

ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ТЕХНОЛОГИЯХ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Е. Ф. Кудина¹, С. Ю. Коновалов²

¹ УО «Белорусский государственный университет транспорта», Гомель, Беларусь, kudina_mpri@tut.by

² 43 арсенал, Добруш, Беларусь

Аннотация

Рассмотрены основные типы волокнистых материалов, получаемых по технологии melt blowing. Показано, что основными волокнистыми полимерными материалами являются электретные, магнитные, адсорбционные и бактерицидные материалы. Приведены характеристики структуры, свойств и механизма очистки воды волокнистыми полимерными материалами.

Ключевые слова: волокнистые материалы, пневмоэкструзия, полимер, свойства, электретные, магнитные, адсорбционные, бактерицидные.

FIBROUS MATERIALS APPLICATION IN WATER PURIFICATION TECHNOLOGIES

E. F. Kudina, S. Yu. Kononov

Abstract

The main types of fibrous materials obtained by melt blowing technology are considered. It's shown that the main fibrous polymeric materials are electret, magnetic, adsorption and bactericidal materials. The characteristics of the structure, properties and water purification mechanism by fibrous polymeric materials are given.

Keywords: fibrous materials, melt blowing, polymer, properties, electret, magnetic, adsorption, bactericidal.

Введение. Актуальной задачей технической эксплуатации систем водоснабжения является очистка природных и сточных вод, прежде всего, от загрязнений промышленного производства. Суммарный мировой выпуск только производственных сточных вод составляет по приблизительным подсчетам более 500 млрд. м³ в год. Отходы промышленного производства приводят к изменению качества природных вод [1, 2]:

– снижается кислотность пресных вод в результате загрязнения серной и азотной кислотами из атмосферы, увеличивается содержание сульфатов и нитратов;

– повышается содержание в природных водах фосфатов, нитратов, нитритов и аммонийного азота;

– возрастает содержание в природных водах тяжелых металлов (свинца, кадмия, ртути, цинка и др.);

– подкисленные дождевые воды, попадая в нижние слои почвы, растворяют карбонатные породы, что вызывает увеличение содержания ионов кальция, магния, кремния в подземных и речных водах;

– поверхностные и подземные воды обогащаются солями, поступающими со сточными водами за счет смыва твердых отходов. Например, из каждых 1000 т

городских отходов в грунтовые воды попадает до 8 т растворимых солей, содержание многих рек ежегодно повышается на 30–50 мг/л;

– воды загрязняются органическими соединениями (синтетические ПАВ, пестициды и другие токсичные, канцерогенные и мутагенные вещества);

– снижается содержание кислорода в природных водах, в результате его расхода на окислительные процессы, связанные с минерализацией органических соединений, а также вследствие загрязнения водоемов гидрофобными веществами. В отсутствие кислорода в воде развиваются восстановительные процессы, например, сульфаты восстанавливаются до сероводорода.

Возникла потенциальная опасность загрязнения природных вод радиоактивными изотопами химических элементов. Глобальной проблемой стало присутствие в сточных водах нефтяных загрязнений, создающих трудности при отделении выпадающих из растворов осадков с широким диапазоном кислотности.

Цель данной работы – систематизировать современные волокнистые материалы в технологиях очистки воды.

Материалы и методы. Волокнистые полимерные материалы (ВПМ) изготавливали из гранул полиолефинов – ПЭВД марки 15803-020 (РФ), ПП марки НН4201 «Borealis» (Финляндия), а также полиамид марки ПА 6-120/321. Переработку расплавов в волокна проводили на лабораторной установке УСФ-350 (РБ). Волокнистые материалы получали из волокон диаметром 0,5–60 мкм, плотность упаковки составляла 0,2–0,4.

Для обеспечения электрической активности волокнам их диспергировали в поле коронного разряда [3]. При обработке волокон расстояние между электродами и распыляющим соплом экструдера варьировалась в диапазоне 5-40 см, напряженность поля коронного разряда составляла 5-12 кВ/см.

Для получения магнитных волокнистых материалов волокна смешивали с высокодисперсными порошками феррита бария или стронция (размер 0,5-1,0 мкм). Порошок вводили в волокно в количестве до 25%, после этого смесь гранулировали, а из полученного гранулята методом диспергирования расплава формировали магнитные волокна. Дополнительное намагничивание волокон проводили в конденсаторной установке УИН-2000.

