

На правах рукописи



ЛУПАНДИНА Наталья Сергеевна

**Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов
отходами производства дисахаридов**

03.02.08 – экология (в химии и нефтехимии)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Пенза – 2012

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО “Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова” на кафедре “Промышленная экология”

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор
Свергузова Светлана Васильевна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор кафедры «Биотехнология, физическая и аналитическая химия» ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»
Плохов Сергей Владимирович;
доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой «Экология и охрана окружающей среды» Энгельсского технологического института (филиала) ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина»
Ольшанская Любовь Николаевна

Ведущая организация – Региональный центр государственного экологического контроля и мониторинга по Пензенской области Федерального бюджетного учреждения «Государственный научно-исследовательский институт промышленной экологии» (РЦГЭКиМ по Пензенской области ФБУ «ГосНИИЭНП»)

Защита состоится 20 марта 2012 г. в 12 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.

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

Автореферат разослан “10” февраля 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Яхкинд Михаил Ильич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Сточные воды многих химических, нефтехимических, электрохимических и других предприятий содержат соединения тяжелых металлов, которые часто попадают в природные водоемы. Тяжелые металлы являются ядами кумулятивного, аддиативного, канцерогенного и мутагенного действия, поэтому стоки, содержащие тяжелые металлы, должны подвергаться глубокой очистке.

Традиционно очистку сточных вод от тяжелых металлов проводят реагентными и сорбционными способами, при этом расходуются дорогостоящие реагенты и материалы, что является нерациональным с точки зрения использования природных ресурсов.

В то же время в ряде промышленных производств образуются крупнотоннажные отходы, физико-химические свойства которых позволяют отнести их к категории перспективных для использования в процессе водоочистки. Поэтому разработка эффективных и экологически безопасных способов очистки сточных вод, содержащих соединения тяжелых металлов, с использованием промышленных отходов является актуальной задачей.

Цель работы. Установление физико-химических особенностей и оптимальных условий процесса очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов (на примере Cu^{2+} и Ni^{2+}) твердыми отходами производства дисахаридов.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи:**

1. Определить качественный и количественный состав и физико-химические свойства твердого отхода производства дисахаридов – исходного дефеката (ИД) и термически модифицированного дефеката (ТМД).
2. Выявить оптимальные параметры процесса термической модификации дефеката, обеспечивающие высокую эффективность очистки сточных вод от ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} .
3. Оценить адсорбционно-реагентную способность термически модифицированного дефеката при различных параметрах технологического процесса.
4. Установить закономерности очистки сточных вод гальванических производств с использованием отхода производства дисахаридов – термически модифицированного дефеката.
5. Разработать технологические рекомендации и схему процесса очистки сточных вод гальванических производств от ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} .
6. Разработать способ утилизации образующегося осадка.

Научная новизна работы:

1. Впервые теоретически обоснована и экспериментально доказана возможность использования отхода производства дисахаридов – дефеката для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанная на протекании сорбционно-реагентных и коллоидных процессов.
2. Выявлена взаимосвязь между условиями термообработки дефеката, удельной поверхностью, рН водной среды, физико-химическими, сорбционными

ми и реагентными свойствами модифицированного дефеката, заключающимися в образовании сорбционно-активного углеродного слоя на поверхности частиц дефеката в процессе термообработки, возрастании дисперсности и удельной поверхности дефеката.

3. Предложен механизм и определены кинетические закономерности снижения концентрации ионов металлов в растворе при очистке стоков термически модифицированным дефекатом, заключающиеся в реагентно-сорбционном и коллоидном взаимодействии и сопровождающийся повышением рН среды и образованием малорастворимых осадков. Рассчитаны термодинамические параметры изотерм адсорбции, которые подтверждают специфическую природу адсорбции ионов металлов на поверхности модифицированного дефеката.

4. Получены регрессионные уравнения, адекватно описывающие процессы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Установлена многофакторная зависимость эффективности очистки от длительности термической обработки исходного дефеката, продолжительности контакта со сточными водами, температуры термической обработки исходного дефеката, массы добавки термически модифицированного дефеката.

Научная новизна полученных результатов подтверждена патентом РФ на изобретение № 2416573 “Способ очистки сточных вод”.

Практическая значимость работы:

1. Предложена технология очистки сточных вод с использованием термически модифицированного дефеката, сопоставимая с традиционно используемыми реагентными и сорбционными методами. Показано, что степень очистки при использовании термически модифицированного дефеката составляет 95 % для ионов Cu^{2+} и 98 % – для ионов Ni^{2+} .

2. Установлены оптимальные технологические параметры процесса очистки сточных вод от ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} , а именно температура термической обработки исходного дефеката – 600 °С, время термической обработки – 30 минут, длительность взаимодействия со сточными водами – 25 минут, масса добавки термически модифицированного дефеката – 2 г/л.

3. Предложены рекомендации по использованию осадков, полученных в результате очистки сточных вод отходом производства дисахаридов, в качестве порообразующей добавки при производстве керамических изделий.

Внедрение результатов исследований: Результаты работы нашли применение для совершенствования существующих очистных систем и технологий очистки сточных вод гальванических производств ООО “Завод-Новатор” (г. Белгород) и в учебном процессе БГТУ им. В.Г. Шухова при чтении лекций по дисциплинам: “Промышленная экология”, “Техника защиты окружающей среды”, в курсовом и дипломном проектировании, что подтверждено актами, приложенными к диссертации.

Достоверность полученных результатов: обеспечивается применением апробированных экспериментальных методик и метрологическими характеристиками поверенных измерительных приборов, а также корректной оценкой по-

грешности экспериментальных данных и их удовлетворительным совпадением с производственными результатами.

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

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Взаимосвязь между условиями термообработки фекалита, его удельной поверхностью, рН водной среды, физико-химическими, сорбционными и реактивными свойствами модифицированного фекалита при очистке сточных вод, заключающимися в образовании сорбционно-активного углеродного слоя на поверхности частиц фекалита в процессе термообработки, возрастании дисперсности и удельной поверхности фекалита.

2. Механизм и кинетические закономерности снижения концентрации ионов металлов в растворе при очистке стоков термически модифицированным фекалитом, заключающиеся в протекании реагентно-сорбционного и коллоидного взаимодействия и сопровождающиеся повышением рН среды и образованием малорастворимых осадков. Термодинамические параметры изотерм адсорбции, которые подтверждают специфическую природу адсорбции ионов металлов на поверхности модифицированного фекалита.

3. Регрессионные уравнения, адекватно описывающие процессы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Многофакторная зависимость эффективности очистки от длительности термической обработки исходного фекалита, продолжительности контакта со сточными водами, температуры термической обработки исходного фекалита, массы добавки термически модифицированного фекалита.

4. Технология очистки сточных вод с использованием термически модифицированного фекалита, позволяющая достигать эффективности очистки, сопоставимой с традиционно используемыми реагентными и сорбционными методами.

