

На правах рукописи



**ЕЛЬНИКОВ Дмитрий Александрович**

**ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ СИНТЕТИЧЕСКИХ  
И ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ ОТХОДОМ  
ПРОИЗВОДСТВА ДИСАХАРИДОВ**

Специальность 03.02.08 – экология (в химии и нефтехимии)

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Пенза – 2013

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО "Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова" на кафедре "Промышленная экология".

Научный руководитель доктор технических наук, профессор  
**СВЕРГУЗОВА Светлана Васильевна.**

Официальные оппоненты: **СОБГАЙДА Наталья Анатольевна,**  
доктор технических наук, доцент,  
Энгельсский технологический институт  
(филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский  
государственный технический университет  
имени Гагарина Ю.А.», доцент кафедры  
«Экология и охрана окружающей среды»;  
**КОМАРОВА Лариса Федоровна,**  
доктор технических наук, профессор,  
ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный  
технический университет им. И.И. Ползунова»,  
заведующая кафедрой «Химическая техника и  
инженерная экология».

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

Защита состоится 25 июня 2013 г., в 13 часов, на заседании диссертационного совета ДМ 212.337.02 при Пензенской государственной технологической академии по адресу: 440039, г. Пенза, пр. Байдукова / ул. Гагарина, д. 1а/11, корпус 1, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО "Пензенская государственная технологическая академия".

Автореферат разослан 22 мая 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Яхкинд Михаил Ильич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Объемы производства красителей в химической промышленности постоянно возрастают и составляют около 1 млн. т/год. Одними из наиболее распространенных являются синтетические и органические красители, которые попадают в сточные воды предприятий химической промышленности. Опасность подобных сточных вод обусловлена высокой токсичностью красителей, поскольку их ПДК составляют менее 0,001 мг/дм<sup>3</sup>. Поэтому разработка эффективных и экологически безопасных способов очистки сточных вод от синтетических и органических красителей является *актуальной* задачей.

При очистке сточных вод от синтетических и органических красителей в настоящее время применяют адсорбционные способы, а в качестве сорбентов выбирают активированные угли различных марок. Однако при их производстве расходуются природные ресурсы – древесина различных пород, что является нерациональным с точки зрения природопользования. В этой связи является актуальным поиск альтернативных сорбционных материалов, ориентированный, в том числе, на использование промышленных отходов.

Ранее, Лупандиной Н.С., Сапроновой Ж.А. и другими, было установлено, что вследствие термической обработки исходного дефеката (ИД), образующегося в производстве дисахаридов, получается материал с высокими сорбционными характеристиками. Исследования проводились с целью очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов ( $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ ), задача очистки от синтетических и органических красителей с использованием термически модифицированного дефеката (ТМД) ранее не ставилась, поэтому данное исследование является актуальным и имеет научное и практическое значение.

**Цель работы:** разработка адсорбционного способа очистки сточных вод от синтетических и органических красителей на примере "Оранжевый R" и "Метиленовый голубой" с использованием отхода производства дисахаридов – термически модифицированного дефеката.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить **следующие задачи.**

1. Выявить оптимальные параметры процесса термической модификации дефеката, обеспечивающие высокую эффективность очистки сточных вод от красителей "Оранжевый R" и "Метиленовый голубой".

2. Исследовать закономерности очистки сточных вод, окрашенных синтетическими и органическими красителями, с использованием термически модифицированного дефеката.

3. Определить сорбционные характеристики и термодинамические параметры изотерм адсорбции, выявить механизм процесса очистки сточных вод от красителей "Оранжевый R" и "Метиленовый голубой" термически модифицированным дефекатом.

4. Разработать технологическую схему процесса очистки окрашенных сточных вод от красителей "Оранжевый R" и "Метиленовый голубой" и подобрать соответствующее оборудование.

5. Разработать практические рекомендации по утилизации образующегося осадка водоочистки.

6. Дать эколого-экономическое обоснование процесса очистки и рассчитать предотвращенный экологический ущерб.

**Методы исследования:** для решения поставленных задач был использован комплекс лабораторных и производственных методов, методы математической статистики. Лабораторные методы включали рентгенофазовый и дифференциально-термический анализ, УК-спектроскопию, электронную микроскопию, традиционные химические и физико-химические методы для исследования структуры и свойств отхода производства дисахаридов. Производственные методы: гравиметрический, фотоколориметрический методы анализа, традиционные химические и физико-химические методы для исследования процесса водоочистки.

#### **Научная новизна работы.**

1. Научно обоснована и экспериментально подтверждена возможность использования термически модифицированного дефеката для очистки сточных вод от красителей "Оранжевый R" и "Метиленовый голубой".

2. Установлена взаимосвязь между условиями термообработки дефеката и эффективностью очистки модельных растворов от красителей "Оранжевый R" и "Метиленовый голубой", достигающей 97 %. Выявлена зависимость между условиями обработки и удельной поверхностью, физико-химическими и сорбционными свойствами модифицированного дефеката.

3. Определены кинетические закономерности снижения концентрации красителей "Оранжевый R" и "Метиленовый голубой" в воде при очистке окрашенных сточных вод термически модифицированным дефекатом, рассчитаны сорбционные характеристики и термодинамические параметры изотерм адсорбции, которые подтверждают специфическую природу адсорбции красителей на поверхности модифицированного дефеката.

4. Установлена зависимость эффективности очистки от длительности термической обработки исходного дефеката, продолжительности контакта со сточными водами, температуры обработки исходного дефеката, массы добавки термически модифицированного дефеката. Получены уравнения регрессии, адекватно описывающие процесс очистки.

Научная новизна полученных результатов подтверждена патентом РФ на изобретение № 2416573.

#### **Практическая значимость работы.**

1. Предложена технология сорбционной очистки сточных вод с использованием термически модифицированного дефеката, обеспечивающая эффективность очистки 95 % для органического красителя "Метиленовый голубой" и 97 % – для синтетического красителя "Оранжевый R".

2. Установлены рациональные технологические параметры процесса очистки сточных вод от органических и синтетических красителей: температура обработки исходного дефеката – 600 °С, длительность термической обработки – 20 минут, продолжительность взаимодействия со сточными водами – 10 минут, мас-

са добавки термически модифицированного дефеката – 2 г на 100 мл, температура среды взаимодействия – 30 °С.

3. Предложены рекомендации по использованию осадков, полученных в результате очистки сточных вод отходом производства дисахаридов, в качестве поробразующей добавки при производстве керамического изделия – глиняного кирпича и как тонкодисперсного наполнителя в лакокрасочной промышленности.

**Внедрение результатов исследований:** предлагаемый способ был апробирован при очистке производственных сточных вод ООО "Немецкая химчистка", г. Белгород. Испытания показали, что максимальная эффективность очистки составляет на выходе 98,3 %. Разработанный способ принят к реализации на предприятии в 2015 году после реконструкции технологической линии.

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается применением апробированных экспериментальных методик и поверенных измерительных приборов.

**Личный вклад автора** состоит в проведении экспериментальных исследований, обработке, интерпретации и обобщении полученных результатов, а также в формулировании выводов.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Установленная взаимосвязь между режимом термообработки исходного дефеката и его составом, а также выявленная зависимость эффективности очистки сточных вод от красителей "Оранжевый R" и "Метиленовый голубой" от различных технологических факторов, достигающей 95–97 %.

