

На правах рукописи



Аджигитова Айгуль Айдаровна

**ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ
ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ ИОНОВ МЕДИ СОРБЕНТОМ НА
ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ**

1.5.15. Экология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Казань – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский государственный энергетический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
Николаева Лариса Андреевна

Официальные оппоненты: **Свергузова Светлана Васильевна**, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», профессор кафедры промышленной экологии;

Степанова Светлана Владимировна, доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», профессор кафедры инженерной экологии

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Саратов

Защита состоится «25» декабря 2024 г. в 16:00 часов на заседании объединенного диссертационного совета 99.2.028.02, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, Зал заседаний Ученого совета (А-330)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте https://www.kstu.ru/event.jsp?id=161753&id_cat=141

Автореферат разослан «__» октября 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
99.2.028.02



Хабибрахманова
Венера Равилевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. С каждым годом все более остро встает проблема образования твердых отходов как в промышленном, так и в бытовом секторе. Один из видов таких отходов образуется на предприятиях сектора В2В, которые занимаются доставкой пищевых продуктов в столовые, рестораны, кафе и другие предприятия общественного питания. Такой товар, как свежие овощи, фрукты, зелень, быстро теряет товарный вид и потребительские качества и составляет значительную долю в образующихся отходах (30-40 %). По данным Российского экологического оператора ежегодно в России таких отходов образуется около 16 млн. тонн.

С каждым годом увеличивающееся количество растительных отходов наносит вред не только природе, но и самому человеку. Опасны продукты разложения органических веществ, которые образуются в массах гниющих отходов: токсичные соединения, парниковые газы. Свалки становятся очагами распространения инфекций и болезнетворных микроорганизмов. В «Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года» (распоряжение Правительства РФ от 25 января 2018 г. № 84-р) отмечено, что «...несанкционированное размещение отходов, в том числе пищевых, на полигонах коммунальных и промышленных отходов существенно увеличивает экологическую и санитарно-эпидемиологическую опасность территорий в зоне расположения данных объектов...», «Для исключения несанкционированного размещения пищевых отходов целесообразно использовать их в качестве вторичного сырья - источника вторичной продукции».

Согласно информационно-техническому справочнику по наилучшим доступным технологиям ИТС 9 – 2020 «Утилизация и обезвреживание отходов термическими способами» высушенные растительные отходы могут быть использованы в качестве вторичного энергетического ресурса вместо твердого топлива на котельных малой и средней мощности.

Ранние научные исследования показали, что растительные отходы (например, древесные опилки, опад листвы, овощи, злаки, фрукты, скорлупа орехов и др.) показывают высокую эффективность при адсорбции ионов тяжелых металлов из сточных вод промышленных предприятий и могут применяться в качестве сорбентов для их очистки.

Одним из главных источников загрязнений ионами тяжелых металлов являются предприятия гальванического производства. Существующие методы очистки не всегда

позволяют снизить концентрацию ионов тяжелых металлов до уровня предельно-допустимой для сброса в водоемы рыбохозяйственного значения, происходит повышение антропогенной нагрузки на окружающую природную среду. По этой причине становится актуальным и значимым вопрос усовершенствования технологий очистки сточных вод от загрязнений ионами тяжелых металлов, поиск новых эффективных способов их очистки.

Таким образом, использование материалов, полученных из растительных отходов в качестве сорбента для очистки сточных вод предприятий гальванического производства от ионов тяжелых металлов, позволяет решить сразу две экологические проблемы: предотвратить вред от высокого содержания ионов тяжелых металлов в сточных водах и утилизировать растительные отходы.

Степень разработанности. Исследование очистки сточных вод гальванического производства от ионов тяжелых металлов с помощью сорбентов на основе растительных отходов является актуальным в настоящее время, имеет перспективы, что подкреплено наличием значимых разработок в данной области.

В работах Шайхиева И.Г., Lakshmi S, Свергузовой С.В., Mukherjee R., Chuah T.G., Zwain H. M., Srivastava S. K. и др. предлагается очищать сточные воды дешевыми и не менее эффективными, чем промышленные аналоги, материалами из различных растительных отходов. В предложенной диссертации предлагается исследовать возможность использования золы растительных отходов в качестве сорбционного материала для очистки сточных вод гальванического предприятия от ионов меди.

Объект исследования. Сточные воды предприятия гальванического производства, зола растительных отходов, сорбент, полученный на ее основе.

Цель работы – разработать технологии получения сорбентов на основе растительных отходов и их применения в очистке сточных вод гальванического производства от ионов меди для обеспечения экологической безопасности окружающей среды.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

- Оценить качественный и количественный состав сточных вод гальванического производства и технологическую схему их очистки;
- Определить технологические характеристики высушенных растительных отходов и золы, полученной после их сжигания в топке котла. Рассчитать характеристики котла для сжигания растительных отходов;

- Разработать сорбенты на основе золы растительных отходов;
- Исследовать процесс адсорбции ионов меди из модельных растворов сорбентом на основе золы, полученной после сжигания растительных отходов в качестве вторичного энергетического ресурса в топке котла, в статических и динамических условиях. Для динамических условий разработать технологию производства гранулированного сорбента. Определить кинетические параметры, установить механизм адсорбции катионов меди полученными сорбентами;
- Разработать способ повышения эффективности очистки сточных вод от ионов меди ООО «ЕЛТОНС» путем добавления блока доочистки сорбентом на основе золы растительных отходов;
- Определить пути регенерации и утилизации отработанного сорбента.
- Рассчитать экономическую эффективность от усовершенствования технологической схемы очистки сточных вод компании ООО «ЕЛТОНС» от ионов меди и размер предотвращенного экологического вреда, причиненного сбросом вредных (загрязняющих) веществ в составе сточных вод и в результате загрязнения почв при складировании на ее поверхности растительных отходов.