5. Рекомендации по использованию осадков, полученных в результате очистки сточных вод отходом производства дисахаридов в качестве порообразующей добавки при производстве керамических изделий.

Апробация работы. Основные положения работы докладывались на международных и российских конференциях: “Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення” (Алушта, 2009); “Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов” (Харьков, 2009); “Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр” (Таллин, 2009); “Экологические проблемы окружающей среды, пути и методы их решения” (Тула, 2009); “Эколого-правовые и экономические аспекты техногенной безопасности регионов” (Харьков, 2009); “Вода, экология, общество” (Харьков, 2010); “Коммунальное хозяйство городов” (Киев, 2010); “Безпека людини у сучасних умовах” (Харьков, 2009, 2011); “Геосистемы: факторы развития, рациональное природопользование, методы управления” (Краснодар, 2011).

Публикации. Основные положения работы изложены в 15 публикациях, в том числе в 3 статьях в рецензируемых научных журналах перечня ВАК, 1 патент РФ на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из пяти глав, общих выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 151 странице основного текста, включает 28 таблиц, 47 рисунков и фотографий, список литературы содержит 152 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель исследований, направленных на решение проблемы очистки сточных вод гальванических производств от ионов тяжелых металлов, изложены научные и практические результаты, положения, выносимые на защиту.

В главе 1 рассмотрены проблемы загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами, поступающими в окружающую среду, в том числе со сточными водами предприятий Белгородской области.

Рассмотрены основные методы очистки сточных вод от тяжелых металлов, оценены преимущества и недостатки существующих способов очистки. Обоснована необходимость разработки альтернативных способов очистки с использованием твердых отходов производств. Проанализированы данные по основным характеристикам ряда адсорбционных материалов, применяемых для очистки стоков от ионов тяжелых металлов. Показаны перспективы использования отхода производства дисахаридов для очистки сточных вод от тяжелых металлов.

Во 2 главе дана характеристика объектов и методов исследования.

В ходе исследований использовали реактивы марок “х.ч.” (химически чистый) и “ч.д.а.” (чистый для анализа).

Описаны методы исследований физико-химических свойств термически модифицированного дефекаата, методики оценки очистки эффективности модельных растворов и производственных сточных вод.

Для обоснования механизма протекающих в системах процессов и установления состава образующихся продуктов реакций были использованы взаимодополняющие независимые физические и физико-химические методы исследования: РФА, электронная микроскопия, фотоколориметрия, гранулометрический анализ, оптическая микроскопия, дифференциально-термический анализ, УК-спектрометрия, методы математической статистики и планирование эксперимента.

Объектами исследований были: модельные растворы, состоящие из дистиллированной воды, содержащей ионы Cu^{2+} и Ni^{2+} в концентрациях 10 и 30 мг/л, сточные воды ООО “Завод-Новатор”, отход производства дисахаридов – дефекаат Дмитротарановского сахарного завода. Химический состав сточных вод ООО “Завод-Новатор” представлен в таблице 1.

Таблица 1

**Химический состав сточных вод, поступающих
на очистные сооружения ООО “Завод-Новатор”**

Определяемый ингредиент	Единица измерения	Концентрация загрязняющих веществ	
		до очистки	после очистки
Температура	°С	18,0–20,0	20–25
рН	–	6,2	8,2
Сульфаты	мг/дм ³	402,5	71,3
Сухой остаток	мг/дм ³	3000	508
Взвешенные вещества	мг/дм ³	930	930
Никель (Ni ²⁺)	мг/дм ³	23	0,3
Медь (Cu ²⁺)	мг/дм ³	12	0,1

Исходный дефекат представляет собой рассыпчатую массу коричневого цвета. Основными компонентами химического состава ИД являются: углекислый кальций – 75,1 %, пектиновые вещества – 1,7 %, безазотистые органические вещества – 9,5 %, азотистые органические вещества – 5,9 %, сахар – 2 %, кальциевые соли органических кислот – 2,8 %, минеральные вещества – 3 %. Поскольку в состав дефеката входят органические примеси, то при определенных условиях термообработки можно провести процесс сгорания органических веществ не до конечных продуктов – CO₂, H₂O и NO₂, а до стадии обугливания и получения частичек углерода, осевших на поверхности CaCO₃, при этом образуется термически модифицированный дефекат, обладающий высокими адсорбционными свойствами. Было высказано предположение, что полученный термически модифицированный дефекат также должен проявлять свойства сорбента и его можно будет использовать для очистки сточных вод.

Проведены исследования физических и физико-химических свойств исходного и термически модифицированного дефеката (табл. 2), состав и структура которых указывают на возможность использования их для очистки сточных вод.

Таблица 2

**Физико-химические характеристики исходного
и модифицированного дефеката**

Характеристика	Единица измерения	Исходный дефекат	Термически модифицированный дефекат
Насыпная плотность	кг/м ³	1240	1320
Истинная плотность	кг/м ³	2710	2720
Гигроскопическая влага	%	38,28	1,5
Потери при прокаливании	%	37,2	32,3
Водопоглощение	%	70	71,2
рН водной вытяжки	–	8,79	10,3
Содержание CaCO ₃	%	61	до 95
Содержание органических веществ	%	до 20	–
Содержание СаО	%	отс.	до 5,0
Содержание углерода	%	отс.	0,05

Как показали результаты гранулометрического анализа, основная масса частиц исходного дефеката имеет размер от 10 до 30 мкм, а частиц термически модифицированного дефеката 5-15 мкм, т.е. при термообработке повышается дисперсность и удельная поверхность исходных частиц вследствие разрушения исходных агрегатов из-за возникающих механических напряжений при паро- и газообразовании в процессе обжига ИД (табл. 3).

Таблица 3

Изменение $S_{уд}$ дефеката с повышением температуры обжига

Температура обжига, °С	$S_{уд}$, м ² /г
Необожженный	54
560	71
580	72
600	73
620	74
700	76
800	79
900	83

Результаты РФА свидетельствуют о присутствии углерода в составе термического дефеката, который образуется при обугливание органических веществ, содержащихся в ИД. Обнаруженный углерод подобен по структуре активированному углю марки КАД. Для уточнения температурного интервала сгорания углеродного слоя на ТМД проводился термогравиметрический анализ, результаты которого представлены на рис. 1 и показывают, что сгорание углерода происходит в интервале температур от 615 до 700 °С. Поэтому оптимальной температурой обжига, при которой не происходит выгорание углерода, следует считать 600 °С.

