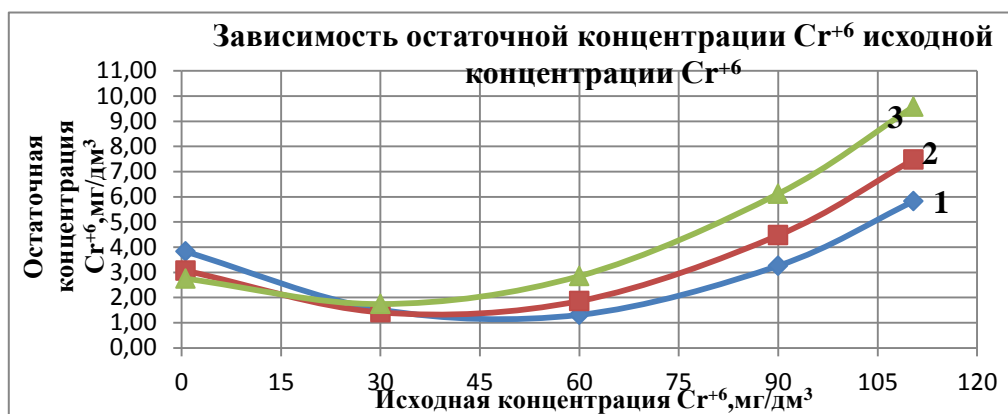
$$1 - y_1 = 0,39 \cdot Z_2^2 - 1,78 \cdot Z_2 + 3,14; \quad 2 - y_1 = 0,39 \cdot Z_2^2 - 1,65 \cdot Z_2 + 3,3;$$

$$3 - y_1 = 0,39 \cdot Z_2^2 - 1,52 \cdot Z_2 + 3,9.$$

Уравнения аппроксимации:

$$1 - y_1 = 0,0012 \cdot Z_1^2 - 0,115 \cdot Z_1 + 3,89; \quad 2 - y_1 = 0,0012 \cdot Z_1^2 - 0,093 \cdot Z_1 + 3,12;$$

$$3 - y_1 = 0,0012 \cdot Z_1^2 - 0,071 \cdot Z_1 + 2,79.$$



рН=3; 1 – u=3 м/ч; 2 – u=5 м/ч; 3 – u=7 м/ч; X₁ – исходная концентрация Cr⁶⁺, мг/дм³; У₁ – остаточная концентрация Cr⁶⁺, мг/дм³

Рис. 3. Зависимость остаточной концентрации Cr⁶⁺ от исходной концентрации Cr⁶⁺

Как видно из рисунков 1–3, нелинейный характер кривых позволяет определить оптимальные режимы для извлечения ионов хрома из сточных вод.

После нейтрализации сточных вод, прошедших фильтрацию через железную стружку до величины рН=7,5, образуется осадок. Термогравиметрический анализ осадка был выполнен

на приборе NETZSCHSTA 449F1 в диапазоне 30/100 (К/мин) /1000, в режиме ДСК-ТГ, где ТГ – кривая изменения массы, %; ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия, мкВ/мг; ДТГ – дифференциальная термогравиметрическая кривая, % /мин. Термограмма осадка представлена на рисунке 4.

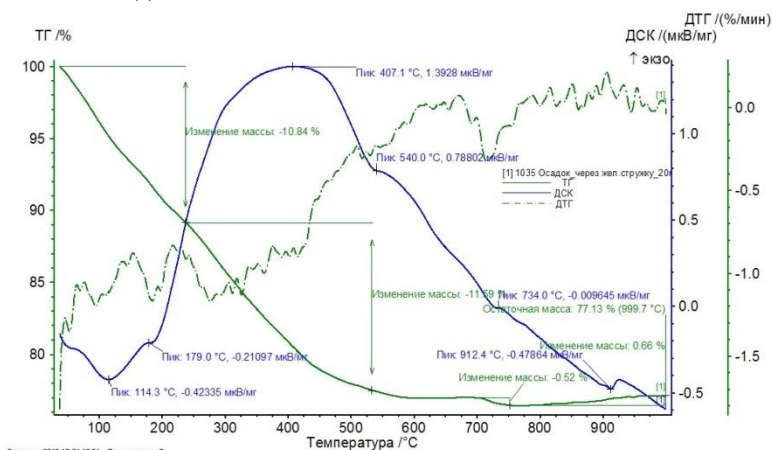


Рис. 4. Термограмма осадка

Как видно из рисунка 4, на термограмме наблюдается эндоэффект при t=114,3°C, который объясняется удалением воды, занимающей по характеру связи промежуточное положение между адсорбционной и химически связанной. Пик при t=179,0°C указывает на наличие гетита (-FeOOH). Термоэффект при t=407,1°C говорит о присутствии магнетита. При t=540,0°C происходит переход магнетита из ферромагнитного состояния в парамагнитное. Пик при t=734,0°C