Для получения волокнистых полимерных материалов с адсорбционными и микробицидными свойствами в полимерную волокнистую матрицу интеркалировали адсорбционно-активные вещества [1, 2]:

– высокопористые углеродные и неорганические адсорбенты (аэросил, цеолиты, природные и синтетические активные угли, углеродные волокна);

– ионообменные полимерные волокна (на основе модифицированных ПА, ПАН, ПВС и т.д.);

– комплексообразователи с ионами металлов (ферроцианиды, азотсодержащие гетероциклические соединения и др.).

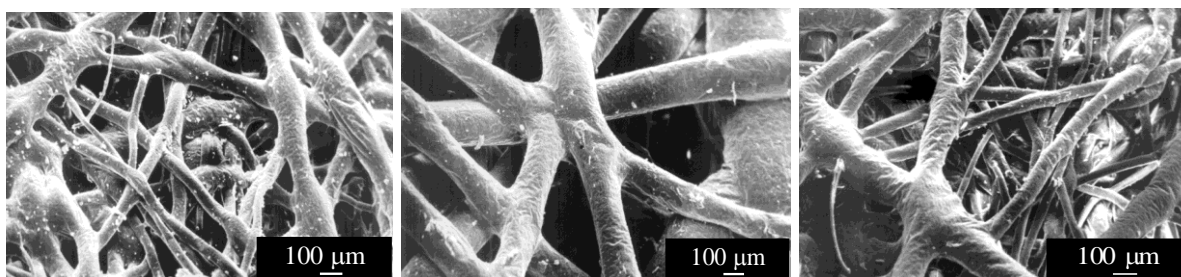
Структурные параметры материалов (диаметр волокна, плотность упаковки и пористость) определяли методами электронной и оптической микроскопии. Эффективную поверхностную плотность заряда волокнистых материалов определяли по ГОСТ 25209. Эффективность фильтрации жидких сред, содержащих твердые загрязнения и нефтепродукты, оценивали с помощью аналитического

комплекса «Spectroquant» (Германия). Нефте- и маслосодержащие оценивали в статических и динамических условиях гравиметрическим и экстракционно-гравиметрическим методами. Адсорбционные параметры определяли по изотермам адсорбции паров (анализатор Micrometric 2100) или из водных растворов фотоколориметрически (ФЭК 56-МП).

Результаты и обсуждение. Почти все применяемые для нейтрализации и очистки сточных вод стандартные типы оборудования предусматривают использование фильтроэлементов в системах пневмоаэрации сточных вод, а также на последней стадии очистки стоков с помощью адсорбционных, бактерицидных или микрофильтров [4]. Перспективным направлением очистки сточных вод является их нейтрализация с помощью биофильтров, в которых моделируются биофизические и биохимические процессы обработки воды, протекающие в природе [5].

В современном оборудовании для очистки сточных вод в качестве фильтроэлементов используют полимерные волокнистые материалы, получаемых по melt-blowing технологии [6–12]. Она заключается в формировании волокон из жидких или вязкотекучих материалов, нагретых выше температуры плавления или стеклования, и распылении их потоком газа. Распыленная волокнистая масса охлаждается в газовом потоке и осажается на формообразующей подложке. Технология melt-blowing позволяет изменять химический состав материала, модифицировать волокна химическими, физическими и биологическими методами на стадии распыления в газовом потоке, закреплять на волокнах дисперсные частицы модификаторов и варьировать текстуру волокнистых материалов. Это обуславливает большие возможности расширения их эксплуатационных свойств. Структура melt-blown материалов обуславливает их уникальные свойства: большая удельная поверхность; пористость; образование «замороженных» носителей электрических зарядов, распределенных по объему волокон, вследствие чего волокнистая система приобретает повышенную физико-химическую активность и специфические эксплуатационные свойства. Технология melt-blowing позволяет получать ВПМ, эффективно улавливающие нефтепродукты, органические растворители, ионы тяжелых металлов, биологические компоненты и др., что позволяет упростить очистку сточных вод [5, 6, 12–14].

