

На правах рукописи



СВЯТЧЕНКО АНАСТАСИЯ ВЛАДИМИРОВНА

**ОЧИСТКА ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ СТОЧНЫХ ВОД
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ
ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ОТХОДОВ И ПЫЛИ ЭЛЕКТРОДУГОВЫХ
СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ**

1.5.15. Экология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Белгород – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»

Научный руководитель: **Сапронова Жанна Ануаровна**
доктор технических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Политаева Наталья Анатольевна**
доктор технических наук, профессор,
ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», профессор Высшей школы гидротехнического и энергетического строительства

Тихомирова Елена Ивановна
доктор биологических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», заведующий кафедрой «Экология и техносферная безопасность»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный энергетический университет», г. Казань

Защита состоится «15» июня 2023 г. в 15 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д ПНИПУ.05.12, созданного на базе ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», по адресу: 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29, аудитория 423.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке и на официальном сайте ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (www.pstu.ru).

Автореферат разослан «27» апреля 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д ПНИПУ.05.12,
кандидат технических наук, доцент



Е.В. Калинина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Совершенствование действующих и освоение новых технологий и устройств обработки сточных вод (СВ), позволяющих снизить негативное воздействие промышленных объектов на водные экосистемы, и, сопряженные с ними исследования коагуляционных процессов и сорбционно-поверхностных явлений, представляют большой научный и практический интерес.

Для очистки поликомпонентных сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, нефтепродукты и красители, целесообразно сочетание коагуляционных и сорбционных методов.

Использование коагулянтов и сорбентов на основе природного сырья экономически затратно. В связи с этим, **актуальной** задачей при разработке экологически чистых, малоотходных, энерго- и ресурсосберегающих технологий обезвреживания поликомпонентных сточных вод является применение эффективных и недорогих реагентов, полученных из отходов различного генезиса. В данном направлении проведено большое количество исследований, но сведения об использовании сорбционных материалов (СМ), полученных на основе лигноцеллюлозных отходов, недостаточно полны и разрознены. Немногочисленны также работы, в которых исследуется возможность применения таких материалов на разных этапах обезвреживания СВ, что позволило бы снизить техногенную нагрузку на водные экосистемы и уменьшить расходы на природоохранные мероприятия.

Теоретическими и экспериментальными исследованиями было установлено, что использование минеральных (отходы металлургии) и органических отходов (лигноцеллюлозное сырье), обладающих коагуляционными и сорбционными свойствами, возможно для удаления из СВ загрязнений различного генезиса. При этом каждому виду загрязнений соответствует свой тип реагента или сорбента на основе отходов.

В настоящее время выбор технологий для очистки поликомпонентных СВ с применением коагулянтов и сорбентов на основе отходов производств ограничен, несмотря на то, что применение таких технологий не только позволяет снизить негативное воздействие промышленных объектов на окружающую среду, но и использовать ресурсный потенциал отходов. Предлагаемый в данной работе способ последовательного применения минерального отхода сталеплавильного производства и лигноцеллюлозного отхода дает возможность создать комплексную технологию обезвреживания СВ, имеющих различную природу, состав и свойства. При этом мелковзвешенные вещества, как органические, так и неорганические, удаляются из водной среды с помощью коагуляционных процессов, а растворенные и эмульгированные – сорбционными.

Степень разработанности темы исследования. За последние два десятилетия большое количество разнообразных отходов (И.Г. Шайхиев, Л.А. Николаева, Н.А. Политаева, Е.И. Тихомирова, А.И. Везенцев, А.Г. Дедов, С.В. Мещеряков, А.С. Gonçalves Jr., А.С. Nechifor, В. Anvaripour и др.) успешно использовалось в качестве коагулянтов и адсорбентов для очистки промышленных стоков. В то же время, исследования по извлечению широкого спектра различных загрязнителей одним и тем же материалом представлены недостаточно. В большинстве случаев СВ являются поликомпонентными, включая комплекс загрязнителей, заметно отличающихся по своим физико-химическим свойствам. Поэтому важно расширить научные данные об особенностях коагуляционных и сорбционных процессов,

протекающих при взаимодействии коагулянта на основе отхода металлургического производства и сорбента на основе лигноцеллюлозных отходов с загрязнителями различной природы.

Цель диссертационной работы – разработка способа очистки поликомпонентных сточных вод, содержащих нефтепродукты, тяжелые металлы и мелковзвешенные вещества, с использованием коагулирующей суспензии, полученной из отхода сталеплавильного производства и сорбента на основе опада листьев каштана (ОЛК), обеспечивающего снижение экологической нагрузки на водные объекты.