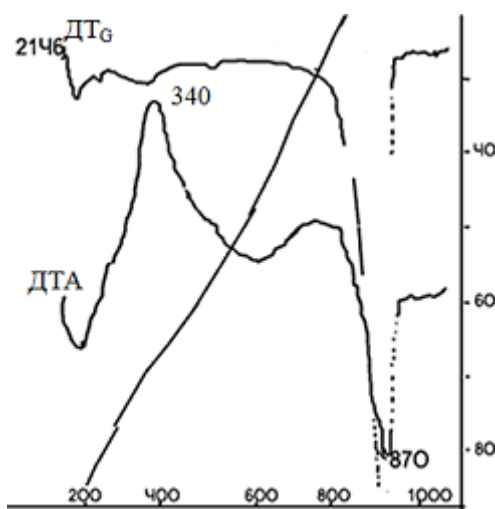


Рис. 1. Дериватограмма исходного дефеката: DT_G – дифференциально-термогравиметрическая кривая, показывающая, в каком интервале температур происходит максимальное падение веса; ДТА – кривая дифференциально-термического анализа, показывающая, на каких участках происходит поглощение или выделение теплоты

Микроструктурные исследования термически модифицированного дефеката (рис. 2) показали, что частицы обожженного дефеката обладают рыхлой поверхностью с частичной деформацией исходной структуры, что способствует увеличению сорбционной поверхности.



Рис. 2. Микроструктура термически модифицированного при 600 °С дефеката (а) и углерода, отделенного от его поверхности (б)

Исследования пористой структуры ТМД, проведенные по методу БЭТ, с использованием автоматизированной сорбционной установки TriStar II 3020 позволили определить суммарный объем пор, составляющий 0,41 см³/г, в котором на долю макропор приходится около 96 %.

Таким образом, были определены физико-химические свойства и температурные режимы для обработки исходного дефеката, которые позволяют его использовать в процессе очистки сточных вод от тяжелых металлов.

В главе 3 представлены результаты экспериментов и их обсуждение.

Поскольку в процессе обжига ИД происходит обугливание органических остатков, образование слоя углерода на поверхности CaCO₃, а также разложение солей органических кислот, входящих в состав ИД и частичная диссоциация CaCO₃, было исследовано влияние температуры обжига ($t_{обж}$) ИД на эффективность очистки модельных растворов. Результаты, представленные на рис. 3, показывают, что с ростом температуры обжига дефеката величина рН водной вытяжки увеличивается, что происходит вследствие образования гидроксида кальция в растворе.

Образующийся оксид кальция подщелачивает водный раствор, что способствует повышению эффективности очистки сточных вод за счет образования малорастворимых гидроксидов металлов.

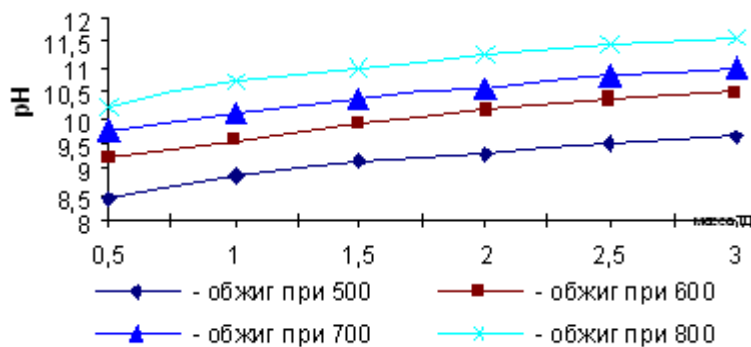


Рис. 3. Зависимость рН водной вытяжки от температуры обжига дефеката

Для определения сорбционной способности углеродсодержащего соединения, полученного в процессе термической обработки, углерод, отделенный от карбонатной подложки путем обработки соляной кислотой, подвергали ИК-спектроскопии.

Анализ ИК-спектра углерода (рис. 4) показал наличие двойных углеродных связей типа $=C=C=$. В этом случае извлечение металлов может происходить путем хемосорбции по месту разрыва двойных связей.

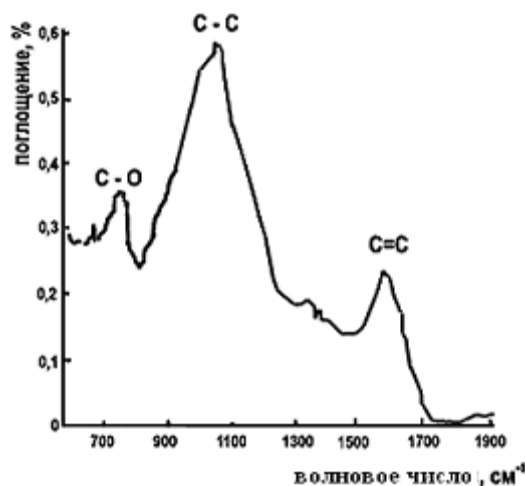


Рис. 4. Спектр ИК-области УТД

Для исследования процесса адсорбционного взаимодействия были построены изотермы адсорбции-десорбции для ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} (рис. 5).

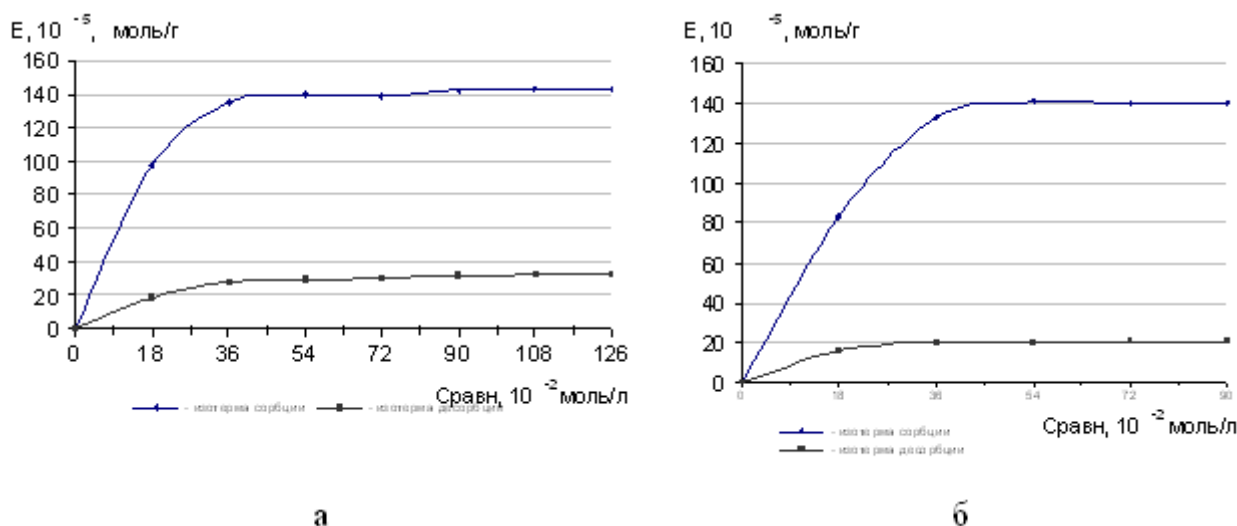


Рис. 5. Изотермы адсорбции-десорбции: а) ионов Ni^{2+} , б) ионов Cu^{2+} на поверхности ТМД ($t = 20\text{ }^{\circ}C$)

Полученные данные позволяют сделать вывод, что адсорбция ионов металлов носит мономолекулярный характер. Десорбция протекает с низкими скоростями и в незначительной степени, что свидетельствует о природе адсорбции, близкой к химической. Расчеты энергии адсорбции, выполненные графическим ме-

тодом, составили для никеля 58,2 кДж/моль, а для меди – 55,7 кДж/моль, что характерно для специфического адсорбционного взаимодействия.

