4847447

*На правах рукописи*

**МАКАРОВА ЮЛИЯ АЛЕКСАНДРОВНА**

# СНИЖЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТОЧНЫХ ВОД ХИМИЧЕСКИХ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ НА ВОДНЫЕ ОБЪЕКТЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АГРОПРОМЫШЛЕННОГО КОМПЛЕКСА

**03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии)**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

1 9 МАЙ 2011

**Казань - 2011**

Диссертационная работа выполнена на кафедре экологии и охраны окружающей среды Энгельсского технологического института (филиал) Саратовского государственного технического университета

| | |
|---|---|
| Научный руководитель: | кандидат химических наук, доцент<br>**Собгайда Наталья Анатольевна** |
| Официальные оппоненты: | доктор технических наук, профессор<br>**Свергузова Светлана Васильевна** |
| | доктор технических наук, доцент<br>**Шулаев Максим Вячеславович** |
| Ведущая организация: | Брянская государственная инженерно-технологическая академия |

Защита состоится « 1 » июня 2011 года в 14:00 часов на заседании совета Д 212.080.02 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Казанском государственном технологическом университете по адресу: г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Электронный вариант автореферата размещен на сайте Казанского государственного технологического университета (www.kstu.ru)

Автореферат разослан « 30 » апреля 2011 года

Ученый секретарь
диссертационного совета А.С. Сироткин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Очистка сточных вод и утилизация отходов являются актуальными экологическими проблемами не только в Российской Федерации, но и в мире. Основными загрязнителями сточных вод (СВ) химической и нефтехимической промышленности являются ионы тяжелых металлов (ИТМ) и нефтепродукты (НП). Тяжелые металлы (медь, цинк, свинец, кадмий и др.) представляют серьезную опасность с точки зрения их биологической активности и токсических свойств. Нефтепродукты, попадая в водоемы, приводят к нарушениям экологического баланса и делают невозможным нормальное функционирование биологических систем.

Для минимизации воздействия на водные объекты химической и нефтехимической отраслей на российском и зарубежном рынках имеется большое разнообразие сорбционных материалов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов. Сорбенты создаются на основе активированных углей, природных материалов, наноматериалов и др. Многие из них являются достаточно эффективными и обладают высокой сорбционной емкостью, однако, зачастую энергетические и материальные затраты на их производство определяют высокую стоимость продукта, что не удовлетворяет требованиям потребителей. Вместе с тем перспективные и экономически выгодные сорбенты представляется возможным изготавливать из вторичного сырья. Данные материалы позволяют решить сразу две проблемы: очистка воды и одновременно утилизация отходов. Однако применение исходных материалов в качестве сорбентов малоэффективно, поэтому работы, направленные на создание новых дешевых и высокосорбционных материалов, полученных при активации отходов, весьма ***актуальны*** и имеют большое ***научное и практическое*** значение.

В настоящей диссертационной работе исследована возможность использования в качестве сорбционного материала для НП и ИТМ отходов агропромышленного комплекса. Таким образом, в работе комплексно решается экологическая задача: отходы предприятий по переработке сельскохозяйственной продукции, деревообработке, производству хлопчатобумажных тканей переводятся в ранг вторичных материальных ресурсов, что также определяет актуальность работы в экологическом плане.

**Целью настоящей работы** являлось решение экологических проблем, связанных со снижением негативного воздействия нефте- и металлсодержащих сточных вод химических и нефтехимических предприятий на гидросферные комплексы по результатам разработки и применения ресурсосберегающих перспективных сорбентов на основе активированных целлюлозо- и лигнинсодержащих отходов (ЦЛО)

переработки сельскохозяйственной продукции, деревообработки, производства хлопчатобумажных тканей.

В связи с этим в работе решались следующие **задачи:**

1) провести мониторинг твердых промышленных и сельскохозяйственных отходов, образующихся на территории Саратовской области;

2) проанализировать снижение влияния на водные экосистемы ИТМ и НП в составе сточных вод при использовании различных сорбционных материалов, полученных при активации и модификации отходов агропромышленного комплекса;

3) провести оценку токсичности вод до и после очистки СВ послойными фильтрами (ПФ) и изучить влияние внешних факторов: pH среды, температуры раствора, напряженности постоянного магнитного поля на эффективность удаления ИТМ из стоков;

4) разработать технологические рекомендации по созданию ресурсосберегающих сорбционных материалов и дать эколого-экономическое обоснование их разработки и изготовления;

5) предложить способы утилизации отработанных сорбентов и оценить предотвращенный экономический ущерб.

Работа выполнена на кафедре «Экология и охрана окружающей среды» Саратовского государственного технического университета (СГТУ) в соответствии с планом НИР СГТУ по научному направлению: 14 В 03. «Разработка экологосберегающих технологий, способов контроля, очистки и обеззараживания воды, почвы, переработки и утилизации техногенных образований и отходов в товары народного потребления» и в рамках конкурса «Проведение поисковых научно-исследовательских работ в целях развития общероссийской мобильности в области естественных и гуманитарных наук» (г. Белгород).

**Научная новизна работы**

Установлено, что максимальное снижение влияния ИТМ и НП в сточных водах химических и нефтехимических предприятий на водные объекты наблюдается в случае применения сорбционных материалов, полученных в результате термической обработки отходов производства хлопчатобумажных тканей (хлопкосодержащего волокна (ХСВ)) и ЦЛО.

Показана возможность снижения токсичности СВ после очистки от ИТМ разработанными послойными фильтрами (ПФ) на основе термообработанных ЦЛО и термообработанных ХСВ, обладающих высокими сорбционными свойствами ($А_{нп}$ от 14 до 27 г/г и $А_{итм}$ от 12 до 14 мг/г).

Установлено, что эффективность очистки СВ от ИТМ и НП послойными фильтрами зависит от состава среднего слоя в фильтре и условий проведения процесса очистки СВ: pH среды, температуры раствора, дополнительной обработки сточных вод магнитным полем и времени выдержки.

**Практическая значимость работы**

Предложено использование отходов агропромышленного комплекса для минимизации антропогенного воздействия объектов нефтехимических отраслей промышленности на гидросферные комплексы.

Разработаны технологические рекомендации по изготовлению экологически безопасных, ресурсосберегающих сорбционных материалов (послойные фильтры) из активированных отходов агропромышленного комплекса для очистки СВ от ИТМ и НП.

Проведенные эколого-экономические расчеты показали, что стоимость послойного фильтра составляет ~ 29 рублей за кг, срок окупаемости капитальных затрат не превышает 5 лет, ежегодный предотвращенный экономический ущерб водным ресурсам, загрязненным НП, рассчитанный для ОАО «СарНПЗ», составляет 2,3 млн. рублей, а для предприятий Саратовской области, специализирующихся на мойке автотранспорта, – 1,6 млн. рублей.