2. Уравнения регрессии, описывающие процессы очистки сточных вод от красителей. Многофакторная зависимость эффективности очистки от длительности термической обработки исходного дефеката, продолжительности контакта со сточными водами, температуры обработки исходного дефеката, массы добавки термически модифицированного дефеката.

3. Технологическая схема очистки сточных вод с использованием термически модифицированного дефеката, позволяющая достигать эффективности очистки 95 % для органического красителя "Метиленовый голубой" и 97 % – для синтетического красителя "Оранжевый R".

4. Рекомендации по использованию осадков водоочистки в производстве глиняного кирпича, а также в качестве карбонатной добавки в лакокрасочной промышленности при изготовлении пигменто-наполнителей.

**Апробация работы.** Основные положения работы докладывались на международных и всероссийских конференциях: "Харьковщина, студенчество, экология" (Харьков: ХПИ, 2009); "Эколого-правовые и экономические аспекты техногенной безопасности регионов" (Харьков, 2009); "Вода, экология, общество" (Харьков, 2010); "Научный потенциал – XXI" (Обнинск, 2010); "Меня оценят в XXI веке" (Москва, 2010); "Охрана окружающей среды. Безопасность жизнедеятельности: проблемы, поиск, решения" (Белгород, 2011); "Экология: образование, наука, промышленность и здоровье" (Белгород, 2011); "Энергосбережение и экология в жилищно-коммунальном хозяйстве и строительстве городов" (Белгород, 2012).

**Публикации.** Основные положения работы изложены в 18 публикациях, в числе которых 5 статей в рецензируемых научных журналах перечня ВАК, 1 патент РФ на изобретение и 1 монография.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из пяти глав, общих выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 177 страницах, включает 28 таблиц, 69 рисунков и фотографий, 2 приложения на 5 страницах; список литературы содержит 150 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулирована цель исследований, направленных на решение задачи очистки сточных вод, окрашенных синтетическими и органическими красителями, изложены научные и практические результаты, положения, выносимые на защиту.

В **главе 1** приведен аналитический обзор информации о загрязнении поверхностных водоемов органическими и синтетическими красителями. Рассмотрены масштабы загрязнения водных объектов красителями как в мире, так и в России.

Отмечена проблема систематического накопления на полигонах отхода производства дисахаридов на примере Белгородской области (таблица 1).

Таблица 1 – Накопление дефеката в Белгородской области

Количество сахарных заводов	9
Мощность одного завода по переработке свеклы, т/год	2000000
Среднее количество дефеката, образующегося на заводе, т/год	200000
Общее количество дефеката по Белгородской области, т/год	1800000

Дефекат – фильтрационный осадок, образующийся на стадии очистки (сатурации) диффузионного сока сахарной свеклы. В основном он состоит из  $\text{CaCO}_3$ , некоторого количества сахаров, адсорбированных органических веществ, нес сахаров, которые в процессе обработки соков образуют с кальцием нерастворимые соединения или адсорбируются на поверхности  $\text{CaCO}_3$  (таблица 2).

Таблица 2 – Процентный состав дефеката

Ингредиент	масс. %
Сахар	2,0
Пектиновые вещества	1,7
Углекислый кальций	74,2
Азотистые органические вещества, в том числе азот	5,9 0,9
Безазотистые органические вещества	9,5
Известь в виде солей разных кислот	2,8
Прочие минеральные вещества, в том числе фосфорная кислота	3,9 1,7

Рассмотрены перспективы использования дефеката для очистки сточных вод от красителей.

В главе 2 дана характеристика объектов и методов исследования.

Объектами исследований являлись: модельные растворы, содержащие синтетический азокраситель "Оранжевый R" (OR) (тропеолин ООО) – n-[(2-окси-1-нафтол)азо] бензосульфокислоты натриевая соль ( $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ ) и органический основной тиазиновый краситель "Метиленовый голубой" (МГ) ( $N,N,N',N'$  – тетраметилтионина хлорид тригидрат  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ) в концентрациях 25 и 50 мг/дм<sup>3</sup>, отход производства дисахаридов – дефекат Дмитротарановского сахарного завода.

Предметом исследования является адсорбционный способ очистки сточных вод от синтетических и органических красителей с использованием отхода производства дисахаридов – термически модифицированного дефеката.

Приведены методы определения рН водных вытяжек, насыпной и истинной плотности, водопоглощения, ситового и рентгенофазового анализа, адсорбционные, дериватографические определения и др.

Термическую модификацию исходного дефеката осуществляли путем его обжига в муфельной печи при заданных температуре и продолжительности термического воздействия. Размер частиц получаемого термически модифицированного дефеката лежит в пределах от 10 до 40 мкм. Проводили также химическую "отмывку" углеродного слоя с поверхности  $CaCO_3$  путем растворения последнего в концентрированной соляной кислоте.

В главе 3 представлены результаты исследования физико-химических свойств дефеката, приведены результаты микроскопических, дериватографических и рентгенофазовых исследований, а также определены электроповерхностные свойства частиц дефеката. Представлены результаты исследования влияния различных технологических факторов на эффективность очистки.

Для подтверждения целесообразности термической модификации исходного дефеката сравнивали показатели эффективности очистки при использовании термически модифицированного дефеката, исходного дефеката,  $CaCO_3$  и "отмытого" углерода (рисунок 1).

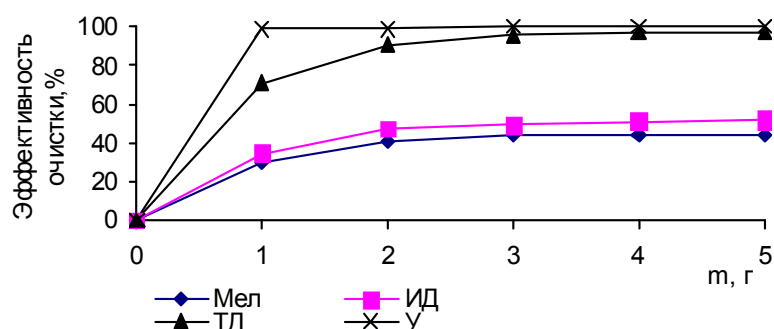


Рисунок 1 – Зависимость эффективности очистки от массы добавленного сорбента (г/100 мл)

Из результатов, представленных на рисунке 1, следует, что эффективность очистки с помощью исходного дефеката и  $CaCO_3$  при добавлении максимального количества сорбента не превышает 53 % для исходного дефеката и 44 % – для мела, в то время как эффективность очистки термически модифицированным дефекатом на отрезке от 1 до 2 г возрастает до 91 %, а в конечном итоге составляет 97 %. Следовательно, термическая модификация исходного дефеката целесообразна, так как при этом значительно увеличивается эффективность очистки. Очистка отмытым углеродом позволяет достичь максимальной эффективности 99 % при добавлении 1 г / 100

мл раствора, поскольку углерод, образующийся на поверхности термически модифицированного дефеката, играет значительную роль в процессе очистки.

В связи с тем, что состав исходного дефеката может изменяться под действием различных температур, представляло интерес определить наиболее рациональный температурный режим обжига.