В соответствии с теорией многослойной и полимолекулярной адсорбции БЭТ в поры адсорбента более эффективно и глубоко проникают ионы с меньшими радиусами, чем можно объяснить более высокую эффективность (98 %) очистки для ионов Ni^{2+} (радиус ионов 78 пм) по сравнению с эффективностью очистки (95 %) для ионов Cu^{2+} (радиус ионов 96 пм).

На рис. 6 – 9 представлены результаты исследования влияния различных факторов на эффективность очистки модельных растворов от ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} : от дисперсности адсорбента-реагента, массы добавки ТМД₆₀₀, длительности контакта взаимодействующих веществ, температуры реакционной среды, температуры обжига ИД.

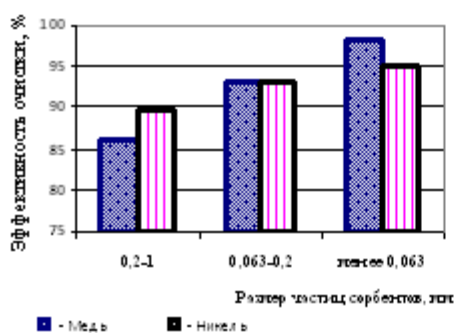


Рис. 6. Зависимость эффективности очистки от размера частиц сорбентов, масса сорбента 1 г/100 мл

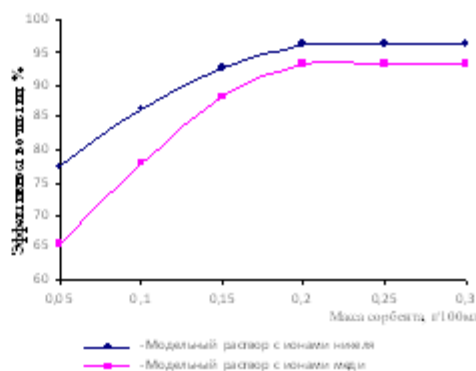
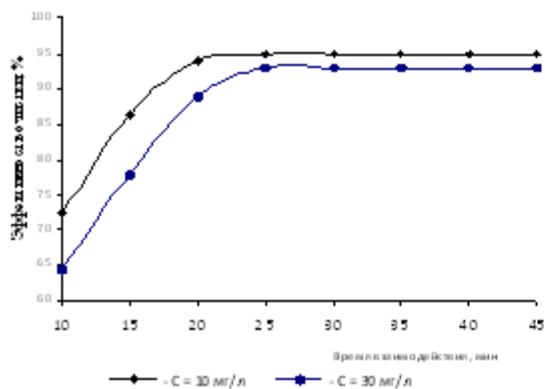
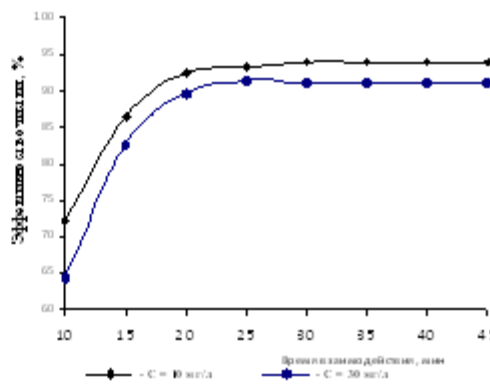


Рис. 7. Зависимость эффективности очистки от массы добавляемого ТМД₆₀₀



а



б

Рис. 8. Зависимость эффективности очистки модельных сточных вод, содержащих ионы никеля (а) и ионы меди (б), от времени контакта сорбента с водой

По-видимому, при использовании термического дефеката, обожженного при 600 °С, важную роль играет адсорбция, которая зависит от количества углерода на поверхности термически модифицированного дефеката и удельной поверхности частиц. На рис. 9 представлены сравнительные данные по эффективности очистки модельного никельсодержащего раствора различными сорбентами и реагентами.

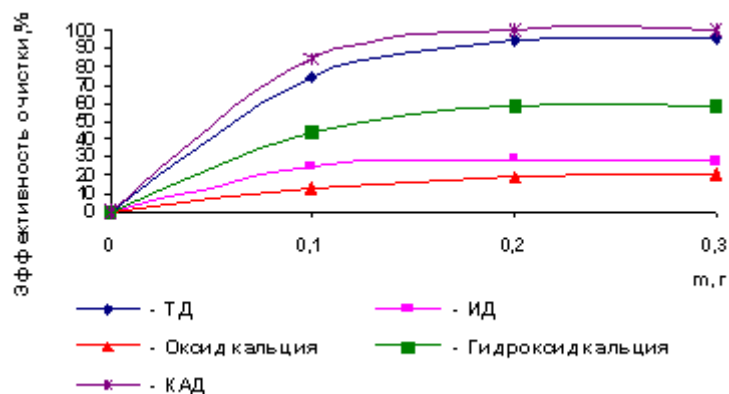
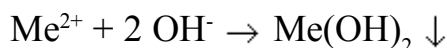


Рис. 9. Сравнительная эффективность очистки растворов, содержащих ионы никеля, при добавлении различных чистящих реагентов ($V = 100$ мл, $\phi = 15$ мин, $t = 20$ °С)

Аналогичная зависимость наблюдается и для медьсодержащих растворов. При использовании для очистки термически модифицированного дефектата, обожженного при 900 °С, масса добавки значительно выше. Следовательно, эффективность очистки при добавке одинаковых масс ТМД₆₀₀ и дефектата, обожженного при 900 °С, у ТМД₉₀₀ ниже. Из представленных результатов можно сделать вывод, что полученный дефектат, обожженный при 600 °С, обладает высокой степенью очистки, близкой по значению с очисткой при помощи КАД. Вероятно, это объясняется тем, что в дефектате, обожженном при 900 °С, углеродный слой отсутствует, очистка протекает только по реагентному механизму и эффективность очистки снижается:



где Me^{2+} – ионы Ni^{2+} , Cu^{2+} .

В ходе экспериментов максимальная эффективность очистки при использовании термически модифицированного дефектата, обожженного при 600 °С, наблюдалась при массе добавки 0,2 г / 100 мл раствора, длительности перемешивания 25 мин и температуре водной среды 20 °С. При использовании термически модифицированного дефектата обожженного при 900 °С, масса увеличивается до 0,65 г / 100 мл раствора при одинаковой эффективности очистки.

Для уточнения механизма очистки растворов было исследовано изменение ζ -потенциала поверхности модифицированного дефектата в растворе, содержащем ионы Ni^{2+} , Cu^{2+} (рис. 10).