подтверждает наличие магнетита, а при t=912,4°C происходит окисление оставшегося магнетита, когда диффузия кислорода в магнитную структуру становится возможной после того, как защитная пленка делается пористой благодаря раскристаллизации при высокой температуре. Остаточная масса осадка 77,13 %. Для изучения структуры осадка был проведен рентгенофазовый анализ на дифрактометре ADVANCE-D8 фирмы Bruker-AXS (Germany). На

дифрактограмме осадка (рис. 5) очень четко просматриваются интенсивные линии, характерные для гематита Fe_2O_3 ($d = 2,68; 1,69 \text{ \AA}$) и магнетита Fe_3O_4 ($d = 2,51$), а также гипса $CaSO_4$ ($d = 3,48; 2,85; 2,32 \text{ \AA}$). Линии ($d = 3,58; 2,67; 2,47; 1,81; 1,67 \text{ \AA}$) относятся к Cr_2O_3 , при этом дифракционные максимумы ($d = 2,67; 2,47; 1,67 \text{ \AA}$), относящиеся к Cr_2O_3 , перекрываются с ли-

ниями гематита. В результате исследований установлено, что наличие в осадке оксигидратных форм железа играет важную роль в процессе обработки хромсодержащих стоков, поскольку они имеют большую внутреннюю и поверхностную энергию, а следовательно, сорбционную способность.

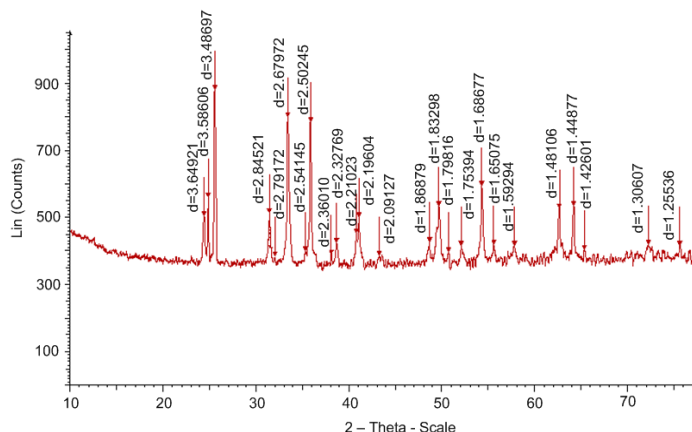
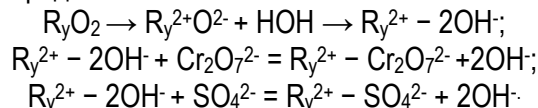


Рис. 5. Дифрактограмма осадка, прокаленного при $t = 900^\circ\text{C}$

На втором этапе было проведено изучение процесса доочистки хромсодержащих сточных вод при использовании активированного угля марки БД березового разреза КАТЭКа (АУ БД) различного фракционного состава: 0,5–2,8 и 2,8–5,0 мм. На приборе NETZSCHSTA 449F1 был выполнен термогравиметрический анализ активированного угля. Термограмма показана на рисунке 6. Как видно из термограммы (рис. 6), на кривой ДСК наблюдается 2 эндозффекта и один экзозффект. При температуре $93,8^\circ\text{C}$ эндозф-

фект связан с дегидратацией, т.е. потерей адсорбированной воды. Термоэффекты при температурах $466,7$ и $796,1^\circ\text{C}$ указывают на сгорание углерода



Активированный уголь является основным сорбентом, способным обменивать свои гидроксильные группы на ионы $Cr_2O_7^{2-}$ и SO_4^{2-} .

