

DOI: 10.25558/VOSTNII.2022.35.14.010

УДК 628.3:66.081

© Л.А. Николаева, А.А. Аджигитова, С.Д. Борисова, 2022

Л.А. НИКОЛАЕВА

д-р техн. наук, доцент,
профессор кафедры
КГЭУ, г. Казань
e-mail: larisanic16@mail.ru



А.А. АДЖИГИТОВА

аспирант КГЭУ,
г. Казань
e-mail: aigul-83@mail.ru



С.Д. БОРИСОВА

канд. техн. наук,
доцент кафедры
КГЭУ, г. Казань

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ЗОЛОЙ ОТХОДОВ ПОТРЕБЛЕНИЯ

Рассмотрен процесс адсорбции ионов меди из сточных вод гальванического производства компании «ЕЛТОНС» (г. Елабуга) золой органических отходов в статических и динамических условиях.

Построены изотерма адсорбции в статических и выходная кривая адсорбции в динамических условиях катионов меди золой органических отходов.

Проведен расчет котла – утилизатора ДКВр-10-13 и токсичности образовавшейся золы. Получен химический состав золы.

Представлена технологическая схема очистки сточных вод гальванического производства.

Ключевые слова: ОТХОДЫ ПОТРЕБЛЕНИЯ; ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО; АДСОРБЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ; ИОНЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ; ОРГАНИЧЕСКИЕ ОТХОДЫ; СТОЧНЫЕ ВОДЫ.

Во многих развитых странах в последнее время повышенное внимание уделяется утилизации органической составляющей твердых бытовых отходов. Значительная часть органической составляющей (около 40 %) —

пищевые отходы. Они образуются преимущественно на территории жилого сектора, объектов торговли и общественного питания, дошкольных и учебных заведений, больниц [1].

В «Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года» (распоряжение Правительства РФ № 84-р от 25 января 2018 г.) сказано, что размещение органических отходов на несанкционированных свалках и полигонах приводит к значительному увеличению санитарно-эпидемиологической и экологической опасностей территорий, в зоне которых расположены свалки и полигоны. Опасность обусловлена биологическими разложениями, сопровождающимися неконтролируемыми аэробными и анаэробными процессами, в результате которых в окружающую среду выделяются токсичные соединения и парниковые газы.

Часто образующиеся на территории России стихийные свалки органических отходов негативно воздействуют на окружающую природную среду, так как загрязняют грунтовые воды и почвы тяжелыми металлами, азотосодержащими веществами и патогенной микрофлорой.

В последних исследованиях говорится о том, что волокна, которые содержатся в растительных отходах, таких как пшеничные отруби, злаки, кора деревьев, овощи, древесные опилки, фрукты, грибы, ягоды, льняное волокно, мхи, водоросли и др., могут с высокой степенью эффективности связывать ионы тяжелых металлов. Взаимодействовать с ионами тяжелых металлов могут и растворимые (инулин, пектины) продукты растительного происхождения и нерастворимые (хитин, целлюлоза и пр.) [2–4]. Эта информация вызывает большой интерес к исследованиям адсорбционных методов очистки загрязненных тяжелыми металлами сточных вод с помощью полисахаридных биополимеров [5].

Большое количество отходов органического происхождения образуется как на стадии производства, так и на этапе реализации пищевых продуктов. На рынках, в магазинах, компаниях по доставке продуктов пита-

ния ежемесячно образуются тонны отходов из продуктов, потерявших потребительские свойства. Такие отходы обычно размещаются на полигонах ТБО и свалках. Результатом является, с одной стороны, экологическое ухудшение окружающей среды, с другой — существенные экономические потери от упущенных возможностей переработки вторичных материальных ресурсов, извлекаемых из отходов [1].

Дилерская компания ООО «ИнтерФрут» специализируется на доставке продуктов питания в столовые, кафе, рестораны и другие предприятия общепита. В процессе деятельности компании ежемесячно образуется около 25 тонн отходов органического происхождения — продукты, потерявшие товарный вид и потребительские качества (поврежденные микроорганизмами).