Научная новизна:

- предложен способ утилизации растительных отходов в качестве вторичного энергетического ресурса для котла с получением золы, на основе которой разработаны сорбенты для эффективной очистки сточных вод гальванического производства от ионов меди с целью обеспечения экологической безопасности окружающей среды;
- разработан и получен гранулированный сорбент с высокой эффективностью сорбции (97,8 %) в отношении катионов меди. Сорбент конкурирует на рынке с выпускаемым в промышленных масштабах активированным углем марки ДАК (эффективность – 99,9 %). Применение сорбента позволило решить сразу две экологические проблемы: утилизация растительных отходов и очистка сточных вод от катионов меди до уровня ПДК вредных веществ сброса в водоемы рыбохозяйственного назначения;
- впервые экспериментальным путем получены данные, показывающие эффективность очистки сточных вод гальванического производства от катионов меди сорбентом из растительных отходов в двух режимах: статическом (85,9 %) и динамическом (97,8 %). Полученные данные позволили осуществить выбор наиболее эффективного метода сорбционной очистки;

– изучен механизм адсорбции катионов меди золой, полученной при сжигании растительных отходов. Установлено, что происходит физическая адсорбция. Для определения характера адсорбции была рассчитана энергия Гиббса (от минус 3,25 до минус 3,83 кДж/моль), вычислены константы скорости адсорбционного равновесия (от 0,43 до 0,338 с⁻¹), рассчитана энергия активации процесса (5,36 кДж/моль).

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Определен характер адсорбции сорбентами, полученными из золы растительных отходов, катионов меди. Физический механизм адсорбции обусловлен термодинамическими и кинетическими показателями. Рассчитаны полная и динамическая сорбционная емкости материала. Рассчитаны коэффициент и время защитного действия слоя.

2. Разработан и получен адсорбент на основе золы растительных отходов с высокой эффективностью в отношении катионов меди (97,8 %). Такой уровень эффективности способствует решению экологических проблем промышленного, топливно-энергетического комплексов, утилизации растительных отходов. Конкурентоспособность сорбента обусловлена достаточной эффективностью и низкой стоимостью относительно выпускаемого в промышленных масштабах активированного угля марки ДАК (эффективность очистки – 99,9 %).

3. Усовершенствована принципиальная технологическая схема очистки сточных вод компании ООО «ЕЛТОНС» от катионов меди путем добавления блока адсорбционной доочистки гранулированным сорбционным материалом на основе растительных отходов. Рассчитаны характеристики адсорбера с загрузкой сорбента из золы растительных отходов (производительность – 0,7 м³/ч; насыпная плотность гранул – 665 кг/м³; удельная поверхность гранул – 158 м²/г; перепад давления насыпного слоя – 2,99 кПа; масса сорбента С2 для загрузки 1 фильтра – 1939,14 кг; коэффициент диффузии – 6,25·10⁻¹³ м²/с; коэффициент массоотдачи – 2,2·10⁻⁷ м/с; объемный коэффициент массоотдачи – 0,01 с⁻¹).

4. Применение сорбционного материала, изготовленного на основе золы растительных отходов, способствует решению таких экологических проблем, как сокращение, образующихся в больших объемах на предприятиях по доставке продуктов питания, растительных отходов, загрязняющих окружающую среду; и очистка сточных

вод от ионов меди. При этом размер предотвращенного экологического вреда, причиненного сбросом вредных (загрязняющих) веществ и в результате загрязнения почв, возникшего при поступлении в почву загрязняющих веществ при складировании на ее поверхности растительных отходов, составит 2 940,4 тыс. руб/год. Эффективность метода подтверждается актами об использовании результатов исследований в компании ГК «Росатом» и ООО «ЕЛТОНС». Экономическая эффективность внедрения предложенной технологии составляет 1505,7 тыс. руб/год.

Методология и методы исследования. Методология исследований основана на положениях теории термодинамики и кинетики процесса адсорбции. Место проведения исследований – лаборатории кафедры «Инженерная экология и безопасность труда» ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет» (КГЭУ). В исследовании были применены рекомендованные в ведомственно-экологическом контроле методы анализа: хроматографический, гравиметрический, титриметрический, фотоколориметрический, рентгеновской дифрактометрии. При проведении анализов выполнялись требования ГОСТ и СанПиН.

Положения, выносимые на защиту. Результаты исследования химических и технологических характеристик золы растительных отходов, характеристик сорбционных материалов, получаемых на её основе.

Разработанная технология получения сорбционного материала на основе золы растительных отходов для использования его в качестве сорбента в технологии очистки сточных вод от катионов меди.

Усовершенствованная технологическая схема очистки сточных вод компании ООО «ЕЛТОНС», повышающая экологическую безопасность гальванического производства от ионов меди.

Личное участие автора в проделанную работу выражается в обсуждении идей, определении цели и задач, выполнении поставленных задач, постановке и анализе экспериментов, расчете необходимых технологических параметров, оформлении выводов о проделанной работе, их публикация и апробация.

Степень достоверности результатов исследования. При проведении исследования использовались сертифицированные методики, данные реальных промышленных предприятий, гостированные методики, данные из действующих нормативных документов. При выполнении экспериментальных исследований

применялись методы аналитического анализа с использованием высокочувствительного оборудования и средств измерений. Результаты экспериментальных исследований получены методом многократных измерений и статистически обработаны. Полученные значения погрешности измерений при воспроизводимости результатов не выходят за пределы допустимых и подтверждены промышленными испытаниями. Все это позволяет обеспечить достоверность результатов исследования.

Апробация результатов. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на: XXIV Всероссийском аспирантско - магистерском научном семинаре, посвященном Дню энергетика (Казань, 2020), Всероссийской научной конференции «Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования» (Белгород, 2020), Международной научной конференции «Химия и инженерная экология» (Казань, 2020), Всероссийской научно-практической конференции «Перспективные технологии и материалы» (Севастополь, 2020), Международной молодежной научной конференции Тинчуринские чтения – 2020 «Энергетика и цифровая трансформация» (Казань, 2020), Всероссийской научной конференции с международным участием «Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире» (Казань, 2021), Международной молодежной научной конференции Тинчуринские чтения – 2021 «Энергетика и цифровая трансформация» (Казань, 2021), Международной научной конференции «Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология» (Алушта, 2021), Международной научной конференции «Химия и инженерная экология» (Казань, 2021), Международной научно-практической конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2021» (Севастополь, 2021), III Всероссийской научно-практической конференция с участием молодых ученых «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности» (Санкт-Петербург, 2022), Международной научной конференции «Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология» (Алушта, 2022), Международной научно-практической конференции «Россия в XXI веке в условиях глобальных вызовов:

современные проблемы управления рисками и обеспечения безопасности социально-экономических и социально-политических систем и природно-техногенных комплексов» (Москва, 2022).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 18 работ, из них 2 – в журналах перечня рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, 1 – в изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science, 15 – в материалах конференций различного уровня.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, приложений. Диссертация изложена на 146 страницах, содержит 13 рисунков, 21 таблицы. Список литературы включает 177 наименований цитируемых работ, из них 102 иностранных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении определяется актуальность и степень разработанности темы использования отходов в качестве энергетического ресурса с последующим использованием золы для производства сорбционного материала. Определены объект исследования, цель и задачи работы, оценена степень научной новизны, теоретической и практической значимости работы, изложены методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, личное участие автора, степень достоверности, апробация и публикации результатов исследования.