Разработанные научные положения диссертации апробированы и прошли испытания при очистке поверхностных и сточных вод на ООО «Саратовский нефтеперерабатывающий завод» («СарНПЗ», г. Саратов), ОАО «Арктика», ООО «Хенкель-Рус», ИП Вакуленко «Автомойка», МУП «Канализационно-очистные сооружения» (г. Энгельс); используются в учебном процессе при чтении лекций по дисциплинам «Техника защиты окружающей среды», «Основы водоподготовки и водоочистки», «Промышленная экология», в курсовом и дипломном проектировании в СГТУ.

**Публикации и апробация работы.** По теме диссертационной работы опубликовано 15 статей, включая 5 статей в журналах по списку ВАК МинРФ и 10 статей в реферируемых сборниках. Получено положительное решение о выдаче патента на изобретение. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на 9 международных, российских и региональных научных конференциях и совещаниях. Список публикаций приведен в конце автореферата.

**Объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованной литературы и приложений. Работа изложена на 168 страницах, содержит 19 таблиц, 68 рисунков и 175 литературных источников.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *введении* обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи работы, отражены научная новизна и практическая значимость, апробация работы, основные положения, выносимые на защиту.

**В главе 1** проанализированы литературные данные по основным характеристикам ряда сорбционных материалов, полученных из отходов

агропромышленного комплекса. Рассмотрены основные способы получения и активации сорбентов, их структура, строение, сорбционные свойства, достоинства, недостатки и практическое применение. Изучены данные по применению и способам модификации (термические и реагентные) сорбентов из целлюлозолигниносодержащих отходов: лузги пшеницы, подсолнечника, гречихи, древесины. Анализ литературных данных позволил сформулировать основные цели и задачи дальнейшей научной работы.

**Глава 2** посвящена проведению мониторинговых исследований образования отходов в Саратовской области. На территории Саратовской области ежегодно образуется более 3,6 млн т отходов, 91 % их направляется на хранение. Саратовская область является аграрным регионом, поэтому большую часть составляют отходы предприятий по переработке сельскохозяйственной продукции, также существуют отходы текстильной, деревообрабатывающей и других отраслей промышленности. Применение отходов в качестве вторичного сырья для получения сорбентов позволяет уменьшить количество занимаемых полезных площадей под хранение отходов и получить с минимальными экономическими затратами новые сорбционные материалы для очистки загрязненных стоков.

**Глава 3** посвящена описанию объектов и методов исследования. Объектами исследования явились *отходы:* лузга подсолнечника, пшеницы, проса, древесная стружка, хлопкосодержащие волокна (ХСВ); *модельные растворы*: а) содержащие НП с начальной концентрацией $C_{нач}$ = 20 мг/л; б) содержащие ИТМ кадмия, цинка, меди, свинца $C_{нач}$=10 мг/л; в) сточные воды ОАО «СарНПЗ» $C_{нач}$ = 15 мг/л. Приведены методики приготовления рабочих растворов с использованием реактивов марок «хч» и «чда».

Дано описание используемых в работе электрохимических и физико-химических методов исследования (вольтамперометрия, фотометрия, pH-метрия, растровая электронная микроскопия, газовая хроматография, ИК-спектрометрия, дериватографический и рентгенофазовый анализы, газовый анализ определения удельной поверхности), которые позволили достаточно точно изучить закономерности и механизмы процессов сорбции при извлечении ИТМ и НП. Представлены основные уравнения и методики для расчета эффективности очистки, сорбционной емкости. Описаны характеристики и возможности использованного в работе оборудования: анализатор вольтамперометрический «АКВ-07 МК», концентратомер нефтепродуктов «КН-2М», преобразователь ионометрический «И-500», газовый хроматограф «Кристалл-500», фотоэлектроколориметр «КФК-3-01», дериватограф Q-1500 D, совмещенный ТГА/ДСК/ДТА, анализатор SDT Q600, ИК-спектрометр с Фурье-преобразователем NICOLET 6700, рентгеновский дифрактометр «ДРОН-2,0», электронный микроскоп фирмы «Karl Zeiss», растровый

ионно-электронный микроскоп «Quanta 200 3 D». Обработка экспериментальных данных проводилась согласно ГОСТ Р ИСО 5725-2002 «Точность, правильность, прецизионность».

**В главе 4** приведены результаты эксперимента и обсуждение полученных данных. Рассмотрено ***влияние температуры термообработки отходов*** предприятий по переработке сельскохозяйственной продукции: лузги пшеницы, проса, подсолнечника и отходов деревообработки – древесной стружки на ***эффективность очистки*** сточных вод от ионов тяжелых металлов (раздел 4.1). Проведенный термогравиметрический анализ данных отходов позволил установить, что их разложение и основная потеря массы происходят с экзотермическим эффектом, при температурах более 100 $^0$C, поэтому термообработку отходов проводили при температурах от 100 до 400 $^0$C (шаг 100 $^0$C) в специальной форме, позволяющей ограничить доступ кислорода из воздуха. Рассчитанные значения эффективности очистки представлены в таблице 1.

По результатам анализа показано, что наиболее высокой эффективностью очистки СВ от ИТМ обладают отходы, термообработанные при T = 300 $^0$C в течение 20 мин. Сорбенты, полученные при данных условиях термической активации (при T = 300 $^0$C, $\tau$ = 20 мин) из отходов (лузга пшеницы, проса, подсолнечника и опилки), исследовали на способность извлекать НП из СВ. В качестве НП использовали машинное масло. Результаты исследований показали, что эффективность очистки (рис. 1) и полная нефтеемкость (А, г/г) снижаются в ряду: *лузга проса (А=9) >опилки (А=6) > лузга пшеницы (А=4) > лузга подсолнечника (А=3).*

Более тонкая структура лузги проса легче разлагается при температуре, чем прочная лузга подсолнечника. При термической обработке отходов происходит изменение исходных характеристик сорбента (цвет, насыпная плотность, микроструктура).

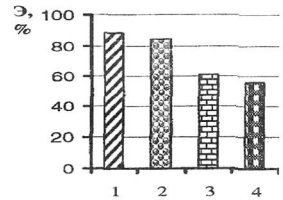


*Рис. 1. Эффективность очистки СВ от НП ТЦЛО: 1 – просо,2 – опилки, 3 – пшеница, 4 – подсолнечник*

Микроструктурный анализ образцов показал, что в объеме материала и на поверхности сорбента появлялись рыхлые конгломераты, имеющие выступы, трещины, каналы, что свидетельствует о высокой дефектности их структуры, которые обусловливают высокие сорбционные свойства. Известно, что в состав данных отходов входят лигнин и целлюлоза, при термическом разложении которых предположительно образуется углерод, который обусловливает сорбционные свойства сорбентов. Анализ рентгенограмм

показал наличие углерода в аморфной фазе, были обнаружены углы отражения (3,370), характерные для аморфного углерода.