Анализ состава отходов ООО «ИнтерФрут» показал, что основную массу отходов (92,5 %) составляют зелень, овощи и фрукты. Данный материал называют органической биомассой. Технологические характеристики и химический состав органической биомассы (по данным зарубежных и отечественных авторов [6]): влажность — 47,1 %, зольность — 2,35%, углерод — 32,4 %, водород — 3,01 %.

Для проведения экспериментальных исследований взяты овощи, фрукты, зелень, потерявшие потребительские свойства (частично пораженные грибом плесени). Материал измельчался и выдерживался при температуре + 25° С в течение двух недель, далее высушивался при температуре 105...110 °С до постоянной массы. Эксперимент проводился с сорбционным материалом фракцией 0,01...0,09 мм.

Полученные органические отходы предложено использовать в качестве вторичного энергетического ресурса для котла-утилизатора ДКВр-10-13, работающего на твердых отходах Елабужской ТЭЦ. Характеристики расчета котла – утилизатора и токсичность образовавшейся золы представлены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики расчета котла – утилизатора и токсичность образовавшейся золы

Влажность топлива, %	3
Массовый расход воздуха, кг/кг	4,79
Объем теоретически необходимого воздуха для сжигания 1 кг органических отходов, м ³ /кг	3,59
Теоретический объем продуктов сгорания, м ³ /кг	3,98
Действительный расход воздуха на 1 кг органических отходов, м ³ /кг	4,037
Объем дымовых газов, выбрасываемых в атмосферу, м ³	1,32
Валовый выброс оксидов азота в пересчете на диоксид азота, т/год (г/с)	21,44 (67,99)
Валовый выброс оксидов серы в пересчете на диоксид серы, т/год (г/с)	2049,11 (6497,69)
Выброс оксидов углерода, т/год (г/с)	424,51 (1346,11)
Выбросы твердых частиц в дымовых газах, т/год (г/с)	24,44 (77,5)
КПД брутто котла, %	84,1
Расчетный расход топлива с учетом потери тепла от механической неполноты горения, кг/с	0,237
Общий расход топлива, кг/с	0,424
Степень опасности золы для окружающей среды	92,64 (класс опасности IV)

Химический состав золы, полученной после сжигания в котле – утилизаторе, представлен на рис 1.

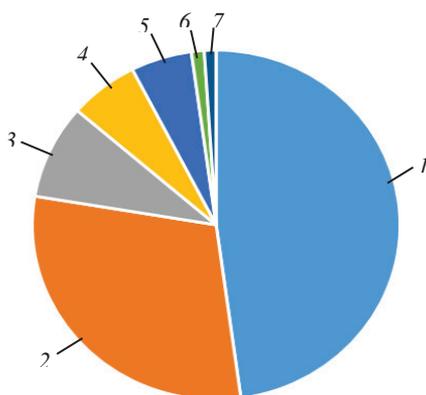


Рис. 1. Химический состав золы органических отходов, %: 1 – CaO – 47,85; 2 – SiO₂ – 29,78; 3 – MgO – 8,73; 4 – Al₂O₃ – 6,10; 5 – Fe₂O₃ – 5,38; 6 – TiO₂ – 1,12; 7 – SO₃ – 1,04

Для оценки адсорбционной способности золы по отношению к катионам меди проведены исследования на модельных растворах CuSO₄ × 5H₂O концентрацией 100 мг/дм³. Исследования адсорбции ионов меди велись в статическом режиме. Оценка адсорбционной способности сорбента по отношению к растворенным ионам меди осуществлялась с помощью изотермы адсорбции (рис. 2). Изотерма выпуклой формы относится к I типу по классификации Брунауэра, Демина и Теллера, соответствует изотерме Ленгмюра L-типа.