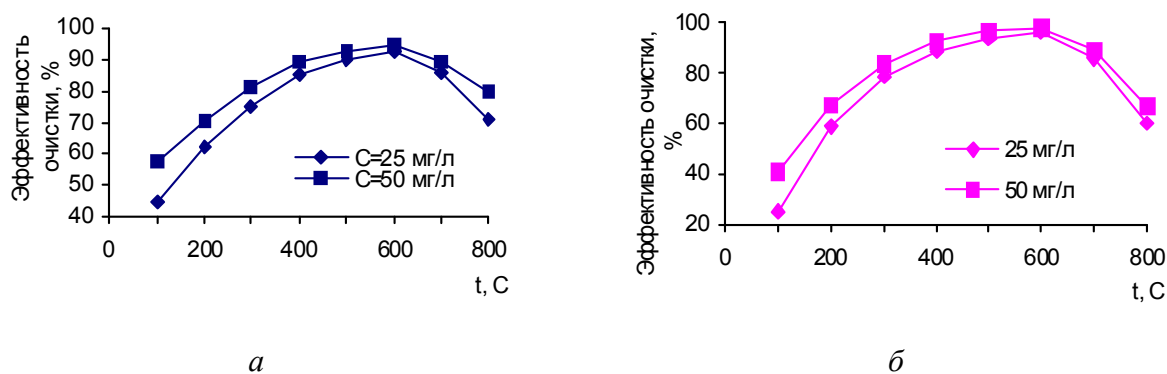


Рисунок 2 – Зависимость эффективности очистки растворов ОР (а) и МГ (б) от температуры обжига ИД (2 г/100 мл)

Из полученных результатов (рисунок 2) следует, что оптимальной для обжига является температура 600 °С.

Для определения наиболее рациональной длительности обжига исходный дефекат подвергался термической обработке в интервале от 5 до 60 мин с шагом 5 мин.

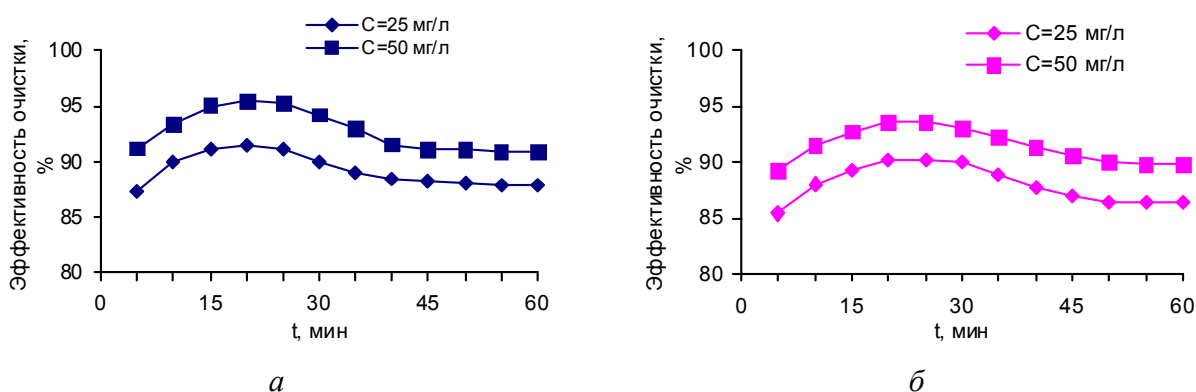


Рисунок 3 – Зависимость эффективности очистки модельных растворов ОР (а) и МГ (б) от продолжительности обжига ИД (2 г/100 мл)

Оптимальная длительность обжига (рисунок 3) составила 20 мин, так как в этом случае достигается максимальная эффективность очистки модельных растворов (%). Снижение эффективности очистки после 20 мин температурного воздействия, вероятно, обусловлено выгоранием углеродного слоя.

Продолжительность перемешивания в процессе очистки сточных вод от загрязнителей также имеет важное значение, так как влияет на процесс взаимодействия сорбента с сорбатом и определяет эффективность процесса.



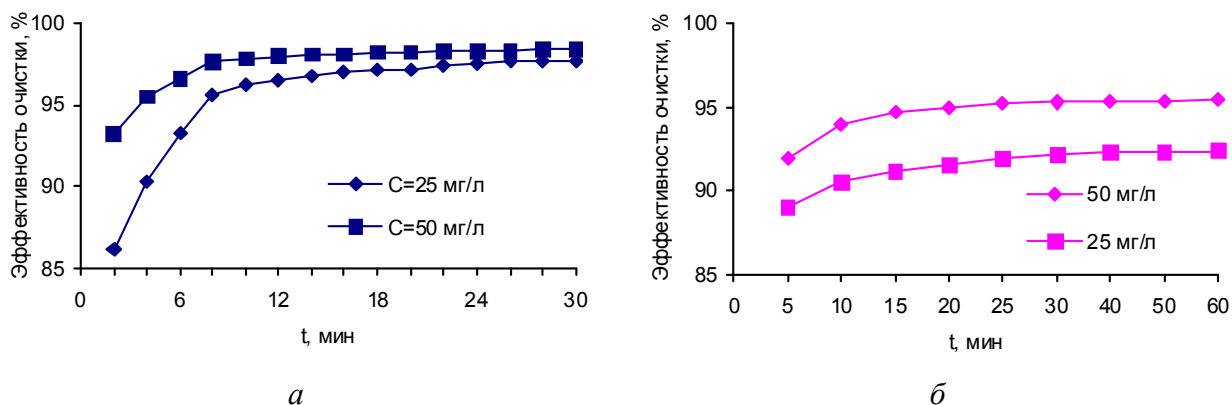


Рисунок 4 – Зависимость эффективности очистки модельных растворов ОР (а) и МГ (б) от длительности перемешивания (2 г/100 мл)

Из рисунка 4 следует, что интенсивное увеличение эффективности очистки (до 97 %) наблюдается в течение первых пятнадцати минут перемешивания. Вероятно, это можно объяснить тем, что в первые минуты взаимодействия красителя с термически модифицированным дефекатом на поверхности дефеката имеется большое количество участков поверхности, к которым могут приблизиться молекулы красителя и адсорбироваться на поверхности сорбента. В дальнейшем свободной поверхности на частицах термически модифицированного дефеката становится все меньше и молекулам красителя сложно приблизиться к поверхности сорбента и удержаться около нее силами сорбционного взаимодействия. Поэтому рост эффективности очистки замедляется.

В процессах, протекающих на границе раздела фаз, большую роль играет удельная поверхность взаимодействующих частиц, поскольку в данном случае сами физико-химические взаимодействия могут протекать на поверхности твердой фазы. Так как удельная поверхность напрямую связана с размерами частиц, была исследована зависимость эффективности очистки от размера частиц используемых фракций.