В первой главе обозначена проблема загрязнения природных водоемов сточными водами, содержащими ионы тяжелых металлов; рассмотрено влияние соединений меди на живые организмы; дана характеристика сточных вод предприятий гальванического производства; рассмотрены преимущества и недостатки различных способов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов (химические, физико-химические, биологические); описана проблема образования растительных отходов.

Во второй главе описаны гостированные методики определения технологических характеристик растительных отходов и разработанных материалов на основе золы этих отходов, сточных вод промышленных предприятий, показателей качества воды; адсорбционной емкости полученного сорбента; полной и динамической сорбционной емкости сорбентов, разработанных на основе золы, полученной из растительных отходов, по отношению к катионам меди; токсичности водной вытяжки

сорбентов, разработанных на основе золы, полученной из растительных отходов, методом биотестирования. Описана методология статистической обработки полученных данных.

В третьей главе проведен анализ химического состава сточных вод компании ООО «ЕЛТОНС», описаны стадии подготовки сорбционного материала С1 (зола растительных отходов). Произведены расчеты характеристик котла и токсичности золы, образовавшейся после сжигания растительных отходов, энтальпий и объемов продуктов сгорания и воздуха, вредных выбросов; тепловой расчет котла при сжигании растительных отходов; токсичности золы, образующейся после сжигания растительных отходов. Рассмотрены этапы получения сорбционного материала С2 (на основе золы растительных отходов), изучены его адсорбционные свойства, определены уровень токсичности водной вытяжки сорбента С2 с помощью биологических объектов и показатели качества его водной вытяжки.

Анализ показал, что после очистки концентрация катионов меди достигает 5,08 мг/дм³, что в несколько раз превышает уровень ПДК катионов меди в водных объектах рыбохозяйственного значения (0,001 мг/дм³). Такая концентрация является недопустимой при сбросе сточных вод в открытые водоемы. По этой причине после основной очистки необходима доочистка СВ. Предложена технология очистки сточных вод от катионов меди усовершенствованная путем добавления одного из блоков доочистки: сорбентом из золы растительных отходов (С1) или гранулированным сорбционным материалом на основе золы растительных отходов (С2).

Растительные отходы – отходы пищевой промышленности – твердые отходы органического растительного происхождения, утратившие потребительские свойства.

Согласно ФККО (утв. Приказом Росприроднадзора от 22.05.2017 № 242 (ред. от 02.11.2018) "Об утверждении Федерального классификационного каталога отходов" (с изм. и доп., вступ. в силу с 04.10.2021)) продукты из фруктов и овощей, утратившие потребительские свойства, относятся к группе с кодом 401100000000 и являются отходами 4 и 5 классов опасности.

Измельченные и высушенные отходы представляют собой порошок с размерами частиц от 0,02 до 0,10 мм коричневого цвета. Методом рентгеновской дифрактометрии определен элементный состав материала: углерод – 55,6 %, водород – 7,0 %, сера –

1,1 %, хлор – 0,9 %, азот – 3,8 %, кислород – 31,6 %. Определены технологические характеристики: влажность – 3 %, зольность – 11,3 %, теплота сгорания – 25,0 МДж/кг.

Растительные отходы предлагается утилизировать путем сжигания в топке котла марки ДКВр-10-13С с производством энергии. Система подготовки топлива котельной состоит из следующих этапов: разгрузка топлива; дробление крупных кусков; транспортировка топлива с места разгрузки в котельный цех; сушка; подача подсушенного топлива к горелкам котла. Для сжигания в топке котла возможно использование топлива с влажностью до 20 %. Для снижения уровня влажности растительных отходов от 70 % до 20 % предлагается использовать фильтр-пресс. Принципиальная схема озоления растительных отходов приведена на рисунке 1.

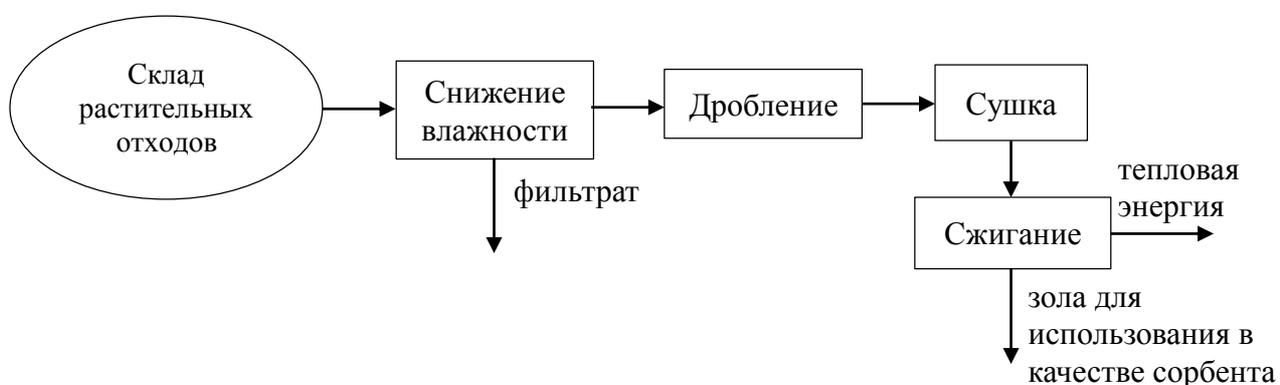


Рисунок 1 – Принципиальная схема озоления растительных отходов

Согласно информационно-техническому справочнику по наилучшим доступным технологиям ИТС 9 – 2020 «Утилизация и обезвреживание отходов термическими способами» для повышения эффективности сжигания растительных отходов необходимо его осуществлять на колосниковой решетке. Для такого сжигания был подобран котел марки ДКВр-10-13С с экранированной топочной камерой. Характеристики котла приведены в таблице 1. Способ сжигания растительных отходов - слоевое сжигание на механической колосниковой решетке. Зола относится к IV классу опасности.