Для производственных процессов высокое значение имеет изучение адсорбции ионов тяжелых металлов в динамических условиях. По сравнению с адсорбцией в статических условиях адсорбция в динамических условиях имеет технологические, эксплуатационные и экономические преимущества. Ад-

сорбция в динамических условиях позволяет более полно использовать емкость сорбента. Процесс адсорбции ионов меди исследован на золе, размеры фракции которой составили 0,5...2,5 мм на лабораторной установке, представляющая собой фильтровальную сте-

клянную колонку диаметром 25 мм. Концентрация ионов меди в модельном растворе — 50 мг/дм³ — является средней на входе в адсорбционный фильтр. Высота слоя загрузки — 20 см, масса — 57 г, скорость фильтрации — 3,3 м/ч.

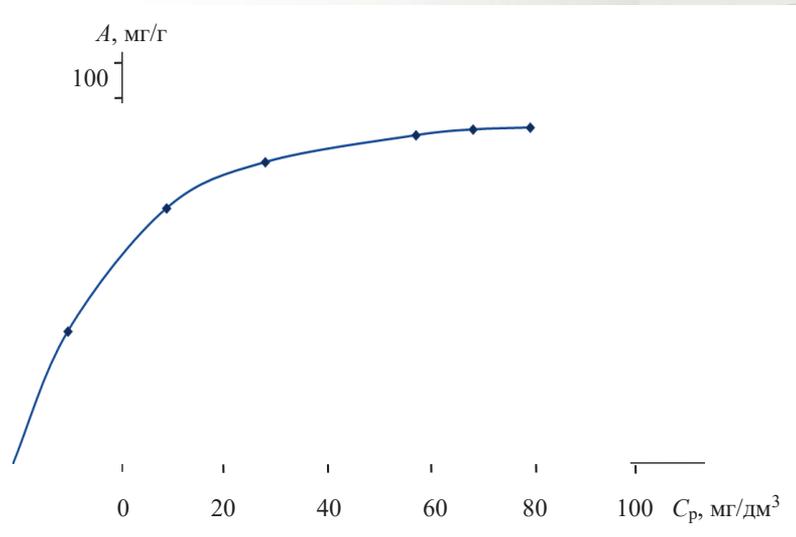


Рис. 2. Изотерма адсорбции ионов Cu²⁺ золой органических отходов

Проскок ионов меди фиксируется при концентрации 0,98 мг/дм³. На рисунке 3 показана кривая адсорбции катионов меди золой

органических отходов в динамических условиях.

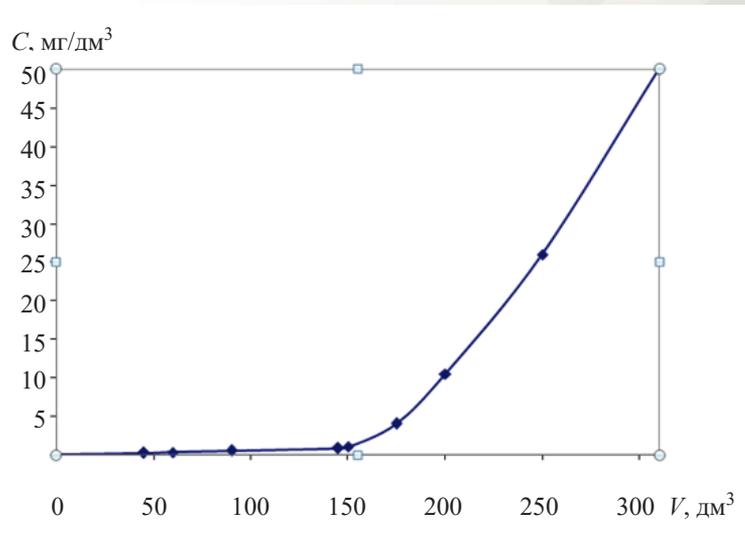


Рис. 3. Кривая адсорбции катионов меди золой органических отходов в динамических условиях

При проведении эксперимента определены динамическая обменная емкость ДОЕ = 145,3 мг/г (объем пропущенной воды — 170 дм³) и полная обменная емкость ПОЕ = 284,9 мг/г (объем пропущенной воды —

315 дм³) по отношению к катионам меди.