**В параграфе 4.2** проведены сравнительные исследования и проанализированы характеристики исходных и модифицированных сорбентов на основе шелухи пшеницы. Анализ рентгенограмм показал, что состав ЦЛО после термической обработки становится практически идентичным. Поэтому последующие исследования проводились на примере шелухи пшеницы. Изучали сорбенты: *ШП1* – шелуха пшеницы без модификации, *ШП2* – шелуха пшеницы после термической обработки при температуре 300 $^0$С в течение 20 мин, *ШП3* – шелуха пшеницы, активированная в 0,2 н растворе соляной кислоты, *ШП4* – шелуха пшеницы, термообработанная, как сорбент *ШП2*, а затем активированная соляной кислотой, как сорбент *ШП3*. Результаты расчетов эффективности очистки СВ от ИТМ приведены в табл. 1.

Анализ полученных данных свидетельствует, что наиболее высокую эффективность очистки по отношению к ИТМ показали сорбенты *ШП2*, *ШП4*, где присутствовала термообработка. Сорбционная способность сорбента во многом зависит от количества и размера пор. Определенная нами сорбционная емкость (Е *$10^{-3}$, мг/г*) сорбентов по йоду, характеризующая количество микропор размером 1,0 нм, *ШП1(64), ШП2(15), ШП3(58), ШП4(46)* показала, что наибольшей величиной сорбционной емкости по йоду обладают сорбенты *ШП1* и *ШП3*. Следовательно, эти сорбенты имеют большее количество микропор с *d= 1 нм.*

Таблица 1

*Эффективность очистки сточных вод от ИТМ сорбентами на основе исходной и модифицированной шелухи пшеницы ($С_{нач}$=10 мг/л*

| ИТМ | ШП1 | | ШП2 | | ШП3 | | ШП4 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $С_{кон}$, мг/л | Э,% | $С_{кон}$ мг/л | Э,% | $С_{кон}$, мг/л | Э,% | $С_{кон}$,мг/л | Э,% |
| $Pb^{2+}$ | 0,68 | 93,2 | 0,538 | 94,6 | 0,415 | 95,8 | 0,101 | 98,9 |
| $Cd^{2+}$ | 0,57 | 94,3 | 0,324 | 96,8 | 0,268 | 97,3 | 0,130 | 98,6 |
| $Zn^{2+}$ | 0,19 | 98,1 | 0,051 | 99,5 | 0,068 | 99,3 | 0,020 | 99,8 |

Для термообработанных материалов эта величина снижается, что свидетельствует об образовании пор и с другими размерами, т.е. полипористых структур. Сорбционная емкость по метиленовому голубому, характеризующая наличие мезопор *(1,5-1,7 нм)*, для всех сорбентов была близка к нулю. Следовательно, количество пор с таким размером в структуре материалов минимально, и наши сорбенты либо микропористые, либо макропористые. Основные сведения о сорбционных свойствах материалов и характере сорбции позволяет получить изотерма сорбции. Кинетические исследования показали, что при сорбции $Pb^{2+}$ сорбентами равновесие в системе достигается за 20 мин, а равновесная сорбционная емкость *($А_р$, мг/г)* увеличивается в ряду: *3 (ШП1)< 15 (ШП3)< 17 (ШП2)<*

*21 (ШП4).* По теории БЭТ формы изотерм .1, 3, 4 на рис. 2 указывают на наличие в сорбентах микропор. Крутизна изотерм 4 и 3 характеризует наличие ультрамикропор. Изогнутая форма изотермы 2 характерна для сорбентов со смешанной микро- и макропористостью, что подтверждает наше объяснение минимальной величины по йодопоглощению сорбентом ШП2 ($E_{ШП2}$=15 мг/г). Увеличение пористости и образование пор с различными размерами при термообработке подтверждается проведенной нами растровой микроскопией (рис. 3), размеры пор для сорбента ШП2 составили ~0,8 и ~4-5 нм.

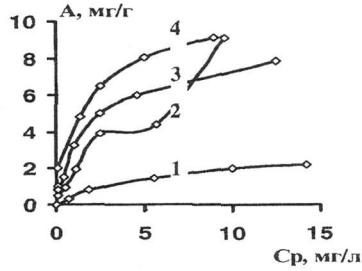
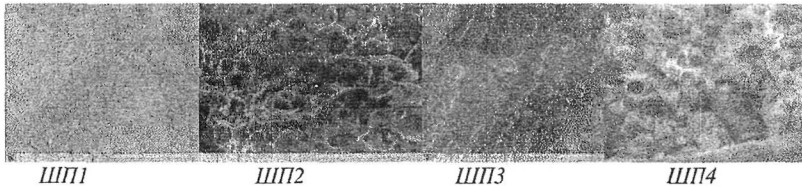



*Рис. 2. Изотермы сорбции ионов Pb (II) сорбентов: 1 – ШП1, 2 – ШП2, 3 – ШП3,4 – ШП4*



*ШП1* *ШП2* *ШП3* *ШП4*

*Рис. 3. Микроструктурные исследования сорбентов (х 500)*

Активация температурой до обработки кислотами *(ШП4)* приводит к образованию пористых структур с более развитой поверхностью, что указывает на возможность физической сорбции ИТМ из растворов. При активации происходит изменение и внутренней структуры сорбентов, что подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. 4). Кривая термообработанного образца для $OH^-$ групп (3365 $см^{-1}$) идет ниже, чем после кислотной активации. Эта закономерность наблюдается и для асимметричной группы $CH_2$ (2930 $см^{-1}$).

После кислотной обработки появляется комбинация асимметричного и деформационного крутильного колебания группы $NH_3$ (2211 $см^{-1}$). Кислотная обработка способствует образованию карбоксилат-ионов (1400-1600 $см^{-1}$). Наличие функциональных групп указывает на возможность хемосорбционного механизма при извлечении ИТМ из сточных вод. Кислотная обработка приводит к образованию новых активных групп с отрицательными зарядами (рис. 4), что

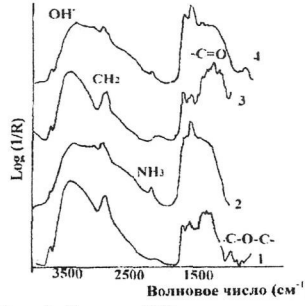



*Рис. 4. Данные ИК-спектроскопии сорбентов: 1 – ШП1, 2 – ШП2, 3 – ШП3, 4 – ШП4*

объясняет их высокие сорбционные свойства. Несмотря на то, что сорбенты П4 показали наиболее высокие значения эффективности очистки Э=99,0%, их получение экономически невыгодно и экологически неоправданно из-за больших затрат чистой воды на промывку. Поэтому в дальнейшем нами предлагается использовать сорбент ШП2, обладающий достаточно высокими сорбционными свойствами ($А_{ИТМ}$= 17 мг/г; $А_{НП}$= 3 г/г, суммарный объем пор по воде $V_{пор}$=0,3 $см^3$/г, удельная поверхность $S_{уд}$=188 $м^2$/г), с минимальными экономическими затратами.