Выявлено, что в кислых средах с $\text{pH} < 6,8$ поверхность частиц исходного дефектата и дефектата, обожженного при температуре 600 °С, имеет положительный ζ -потенциал, величина которого снижается с ростом pH и достигает нуля при $\text{pH} = 6,8$. Это можно объяснить увеличением концентрации ионов OH^- в растворе и повышением их доли в диффузионном слое вокруг частиц дефектата. При этом происходит полная нейтрализация заряда частиц дефектата и коагуляция частиц.

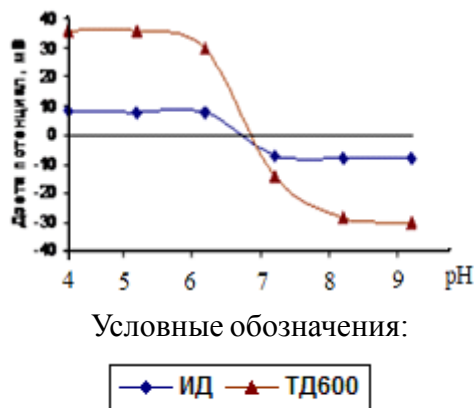


Рис. 10. Кинетика изменения величины ζ -потенциала поверхности частиц дефекта при изменении pH среды

Дальнейшее повышение pH среды более 6,8 способствует возникновению отрицательного ζ -потенциала на поверхности частиц дефекта, обусловленному накоплением концентрации OH^- ионов в растворе. Это должно оказывать благоприятное воздействие на процесс очистки стоков от положительно заряженных катионов тяжелых металлов.

С целью определения оптимальных параметров процесса очистки сточных вод был проведен многофакторный эксперимент. Для математического описания процесса был реализован план второго порядка.

В качестве независимых переменных были выбраны: расход ТМД (m , г/л – x_1), продолжительность термообработки ИД (τ , мин – x_2), время взаимодействия (T , мин – x_3) и температура термической обработки, (t , $^\circ\text{C}$ – x_4), Y – эффективность очистки.

Получены уравнения регрессии, адекватно описывающие процесс очистки сточных вод от каждого из ионов (рис. 11):

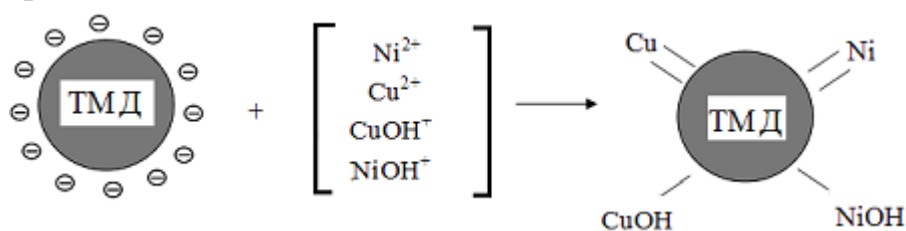
$$Y_{(\text{Ni})} = 82,59 + 2,86 x_1 - 0,21 x_2 + 1,72 x_3 + 10,24 x_4 - 1,83 x_1^2 - 1,73 x_2^2 - 1,53 x_3^2 + 7,18 x_4^2 - 0,09 x_1 x_2 - 0,64 x_1 x_3 + 0,52 x_1 x_4 - 0,51 x_2 x_3 - 0,43 x_2 x_4 + 0,38 x_3 x_4;$$

$$Y_{(\text{Cu})} = 75,54 + 2,62 x_1 - 1,84 x_2 + 2,90 x_3 + 10,06 x_4 - 0,43 x_1^2 - 1,35 x_2^2 - 3,46 x_3^2 + 9,11 x_4^2 - 0,31 x_1 x_2 + 0,06 x_1 x_3 + 1,51 x_1 x_4 + 0,98 x_2 x_3 - 0,12 x_2 x_4 + 0,90 x_3 x_4.$$

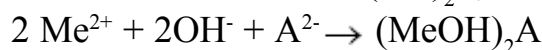
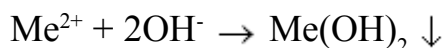
Результаты анализа уравнений регрессии показывают, что эффективность очистки 99 % достигается при следующих параметрах: $m = 2$ г/л; $\tau = 30$ мин; $T = 25$ мин; $t = 600$ $^\circ\text{C}$.

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что очистка модельных растворов одновременно может протекать по адсорбционному, коагуляционному и реагентному механизмам:

а) адсорбционный механизм:

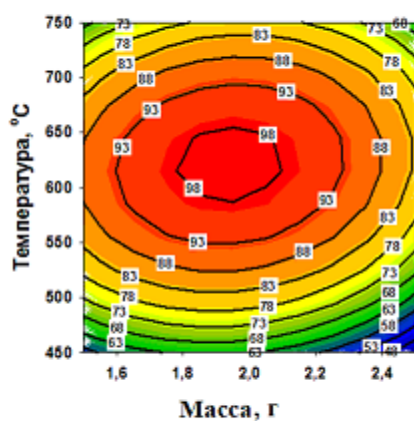
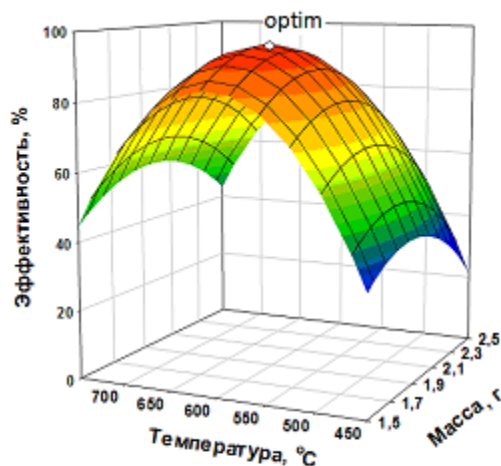
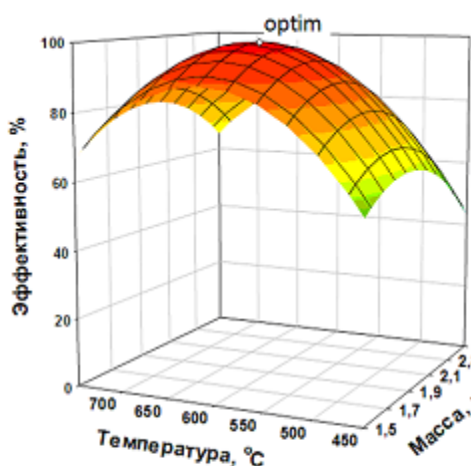


б) реагентный механизм:

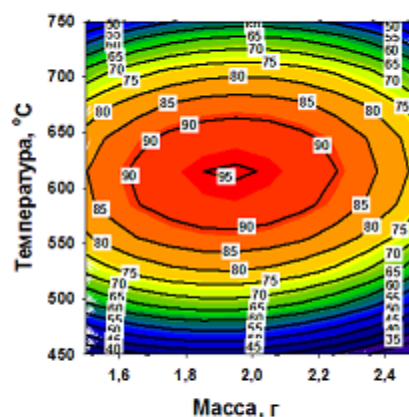


где Me^{2+} – ионы Ni^{2+} , Cu^{2+} , A^{2-} – анионы.