Полученную после сжигания золу планируется использовать в качестве адсорбента при очистке загрязненных ионами тяжелых металлов вод гальванического производства.

Гальваническое производство является одним из наиболее опасных источников загрязнения поверхностных вод ввиду образования большого объема высокотоксичных сточных вод. Со сточной водой в водоемы попадают ионы тяжелых металлов (ИТМ), которые являются ядами кумулятивного, канцерогенного и мутагенного действия. В сточных водах гальванических цехов данные ионы присутствуют в значительных концентрациях и различных формах, поэтому многие локальные очистные сооружения часто не могут снизить концентрацию ИТМ на выходе ниже установленных норм предельно допустимого сброса (ПДС) [7].

Сточные воды гальванических цехов и травильных отделений могут быть концентрированными (отработанные растворы и электролиты) и разбавленными (промывные воды после различных технологических операций). В электролитах концентрация загрязнений составляет 200...250 г/л, в промывных водах — 100...200 мг/дм³ [8]. Сточные воды содержат кислоты, щелочи и соли металлов [9].

Существующие реагентные, биологические, электрохимические методы очистки сточных вод не всегда позволяют производить снижение концентрации до норм ПДС (предельно допустимого сброса), поэтому применение адсорбционных технологий, основанных на использовании отходов производства в качестве сорбционных материалов на ступенях доочистки является актуальным и перспективным направлением.

Простота аппаратного оформления, глубокая степень извлечения, экономическая

целесообразность способствуют применению адсорбционного метода очистки сточных вод от ИТМ в промышленных масштабах. Промышленно-выпускаемые сорбенты характеризуются высокой стоимостью, достигающей несколько сотен тысяч рублей за тонну. Разработка дешевых сорбционных материалов, получаемых из отходов производства, для очистки сточных вод имеет большое практическое значение.

На рисунке 4 представлена схема очистки сточных вод гальванического производства ООО «ЕЛТОНС» (г. Елабуга).

Приемные емкости промывных сточных вод 1 предназначены для сглаживания пиков их поступления, а также усреднения качественного и количественного состава. Реакторы нейтрализации 2 предназначены для нейтрализации кислот, щелочей, концентрированных растворов, а также для перевода ионов тяжелых металлов в нерастворимые соединения и формирование осадка. Электрофлотатор 3 предназначен для осветления сточных вод, то есть удаления осадка нерастворимых соединений тяжелых металлов из воды. Образующийся на поверхности воды осадок (фотошлам) в автоматическом режиме собирается пеносборным устройством в специальный карман. Осадок, оседающий на дне электрофлотатора, периодически сливается в емкость осадка 7. Фильтры тонкой доочистки 4 удаляют следовые количества осадка соединений тяжелых металлов. Гравитационные фильтры 6 предназначены для обезвоживания и кондиционирования осадка очистных сооружений, придания ему товарного вида и подготовки к утилизации или захоронению.