Рентгенографическим методом определен химический состав золы: CaO – 47,85 %; SiO₂ – 29,78 %; MgO – 8,73 %; Al₂O₃ – 6,10 %; Fe₂O₃ – 5,38 %; TiO₂ – 1,12 %; SO₃ – 1,04 %.

Технологические характеристики золы (сорбент С1): насыпная плотность – 329 кг/м³; удельная поверхность – 140 м²/г; водопоглощение – 23 %; суммарный объем пор – 0,8 см³/г.

Таблица 1 – Характеристики котла марки ДКВр-10-13С

Показатель	Значение
Влажность растительных отходов, %	3,00
Объем теоретически необходимого воздуха для сжигания 1 кг растительных отходов, м ³ /кг	5,78
Расход воздуха на 1 кг растительных отходов: действительный, м ³ массовый, кг	6,36 7,47
Теоретический объем продуктов сгорания, м ³ /кг	6,55
Объем дымовых газов, выбрасываемых в атмосферу, м ³ /с	5,23
Выбросы: твердых частиц в дымовых газах, т/год, г/с оксидов углерода, т/год, г/с	9,88/0,31 424,51/13,45
Валовые: оксидов азота в пересчете на диоксид азота, т/год, г/с оксидов серы в пересчете на диоксид серы, т/год, г/с	21,44/0,68 375,67/11,91
КПД брутто котла, %	87,10
Расход растительных отходов: общий, кг/с расчетный с учетом потери тепла от механической неполноты горения, кг/с	0,33 0,31

Адсорбционная емкость золы по отношению к катионам меди определялась экспериментально на модельных растворах. Применялся раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ концентрацией - 50 мг/дм³. После исследования полученные данные использовались для построения изотермы адсорбции катионов меди сорбентом С1 в статическом режиме (рисунок 2).

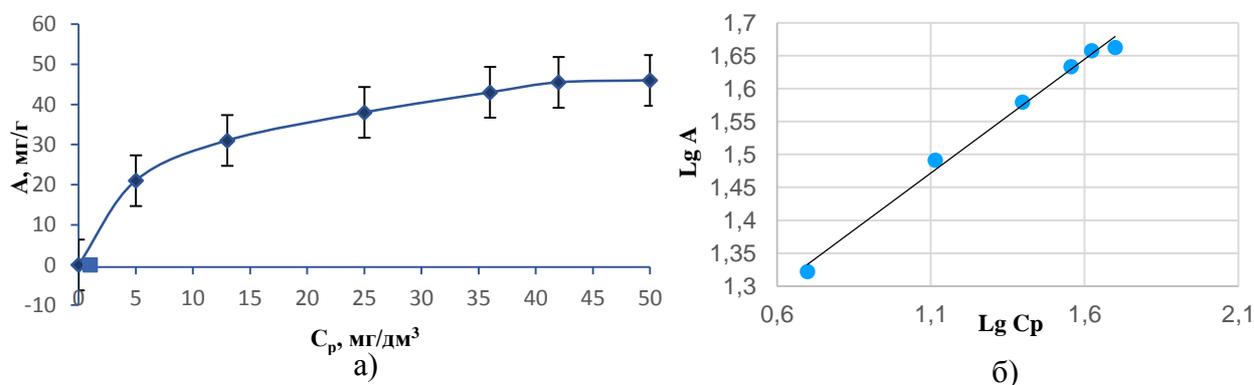


Рисунок 2 – Изотерма адсорбции ионов Cu^{2+} сорбентом С1 (A – количество адсорбированного вещества, мг/г; C_p – концентрация ионов меди в растворе после адсорбции, мг/дм³) (а) и ее вид в логарифмических координатах (б)

Изотерма имеет выпуклую форму и относится к I типу по классификации Брунауэра, Демина и Теллера, соответствует изотерме Ленгмюра L-типа. Процесс адсорбции описывается с помощью уравнения Фрейндлиха: $A = 0,23C^{0,93}$.

Чтобы изучить механизм сорбции сорбентом С1 эксперименты проводились при различных температурах. Изотермы и изостеры адсорбции показаны на рисунке 3.

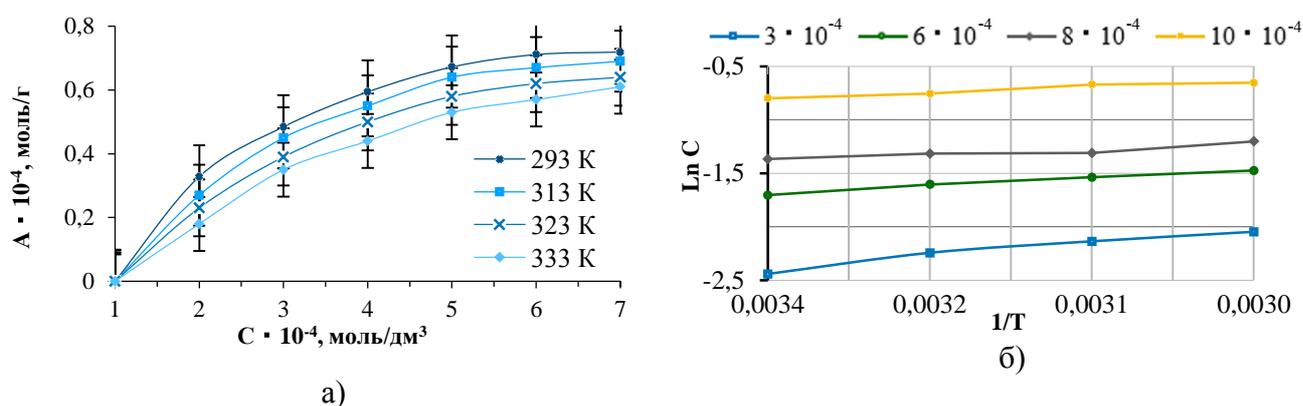


Рисунок 3 – Изотермы (а) и изостеры (б) адсорбции ионов меди при различных температурах сорбентом С1

Результаты исследования кинетики адсорбции катионов меди сорбентом С1 при разных температурах на рисунке 4.