в) коагуляция. Вследствие процессов гидролиза ионов металлов, протекающих при повышении pH среды, в растворе происходит образование частиц типа MeOH^+ ; $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, что способствует повышению эффективности очистки растворов.



а



б

Рис. 11. Поверхности отклика в координатах: y - x_1 - x_2 при фиксированных параметрах: а) для ионов Ni^{2+} , б) для ионов Cu^{2+}

Подтверждением реагентного механизма очистки являются результаты энергодисперсионного и рентгенофазового анализов (рис. 12), в ходе которых в осадках водоочистки были обнаружены соединения Ni^{2+} и Cu^{2+} .

Таким образом, на основании проведенных исследований были определены оптимальные параметры проведения процесса для достижения максимальной эффективности очистки. Полученные результаты подтверждают предполагаемый механизм очистки.

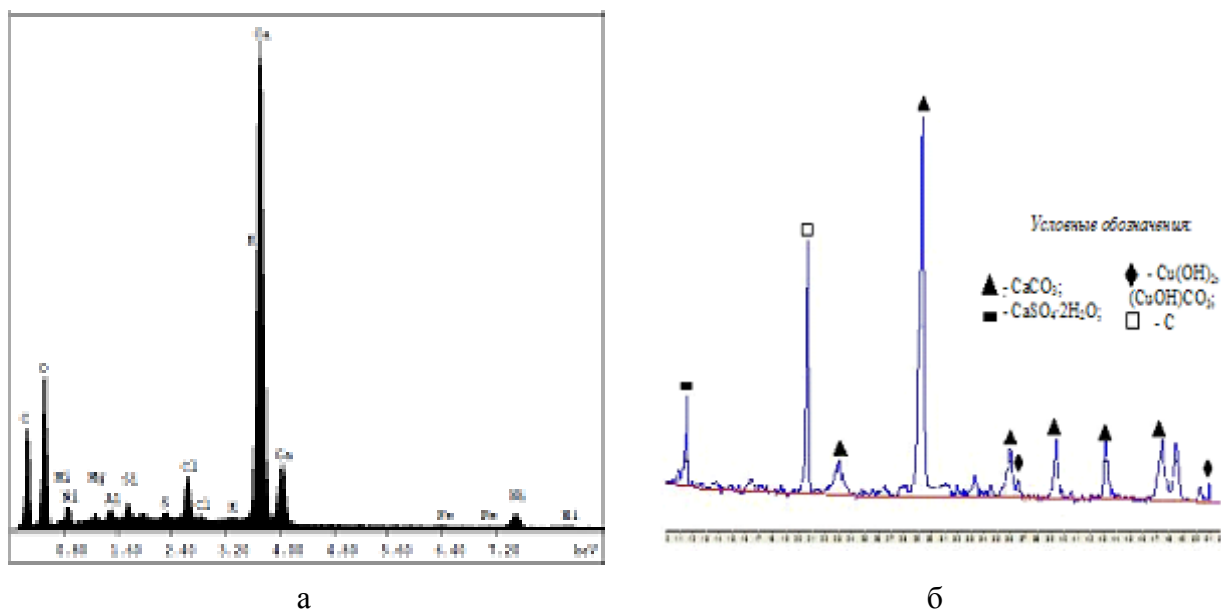


Рис. 12. Обнаружение соединений никеля и меди в осадке: а) энергодисперсионный спектр, б) результаты рентгенофазового анализа осадка водоочистки

В главе 4 представлены данные по очистке реальных стоков ООО “Завод-Новатор”, с применением термически модифицированного дефеката (табл. 4). При применении существующих на данном предприятии методов очистки эффективность очистки по медьсодержащим сточным водам не превышает 82 %, по никельсодержащим водам – 85 %.

Таблица 4

**Данные испытаний лаборатории очистных сооружений
ООО “Завод-Новатор”**

Ингредиент	Начальная концентрация, мг/л	Конечная концентрация, мг/л	Степень очистки, %
Ионы никеля (Ni^{2+})	0,3	0,001	99,7
Ионы меди (Cu^{2+})	0,1	0,003	97
ХПК	324,2	96,4	70,3
Сульфаты	427,0	5,68	98,7
Жиры	1,6	0,40	75
Взвешенные вещества	962,3	362,7	62,3
Нефтепродукты	11,6	3,92	66,2
СПАВ	1,5	0,39	74

Поскольку термически модифицированный дефекат является многофункциональной системой, то в результате его применения для очистки сточных вод от соединений тяжелых металлов происходит удаление и ряда других загрязняющих веществ (синтетические поверхностно активные вещества, нефтепродукты, взвешенные вещества и др.), эффективность очистки которых составляет от 62,2 до 99,7 %.

На основании проведенных исследований предложены следующие технологические рекомендации, применение которых позволит получить адсорбент-реагент, обеспечивающий высокое качество при очистке стоков от ионов тяжелых металлов: температура термической обработки исходного дефеката – 600 °С, время термической обработки исходного дефеката – 30 мин, масса добавки термически модифицированного дефеката – 2 г/л, длительность взаимодействия со сточными водами – 25 мин. Предложена технологическая схема разработанного процесса (рис. 13) с основными сведениями о ее аппаратурном оформлении.

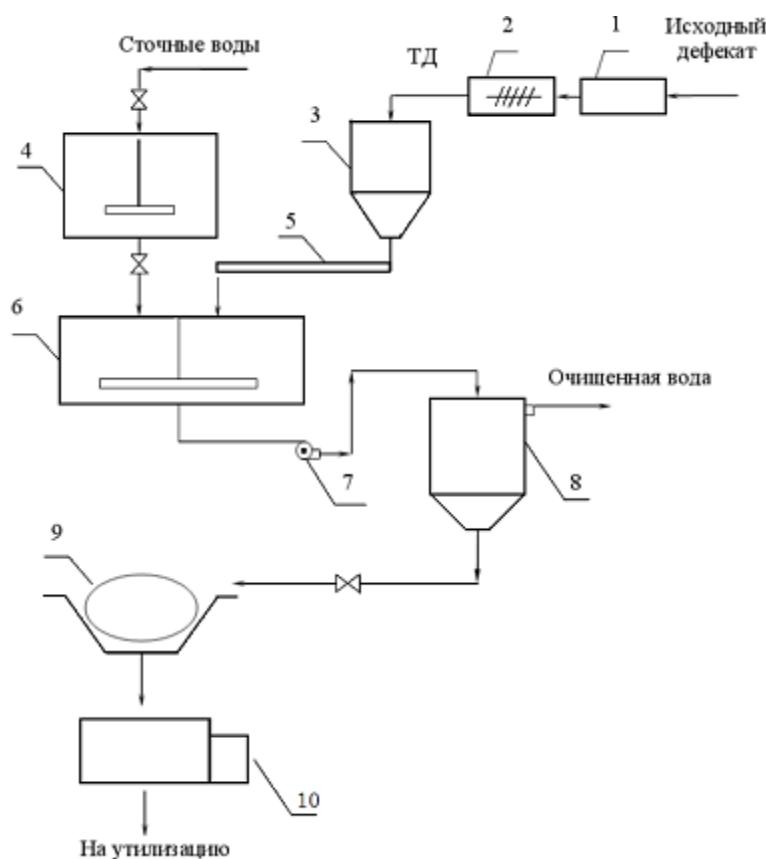


Рис. 13. Принципиальная схема установки для очистки сточных вод с помощью ТМД:
 1 – сушилка; 2 – обжиговая печь; 3 – бункер для ТМД; 4 – усреднитель сточных вод;
 5 – ленточный конвейер; 6 – смеситель; 7 – насос; 8 – вертикальный отстойник;
 9 – шламонакопитель; 10 – вакуум-пресс