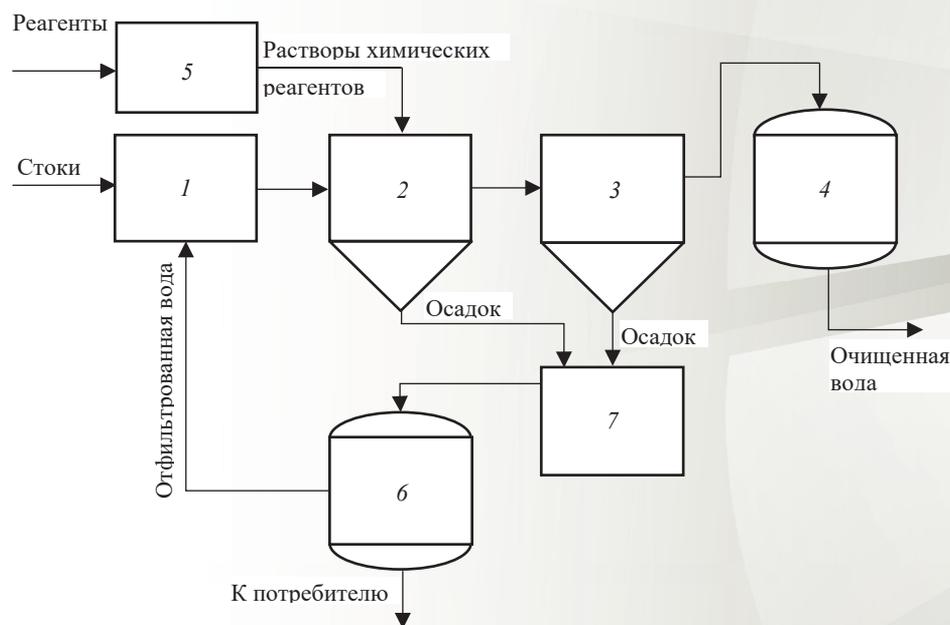


Рис. 4. Схема очистки сточных вод ООО «ЕЛТОНС»: 1 — приемные емкости промывных сточных вод; 2 — реакторы нейтрализации сточных вод; 3 — электрофлотаторы; 4 — фильтры тонкой очистки; 5 — емкости приготовления и хранения растворов химических реагентов; 6 — гравитационные фильтры; 7 — емкость осадка

В работе показана необходимость исследований органических отходов в качестве вторичного энергетического ресурса для котла – утилизатора с дальнейшим использованием полученной золы в качестве адсорбента ионов тяжелых металлов.

Определены химический состав и технологические характеристики органической биомассы, характеристики расчета котла и токсичность образовавшейся золы. Получен химический состав золы.

Построены изотерма адсорбции в статических и выходная кривая адсорбции в динамических условиях катионов меди золой органических отходов. Изотерма адсорбции относится к I типу по классификации Брунау-

эра, Демина и Теллера, соответствует изотерме Ленгмюра L-типа.

Представлена технологическая схема очистки сточных вод гальванического производства. Существующая схема очистки сточных вод не позволяет производить снижение концентрации тяжелых металлов до норм ПДС, поэтому применение адсорбции, основанной на использовании золы органических отходов в качестве сорбционного материала на этапе доочистки, является актуальным и перспективным направлением. Применение адсорбционного метода очистки позволяет обеспечить высокую степень очистки сточной воды и возможность ее повторного использования для технологических нужд предприятия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соломин И.А. Организация системы управления муниципальными органическими отходами // Природообустройство. 2019. № 2. С. 60–65.
2. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Багровская Н.А., Родионова М.В. Сорбционные свойства ферментативно модифицированного льняного волокна // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. № 2. С. 236–241.
3. Ставицкая С.С., Миронюк Т.И., Картель Н.Т., Стрелко В.В. Сорбционные свойства «пищевых волокон» во вторичных продуктах переработки растительного сырья // Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74. № 4. С. 575–578.

4. Wong K.K., Lee C.K., Low K.S., Haron M.J. Removal of Cu and Pb by Tartaric Acid Modified Rise Hask from Aqueous Solutions // Chemosphere. 2003. Vol. 50. No. 1. P. 23–28.

5. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Модина Е.А. Сольватационно-координационный механизм сорбции ионов тяжелых металлов целлюлозосодержащим сорбентом из водных сред // Химия растительного сырья. 2010. № 4. С. 23–30.

6. Осьмак А.А., Серёгин А.А. Растительная биомасса как органическое топливо // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2014. Т. 2. № 8 (68). С. 57–61.

7. Минлигулова Г.А., Шайхиев И.Г. Исследование очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, стоками нефтехимических производств // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 6. С. 166–171.

8. Лупейко Т.Г., Баян Е.М., Горбунов М.О. Исследование техногенного карбонатосодержащего отхода для очистки водных растворов от ионов никеля (II) // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. № 1. С. 87–91.