Полимерные волокнистые материалы, полученные методом melt-blowing, являются гетерогенными системами [15, 16]. Они состоят как минимум из двух фаз (при отсутствии модификаторов и наполнителей): волокнистой полимерной матрицы, представляющей собой волокна, хаотически расположенные в пространстве и адгезионно скрепленные в точках касания, и воздушных пустот – сквозных извилистых пор или каналов (рис. 1). Параметры волокнисто-пористой структуры определяют фильтрационные характеристики ВПМ. По критерию преобладающего механизма фильтрации ВПМ можно разделить на электростатические, магнитные, адсорбционные, бактерицидные, материалы-носители микроорганизмов и др.



1) 2) 3)

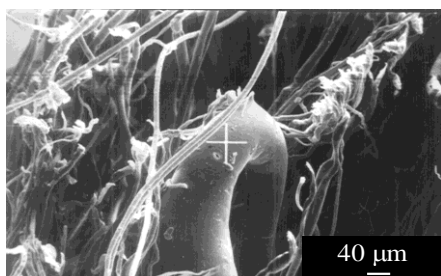
Рисунок 1 – Электронно-микроскопические изображения melt-blown материалов на основе ПЭВД: 1 – плотность $\rho=369$ кг/м³, пористость $\Pi=28\%$; 2 – $\rho=373$ кг/м³, $\Pi=39\%$; 3 – $\rho=250$ кг/м³, $\Pi=46\%$

Электретные ПВМ. Принцип действия волокнистого электретного фильтра основан на захвате волокнами частиц благодаря кулоновским и индукционным силам [3, 5, 6, 15–19].

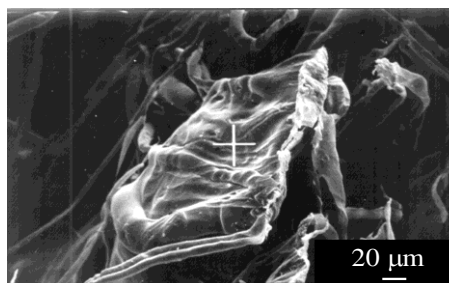
Для изготовления электретных фильтроэлементов применяют ВПМ с предварительно заряженными волокнами. Зарядку волокон осуществляют в поле высокого напряжения или коронного разряда. Разработаны технологии получения электретных фильтров из пленки полипропилена и в процессе переработки полиэтилена. Электретные фильтроэлементы сохраняют стабильный заряд при повышенных температурах: выдержка электретного фильтроэлемента при $T=80^\circ\text{C}$ в течение 100 сут. вызывает снижение эффективности фильтрации сточных вод с 99,5 до 92,0%.

Магнитные ПВМ. Технологическую основу получения данных материалов составляет метод melt-blowing, включающий дополнительно следующие операции: экструзию расплава полимера, наполненного высокодисперсными порошками феррита бария или стронция; вытягивание волокон с помощью газового потока и их обработку в магнитном поле [3, 5, 6, 9, 10]. По структуре магнитные ПВМ представляют систему когезионно скрепленных волокон, содержащих инкорпорированные частицы ферритового наполнителя (рис. 2).

Основными параметрами, характеризующими магнитный фильтрующий ВПМ, являются диаметр волокон, плотность фильтроматериала, концентрация и размер частиц наполнителя. При уменьшении диаметра волокна от 40 до 6 мкм (для масла) и до 20 мкм (для воды) эффективность фильтрации увеличивается от 10 до 100%. Если волокна не содержат частиц магнитного наполнителя, эта зависимость сдвигается в область меньших значений диаметра волокон, т.е. для улавливания всех частиц диаметр волокон должен быть менее 3–4 мкм.



1)



2)

Рисунок 2 – Структура магнитного ПВМ:

1 – участок наполненного волокна (диаметр до 100 мкм),
2 – участок волокна с когезионно прикрепленными частицами феррита

При повышении концентрации ферритового наполнителя от 5 до 30% эффективность фильтрации масла возрастает от 30 до 100%, а воды – от 60 до 100%. Полную очистку воды от частиц примесей с диаметром более 5 мкм обеспечивает введение в ВПМ феррита в количестве 20%. Полностью воду и масло можно очистить с помощью фильтроматериала плотностью более 0,6 г/см³.