Исходный дефекат просушивается в сушилке 1, после чего подвергается термической обработке в печи 2 и направляется в приемный бункер 3. Далее термически модифицированный дефекат при помощи ленточного конвейера 5 подается в смеситель 6. Образующиеся кислотные стоки из усреднителя 4 также подаются в смеситель. Сточные воды с температурой $20 \pm 3,0$ °С перемешиваются в смесителе в течение 25 мин с термически модифицированным дефекатом, после чего полученная суспензия направляется в вертикальный отстойник 8, где происходит отделение очищенной воды от осадка седиментацией. Очищенная сточная вода поступает на поля фильтрации, а осадок водоочистки на-

правляется в шламонакопитель 9. Из шламонакопителя осадок попадает на вакуум-пресс 10, а затем на утилизацию.

С целью переработки осадка и предотвращения изъятия сельскохозяйственных земель из посевного оборота под полигон для хранения отходов исследовалась возможность использования осадка водоочистки в качестве порообразующей добавки в сырьевую смесь для производства керамических изделий.

Анализ влияния на прочностные характеристики керамических изделий добавки осадка к сырьевой смеси показал, что полученные образцы обладают сравнительно высокой прочностью при сжатии, имеют достаточно низкую удельную плотность (рис. 14), что соответствует характеристикам керамических изделий, используемых для внутренней отделки.

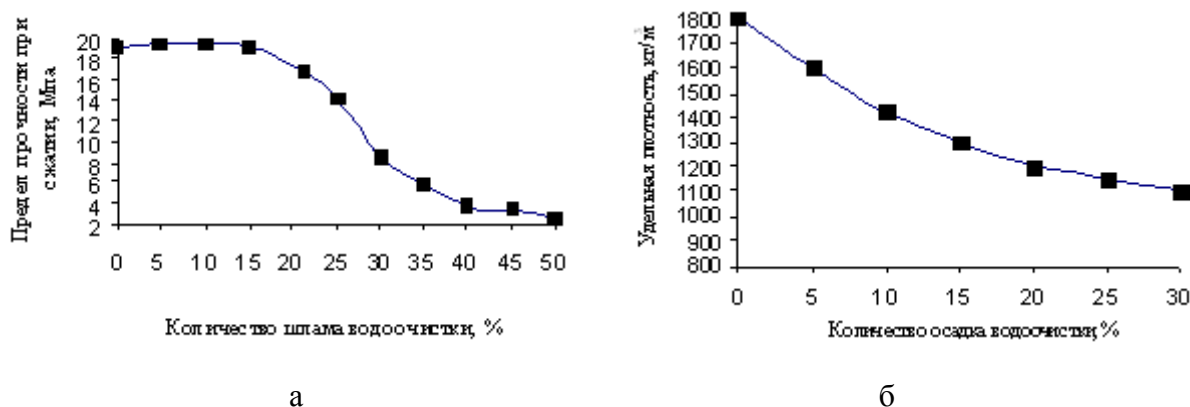


Рис. 14. Зависимость предела прочности при сжатии (а) и удельной плотности (б) керамических изделий от количества добавляемого осадка

Одной из важнейших характеристик керамических изделий является их водопоглощение. Зависимость водопоглощения образцов от массовой доли осадка водоочистки в сырьевой смеси исследовали путем взвешивания сухого образца и образца после нахождения в жидкости в течение 24 часов. Результаты экспериментов представлены в табл. 5.

Таблица 5

Водопоглощение образцов керамических изделий с различными добавками осадка водоочистки

Количество добавляемого осадка водоочистки, %	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Водопоглощение, %	11,2	11,6	11,7	12,4	12,9	13,1	13,6	13,8	14,1	14,3	14,7

Как видно из полученных результатов, при увеличении массовой доли добавляемого осадка водоочистки водопоглощение образцов повышается, что можно объяснить увеличением порообразования. Эти результаты хорошо согласуются с данными по снижению удельной плотности образцов. Увеличение порообразования наблюдается также на микрофотографиях (рис. 15).

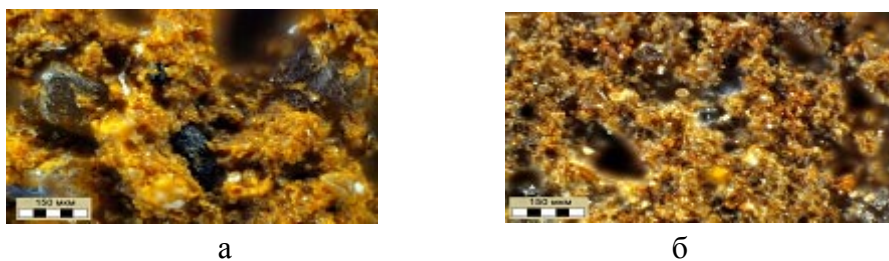


Рис. 15. Микрофотографии полученных образцов: а) контрольный образец, б) образец, содержащий 15 % осадка водоочистки

При сравнении видно, что при добавлении небольших количеств осадков сточных вод ($\approx 15\%$) происходит образование незначительного количества пустот в глинистой породе, а при увеличении концентрации осадка сточных вод до 20 % наблюдается увеличение стекломассы на поверхности частиц глинистого тела, что отрицательно сказывается на процессе образования сферических пор, а следовательно, и на качестве полученной керамики.

Анализируя полученные экспериментальные данные, можно сделать вывод о том, что с увеличением содержания осадка после очистки сточных вод, содержащего ионы Ni^{2+} и Cu^{2+} , прочность изделий до 15 % добавки незначительно увеличивается, затем падает, уменьшается удельная плотность, а водопоглощение остаётся в среднем постоянным. Оптимальной является добавка в количестве 15 % от массы сырья.

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 на ООО “Завод-Новатор”, г. Белгород. При этом сумма капитальных вложений при внедрении нового метода составит 790 600 руб., предотвращенный ущерб от загрязнения водного бассейна составляет 2 282 173 руб./год, предотвращенный экологический ущерб от загрязнения окружающей среды твёрдыми отходами (осадок сточных вод) составляет 228 640 руб./г.