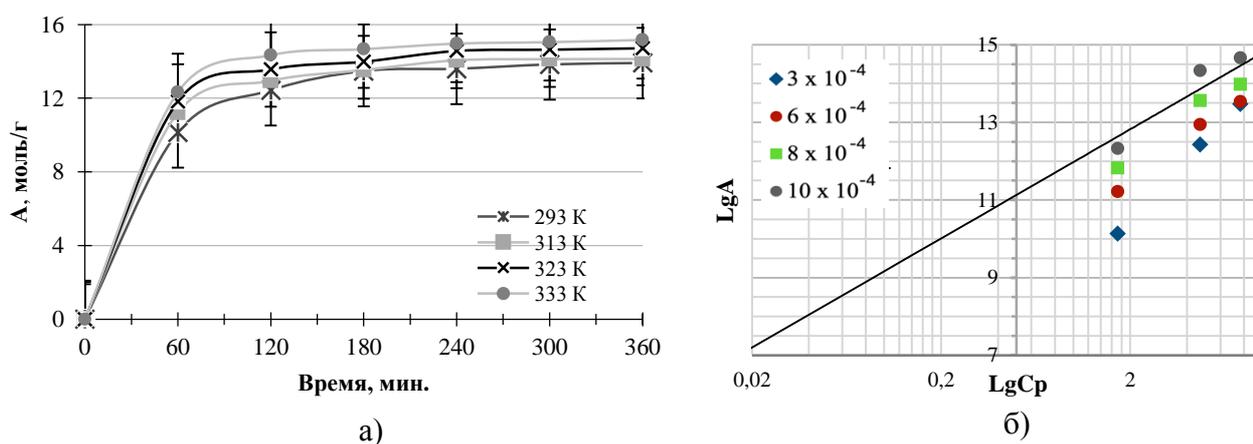


Рисунок 4 – Кинетические кривые адсорбции ионов меди при разных температурах (а) и их логарифмический вид (б)

Константы скорости адсорбции рассчитываются с использованием экспериментальных данных по кинетическому уравнению $k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C}{C_0}$. Результаты расчетов

в таблице 2. Из таблицы видно, что при повышении температуры константа скорости адсорбции катионов меди уменьшается, что подтверждает неактивированную адсорбцию.

Таблица 2 – Константы скорости адсорбции ионов меди сорбентом С1 в зависимости от температуры

Температура, К	$K \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$
293	0,430
313	0,386
323	0,351
333	0,338

С помощью уравнения Аррениуса графическим методом рассчитана энергия активации (E_a), значение которой указывает на протекание физической адсорбции ионов меди сорбентом С1 (рисунок 5).

На производстве для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов на последних ступенях используют адсорберы. С этой целью из сорбента С1 получены гранулы (сорбент С2) путем перемешивания со связующим (жидкое натриевое стекло), окатыванием вручную. Соотношение золы и связующего – 2:1. Размер полученных гранул варьируется от 0,4 до 2,6 мм.

Для определения оптимальной температуры тепловой обработки после добавления связующего жидкого натриевого стекла к сорбенту С1 отходов производилась термообработка опытных образцов при температурах в диапазоне от 30 °С до 600 °С с шагом в 100 °С. Время обработки – 25 мин. Максимальное значение удельной поверхности полученного сорбента С2 достигается при 500 °С.

В результате были получены гранулы со следующими технологическими характеристиками: суммарный объем пор – 0,91 см³/г; удельная поверхность – 158 м²/г; насыпная плотность – 665 кг/м³.

Увеличение удельной поверхности гранулированного сорбента связано с образованием алюмосиликатных кристаллов со связями Si-O-Al с ассоциированными катионами натрия, которые образуются при взаимодействии Al₂O₃, SiO₂ и жидкого натриевого стекла при температуре 500 °С.

Проведены экспериментальные исследования адсорбции катионов меди сорбентом

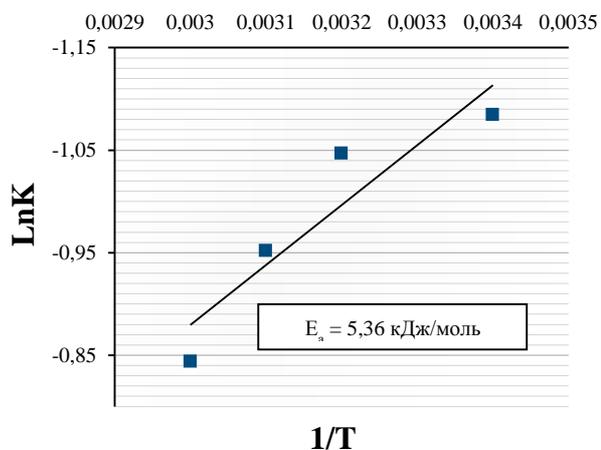


Рисунок 5 – Графический метод определения энергии активации процесса адсорбции ионов меди сорбентом С1

С2 в динамических условиях. С этой целью использовали стеклянную колонку (диаметр – 25 мм) и помещали в нее гранулы. Через слой гранул пропускали модельный раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ концентрацией 5 мг/дм³. Масса адсорбционного материала составила 58 г, модельный раствор фильтровался со скоростью 3,5 м/ч.

Проскок катионов меди был зафиксирован при концентрации 0,001 мг/дм³. Такой показатель соответствует ПДК катионов меди при сбросе сточных вод в водные объекты рыбохозяйственного значения. Была построена кривая адсорбции в динамических условиях (рисунок 6). Определены динамическая сорбционная емкость (ДСЕ) – 12,9 и полная сорбционная емкость (ПСЕ) – 18,5 мг/г (объем пропущенной воды 315 дм³) сорбента С2 по отношению к катионам меди.

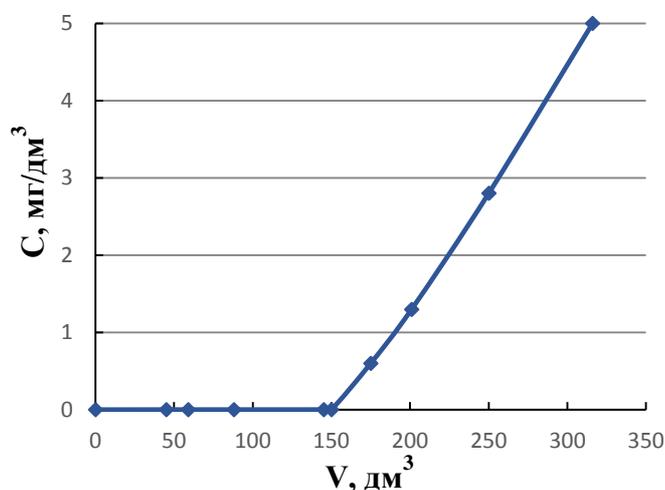


Рисунок 6 – Кривая адсорбции катионов меди сорбентом С2 в динамических условиях (С – концентрация катионов меди в растворе после адсорбции, мг/дм³; V – объем раствора, пропущенного через колонку, дм³)

С помощью уравнения Шилова были получены время защитного действия слоя сорбента С2 ($\tau = 96,72$ ч) и коэффициент защитного действия слоя С2 ($K = 483,6$ ч/м).