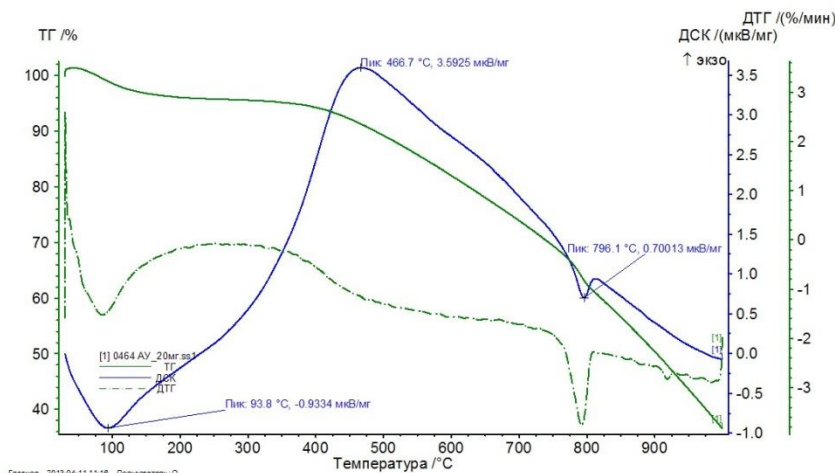


Рис. 6. Термограмма активного угля марки БД

Была определена сорбционная емкость активированного угля. По результатам исследований процесса сорбции ионов хрома были по-

строены графические зависимости, представленные на рисунке 7.

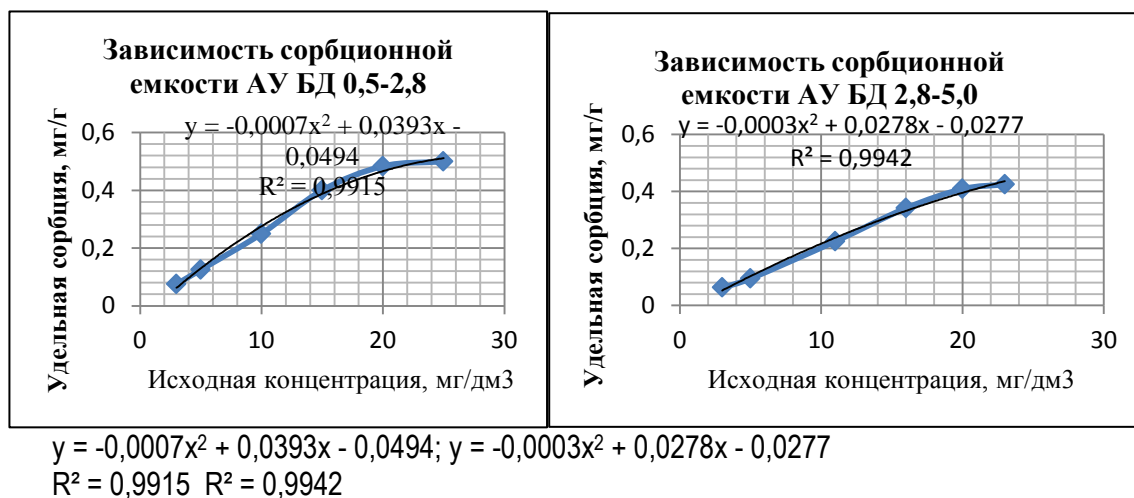


Рис. 7. Зависимости сорбционной емкости активированного угля для различного фракционного состава

Выводы

1. Результаты исследований при планировании эксперимента по методу Бокса-Хантера позволили определить оптимальные режимы по величине pH и скорости фильтрации.

2. При изучении процесса глубокого извлечения ионов хрома из стоков с использованием активированного угля установлено, что сорбционная емкость угля зависит от исходной концентрации ионов хрома и фракционного состава угля.

3. Изучены свойства и состав осадка термогравиметрическим методом на приборе NETZSCH STA 449F1 в режиме ДСК-ТГ, в атмосфере A_z , в диапазоне 30/20.0 (К/мин)/1000. Рентгенофазовый анализ был выполнен на дифрактометре ADVANCE-D8 (фирма Bruker-AXS, Germany) для разработки технологии его утилизации.

Литература

1. Укрупненные нормы водопотребления и водоотведения для различных отраслей промышленности / ВНИИ ВодГЕО. – М.: Стройиздат, 1978. – 590 с.
2. Урецкий Е.А. Ресурсосберегающие технологии в водном хозяйстве промышленных предприятий. – Брест, 2007. – 396 с.