Основные выводы

1. Определены качественные и количественные физико-химические свойства исходного и термически модифицированного дефеката. Доказана возможность использования модифицированного дефеката, основывающаяся на протекании процессов образования углеродного слоя на поверхности частиц ТМД и оксида кальция при разложении карбоновых солей органических кислот в процессе термической обработки ИД. Выявлено, что углерод, образующийся в процессе обжига ИД, по структуре подобен активированному углю марки КАД и содержит двойные ненасыщенные связи. Дисперсность частиц ИД после термообработки увеличивается в 2 раза, сорбционная емкость по ионам никеля увеличивается на 88 %, по ионам меди – на 82 %.

2. Выявлены оптимальные параметры процесса термической обработки, позволяющие достигать максимальной эффективности очистки. Максимальная эффективность очистки достигается при температуре термической обработки исходного дефеката – 600 °С, времени термической обработки исходного дефеката – 30 мин, масса добавки термически модифицированного дефеката – 2 г/л, длительность взаимодействия со сточными водами – 25 мин.

3. Получены новые научные данные о взаимосвязи кинетических, сорбционных и структурных превращений, сопровождающих процесс очистки сточных вод от ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} ТМД, заключающейся в протекании процессов адсорбции на поверхности углерода и карбоната кальция, гидролиза ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} и коагуляции взвешенных частиц, а также образовании малорастворимых соединений ТМ при повышении рН среды в процессе очистки. Достижимая при этом эффективность очистки составляет для медьсодержащих растворов – 95 %, для никельсодержащих растворов – 98 %.

4. Исследованы и экспериментально доказаны реагентно-сорбционный, коагуляционный и реагентный механизмы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, подтверждаемые данными рентгенофазового и энергодисперсионного анализов осадка водоочистки. Установлено, что удаление ионов тяжелых металлов происходит в результате адсорбции и соосаждения их гидроксидов и малорастворимых основных солей. Полнота процесса зависит от рН сточных вод, адсорбционной активности модифицированного дефеката и физико-химических свойств самих металлов.

5. Разработаны технологическая схема установки для очистки сточных вод и технологические рекомендации. Получены уравнения регрессии, адекватно описывающие процессы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Оптимальными технологическими условиями процесса, позволяющими достигать 99 % очистки от ионов тяжелых металлов, являются: температура термообработки – 600 °С, время взаимодействия – 25 минут, время термической обработки ИД – 30 минут, масса добавки – 2 г/л.

6. Разработаны технологические рекомендации по утилизации осадка водоочистки в качестве упрочняющей добавки в сырьевую смесь для производства керамических изделий. Установлено, что при добавке осадков водоочистки в количестве до 15 % от массы глиняной смеси качество керамических изделий соответствует требованиям, предъявляемым к изделиям для внутренней и декоративной отделки.

Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

Публикации в журналах из перечня ВАК

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

2. Лупандина, Н.С. Утилизация осадков водоочистки в производстве керамических изделий / Н.С. Лупандина, Ж.А. Свергузова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова – 2012. – № 1 – С. 153 – 157.

3. *Свергузова, Ж.А.* Повышение качества воды водных объектов как фактор повышения экологической безопасности / Ж.А. Свергузова, Н.С. Лупандина // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова – 2012. – № 1 – С. 136 – 139.

Патенты

4. 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.

Публикации в других изданиях

5. *Лупандина, Н.С.* Использование термически модифицированного дефеката для очистки сточных вод / Н.С. Лупандина, С.В. Свергузова // *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення* : Збірник наукових статей V Міжнародна науково-практична конференція. – Алушта, 2009. – Т. II. – С. 43 – 45.

6. *Лупандина, Н.С.* Загрязнение водных объектов соединениями тяжелых металлов и возможные пути очистки стоков / Н.С. Лупандина, С.В. Свергузова // *Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов* : Сборник научных статей XVII Международной научно-практической конференции. – Харьков, 2009. – С. 204 – 206.

7. *Лупандина, Н.С.* Использование термически модифицированного дефеката для очистки сточных вод / Н.С. Лупандина, С.В. Свергузова // *Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр* : Материалы VIII Международной конференции. – Таллинн, 2009. – С. 360 – 361.

8. *Лупандина, Н.С.* Использование отхода сахарной промышленности для очистки сточных вод / Н.С. Лупандина, Ж.А. Свергузова // *Экологические проблемы окружающей среды, пути и методы их решения* : Доклады всероссийской научно-технической конференции. – Тула, 2009. – С. 28 – 29.

9. *Лупандина, Н.С.* Очистка растворов тяжелых металлов отходами сахарной промышленности / Н.С. Лупандина // *Безпека людини у сучасних умовах* : Матеріали статей Міжнародної науково-методичної конференції. – Харків, 2009. – С. 48 – 50.

10. *Лупандина, Н.С.* Альтернативный способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Н.С. Лупандина // *Эколого-правовые и экономические аспекты техногенной безопасности регионов* : Материалы IV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых. – Харьков, 2009. – С. 17 – 20.

11. *Лупандина, Н.С.* Исследования по очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов / Н.С. Лупандина // *Вода, экология, общество* : Материалы III Международной научно-практической конференции. – Харьков, 2010. – С. 109 – 111.

12. *Лупандина, Н.С.* Проведение исследований по очистке сточных вод от тяжелых металлов / Н.С. Лупандина // *Коммунальное хозяйство городов* : Научно-технический сборник. – Киев, 2010. – С. 142 – 146.

13. *Лупандина, Н.С.* Использование сатурационного осадка производства сахара для очистки растворов от ионов меди / Н.С. Лупандина, Ж.А. Свергузова // Геосистемы: факторы развития, рациональное природопользование, методы управления : Сборник научных статей по материалам II Международной научно-практической конференции. – Краснодар, 2011. – С. 303 – 304.

14. *Свергузова, Ж.А.* Теплоизоляционный материал из шлама водоочистки / Ж.А. Свергузова, Н.С. Лупандина // Геосистемы: факторы развития, рациональное природопользование, методы управления : Сборник научных статей по материалам II Международной научно-практической конференции. – Краснодар, 2011. – С. 341.

15. *Лупандина, Н.С.* Удаление ионов никеля и меди из водных сред / Н.С. Лупандина, Ж.А. Свергузова // Безпека людини у сучасних умовах : Матеріали статей Міжнародної науково-методичної конференції. – Харків, 2011. – С. 86 – 88.

ЛУПАНДИНА Наталья Сергеевна

**Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов
отходами производства дисахаридов**

03.02.08 – экология (в химии и нефтехимии)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Редактор Л.Ю. Горюнова
Компьютерная верстка Д.Б. Фатеева, Е.В. Рязановой

Сдано в производство 09.02.12. Формат 60x84 ¹/₁₆
Бумага типогр. №1. Печать трафаретная. Шрифт Times New Roman Cyr.
Усл. печ. л. 1,28. Уч.-изд. л. 1,29. Заказ № 2116. Тираж 100.

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