**В параграфе 4.3 изучено получение и применение ХСВ** (отход ткацкого производства хлопчатобумажных тканей ООО «НИТКАН» в г. Энгельсе Саратовской области) в качестве сорбента для НП и ИТМ. Его образуется 1,5-2,0 тонны в год в процессе ткачества в момент переплетения нити утка с нитью основы. Предварительно проведенный термогравиметрический анализ исходного ХСВ показал, что в диапазоне температур 200-500 $^0$С происходит преобразование ХСВ, что определило направление дальнейших исследований по термической активации материала. Показано, что при варьировании температуры (t=200-500 $^0$С с шагом 50$^0$С) и времени ($\tau$ = 2-10 мин с шагом 2 мин) обработки ХСВ оптимальными являются t = 450$^0$С и $\tau$ = 8 мин. Обработка проводилась без доступа воздуха в специальной ячейке. При этих условиях образуется термообработанное ТХСВ, обладающее высокими сорбционными характеристиками при очистке СВ от ИТМ (табл. 2). Время достижения сорбционного равновесия составило 30 мин, в течение которого сорбент выдерживали в модельных сточных водах из расчета оптимального соотношения 2 г/л.

Таблица 2

*Эффективность очистки (Э,%) различных ИТМ из СВ сорбентом ТХСВ ($С_{нач}$=10 мг/л)*

| Катион металла | $С_{кон}$, мг/л | Э, % | r , нм | Адсорбция А, мг/г |
|---|---|---|---|---|
| Свинец (II) | 0,54 | 94,5 | 0,126 | 6,9 |
| Кадмий (II) | 0,39 | 96,0 | 0,099 | 13,2 |
| Цинк (II) | 0,17 | 98,3 | 0,083 | 14,4 |
| Медь (II) | 0,01 | 99,9 | 0,080 | 15,1 |

Установлено, что эффективность очистки (табл. 2) уменьшается в ряду: $Cu^{+2} > Zn^{+2} > Cd^{+2} > Pb^{+2}$ и зависит от размера катионов металла, радиусы которых увеличиваются в той же последовательности. В соответствии с теорией многослойной и полимолекулярной адсорбции БЭТ в поры адсорбента более эффективно и глубоко проникают ионы с меньшими радиусами. Они максимально заполняют поры более глубоких слоев и прочно удерживаются в них за счет физической и хемосорбции, в последующие слои сорбируются ионы с бóльшими радиусами, но величина их сорбции снижается, так как поры уже частично заняты.

Определенная нами сорбционная емкость (Е) сорбентов по йоду, характеризующая количество микропор с размером 1,0 нм (ХСВ – 24 мг/г, ТХСВ – 91 мг/г), показала, что при термообработке количество микропор с

*d = 1 нм* возрастает в ~3,5 раза. Сорбционная емкость по метиленовому голубому составила для ХСВ – 33 г/г, для ТХСВ – 185 г/г. Эти данные подтверждают увеличение пористости после термообработке ХСВ ($S_{уд}$ = 1700 м$^2$/г, $V_{пор}$ = 1, 4 см$^3$/г).

Наряду с физической сорбцией извлечение ИТМ происходит и за счет хемосорбционных процессов. ХСВ представляет собой почти чистую целлюлозу – природный полимер, элементарные звенья которого имеют следующую химическую формулу $(-C_6H_{10}O_5-)_n$. Характерной особенностью целлюлозы является наличие в каждом элементарном звене трех гидроксильных групп – $OH^-$. Функциональная гидроксильная группа способна взаимодействовать с ИТМ за счет замещения катионов водородов на катионы металла по схеме: $zR{\cdot}OH+Me^{z+}+zOH^- \rightarrow zR{\cdot}OMe+zH_2O$.

Анализ ИК спектров ХСВ и ТХСВ (рис. 5) показал, что интенсивность спектра для гидроксильных групп (3365 см$^{-1}$) и асимметричной группы $CH_2$ (2930 см$^{-1}$) ТХСВ значительно ниже, чем для ХСВ без термообработки, но повышается спектр для карбоксилат-ионов (1400-1600 см$^{-1}$). Вероятнее всего, в процессе температурной обработки происходят разрыв водородных связей, удаление водорода и образование отрицательного заряда на поверхности сорбента. В этом случае очистка ИТМ может происходить по схемам:

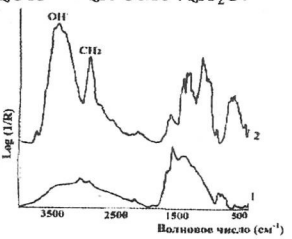



*Рис. 5. ИК-спектры: 1 – ТХСВ, 2 – ХСВ*

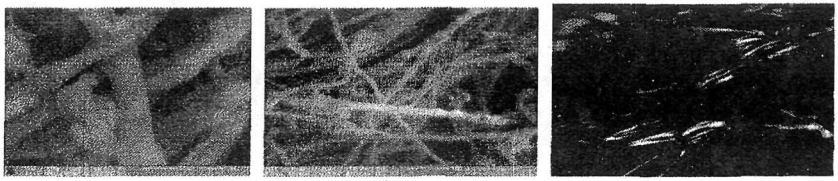
$$zR\text{-}C\text{-}\cdot O^- + Me^{z+} \rightarrow zR\text{-}C\text{-}O\text{-}Me_z$$

или

$$zR\text{-}C^- + Me^{z+} \rightarrow zR\text{-}C\text{-}Me_z.$$

Проведенные исследования по извлечению НП из стоков с помощью ТХСВ позволили установить, что полная нефтеемкость составила А=12 г/г, а максимальная эффективность очистки СВ при $C_{нач}$=20 мг/л – 90% .

Микроструктурные исследования ТХСВ (рис. 6) показали, что волокна обладают рыхлой поверхностью с частичной деформацией, что способствует увеличению сорбционной емкости. Отдельные волокна переплетаются, образуя каркас. Очистка НП происходит не только за счет сорбции в порах, но и за счет механической фильтрации и задержки между волокнами (рис.6, *в*).



а б в

*Рис. 6. Микроструктура ТХСВ: а) х500; б) х250 ; в) после сорбции НП, х500*

### 4.4. Создание композиционных материалов на основе отходов

Для предотвращения технических сложностей использования термообработанных порошкообразных сорбентов ШП1-ШП6 и создания жесткосвязанной структуры были изготовлены композиционные материалы с использованием различных по природе и свойствам связующих компонентов.