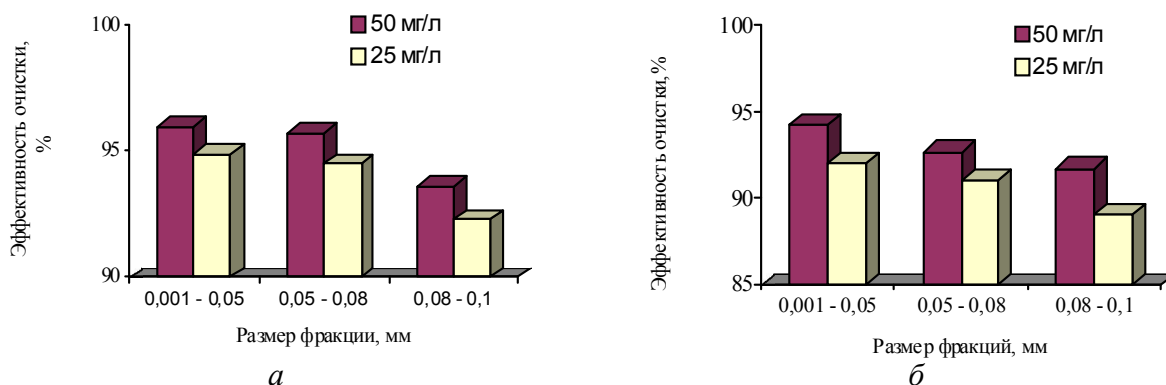


Рисунок 5 – Зависимость эффективности очистки от размера фракции ТМД для ОР (а) и МГ (б) (50 мг; 1 гр; 10 мин)

Из результатов исследований, представленных на рисунке 5, следует, что с повышением дисперсности частиц термически модифицированного дефеката эффективность очистки увеличивается для растворов обоих красителей. Однако, учитывая, что средний размер частиц термически модифицированного дефеката составляет 20 мкм, можно сделать вывод, что дополнительное его измельчение не требуется.

Адсорбционные исследования проводились с модельными растворами с исходной концентрацией синтетического красителя "Оранжевый R", г/л: 2,5; 2,0; 1,5; 1,0; 0,5, органического красителя "Метиленовый голубой", г/л: 2,0; 1,5; 1,0; 0,5 (рисунок 6).

Кривая десорбции находится в непосредственной близости от оси  $OX$ , что свидетельствует о низкой концентрации ионов красителей "Оранжевый R" и "Метиленовый голубой" в растворах, смытых с поверхности термически модифицированного дефеката.

Это указывает на достаточно сильное взаимодействие ионов красителей с поверхностью термически модифицированного дефеката. Сорбционная емкость  $E$  составляет для красителя "Оранжевый R"  $224 \cdot 10^{-6}$  моль/г и для красителя "Метиленовый голубой" –  $300 \cdot 10^{-6}$  моль/г.

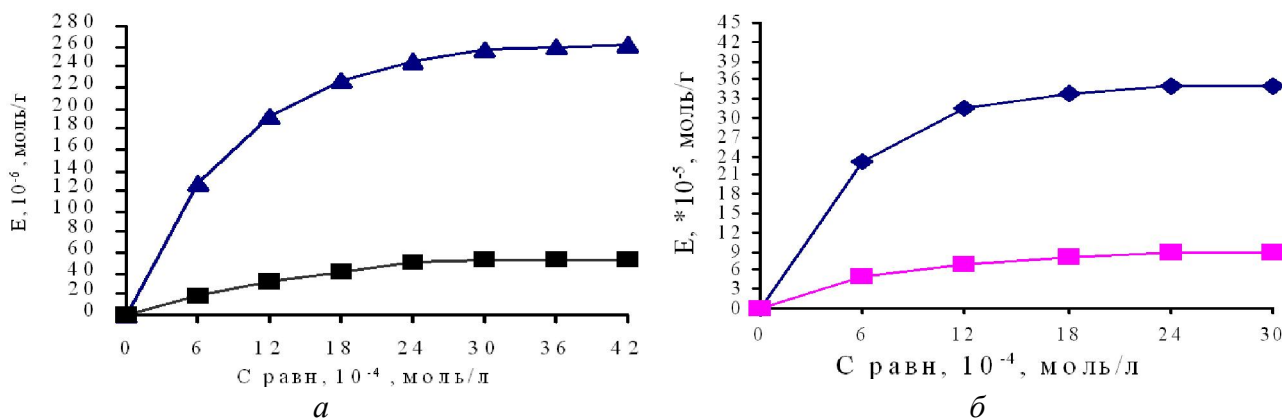


Рисунок 6 – Изотермы адсорбции и десорбции (дистиллированной водой,  $T=20^{\circ}\text{C}$ ) OR (a) и МГ (б) на поверхности ТМД

Для того, чтобы определить, вследствие каких сил осуществляется сорбционное взаимодействие в растворах красителей с использованием термически модифицированного дефеката, были рассчитаны величины энергии взаимодействия. Так как величины энергии взаимодействия лежат в пределах:

$$5 \text{ кДж/моль} < \Delta H < 30 \text{ кДж/моль},$$

адсорбция осуществляется за счет сил специфического взаимодействия.

Для дальнейшего исследования механизма процесса очистки был исследован суспензионный эффект в водных растворах рассматриваемых красителей с добавкой термически модифицированного дефеката. Суспензионный эффект количественно можно определить как разность между концентрационными характеристиками противоионов в суспензии и в фильтрате (таблица 3).

Таблица 3 – Результаты исследования суспензионного эффекта

Краситель	Добавка ТМД, г / 100 мл р-ра	Значение рН		Суспензионный эффект ( $\Delta$ рН)
		суспензии	фильтрата	
ОР	2	10,52–10,70	10,01–10,20	0,49
ОР	3	10,80–10,99	10,35–10,59	0,43
МГ	2	10,90–11,15	10,44–10,63	0,55
МГ	3	11,42–11,60	10,95–11,15	0,46

Поскольку ранее был определен  $\xi$ -потенциал поверхности частиц термически модифицированного дефеката и было установлено, что при  $\text{pH} > 6,8$  он имеет отрицательное значение, то, очевидно, в качестве агрегата мицеллы в нашем случае выступают частицы самого сорбента, потенциалопределяющими ионами – ионы  $\text{H}^+$ , противоионами диффузионного слоя – ионы  $\text{OH}^-$  (рисунок 7).

При фильтрации противоионы уходят вместе с фильтратом. Таким образом, концентрация ионов  $\text{H}^+$  в фильтрате увеличивается и его рН снижается.

Для исследования влияния различных факторов на механизм очистки применялся трехуровневый четырехфакторный эксперимент. В качестве изменяющихся факторов использовались величины: масса добавки ( $m$ ), температура обжига ( $t$ ), продолжительность обжига ( $T_{\text{обж}}$ ) и длительность перемешивания ( $\tau_{\text{перем}}$ ). Интервалы варьирования выбирались, исходя из результатов предварительных экспериментов.

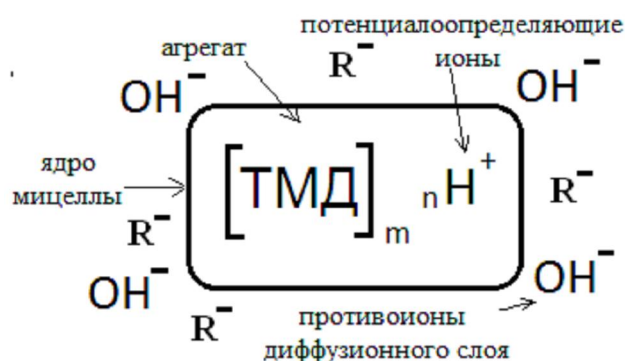


Рисунок 7 – Мицелла частицы дефеката  $\text{R}^-$  – анион красителя ОР

В качестве отклика использовалась эффективность очистки. Уровни варьирования переменных в натуральных координатах представлены также в таблице 4.