9. Мур Д.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния. М.: Мир, 1987. 285 с.

DOI: 10.25558/VOSTNII.2022.35.14.010

UDC 628.3.477.8

© L.A. Nikolaeva, A.A. Adzhigitova, S.D. Borisova, 2022

L.A. NIKOLAEVA

Doctor Engineering Sciences, Associate Professor,
Professor of Department
KSPEU, Kazan
e-mail: larisanic16@mail.ru

A.A. ADZHIGITOVA

Graduate Student
KSPEU, Kazan
e-mail: aigul-83@mail.ru

S.D. BORISOVA

Candidate Engineering Sciences,
Associate Professor of the Department
KSEU, Kazan

TREATMENT OF INDUSTRIAL WASTE WATER FROM HEAVY METAL IONS BY ASH OF CONSUMPTION WASTES

The process of adsorption of copper ions from waste water of galvanic production company «ELTONS» (Elabuga) by ash of organic wastes in static and dynamic conditions is considered.

Isotherm of adsorption in static and output curve of adsorption in dynamic conditions of copper cations with ash of organic waste are built.

Calculation of DKVr-10-13 recovery boiler and toxicity of ash formed. Chemical composition of ash is obtained.

Process diagram of treatment of waste water of galvanic production is presented.

Keywords: WASTE CONSUMPTION; GALVANIC PRODUCTION; ADSORPTION MATERIAL; HEAVY METAL IONS; ORGANIC WASTE; WASTEWATER.

REFERENCES

1. Solomin I.A. Organization of the management system of municipal organic waste // Nature Engineering [Prirodoobustroystvo]. 2019. No. 2. P. 60–65. [In Russ.].
2. Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Bagrovskaya N.A., Rodionova M.V. Sorption properties of enzymatically modified flax fiber // Journal of Applied Chemistry [Zhurnal prikladnoy khimii]. 2007. Vol. 80. No. 2. P. 236–241. [In Russ.].
3. Stavitskaya S.S., Mironyuk T.I., Cartel N.T., Strelko V.V. Sorption properties of «food fibers» in secondary products of vegetable raw materials processing // Journal of Applied Chemistry [Zhurnal prikladnoy khimii]. 2001. Vol. 74. No. 4. P. 575–578. [In Russ.].
4. Wong K.K., Lee C.K., Low K.S., Haron M.J. Removal of Cu and Pb by Tartaric Acid Modified Rise Hask from Aqueous Solutions // Chemosphere. 2003. Vol. 50. No. 1. P. 23–28.
5. Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Modina E.A. Solvation-coordination mechanism of sorption of heavy metal ions by cellulose-containing sorbent from aqueous media // Chemistry of plant raw materials [Khimiya rastitelnoy syrya]. 2010. No. 4. P. 23–30. [In Russ.].
6. Osmak A.A., Seregin A.A. Plant biomass as organic fuel // Eastern European Journal of Advanced Technologies [Vostochno-Yevropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy]. 2014. Vol. 2. No. 8 (68). P. 57–61. [In Russ.].
7. Minligulova G.A., Shaikhiev I.G. Study of wastewater treatment containing heavy metal ions, wastewater from petrochemical industries // Bulletin of the Kazan Technological University [Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta]. 2011. No. 6. P. 166–171. [In Russ.].
8. Lupeiko T.G., Bayan E.M., Gorbunov M.O. Study of technogenic carbonate-containing waste for purification of aqueous solutions from nickel (II) ions // Journal of Applied Chemistry [Zhurnal prikladnoy khimii]. 2004. Vol. 77. No. 1. P. 87–91. [In Russ.].
9. Moore D.V., Ramamurthy S. Heavy metals in natural waters: Monitoring and impact assessment. M.: «Mir», 1987. 285 p. [In Russ.].

**Оформление подписки на журнал «Вестник Научного центра
ВостНИИ по промышленной и экологической безопасности»
осуществляется через Агентство подписки «Урал-Пресс Кузбасс»**

Подписной индекс 80814