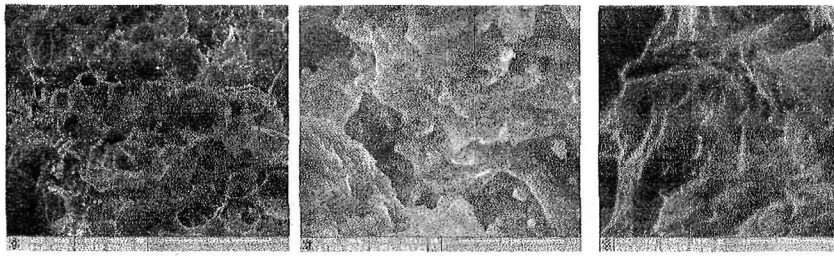
В качестве связующих использовали: эпоксидную смолу *«СОМ-1»*, парафин *«СОМ-2»*, дибутилфталат *«СОМ-3»* (в количестве 20 %) и *полимерную матрицу (ПМ)*, обладающую хемосорбционными свойствами, полученную по технологии поликонденсационного наполнения (М.М. Кардаш). На основе полимерной матрицы были созданы 3 вида композиционных материалов: 1) *«СОМ-Х»* – ПМ+ТХСВ (9:1); 2) *«СОМ-П»* – ПМ+ШП2 (7,5:2,5); 3) *«СОМ-ХП»* – ПМ+ ШП2+ ТХСВ (6:2:2). Полученные композиционные материалы использовали для очистки модельных сточных вод от ИТМ (табл. 3).

Таблица 3

*Эффективность очистки СВ от ИТМ композиционными материалами ($С_{нач}$=10 мг/л)*

| Фильтр | СОМ-1 | | | СОМ-2 | | | СОМ-3 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ИТМ | Cd | Pb | Zn | Cd | Pb | Zn | Cd | Pb | Zn |
| $С_{кон}$, мг/л | 6,5 | 5,0 | 9,1 | 9,5 | 9,9 | 10,0 | 6,4 | 8,9 | 8,4 |
| Э,% | 34,6 | 49,5 | 9,2 | 4,9 | 1,1 | 0 | 35,2 | 10,8 | 19,6 |
| Фильтр | СОМ-П | | | СОМ-ХП | | | СОМ-Х | | |
| $С_{кон}$, мг/л | 7,1 | 7,0 | 7,7 | 5,9 | 5,1 | 7,6 | 8,2 | 9,9 | 9,0 |
| Э,% | 29 | 29,5 | 22,4 | 40,9 | 49,3 | 23,7 | 17,5 | 1,2 | 10 |

Установлено, что добавление связующих компонентов в сорбционные материалы приводит к увеличению их механической прочности, но к снижению эффективности очистки стоков. Это происходит за счет того, что связующий материал забивает и экранирует поры образца и, как следствие, снижает сорбционную емкость. Это подтверждается микроструктурными исследованиями морфологии образцов (рис. 7), где показано наличие высокопористой поверхности у термообработанной шелухи пшеницы (сорбент ШП2) и ее отсутствие у образцов со связующими добавками.



*ШП2* *«СОМ-3»* *«СОМ-П»*

*Рис. 7. Морфология поверхности образцов (х500)*

При введении связующего происходит деформация хлопьев сорбента при механическом перемешивании, что приводит к снижению межзеренной и межхлопьевой пористости сорбента. Композиционный материал «СОМ-ХП», изготовленный на основе полимерной матрицы, показал более высокие сорбционные свойства (Э = 49,3%) по сравнению с другими исследуемыми материалами. Это связано с ионообменными свойствами самой полимерной матрицы, в структуре которой имеются активные функциональные группы, обладающие хемосорбционными свойствами (М.М. Кардаш).

Установлено, что использование материалов с полимерным связующим для удаления НП из СВ неэффективно (Э = 15-20%).

**4.5. Создание послойных фильтров.** В связи с тем, что введение связующей добавки значительно снижает сорбционные свойства материала, предложено изготавливать послойные фильтры. Их изготавливали путем укладки отходов в специальный полимерный корпус таким образом, чтобы внешние слои содержали ТХСВ, а внутренний – сорбент из термообработанных отходов (ТО) при $T = 300^0C$ и $\tau = 20$ мин (фильтр №1 – шелуха пшеницы, №2 – шелуха подсолнечника, №3 – опилки, №4 – шелуха проса, №5 – смесь в равных массовых долях всех вышеперечисленных ТО). Соотношение волокнистых и целлюлозосодержащих отходов (2:8 масс.). Внешние волокнистые слои играют роль каркаса для сыпучих, порошкообразных сорбентов и при фильтрации сточных вод не уносятся с жидкостью (рис. 8). Модельные фильтры использовали для очистки сточных вод от НП ($C_{нач}$ = 200 мг/л) в динамическом режиме (рис. 9). В качестве НП использовали машинное масло. Измерения проводили при температуре 293 К и pH = 7,0.

Рассчитанные значения полной нефтеемкости (А, г/г) для фильтров увеличиваются в ряду: *14 (№ 2)< 15 (№1) < 17 (№ 4)< 23 (№ 3) < 27 (№ 5).* Результаты динамической сорбции (рис. 9) показали, что максимальной эффективностью очистки при большем объеме фильтруемой воды обладал фильтр, в котором средний слой состоял из смешанных целлюлозосодержащих отходов. Полученный факт, вероятнее всего, обусловлен тем, что в смеси сорбентов реализуется более развитая пространственно-каркасная структура, повышающая сорбционные свойства материала к более объемным молекулам НП. Удаление НП происходит за счет не только физической адсорбции в порах сорбентов, но и механического улавливания в межхлопьевых пространствах.