Таблица 4 – Интервалы варьирования переменных

№	Наименование	Условные обознач.	Уровни		
			нижний	верхний	нулевой
$x_1$	Масса добавки ТМД, г	$m$	1	3	2
$x_2$	Температура обжига, °С	$t$	450	750	600
$x_3$	Продолжительность об- жигания, мин	$T_{\text{обж}}$	5	15	10
$x_4$	Длительность перемешивания, мин	$\tau_{\text{перем}}$	2	20	11

В ходе комплексного исследования влияния технологических факторов на эффективность очистки были получены уравнения регрессии, адекватно описывающие процесс очистки для каждого из красителей:

$$Y(\text{OR})=60,57+10,61x_1+22,51x_2+3,5x_3+2,77x_4-1,86x_1^2+0,54x_2^2+2,34x_3^2-0,55x_4^2+5,44x_1x_2+0,31x_1x_3-0,94x_1x_4+1,44x_2x_3+0,44x_2x_4-0,19x_3x_4;$$

$$Y(\text{МГ})=45,43+7,95x_1+16,87x_2+2,63x_3+2,08x_4-2,48x_1^2+0,41x_2^2+1,76x_3^2-0,91x_4^2+4,08x_1x_2+0,23x_1x_3-0,7x_1x_4+1,08x_2x_3+0,33x_2x_4-0,14x_3x_4.$$

Адекватность полученных уравнений определяли, используя критерий Стьюдента. В каждом сечении были определены области возможных значений, соответствующие доверительной вероятности 0,95, при объеме выборки, равном 4, в каждом сечении массы добавки термически модифицированного дефеката. Поверхности отклика при фиксированных координатах представлены на рисунке 8.

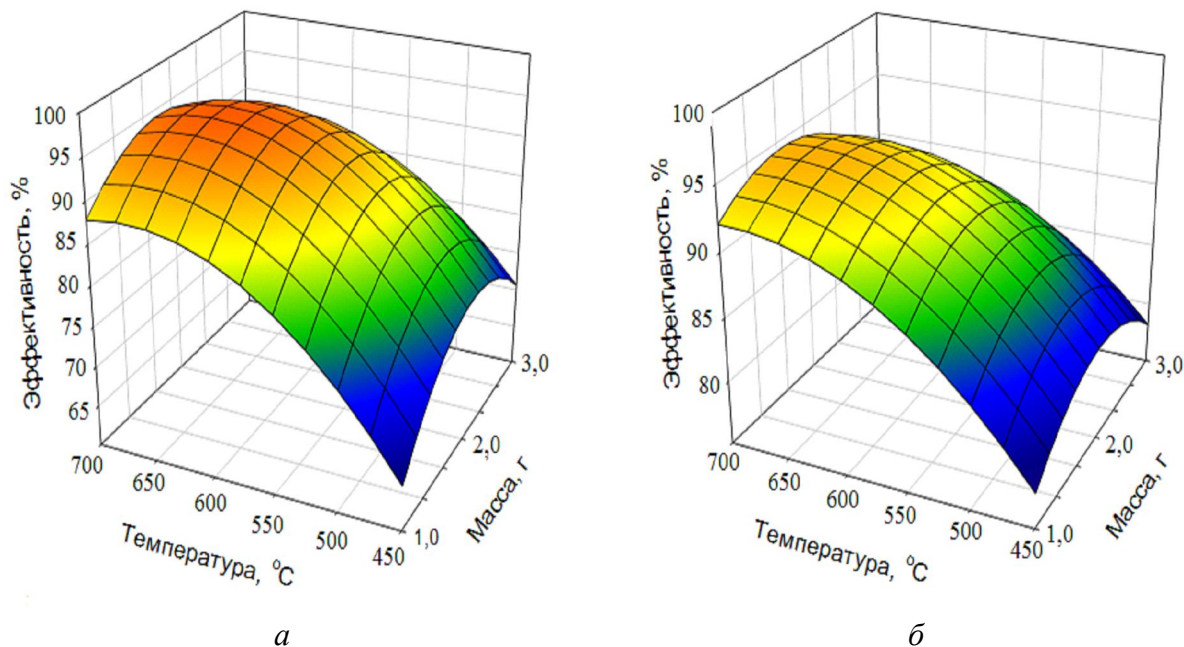


Рисунок 8 – Поверхности отклика в координатах:  $Y - x_1 - x_2$  при фиксированных параметрах:  $a$  – для красителя OR,  $b$  – для красителя МГ

Результаты анализа уравнений регрессии показали, что максимальное значение эффективности очистки  $Y(\text{OR}) = 94\%$  и  $Y(\text{МГ}) = 90\%$  достигается при следующих входных параметрах:  $m = 3$  г/л;  $t = 600$  °С;  $T_{\text{обж}} = 15$  мин;  $\tau_{\text{перем}} = 8$  мин.

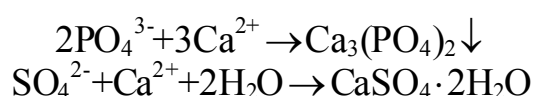
В главе 4 с целью подтверждения целесообразности предлагаемого способа очистки сточных вод, содержащих красящие вещества, была исследована возможность использования отхода производства дисахаридов для очистки сточных вод в условиях предприятия ООО "Немецкая химчистка". Для эксперимента использовались смешанные сточные воды, содержащие различные красители. Кроме красителей, сточные воды содержали также сульфаты, фосфаты, СПАВ, взвешенные вещества, которые попадают в сточные воды в результате использования различных чистящих и моющих средств в производственном процессе.

Снижение концентрации красителей определяли по уменьшению оптической плотности ( $D$ ) при длине волны  $\lambda = 480$  нм очищенных вод по сравнению с оптической плотностью исходных сточных вод до очистки (таблица 5).

Таблица 5 – Результаты очистки сточных вод с помощью ТМД в условиях лаборатории предприятия ООО "Немецкая химчистка"

Добавка ТМД, г/л	Оптическая плотность до очистки, Д	Оптическая плотность после очистки, Д	Эффективность очистки, %
10	1,26	0,26	96,2
20	1,26	0,06	98,3
30	1,26	0,03	98,5

Как видно из таблицы 5, эффективность очистки от красителей лежит в пределах от 96,2 до 98,5 %. Также наблюдалась высокая степень очистки сточных вод от сульфатов и фосфатов. Это объясняется их взаимодействием с ионами  $\text{Ca}^{2+}$ , которые присутствуют в термически модифицированном дефекате вследствие разложения кальциевых солей органических кислот, находящихся в обожженном дефекате. При этом протекают реакции по схемам:



Механизм очистки от взвешенных веществ, по-видимому, можно объяснить электростатическим взаимодействием между поверхностью термически модифицированного дефеката и взвешенными частицами, несущими разноименные электрические заряды. Оседая на поверхности, взвешенные частицы под действием силы тяжести вместе с термически модифицированным дефекатом увлекаются на дно отстойника и выводятся из раствора.