Определен уровень острой летальной токсичности водной вытяжки сорбента С2 методом биотестирования на ракообразных *Daphnia magna Straus* и одноклеточных пресноводных водорослей *Scenedesmus quadricauda (Turp) Breb.* Результаты показали, что водная вытяжка сорбента С2 не оказывает острого токсического

действия на ракообразных и водоросли. Показатели качества дистиллированной воды, пропущенной через загрузку сорбционного материала, указывают на отсутствие вторичного загрязнения фильтрата компонентами сорбента С2.

Таким образом, низкая стоимость золы растительных отходов, доступность, возможность регенерации, позволяют ее использовать для очистки сточных вод предприятий гальванического производства от ионов меди с минимальными затратами и высокой эффективностью.

В четвертой главе представлена разработанная принципиальная технологическая схема очистки сточных вод компании ООО «ЕЛТОНС» от ионов тяжелых металлов (рисунок 7).

В приемных емкостях (1) происходит накопление сточных вод и их смешивание с фильтратом после гравитационных фильтров, что позволяет усреднить состав сточных вод перед подачей в реактор нейтрализации. В реакторе нейтрализации (2) происходит взаимодействие поллютантов сточных вод с реагентами. Далее сточные воды поступают в электрофлотатор (3), где происходит осветление СВ: удаление осадка и флотошлама. Удаленный осадок сливается в емкость осадка (4). После накопления определенного объема осадка он самотеком поступает в гравитационный фильтр (5), где под действием центробежных сил происходит его обезвоживание. Фильтрат направляется на доочистку, осадок - на утилизацию. В блок доочистки сточных вод от катионов меди предлагается использовать один из аппаратов, работающих в разных режимах: статический (а, емкость с механическим перемешиванием с загрузкой сорбента С1: (6) – реактор с лопастной мешалкой; (7) – тонкослойный отстойник; (8) – приемник) и динамический (б, адсорбционный фильтр с загрузкой сорбента С2: (11) – адсорбционный фильтр). Схема дополняется блоком производства сорбента С2, который состоит из гранулятора-смесителя (9) и муфельной печи (10).

Для адсорбции в статическом режиме рассчитано, что сорбент С1 необходимо вводить противоточно технологией трехступенчатого ввода. Применяется механический способ перемешивания адсорбента с очищаемым раствором. Для адсорбции в динамических условиях целесообразно использовать адсорбер. Расчеты при разных режимах показали, что наиболее эффективной является очистка сточных вод от катионов меди в динамических условиях – 97,8 %, эффективность в статических условиях – 85,9 %.

Рассчитан адсорбционный фильтр для очистки сточных вод от катионов меди. Фильтр имеет следующие параметры: производительность – 0,7 м³/ч; насыпная плотность гранул – 665 кг/м³; удельная поверхность гранул – 158 м²/г; перепад давления насыпного слоя – 2,99 кПа; масса сорбента С2 для загрузки 1 фильтра – 1939,14 кг; коэффициент диффузии – 6,25·10⁻¹³ м²/с; коэффициент массоотдачи – 2,2·10⁻⁷ м/с; объемный коэффициент массоотдачи – 0,01 с⁻¹.