3. Халтурина Т.И., Бобрик А.Г., Чурбакова О.В. Исследование технологического процесса обезвреживания хромсодержащих сточных вод предприятий машиностроительного профиля // Вестник ИргТУ. – 2015. – № 12. – С. 107–113.
4. Халтурина Т.И., Бобрик А.Г., Чурбакова О.В. Реагентная очистка хромсодержащих сточных вод // Вестник ИргТУ. – 2014. – № 6. – С. 128–134.
5. Халтурина Т.И., Бобрик А.Г. К вопросу реагентного обезвреживания хромсодержащих сточных вод // Земля, вода, климат Сибири и Арктики в XXI веке: проблемы и решения: сб. докл. Междунар. науч.-практ. конф. – Тюмень, 2014. – С. 185–189.
6. Халтурина Т.И., Чурбакова О.В., Бобрик А.Г. К вопросу электрохимического обезвреживания хромсодержащих сточных вод // Вестник ИргТУ. – 2014. – № 3. – С. 103–107.
7. Халтурина Т.И., Чурбакова О.В., Бобрик А.Г. Применение гальванокоагуляционной технологии для очистки хромсодержащих сточных вод // Вестник ИргТУ. – 2015. – № 2. – С. 145–149.
8. Халтурина Т.И., Чурбакова О.В., Бобрик А.Г. Интенсификация процессов очистки сточных вод гальванического производства предприятий машиностроительного профи-

ля // Вестник ИрГТУ. – 2016. – № 4. – С. 178–186.

Литература

1. Ukрупnennye normy vodopotreblenija i vodootvedenija dlja razlichnyh otraslej promyshlennosti / VNII VodGEO. – M.: Strojizdat, 1978. – 590 s.
2. Ureckij E.A. Resursosberegajushhie tehnologii v vodnom hozjajstve promyshlennyh predpriyatij. – Brest, 2007. – 396 s.
3. Halturina T.I., Bobrik A.G., Churbakova O.V. Issledovanie tehnologicheskogo processa obezvrezhivaniya hromsoderzhashhih stochnyh vod predpriyatij mashinostroitel'nogo profilja // Vestnik IrGTU. – 2015. – № 12. – S. 107–113.
4. Halturina T.I., Bobrik A.G., Churbakova O.V. Reagentnaja ochistka hromsoderzhashhih stochnyh vod // Vestnik IrGTU. – 2014. – № 6. – S. 128–134.
5. Halturina T.I., Bobrik A.G. K voprosu reagentnogo obezvrezhivaniya hromsoderzhashhih stochnyh vod // Zemlja, voda, klimat Sibiri i Arktiki v XXI veke: problemy i reshenija: sb. dokl. Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. – Tjumen', 2014. – S. 185–189.
6. Halturina T.I., Churbakova O.V., Bobrik A.G. K voprosu jelektrohimicheskogo obezvrezhivaniya hromsoderzhashhih stochnyh vod // Vestnik IrGTU. – 2014. – № 3. – S. 103–107.
7. Halturina T.I., Churbakova O.V., Bobrik A.G. Primenenie gal'vanokoaguljacionnoj tehnologii dlja ochistki hromsoderzhashhih stochnyh vod // Vestnik IrGTU. – 2015. – № 2. – S. 145–149.
8. Halturina T.I., Churbakova O.V., Bobrik A.G. Intensifikacija processov ochistki stochnyh vod gal'vanicheskogo proizvodstva predpriyatij mashinostroitel'nogo profilja // Vestnik IrGTU. – 2016. – № 4. – S. 178–186.



*Ю.И. Беленький, В.Д. Валяжонков, С.А. Демидов,
Фам Нгок Линь, А.В. Гусев*

СИСТЕМА ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СПОСОБОВ И СРЕДСТВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЛЕСОСЕЧНЫХ РАБОТ

*Yu.I. Belenky, V.D. Valyazhonkov, S.A. Demidov,
Fam Ngoc Linh, A.V. Gusev*

THE SYSTEM OF THE ASSESSMENT OF EFFICIENCY OF APPLICATION OF THE WAYS AND MEANS OF TECHNOLOGICAL SUPPORT OF LOGGING OPERATIONS

Беленький Ю.И. – д-р техн. наук, проф., ректор Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета им. С.М. Кирова, г. Санкт-Петербург. E-mail: belenkiy.y@kirlp.com

Валяжонков В.Д. – канд. техн. наук, доц. каф. лесного машиностроения, сервиса и ремонта Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета им. С.М. Кирова, г. Санкт-Петербург. E-mail: valy-vladimir@yandex.ru

Belenky Yu.I. – Dr. Techn. Sci., Prof., Rector, St. Petersburg State Forestry University named after S.M. Kirov. St. Petersburg. E-mail: belenkiy.y@kirlp.com

Valyazhonkov V.D. – Cand. Techn. Sci., Assoc. Prof., Chair of Forest Mechanical Engineering, Service and Repair, St. Petersburg State Forestry University named after S.M. Kirov, St. Petersburg. E-mail: valy-vladimir@yandex.ru