Таким образом, проведенные в производственных условиях исследования показали высокую эффективность очистки окрашенных сточных вод термически модифицированным дефекатом.

*Предполагаемый механизм* очистки обуславливается присутствием в молекуле "Оранжевый R" частично положительного заряда ( $\text{Na}^+$ ) и частично отрицательного заряда ( $\text{SO}_3^{2-}$ ). По этим участкам молекулы возможно взаимодействие с фрагментами поверхности термически модифицированного дефеката, имеющими статический заряд. Как было установлено ранее при определении величины  $\xi$ -потенциала, в кислой среде (до 6,8 pH)  $\xi$ -потенциал поверхности термически модифицированного дефеката имеет положительный заряд, а в щелочной – отрицательный.

Следует обратить внимание, что молекула "Оранжевый R" содержит большое количество атомов водорода, которые могут участвовать в образовании водородных связей. Вероятно, такие связи возникают между атомами водорода, входящими в состав молекулы "Оранжевый R", и отрицательно заряженной поверхностью термически модифицированного дефеката (рисунок 9). Механизм адсорбции красителя "Метиленовый голубой" на поверхности термически модифицированного дефеката можно объяснить аналогично.

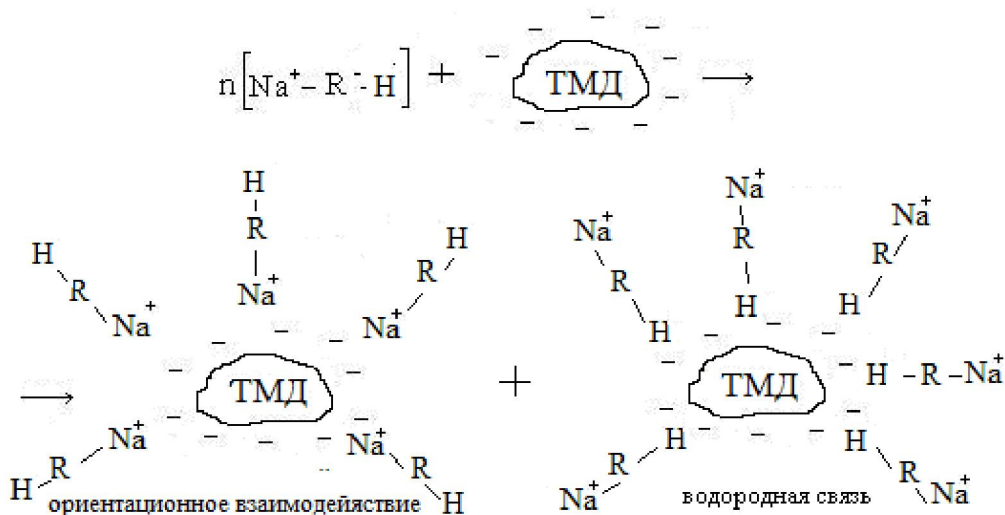


Рисунок 9 – Предполагаемый механизм очистки  $[\text{Na}^+ - \text{R} - \text{H}]$  – молекула красителя ОР

На основании проведенных исследований разработана технологическая схема процесса очистки сточных вод для предприятий, в сточных водах которых присутствуют синтетические и органические красители, при помощи термически модифицированного дефектата (рисунок 10).

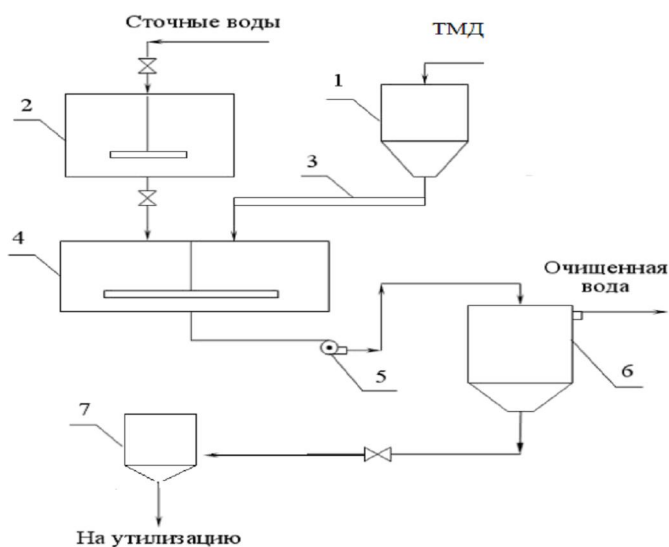


Рисунок 10 – Принципиальная технологическая схема для очистки сточных вод с помощью ТМД: 1 – бункер для ТМД, 2 – усреднитель сточных вод, 3 – ленточный конвейер, 4 – смеситель, 5 – насос, 6 – вертикальный отстойник, 7 – шламонакопитель

Термически модифицированный дефектат из бункера 1 при помощи ленточного конвейера 3 попадает в смеситель 4, где смешивается со сточными водами, подающимися из усреднителя 2. Время контактирования сточных вод с поверхностью термически модифицированного дефектата составляет 10 мин, после чего при помощи насоса 5 вода подается в вертикальный отстойник 6, где происходит отделение очищенной воды от осадка седиментацией. Осадок водоочистки из вертикального отстойника направляется в шламонакопитель 7 и затем – на утилизацию (использование в качестве добавки при производстве керамических изделий).

При очистке окрашенных растворов от красителя "Оранжевый R" и "Метиленовый голубой" термически модифицированным дефектатом образуется осадок, в сухом виде содержащий, масс. %:  $\text{CaCO}_3$  – 80,5; С – 0,5; краситель "Оранжевый R" и "Метиленовый голубой" – 18,0; инертные примеси – 1 %. Осадок водоочистки представляет собой вторичный отход.

С целью рационального использования осадка предложено применять его в качестве порообразующей добавки к глиняным смесям при производстве керамического кирпича.

В экспериментах использовали глину Аркадьевского месторождения Белгородской области. Минеральный состав глины (рисунок 11) представлен монтмориллонитом ( $d=4,506; 2,600$ ), присутствует незначительное количество каолинита ( $d=2,137; 2,246; 3,576$ ); наблюдается большое количество кварца ( $d=1,674; 1,822; 1,908; 1,983; 3,357; 4,270$ ), кальцита ( $d=2,053; 2,230; 2,462; 3,249; 3,875$ ), присутствует пик слабой интенсивности, соответствующий по величине межплоскостного расстояния иллиту ( $d=5,025$ ).