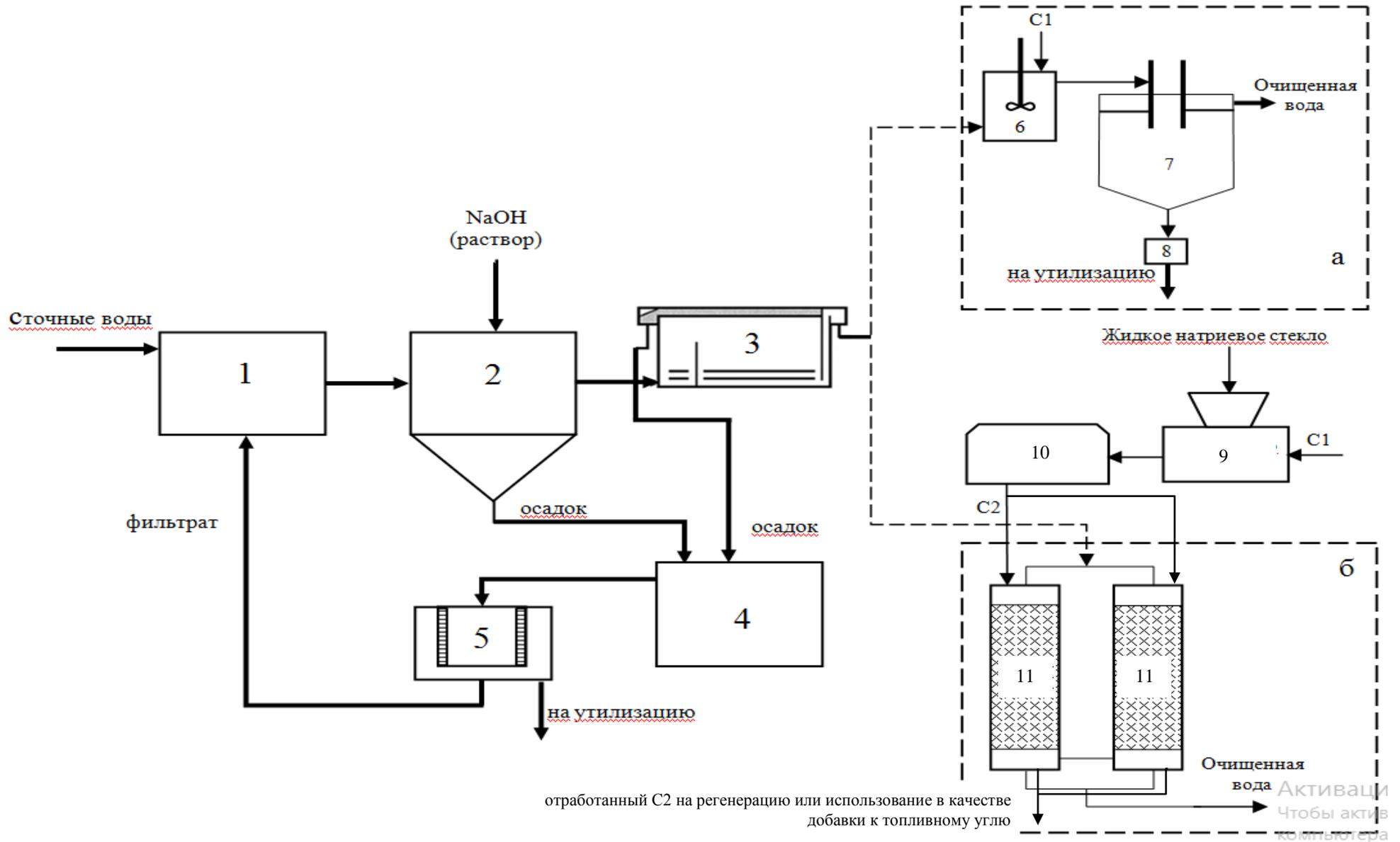


Рисунок 7 – Разработанная принципиальная технологическая схема очистки стоков гальванического производства с предлагаемыми блоками доочистки

Отработанный сорбент С2 предлагается либо регенерировать путем пропускания интенсивного потока очищенной воды через загрузку в обратном направлении (промывные воды сливаются в голову очистных сооружений); либо использовать в качестве добавки к топливному углю при сжигании. Исследователи из НИТУ «МИСиС», Института катализа СО РАН им. Г.К. Борескова и ТПУ экспериментально доказали эффективность метода повышения производительности сгорания твердого топлива путем добавления солей меди. Такой метод позволяет уменьшить количество выбросов газа в окружающую среду на 40 % и снизить недожог в три раза, повысив таким образом выход полезного тепла. За счет повышения интенсивности реакции горения угольного топлива и снижения уровня температуры горения происходит увеличение эффективности самого процесса. Таким образом, насыщенный медью сорбент С2 может стать катализатором для повышения эффективности сжигания топливного угля.

В пятой главе рассчитаны капитальные затраты на производственное оборудование, инструменты и приспособления при производстве сорбционного материала; себестоимости изготовления сорбентов С1 и С2 (11,2 и 15,6 тыс. руб.); затраты на основные материалы; амортизация оборудования, транспортных средств и дорогостоящего инструмента; затраты на электроэнергию; себестоимость очистки 1 м³ сточных вод от ионов тяжелых металлов с помощью полученных сорбентов (35,0 и 37,4 руб.); размер предотвращенного экологического вреда (2 940,4 тыс. руб./год), который включает размер вреда причиненного водному объекту сбросом вредных (загрязняющих) веществ в составе СВ, в результате загрязнения почв сточными водами ООО «ЕЛТОНС» и порчи почв при складировании на ее поверхности растительных отходов; экономического эффекта (1 505 тыс. руб./год) от использования предлагаемой технологии очистки сточных вод золой органических отходов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Количественно и качественно оценен состав сточных вод гальванического производства и технологическая схема их очистки. Показано, что концентрация катионов меди после очистки превышает уровень ПДК катионов меди в водных объектах рыбохозяйственного значения.

2. Получены технологические характеристики высушенных растительных отходов (влажность – 3 %, зольность – 11,32 %, теплота сгорания – 25,0 МДж/кг) и золы, полученной после их сжигания в топке котла (насыпная плотность – 329 кг/м³; удельная поверхность – 140 м²/г; водопоглощение – 23 %; суммарным объем пор – 0,8

см³/г). Рассчитаны характеристики котла при сжигании растительных отходов: КПД котла (87,1 %) и их количество, которое требуется для эффективного сжигания - 0,31 кг/с. Расчеты показали, что зола относится к IV классу опасности.

3. Изучен процесс адсорбции ионов меди из модельных растворов сорбентом С1 (зола растительных отходов) в статических условиях. Изотерма имеет выпуклую форму и относится к I типу по классификации Брунауэра, Демина и Теллера, соответствует изотерме Ленгмюра L-типа. Рассчитаны кинетические параметры, подтвержден механизм физической неактивированной адсорбции. Произведен расчет термодинамических и кинетических показателей: константа скорости адсорбции - $0,338-0,43 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, значение кажущейся энергии активации – 5,36 кДж/моль.

4. Построена выходная кривая адсорбции катионов меди сорбентом С2 в динамических условиях. Разработана технология получения сорбента С2: перемешивание сорбента С1 со связующим (жидкое натриевое стекло) в соотношении 2:1, нагревании в течение 25 мин при температуре 500 °С. Изучен процесс адсорбции катионов меди сорбентом С2 в динамических условиях. Полученные результаты говорят о том, что сорбент С2 с достаточной эффективностью способен к адсорбции катионов меди из модельного раствора.

5. Усовершенствована технологическая схема очистки сточных вод от ионов меди ООО «ЕЛТОНС» путем добавления блока доочистки сорбционным материалом на основе золы растительных отходов. Предложено два режима доочистки: статический с эффективностью очистки 85,9 % и динамический с эффективностью 97,8 %. Выбран динамический режим. Рассчитан адсорбционный фильтр: производительность – 0,7 м³/ч; насыпная плотность гранул – 665 кг/м³; удельная поверхность гранул – 158 м²/г; перепад давления насыпного слоя – 2,99 кПа; масса сорбента для загрузки 1 фильтра – 1939,14 кг; коэффициент диффузии – $6,25 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$; коэффициент массоотдачи – $2,2 \cdot 10^{-7} \text{ м/с}$; объемный коэффициент массоотдачи – 0,01 с⁻¹.