Адсорбционные и микробицидные ВПМ. Адсорбционные ВПМ эффективны для комплексной глубокой очистки промышленных стоков, в которых одновременно присутствуют взвеси твердых частиц, эмульгированные нефтепродукты, растворенные соли тяжелых металлов, органические токсиканты и детергенты при значительных колебаниях кислотности и состава стоков.

Особенность структуры ВПМ состоит в адгезионном закреплении частиц адсорбента на волокнах (рис. 3 а). Перерабатывать адсорбенты совместно с полимером в процессе получения ВПМ нецелесообразно, т.к. пористые частицы инкапсулируются связующим и теряют адсорбционные свойства (рис. 3 б).

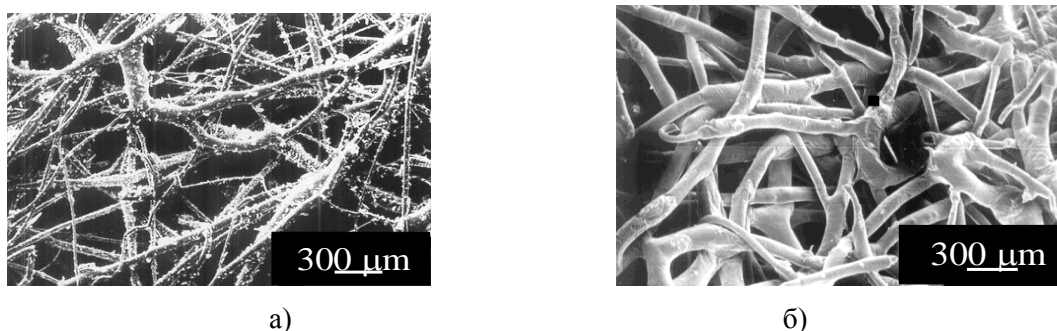


Рисунок 3 – Электронно-микроскопические снимки ВПМ на основе ПЭВД, модифицированного древесным активированным углем (13,8%):

- 1 – частицы угля инжектированы в газополимерный поток,
- 2 – частицы угля экструдировались с расплавом полимера

Экспериментально установлено, что в ВПМ можно ввести не более 20–25% модификатора, соблюдая условие его адгезионного закрепления на поверхности волокон. Технология введения пористых адсорбентов в melt-blown ВПМ, исключая их инкапсуляцию связующим, позволяет получать материалы с высокими адсорбционными характеристиками. Установлено, что melt-blown материалы, состоящие из тонких лиофильных волокон ПЭ или ПП являются хорошими абсорбентами нефти [20]. Нефтеудерживающая способность таких материалов достигает 10 г/г и более, что превышает аналогичные параметры композиционных материалов, предназначенных для сбора нефтепродуктов. Высокая степень извлечения нефтяного масла при фильтровании через melt-blown ВПМ замасленной воды составляет 60–90%.

Биологически активные ВПМ предназначены для глубокой биоутилизации загрязнителей сточных вод путем их трансформации в нетоксичные формы с помощью иммобилизованных на носителе микроорганизмов. Усовершенствованные технологии melt-blowing позволяют в едином производственном цикле изготавливать и модифицировать волокнистые полимерные носители (ВПН), придавая им дополнительные функциональные свойства, направленные на повышение совместимости с микроорганизмами при регулировании их активно-

сти [21, 22]. Удельная поверхность загрузки биофильтров из ВПН с носителями из ПА, ПП или ПЭВД с плотностью 100–400 кг/м³ с учетом коэффициента заполнения биофильтра 0,5 достигает (7–11)·10³ м²/м³. Достоинствами ВПН из melt-blown материалов являются низкая насыпная масса (~100–120 кг/м³), химическая и биологическая инертность, а также широкие технологические возможности придания материалу дополнительных функциональных свойств (сорбционных, электростатических и др.). ВПН превосходит по сорбционным параметрам типовые носители микроорганизмов. Биофильтр с ВПН из ПП не уступает по качеству очистки химических стоков биофильтру, заполненному керамзитом. Степень конверсии отдельных загрязнителей лежит в пределах от 35 до 100%, независимо от типа биофильтра. ВПН обеспечивают высокую эффективность биоочистки при больших расходах стоков, содержании значительных концентраций нефтепродуктов и при наличии в стоках примесей токсичных веществ.