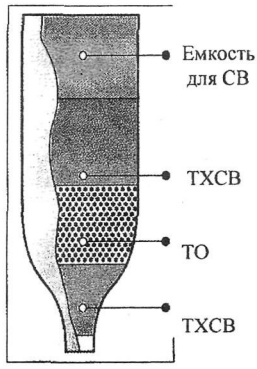



*Рис. 8. Композиционный фильтр*

Фильтры различных составов анализировали на способность поглощать ИТМ. Оказалось, что эффективность очистки ИТМ практически не зависит от состава фильтра и варьируется от 85 до 95%. Вероятнее всего, это объясняется тем, что термообработанные отходы имеют аналогичный исходный состав (лигнин, целлюлоза) и после термической обработки становятся практически идентичными. Фильтр № 1 изучали на способность очистки СВ от ИТМ в динамическом режиме (рис. 10). Установлено, что рассчитанные величины полной сорбционной емкости (А, мг/г) для ИТМ увеличиваются в ряду:

$$A\,(\mathrm{Zn}) = 13{,}6 < A\,(\mathrm{Cd}) = 12{,}8 < A\,(\mathrm{Pb}) = 12{,}4$$

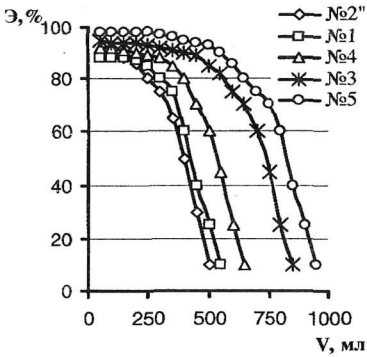



*Рис. 9. Зависимость эффективности очистки НП от объема фильтруемой СВ через различные фильтры (m=5 г)*

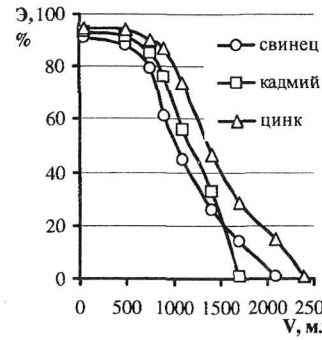



*Рис. 10. Зависимость эффективности очистки ИТМ от объема фильтруемой СВ через фильтр №1 (m=5 г)*

### 4.6. Влияние различных факторов на эффективность очистки сточных вод послойным фильтром № 1

Было изучено ***влияние магнитной обработки на сорбционную способность послойного фильтра.*** Для этого использовалась магнитная установка, создающая постоянное магнитное поле (ПМП) с выбранной величиной напряженности Н=2 *кА/м*. Сорбцию ИТМ из модельных растворов послойным *фильтром № 1* проводили в течение 1 часа тремя способами: 1 – без воздействия ПМП; 2 – обрабатывали в ПМП только модельные растворы сточных вод, а затем омагниченный раствор подвергали очистке фильтром; 3 – одновременно осуществляли фильтрацию раствора при воздействии ПМП (табл. 4).

Анализ полученных данных свидетельствует о стимулирующем воздействии магнитной обработки растворов на процессы сорбции ИТМ фильтрами. Показано, что эффект увеличивался на 6-10%, если осуществляли предварительную обработку стоков в ПМП перед началом сорбции раствора, а затем проводили фильтрационную очистку.

Таблица 4

*Влияние магнитной обработки раствора на конечную концентрацию ($C_{кон}$) и степень извлечения ИТМ (Э) послойным фильтром №1($C_{нач}$= 10 мг/л)*

| ИТМ | Данные без обработки ПМП | | Обработка СВ в ПМП во время сорбции | | Обработка СВ в ПМП до сорбции | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_{кон}$, мг/л | Э,% | $C_{кон}$, мг/л | Э,% | $C_{кон}$, мг/л | Э,% |
| ($Cd^{2+}$) | 1,19 | 87,1 | 0,82 | 91,0 | 0,61 | 93,0 |
| ($Pb^{2+}$) | 0,98 | 88,3 | 0,66 | 92,0 | 0,38 | 95,0 |
| ($Cu^{2+}$) | 1,06 | 89,0 | 0,60 | 93,9 | 0,06 | 99,4 |

Данный факт можно объяснить «ионной» гипотезой влияния МП на растворы (А. Классен). По данной теории, МП оказывает особое влияние на гидратацию ионов: чем больше и устойчивее гидратная оболочка, тем труднее ионам вступать в хемосорбционные реакции или оседать в порах адсорбента. Под влиянием МП происходит временная деформация гидратных оболочек ионов, изменяется их распределение в воде, они как бы разворачиваются к полюсам магнитов под действием силы Лоренца.

Под действием данной силы образуются пластинчатые домены ориентированных молекул воды, то есть происходит процесс «омагничивания». При этом достигается уменьшение энергии гидратации ионов, препятствующей электростатическому взаимодействию катионов с поверхностью сорбента, в результате чего эффективность сорбционной очистки повышается.

Проведенные исследования по влиянию ***pH раствора*** на эффективность очитки стоков показали, что наиболее эффективно идет очистка от ионов цинка и кадмия в диапазоне pH 6,0-10,0, от ионов свинца при pH 6,0-8,0, от ионов меди при pH= 6,0.

Установлено, что влияние ***температуры СВ*** на эффективность очистки подчиняется правилу Вант-Гоффа (при повышении температуры раствора на 10 °С скорость химических реакций возрастает в 2-3 раза). С повышением температуры раствора увеличиваются скорость диффузии ИТМ к поверхности сорбента и проникновение их в глубинные поры сорбционного материала (адсорбция). Также происходит ускорение химической реакции замещения катионов водорода на катионы металла (хемосорбция). Эти факторы и объясняют наблюдаемое повышение эффективности очистки стоков от ИТМ.

Проведена ***оценка токсичности сточных вод*** до и после очистки от ИТМ (табл. 5) методом биотестирования с использованием в качестве тест-объектов *Daphnia magna Straus* (ПНД Ф 14.1:2.3:4.7-02) и *Scenedesmus quadricauda* (ПНД Ф 16.1:2.3:3.6-02). Установлено, что в исходной сточной воде через 72 часа происходила гибель 80$\pm$3% *Daphnia magna Straus* и 75$\pm$2% *Scenedesmus quadricauda*, для выживания тест-объектов кратность разбавления исходной сточной воды оказалась равной 3. После очистки через предложенный послойный фильтр № 1 через 72 часа гибель дафний составила 7$\pm$3%, водорослей – 6$\pm$2%. При этом разбавления воды не требуется, что свидетельствует об отсутствии ее токсического действия.

Таблица 5

*Результаты биотестирования сточной воды до и после очистки от ИТМ*

| Тестируемая проба | Продолжительность теста, ч | Тест на определение токсичности воды | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Тест-объект | МВИ | Кратность разбавления до $ЛД_{50}$ |
| СВ до очистки | 72 | *Daphnia magna Straus* | ПНД Ф 14.1:2.3:4.7-02 | 3 |
| | | *Scenedesmus quadricauda* | ПНД Ф 16.1:2.3:3.6-02 | 3 |
| СВ после очистки ПФ №1 | 72 | *Daphnia magna Straus* | ПНД Ф 14.1:2.3:4.7-02 | 1 |
| | | *Scenedesmus quadricauda* | ПНД Ф 16.1:2.3:3.6-02 | 1 |

## Глава 5. Технологическая схема изготовления фильтра, рекомендации по его регенерации и утилизации, экономическое обоснование

Наиболее высоким сорбционным показателям отвечает послойный фильтр. Технологическая схема его изготовления представлена на рис. 11.