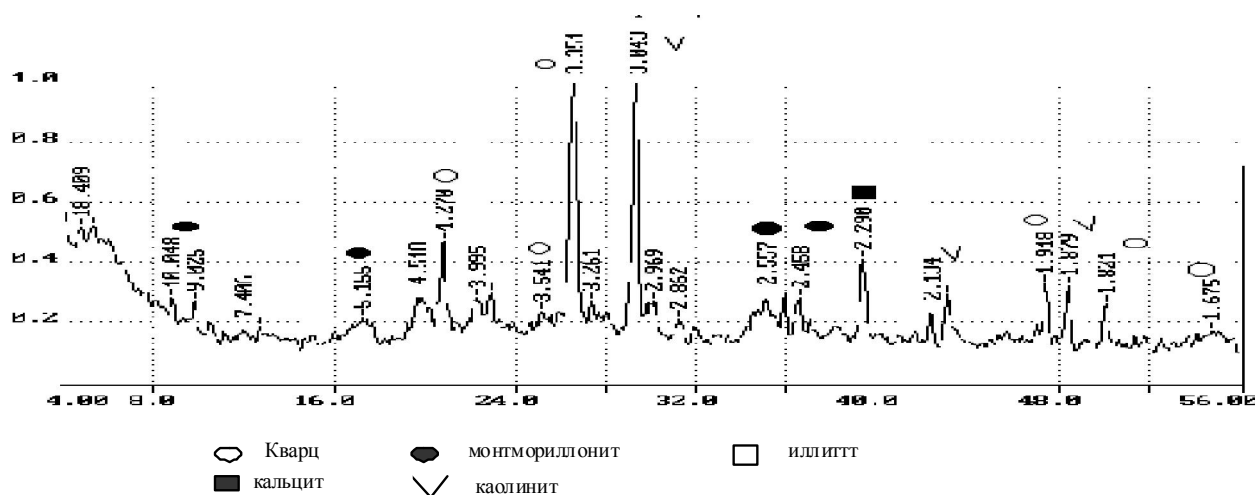


Рисунок 11 – Рентгенограмма глины Аркадьевского месторождения

В состав аркадьевской глины входят глинистые минералы (81 %), песок (10,6 %) и  $\text{CaCO}_3$  (8,4 %).

С увеличением содержания осадка водоочистки до 15 %, прочность изделий снижается (рисунок 12). Снижается также плотность изделий (рисунок 13), что можно объяснить возрастанием общего объема пор в готовых образцах за счет выделяющихся при спекании газообразных продуктов. Рационально оправданным количеством осадка, добавленного к глине, следует считать добавку 15 масс. %.

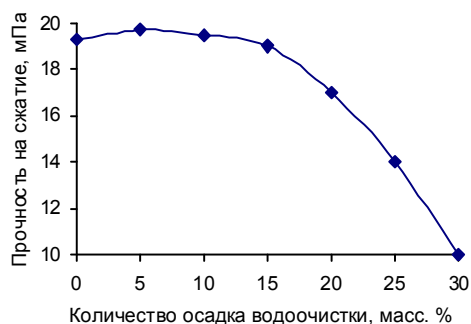


Рисунок 12 – Зависимость прочности образцов от количества добавленного осадка

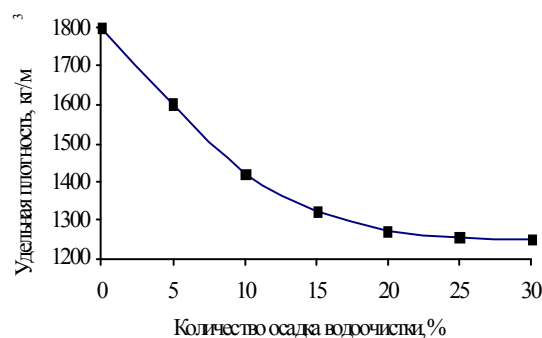


Рисунок 13 – Зависимость удельной плотности от количества добавленного осадка

Полученные образцы соответствуют ГОСТу 530-2007, что свидетельствует о возможности применения данных изделий в строительстве и отделке.

Было установлено также, что осадок водоочистки можно использовать в качестве пигмента-наполнителя в производстве лакокрасочных материалов. Испытания, проведенные в ООО "КВИЛ" (г. Белгород) показали, что получаемые на основе осадка краски не уступают по качеству образцам, изготавливаемым на традиционных пигментных наполнителях.

На рисунке 14 представлена предлагаемая схема производства керамических изделий с использованием осадка водоочистки.

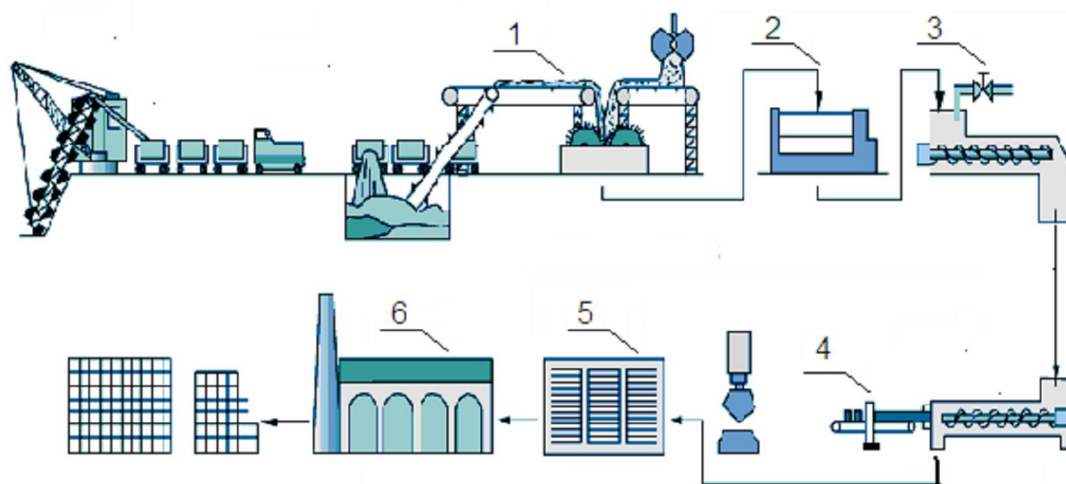


Рисунок 14 – Предлагаемая схема производства керамических изделий с использованием осадка водоочистки: 1 – приготовление смеси из глины и осадка водоочистки, 2 – вальцевание, 3 – смешивание, 4 – формование, 5 – сушка, 6 – обжиг

В главе 5 приведен эколого-экономический анализ предлагаемой схемы использования отходов сахарного производства в водоочистке и утилизации осадка водоочистки, на основании которого сделаны выводы об экономической и технической целесообразности внедрения предложенных мероприятий по очистке сточной воды в ООО "Немецкая химчистка", г. Белгород. При этом сумма капитальных вложений при внедрении нового метода составит 908600 руб., предотвращенный ущерб от загрязнения водного бассейна составляет 1361986,7 руб./год, предотвращенный экологический ущерб от загрязнения окружающей среды твердыми отходами (осадок водоочистки) составляет 228640 руб./год.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Установлена принципиальная возможность использования отхода производства дисахаридов для очистки модельных растворов от красителей "Оранжевый R" и "Метиленовый голубой". Показано, что при обжиге исходного дефеката в течение 20 мин при температуре 600 °С образуется термически модифицированный дефекат с максимальными сорбционными свойствами. Это обусловлено тем, что при термической модификации исходного дефеката происходит образование углеродистых частиц, осаждающихся на поверхности  $\text{CaCO}_3$ , что значительно увеличивает его сорбционные характеристики.



2. Выявлено, что эффективность очистки от красителей "Оранжевый R" и "Метиленовый голубой" зависит от массы добавляемого сорбента, температуры и продолжительности термического воздействия, а также от времени взаимодействия красителей с термически модифицированным дефекатом.