Заключение. Таким образом, широкие возможности melt-blowing технологии позволяют получать ВПМ, которые обладают уникальными свойствами и являются перспективными материалами для эффективной очистки природных и сточных вод от загрязнений широкого спектра различных реагентов.

Список цитированных источников

1. Буря, А. И. Вода – свойства, проблемы и методы очистки: Монография / А. И. Буря, Е. Ф. Кудина. – Днепропетровск : Пороги. – 2006. – 520 с.
2. Химия и микробиология воды: учеб. пособие / Е. Ф. Кудина, О. А. Ермолович, Ю. М. Плескачевский; под ред. Ю. М. Плескачевского, А. С. Неверова ; М-во образования Респ. Беларусь, Белорус. гос. ун-т трансп. – Гомель : БелГУТ, 2010. – 335 с.
3. Electrets in engineering: fundamentals and applications / Kestelman V.N., Pinchuk L.S., Goldade V.A. – Kluwer Academic Publishers: Boston, Dordrecht, London, 2000. – 281 p.
4. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы. – М. : Химия. – 1989. – 464 с.
5. Кудина, Е. Ф. Перспективы применения волокнистых материалов для очистки природных и сточных вод / Е. Ф. Кудина, Л. С. Пинчук // ВодаMagazine. – 2008. – №2 (6). – С. 20–24.
6. Pinchuk L. S., Goldade V. A., Makarevich A. V., Kestelman V. N. Melt Blowing: Equipment, Technology and Polymer Fibrous Materials / L.S. Pinchuk [and etc]. – Berlin: Springer. – 2002. – 212 p.
7. Кравцов, А. Г. Полимерные волокнисто-пористые фильтрующие материалы / А. Г. Кравцов [и др.] ; под общ. ред. Ю. М. Плескачевского. – Гомель : БелГУТ, 2012. – 319 с.
8. Плевачук, В. Г. Структурные и адсорбционные характеристики нетканых волокнистых полимерных фильтрующих материалов, полученных методом пневмоэкструзии / В. Г. Плевачук [и др.] // Химические волокна. – 1997. – № 1. – С. 31–34.
9. Макаревич, А. В. Физико-химические и технологические принципы создания активных пленочных и волокнистых материалов на основе термо-

- пластов: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / А. В. Макаревич. – Минск, 2000. – 42 с.
10. Кравцов, А. Г. Электрические и магнитные поля в полимерных волокнистых фильтроматериалах для тонкой очистки многофазных сред. Автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.02.01 / А. Г. Кравцов. – Гомель, ИММС НАН, 2007. – 44 с.
 11. Вертячих, И. М. Полимерные волокнистые melt-blown материалы для ликвидации аварий с разливами нефти и нефтепродуктов / И. М. Вертячих, В. И. Жукалов // Чрезвычайные ситуации: образование и наука. – 2011. – № 1 (6). – С. 53–58.
 12. Кравцов, А. Г. Полимерные волокнистые фильтры для преодоления экологических последствий чрезвычайных ситуаций / А. Г. Кравцов, С. А. Марченко, С. В. Зотов ; под общ. ред. А. Г. Кравцова. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2008. – 280 с.
 13. Полимерные волокнистые melt-blown материалы / В. А. Гольдаде [и др.]; под науч. ред. Л. С. Пинчука. – Гомель : ИММС НАНБ, 2000. – 260 с.
 14. Бобрышева, С. Н. Новые результаты разработки отечественных адсорбентов для нефти и нефтепродуктов / С. Н. Бобрышева, М. М. Журов, Л. О. Кашлач // Чрезвычайные ситуации: образование и наука. – 2012. – Т. 7. – № 2. – С. 28–33.
 15. Makarevich, A. V. Aerobic treatment of industrial wastewaters by biofilters with fibrous polymeric biomass carrier / A. V. Makarevich, I. A. Dunaitsev, L. S. Pinchuk // *Bioprocess Engineering*. – 2000. – V. 22, № 2. – Pp.121–126.
 16. Макаревич, А. В. Новые полимерные носители в фильтрах биологической очистки сточных вод / А. В. Макаревич, Л. С. Пинчук, И. А. Дунайцев // Доклады АНБ. – 1997. – Т. 41. – № 1. – С.114–118.
 17. Influence of electret state of polymer fibrous materials on sorption of petroleum products / V. Goldade, V. Zhukalov, S. Zotov. – *AIP Conference Proceedings*. – Vol. 2308, Issue 1 (publ. 01.12.2020).
 18. Кравцов, А. Г. Особенности формирования электретного заряда в волокнах из полипропилена / А. Г. Кравцов, Х. Брюниг // Химические волокна. – 2000. – №3. – С. 36–41.
 19. Кравцов, А. Г. Особенности электретного состояния melt-spun и melt-blown волокон из полипропилена / А. Г. Кравцов, С. В. Зотов, Х. Брюниг // *Механика композитных материалов*. – 2000. – Т.3 6. – № 6. – С. 819–830.
 20. Котов, С. Г. Влияние условий проведения испытаний сорбционных материалов для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на кинетику сорбции / С. Г. Котов, М. А. Ксенофонтов, Ю. В. Заневская // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация. – 2007. – № 1 (21). – С. 54.
 21. Магнитный носитель биомассы фильтра для биологической очистки сточных вод: пат. 6928 Респ. Беларусь, МКИ7 С 02 F 3/02, В 01 D 39/16 / Л. С. Пинчук [и др.]. – № 20020103 ; заявл. 08.02.02; опубл. 30.03.05 //