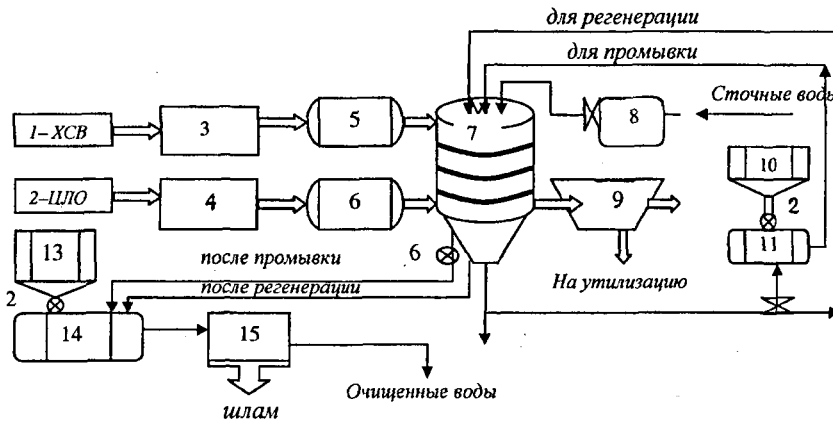



*Рис. 11. Принципиальная технологическая схема изготовления сорбционного фильтра: 1,2 – дозаторы ХСВ и ЦЛО; 3,4 – печь; 5, 6 – сушильная камера; 7 – фильтр; 8 – усреднитель сточных вод; 9 – шламонакопитель; 10 – бак для кислоты; 11– смеситель воды и кислоты; 12 – дозаторы; 13 – бак для щелочи; 14 – нейтрализатор; 15 – отстойник; 16– pH-метр*

Она состоит из следующих этапов: при помощи дозаторов *(1)* ХСВ и *(2)* целлюлозолигнинсодержащие отходы *(ЦЛО)* в соотношении 2:8 (по массе) поступают в печь *(3)* для спекания ХСВ ($t = 450\ ^{\circ}C$ и $\tau = 8$ мин) и печь *(4)* для спекания ЦЛО ($t = 300\ ^{\circ}C$ и $\tau = 20$ мин). После спекания полученные продукты выдерживаются в сушильных камерах *(4)* и *(6)*, где происходят охлаждение и стабилизация их состава. Далее полученные материалы укладываются в корпус фильтра (7) для очистки СВ.

Отработанные фильтры поступают в шламонакопитель *(9)*, а затем на утилизацию. Отработанные фильтры *после очистки* СВ от ИТМ могут быть регенерированы кислотой с последующей промывкой чистой водой. Для очистки промывных вод после регенерации предлагается блок нейтрализации стоков *(12–15).*Для регенерации отработанный *фильтр №1* после очистки СВ от ИТМ обрабатывали азотной кислотой (1:1) с последующей промывкой дистиллированной водой до значения pH=7 (на 1 г фильтра необходимо 0,3 литра воды) и сушкой при 100 $^0$C. После кислотной обработки ионы тяжелых металлов, находящиеся в порах сорбента, переходят в раствор, и сорбционные свойства сорбента восстанавливаются по схеме

$$zR\text{-}O\text{-}Me+zHNO_3 \rightarrow zR\text{-}O\text{-}H+Me^{z+}+NO_3^-.$$

Сорбент после такой регенерации готов к следующему циклу сорбции (рис. 12). Из рис. 12 видно, что фильтр после регенерации способен проработать около 7 циклов для Cd (II), 9 циклов для Zn (II) и более 10 циклов для Pb (II). Ионы свинца из изученных нами ИТМ имеют наибольший радиус r = 0,126 нм, а десорбция более крупного катиона происходит значительно легче.

Повышение эффективности очистки стоков после регенерации, вероятнее всего, связано с проработкой поверхности сорбентов за счет кислотной активации. Применение регенерации не всегда является экономически выгодным из-за использования большого количества чистой воды для промывки. Поэтому нами предлагается использовать отработанные фильтры в качестве выгорающей добавки при производстве керамики, а также в качестве наполнителя в производствах древесно-стружечных плит, высоконаполненных полимерных материалов, асфальтобетона, тротуарной *плиты и др.*

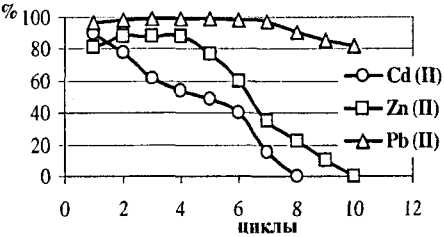



*Рис. 12. Зависимость эффективности очистки СВ от ИТМ фильтром №1 от цикла регенерации*

Величина предотвращенного экономического ущерба водным ресурсам, загрязненным НП, рассчитанная для ОАО «СарНПЗ», составляет 2,3 млн. рублей, а для предприятий, специализирующихся на мойке автотранспорта, – 1,6 млн. рублей по Саратовской области. Проведенный расчет эколого-экономических показателей производства послойного фильтра в количестве 20 т сорбента в год показал, что отпускная цена 1 кг фильтра составила 29 руб., а капитальные затраты окупятся за 5 лет.

## ВЫВОДЫ

1. Проведен мониторинг образующихся отходов на территории Саратовской области, результаты которого показали, что ежегодно образуется более 3,6 млн. т отходов; более 90 % из них направляется на депонирование на полигонах ТБО. При этом большую часть составляют отходы сельскохозяйственной отрасли; кроме того, образуются отходы текстильной, деревообрабатывающей и других отраслей промышленности.

2. Показано, что максимальная эффективность очистки СВ от ИТМ и НП достигается при использовании сорбционных материалов, полученных в результате термической обработки ЦЛО ($\tau$=20 мин, $t = 300^0$C) и термической обработки ХСВ ($\tau$=8 мин, $t = 450^0$C).

3. Эффективность очистки воды от ИТМ сорбционными материалами при добавлении связующих компонентов в активированные отходы снижается из-за «замазывания» пор сорбента. Наиболее высокую эффективность очистки от ИТМ (Э~49 %) показал композиционный материал «СОМ-ХП», изготовленный на основе полимерной матрицы. Экспериментально показано, что использование материалов с полимерным связующим для удаления НП из СВ является неэффективным (Э ~ 15-20%).

4. Результаты биотестирования показали, что вода, очищенная с применением разработанных послойных фильтров, не оказывает токсического действия для *Daphnia magna Straus* и *Scenedesmus quadricauda*.