6. Определены пути регенерации отработанного сорбционного материала С2 интенсивным потоком очищенной воды, или утилизации в качестве добавки к топливному углю при сжигании. Рассчитаны капитальные затраты на производство 1 т сорбентов С1 и С2, себестоимость очистки 1 м³ сточных вод от ионов тяжелых металлов с помощью полученных сорбентов (35 руб.; 37,4 руб.), размер предотвращенного экологического вреда (2 940,4 тыс. руб./год), причиненного сбросом вредных (загрязняющих) веществ в составе сточных вод и в результате

загрязнения почв, возникшего при поступлении в почву загрязняющих веществ при складировании на ее поверхности растительных отходов, и экономическая эффективность (1 505 тыс. руб./год) от использования предлагаемой технологии очистки сточных вод ООО «ЕЛТОНС».

Перспективы дальнейшей разработки темы диссертации: тема диссертации может быть разработана дальше в области исследования процесса утилизации использованного сорбента на основе растительных отходов, насыщенного ионами тяжелых металлов, в качестве добавки к твердому топливу при сжигании и создания таким образом практически безотходной технологии утилизации растительных отходов.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи в журналах перечня рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России:

1. Николаева, Л. А. Очистка сточных вод промышленных предприятий от ионов тяжелых металлов золой отходов потребления / Л. А. Николаева, А. А. Аджигитова, С. Д. Борисова // Вестник Научного центра ВостНИИ по промышленной и экологической безопасности. – 2022. – № 1. – С. 102-109. (К3)

2. Николаева, Л. А. Очистка сточных вод промышленных предприятий от ионов меди золой отходов потребления / Л. А. Николаева, А. А. Аджигитова // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2021. – № 1(79). – С. 60-68. (К2)

Статьи в изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования:

3. Николаева, Л. А. Очистка сточных вод промышленных предприятий от ионов меди золой отходов потребления / Л. А. Николаева, А. А. Аджигитова // Экология и промышленность России. – 2022. – № 2(Т. 26). – С. 4-8. (К1, Scopus)

Статьи в прочих изданиях:

4. Аджигитова, А. А. Использование отходов потребления в технологиях очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / А. А. Аджигитова // Тинчуриные чтения - 2020 "Энергетика и цифровая трансформация": Материалы Международной молодежной научной конференции – 2020. – С. 174-176.

5. Николаева, Л. А. Использование отходов потребления в технологиях очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Л. А. Николаева, А. А. Аджигитова // Химия и

инженерная экология - XX: Сборник трудов международной научной конференции (школа молодых ученых), посвященной 100-летию образования Татарской АССР. – 2020. – С. 85-89.

6. Николаева, Л. А. Использование отходов потребления в технологиях очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Л. А. Николаева, **А. А. Аджигитова** // Перспективные технологии и материалы: Материалы научно–практической конференции с международным участием. – 2020. – С. 208-210.

7. Николаева, Л. А. Использование отходов потребления в технологиях очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Л. А. Николаева, **А. А. Аджигитова** // Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования: Сборник докладов Всероссийской научной конференции – 2020. – С. 187-192.

8. **Аджигитова, А. А.** Изучение механизма процесса очистки сточных вод гальванических цехов от катионов меди золой отходов потребления / А. А. Аджигитова // Тинчуринские чтения – 2021 «энергетика и цифровая трансформация»: Материалы Международной молодежной научной конференции. – 2021. – С. 365-371.

9. Николаева, Л. А. Использование отходов потребления в технологиях очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Л. А. Николаева, **А. А. Аджигитова** // Химия и инженерная экология - XXI: Сборник трудов Международной научной конференции (Школа молодых ученых), посвященной 90-летию Казанского национального исследовательского технического университета им. А.Н. Туполева - КАИ и 60-летию создания института автоматики и электронного приборостроения КНИТУ-КАИ. – 2021. – С. 63-67.

10. Николаева, Л. А. Изучение механизма процесса очистки сточных вод гальванических цехов от катионов меди золой отходов потребления / Л. А. Николаева, **А. А. Аджигитова** // Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире: материалы Всероссийской научной конференции с международным участием молодых ученых и специалистов. – 2021. – С. 942-948.

11. Николаева, Л. А. Изучение механизма процесса очистки сточных вод гальванических цехов от катионов меди золой отходов потребления / Л. А. Николаева, **А. А. Аджигитова** // Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность - 2021: сборник статей по материалам международной научно-практической конференции. – 2021. – С. 480-485.

12. Николаева, Л. А. Изучение механизма процесса очистки сточных вод гальванических цехов от катионов меди золой отходов потребления / Л. А. Николаева, **А. А. Аджигитова** // Рациональное использование природных ресурсов и переработка

техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология: Сборник докладов. – 2021. – С. 299-305.

13. **Аджигитова А. А.** Использование золы пищевых отходов для очистки воды от ионов меди // Россия в XXI веке в условиях глобальных вызовов: проблемы управления рисками и обеспечения безопасности социально-экономических и социально-политических систем и природно-техногенных комплексов: сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции. Вып. 1. – 2022. – С. 111-114.

14. **Аджигитова А. А.** Очистка сточных вод от ионов меди золой пищевых отходов / Л. А. Николаева, А. А. Аджигитова // Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования. Сборник докладов Всероссийской научной конференции. – 2022. – С. 75-79.

15. Николаева, Л. А. Использование золы пищевых отходов для очистки сточных вод от ионов меди / Л. А. Николаева, **А. А. Аджигитова** // Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология. Материалы Международной научной конференции. – 2022. – С. 229-234.

16. **Аджигитова А. А.** Использование золы органических отходов для очистки сточных вод от ионов меди / Николаева Л.А., Аджигитова А.А. // Химия и инженерная экология - XXII. Сборник трудов международной научной конференции (школа молодых ученых), посвященной 90-летию кафедры общей химии и экологии Казанского национального исследовательского технического университета им. А.Н. Туполева - КАИ. – 2022. – С. 110-114.

17. **Аджигитова А. А.** Очистка сточных вод промышленных предприятий от ионов меди золой отходов потребления / Николаева Л. А., Аджигитова А. А. // Энергетика, инфокоммуникационные технологии и высшее образование. Международная научно-техническая конференция. Электронный сборник научных статей по материалам конференции. – 2023. – С. 3-7.

18. **Аджигитова А. А.** Использование золы пищевых отходов в качестве сорбента при очистке сточных вод от катионов меди / Николаева Л. А., Аджигитова А. А. // Фундаментальные и практические проблемы физической и коллоидной химии и их инновационные решения. Сборник статей Международной научно-практической конференции. – 2024. – С. 134-137.