Афіцыйны бюлетэнь / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці Рэспублікі Беларусь. – 2005. – № 1.

22. Носитель биомассы фильтра для биологической очистки сточных вод и способ его изготовления: пат. 7228 Респ. Беларусь, МКИ7 С 02 F 3/02, В 29 С 41/02 / Л.С. Пинчук [и др.]. – № 20020071 ; заявл. 29.01.02 ; опубл. 30.09.05 // Афіцыйны бюлетэнь / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці Рэспублікі Беларусь. – 2005. – № 3.

УДК [574 + 504] (576)

**ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ КОМПЛЕКСНОЕ ОБСЛЕДОВАНИЕ ТРАССЫ
ПРОЕКТИРУЕМОГО ВОДНОГО ПУТИ Е-40 И КАСКАДА
ВОДОХРАНИЛИЩ В ПРЕДЕЛАХ БЕЛАРУСИ**

*В. Е. Левкевич¹, Г. И. Касперов², В. С. Решетник³, А. В. Бузук⁴,
Д. С. Миканович³*

¹ УО «Белорусский национальный технический университет», Минск, Беларусь, v.lev20214@mail.ru

² УО «Белорусский государственный технологический университет», Минск, Беларусь

³ Объединенный институт проблем информатики НАН Беларуси, Минск, Беларусь, rsvlad@tut.by

⁴ Университет гражданской защиты МЧС, Минск, Беларусь, uk007@rambler.ru

Аннотация. В результате предварительного обследования участка трассы будущего водного пути Е-40 и каскада водохранилищ, расположенного по территории Беларуси, были в режиме фонового прогноза определены возможные последствия развития руслового процесса. Дана прогнозная оценка масштабам деформаций берегов проектируемых водохранилищ. Определены современные эффективные, с точки зрения экономики, инженерные мероприятия по берегоукреплению. Рассмотрены варианты устройства гидроузлов с учетом предполагаемых напоров.

Ключевые слова: транспортный коридор, русловой процесс, переработка берегов, каскад водохранилищ.

**PRELIMINARY COMPREHENSIVE INSPECTION OF THE ROUTE
PROJECTED WATERWAY E-40 AND CASCADE
RESERVOIRS IN BELARUS**

*V. E. Levkevich, G. I. Kasperov, V. S. Reshetnik, A. V. Buzuk,
D. S. Mikanovich*

Abstract. As a result of a preliminary survey of a section of the route of the future E-40 waterway and a cascade of reservoirs located in Belarus, the possible consequences of the development of the channel process were determined in the background forecast mode. A predictive assessment was made of the scale of deformations of the banks of the projected reservoirs. The modern, economically efficient engineering measures for bank protection have been determined. The options for the arrangement of hydrosystems are considered, taking into account the expected heads.