3. Установлено, что механизм очистки окрашенных сточных вод заключается в ионном и водородном взаимодействии молекул красителей "Оранжевый R" и "Метиленовый голубой" с поверхностью термически модифицированного дефеката и имеет специфическую природу взаимодействия.

4. Предложена принципиальная схема очистки, обеспечивающая эффективную очистку сточных вод от синтетических и органических красителей и позволяющая увеличить степень очистки сточных вод.

5. Даны практические рекомендации по использованию осадка водоочистки в качестве порообразующей добавки в составе глиняных смесей при производстве кирпича. Доказана возможность использования осадка в производстве лакокрасочных изделий как тонкодисперсного наполнителя.

6. Предлагаемый способ очистки апробирован в условиях производственной лаборатории, подтверждена высокая эффективность очистки сточных вод от красителей и сопутствующих загрязнителей. Дано эколого-экономическое обоснование процесса очистки и рассчитан предотвращенный экологический ущерб, равный 228640 руб./год, при внедрении метода. Экономический эффект, с учетом сопутствующих загрязнителей составит 1361986,7 руб./год.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### *Публикации в журналах из перечня ВАК:*

1. *Ельников, Д.А.* Использование производственных отходов для очистки сточных вод [Текст] / Н.С. Лупандина, Н.Ю. Кирюшина, Ж.А. Свергузова, Д.А. Ельников // *Экология и промышленность России.* – 2010. – № 5 – С. 38–41.

2. *Ельников, Д.А.* Влияние температурной обработки дефеката на эффективность очистки модельных растворов от красителей [Текст] / Д.А. Ельников, Ж.А. Свергузова, С.В. Свергузова // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова.* – 2011. – № 2. – С. 144–147.

3. *Ельников, Д.А.* О возможности использования отхода сахарной промышленности для очистки сточных вод [Текст] / Ж.А. Свергузова, Д.А. Ельников, С.В. Свергузова // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова.* – 2011. – № 3. – С. 128–133.

4. *Ельников, Д.А.* Аспекты водообеспечения и существующие реалии [Текст] / Ж.А. Свергузова, Д.А. Ельников, Н.С. Лупандина // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова.* – 2012. – № 3. – С. 161–166.

5. *Ельников, Д.А.* Очистка сточных вод от красителей "Оранжевый R" и "Метиленовый голубой" отходом сахарного производства [Текст] / Ж.А. Свергузова, Д.А. Ельников, С.В. Свергузова // *Безопасность жизнедеятельности: Научно-теоретический журнал.* – 2012. – № 3. – С. 34–37.

### **Патенты:**

6. Патент № 2416573 Российская Федерация. Способ очистки сточных вод С1 от 23.11.2009 / С.В. Свергузова, Г.И. Тарасова, Ж.А. Свергузова, Д.А. Ельников, Н.С. Лупандина, Ю.Н. Малахатка; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО "Белгородский государственный технологический университет". – № 2009143278/05; заявл. 23.11.2009; опубл. 20.04.2011, Бюл. № 11.

### **Монографии:**

7. *Ельников, Д.А.* Очистка сточных вод от красителей [Текст]: Монография / Ж.А. Сапронова, Д.А. Ельников. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2012. – 123 с.

### **Публикации в других изданиях:**

8. *Ельников, Д.А.* Очистка сточных вод от красителей [Текст] / Д.А. Ельников, С.В. Свергузова, Ж.А. Свергузова // Харьковщина, студенчество, экология: Сборник докладов. – Харьков: Изд-во Национального технического университета ХПИ, 2009. – С. 149–152.

9. *Ельников, Д.А.* Очистка модельных растворов от красителей термически модифицированным дефекатом [Текст] / Д.А. Ельников, С.В. Свергузова, Ж.А. Свергузова // Эколого-правовые и экономические аспекты техногенной безопасности регионов: Материалы IV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых. – Харьков: ХНАДУ, 2009. – С. 204–206.

10. *Ельников, Д.А.* Очистка растворов красителей отходом сахарной промышленности / Ж.А. Свергузова, Д.А. Ельников // Вода, экология, общество: Материалы III Международной научно-практической конференции. – Харьков: ХНАГХ, 2010. – С. 101–104.

11. *Ельников, Д.А.* Очистка растворов красителя "Оранжевый R" отходом сахарной промышленности / Ж.А. Свергузова, Д.А. Ельников // Коммунальное хозяйство городов: Научно-технический сборник. – Киев: Изд-во "Техника", 2010. – С. 201–206.

12. *Ельников, Д.А.* Очистка растворов красителя "Оранжевый R" отходом сахарной промышленности / Д.А. Ельников // Научный потенциал – XXI: Сборник статей. – М., 2010. – С. 148–149.

13. *Ельников, Д.А.* Использование отхода сахарной промышленности в очистке окрашенных сточных вод / Меня оценят в XXI веке: Сборник статей. – М., 2010. – С. 163–164.

14. *Ельников, Д.А.* Очистка растворов красителей "Оранжевый R" и "Метиленовый голубой" отходом сахарной промышленности / Д.А. Ельников, С.В. Свергузова // Охрана окружающей среды. Безопасность жизнедеятельности: проблемы, поиск, решения: Сборник докладов конференции. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2011. – С.109–111.

15. *Ельников, Д.А.* Извлечение из растворов красителя "Метиленовый голубой" / Д.А. Ельников, Ж.А. Сапронова // Экология: образование, наука, промышленность и здоровье: Материалы IV Международной научно-практической конференции. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2011. – С. 86–88.

16. *Ельников, Д.А.* Адсорбция красителей на поверхности модифицированного дефеката / Ж.А. Сапронова, Д.А. Ельников // Экология: образование, наука, промышленность и здоровье: Материалы IV Международной научно-практической конференции. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2011. – С. 92–94.

17. *Ельников, Д.А.* Проблема недоочищенных стоков как важный аспект жилищно-коммунального хозяйства / Д.А. Ельников // Энергосбережение и экология в жилищно-коммунальном хозяйстве и строительстве городов: Сборник докладов конференции. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2012. – С. 292–294.

18. *Ельников, Д.А.* Комплексное влияние различных технологических факторов на эффективность очистки окрашенных растворов / Д.А. Ельников, Ж.А. Сапронова // Энергосбережение и экология в жилищно-коммунальном хозяйстве и строительстве городов: Сборник докладов конференции. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2012. – С. 294–296.

**ЕЛЬНИКОВ Дмитрий Александрович**

**ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ СИНТЕТИЧЕСКИХ  
И ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ ОТХОДОМ  
ПРОИЗВОДСТВА ДИСАХАРИДОВ**

Специальность 03.02.08 – экология (в химии и нефтехимии)

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Компьютерная верстка Д.Б. Фатеева, Н.Н. Зосимовой

Сдано в производство 21.05.13. Ф ормат 60x84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>  
Бумага типогр. №1. Печать трафаретная. Шрифт Times New Roman Cyr.  
Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. л. 1,18. Заказ № 2299. Тираж 100.

---

Пензенская государственная технологическая академия.  
440605, Россия, г. Пенза, пр. Байдукова/ ул. Гагарина, 1<sup>а</sup>/11.