5. Показано, что послойные фильтры обладают высокими сорбционными характеристиками ($A_{НП}$ ~ *27 г/г*, $A_{ИТМ}$ ~ *13 г/г*). Разработаны технологические рекомендации по изготовлению и регенерации послойных фильтров. Предложены способы утилизации отработанных сорбционных материалов и рассчитан ежегодный предотвращенный экономический ущерб водным ресурсам, загрязненным НП, который составил 2,3 млн. рублей для ОАО «СарНПЗ», а для предприятий Саратовской области, специализирующихся на мойке автотранспорта,– 1,6 млн. рублей.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

*Публикации в изданиях, перечень которых рекомендован ВАК РФ*

1. *Макарова, Ю.А.* Влияние природы связующего материала на сорбционные свойства сорбентов, изготовленных из отходов агропромышленного комплекса / Н.А. Собгайда, Ю.А. Макарова // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2011. – №1. – С. 41-45.

2. *Макарова, Ю.А.* Влияние модифицирования шелухи пшеницы на ее сорбционные свойства к ионам $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Zn^{2+}$ и $Cu^{2+}$/ Н.А. Собгайда,

Л.Н. Ольшанская, Ю.А. Макарова // Известия вузов. Сер. Химия и химическая технология.– 2010. – № 11. – С. 31-35.

3. *Макарова, Ю.А.* Очистка сточных вод от нефтепродуктов композитными фильтрами на основе отходов производств / Н.А. Собгайда, Л.Н. Ольшанская, Ю.А. Макарова // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2010. – № 3. – С. 37-41.

*4. Макарова, Ю.А.* Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с помощью сорбентов – отходов деревообрабатывающей и сельскохозяйственной промышленности / Н.А. Собгайда, Л.Н. Ольшанская, Ю.А. Макарова // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2009. – № 9. – С. 43-45.

*5. Макарова, Ю.А.* Использование отходов производства в качестве сорбентов нефтепродуктов / Н.А. Собгайда, Л.Н. Ольшанская, К.Н. Кутукова, Ю.А. Макарова // Экология и промышленность России. – 2009. – Январь. – С. 36-38.

*Публикации в других изданиях*

6. *Макарова, Ю.А.* Влияние температуры на сорбционные свойства фильтров изготовленных из отходов агропромышленного комплекса / Н.А. Собгайда, Ю.А. Макарова, Л.Н. Ольшанская // Вестник Харьковского нац. автомобильно-дорожного ун-та (ХНАДУ). – 2011. – № 1. – С. 15-17.

*7. Макарова, Ю.А. Новые сорбционные материалы на основе отходов* производств / Н.А. Собгайда, Ю.А. Макарова, Л.Н. Ольшанская, Т.В. Никитина // Пятый Саратовский салон изобретений, инноваций и инвестиций: сб.: в 2 ч. Ч. 2. – Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2010. – С. 6. ISBN 978-5-7433-2238-1

8. *Макарова, Ю.А.* Влияние pH среды и времени контакта на сорбционные свойства модифицированной шелухи пшеницы / Н.А. Собгайда, Л.Н.Ольшанская, Ю.А. Макарова // Татищевские чтения: актуальные проблемы науки и практики: материалы VII Междунар. науч.-практ. конф., г. Тольятти, 15-18 апреля 2010 г. – Тольятти: Волжский ун-т им. В.Н.Татищева, 2010. – С. 397-406.

*9. Макарова, Ю.А.* Влияние магнитной обработки на эффективность очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов фильтрами на основе отходов производства / Н.А. Собгайда, Ю.А. Макарова, Л.Н. Ольшанская, В.В. Дерепаскова // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: докл. Междунар. конф. «Композит-2010». – Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2010. – С. 460-462. ISBN 978-5-7433-2275-6

*10. Макарова, Ю.А.* Отходы в качестве сорбентов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Н.А. Собгайда, Ю.А. Макарова, Л.Н. Ольшанская, А.Л. Солодкова // Проблемы обеспечения экономической безопасности: материалы Междунар. науч. конф., г. Энгельс, 25 декабря 2009 г. – Энгельс: Ред.-изд. центр ПКИ, 2010. – С. 174-179.

11 *Макарова, Ю.А.* Влияние термообработки шелухи подсолнечника на эффективность извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод / Н.А. Собгайда, Л.Н. Ольшанская, Ю.А. Макарова // Татищевские чтения: Актуальные проблемы науки и практики. Актуальные проблемы экологии и охраны окружающей среды: материалы 6-й науч.-практ. конф.,

г. Тольятти, 16-19 апреля 2009 г. – Тольятти: Волжский университет им. В.Н. Татищева, 2009. – С. 338-342.

12. *Макарова, Ю.А.* Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов термообработанными отходами / Н.А. Собгайда, Л.Н Ольшанская, Ю.А. Макарова, Н.Е. Попова // Экологические проблемы промышленных городов: сб. науч. тр. Ч. 1. Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2009. – С. 321-324. ISBN 978-5-7433-2058-5

*13. Макарова, Ю.А.* Исследование влияния природы сорбента для очистки сточных вод от нефтепродуктов / Н.А. Собгайда, Ю.А. Макарова, Т.В. Никитина, Ю.А. Макарова / Энгельс. технол. ин-т Сарат. гос. техн. ун-та. – Энгельс, 2008. – 18 с. – Деп. в ВИНИТИ 28.11.2008. № 953-В2008. 2008 // Депонированные научные работы. – 2009. – № 2. – б.о.

*14. Макарова, Ю.А.* Очистка сточных вод гальванических производств сорбентами на основе отходов сельхозпереработки и пенополиуретана / Н.А. Собгайда, Л.Н. Ольшанская, Ю.А. Макарова // Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення: збірник наукових статей V Міжн. наук.-практ. конф. Т.1. – Україна, Харків: Райдер, 2009. – С. 302-305. ISBN 978-966-1511-16-2

15. *Макарова, Ю.А.* Эффективность очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов сорбентами на основе модифицированной шелухи пшеницы / Н.А. Собгайда, Л.Н. Ольшанская, Ю.А. Макарова, Н.А. Никитина // Экологические проблемы современности: материалы XIX недели науки МГТУ: XIV Междунар. науч.-практ. конф. – Майкоп: Изд-во МГТУ, 2009. – С. 193-195. ISBN 978-5-88941-042-3

16. Положительное решение на выдачу патента по заявке № 2009149661 от 30.12.2009 г., приоритет от 20.03.11 г. Сорбент для очистки сточных вод / Н.А. Собгайда, Л.Н. Ольшанская, Ю.А. Макарова.

Соискатель Ю.А. Макарова

Подписано в печать 28.04.11 Формат 60×84 1/16
Бум. офсет. Усл. печ. л. 1,16 (1,25) Уч.-изд. л. 1,0
Тираж 100 экз. Заказ 75 Бесплатно
Саратовский государственный технический университет
410054, Саратов, Политехническая ул., 77
Отпечатано в Издательстве СГТУ. 410054, Саратов, Политехническая ул., 77
Тел.: 24-95-70; 99-87-39, e-mail: izdat@sstu.ru