Для достижения поставленной цели необходимо решить задачи:

1. Оценить влияние на окружающую среду ОЛК.
2. Изучить возможность применения коагулянта на основе отхода сталеплавильного производства для обработки сточных вод в условиях поликомпонентных стоков.
3. Исследовать электроповерхностные, сорбционные характеристики ОЛК и установить рациональные параметры получения сорбента на основе ОЛК с высокой емкостью поглощения ионов меди, никеля и нефтепродуктов.
4. Провести апробацию способа двухступенчатой обработки сточных вод и разработать принципиальную технологическую схему процесса очистки.
5. Предложить способ утилизации образующегося в процессе очистки шлама; рассчитать размер снижения платы за негативное воздействие на окружающую среду от размещения отхода сталеплавильного производства и сброса загрязняющих веществ с поликомпонентными сточными водами в централизованную систему канализации.

Объекты исследования: сточные воды, содержащие нефтепродукты, ионы никеля и меди, мелковзвешенные вещества (на примере сточных вод механического цеха ООО «Гофротара», автозаправочных станций (АЗС)); пыль электродуговых сталеплавильных печей (ПЭСП); нативный и термообработанный ОЛК.

Предмет исследования:

- оценка воздействия ОЛК на окружающую среду;
- физико-химические свойства ОЛК;
- коагулирующая способность ПЭСП по отношению к мелковзвешенным веществам в составе поликомпонентных сточных вод; сорбционная способность ОЛК по отношению к нефтепродуктам, ионам никеля и меди.
- технологические основы получения и применения коагулирующей суспензии, полученной из ПЭСП и сорбента на основе ОЛК для очистки сточных вод, содержащих нефтепродукты, ионы Ni^{2+} и Cu^{2+} , мелковзвешенные вещества.

Научная новизна работы:

– обоснован способ утилизации опада листьев каштана с получением сорбционного материала термической обработкой отхода при температуре 400 °С, величине рН среды 7-9 и выдержкой при установленной температуре – 20 мин. На основании исследования структурных характеристик сорбционного материала и его электроповерхностных свойств установлены зависимости процессов извлечения им нефтепродуктов, ионов меди и никеля из сточных вод от температуры обжига ОЛК, дозы добавленного сорбционного материала.

– впервые для повышения эффективности обработки поликомпонентных сточных вод на первом этапе предложено извлекать мелковзвешенные вещества коагулянтном, полученным из ПЭСП, на втором этапе – сорбировать нефтепродукты,

ионы меди и никеля термообработанным ОЛК. Экспериментально доказана высокая эффективность полученной суспензии при очистке сточных вод от мелковзвешенных и окрашенных примесей (эффективность очистки составляет 85-93 %).

– обоснована возможность утилизации отработанного сорбента и коагулянта (шлама) в качестве выгорающей и упрочняющей добавки в производстве керамических изделий строительного назначения; установлены условия проведения процесса получения керамических изделий. Установлено, что по физико-механическим свойствам керамические изделия соответствуют нормативным требованиям

– доказана экологическая безопасность полученных керамических изделий методом биотестирования на тест-объектах из разных систематических групп: водоросли *Chlorella Vulgaris Beijer*, ракообразные *Daphnia Magna Straus*.

Теоретическая значимость работы заключается в выявленных зависимостях процессов извлечения мелковзвешенных веществ коагулянтном, полученным из ПЭСП; сорбции нефтепродуктов, ионов меди и никеля термообработанным ОЛК. Доказана экологическая безопасность керамических изделий, содержащих в составе отработанные сорбенты и коагулянты.

Практическая значимость работы:

– Разработаны технологические решения по очистке поликомпонентных сточных вод, включающие обработку сточных вод коагулянтном, полученным из ПЭСП для извлечения мелковзвешенных веществ (эффективность очистки 85-93 %), с последующей очисткой воды от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов (меди и никеля) сорбционным материалом на основе ОЛК (эффективность очистки по исследуемым веществам составляет 94-99 %);

– Проведены испытания по очистке сточных вод механического цеха ООО «Гофротара», доказавшие эффективность разработанного способа;

– Разработаны ТУ 23.32.11-001-02066339-2023 «Кирпич керамический полусухого прессования на основе глинистого сырья Ястребовского месторождения с добавлением осадка водоочистки»;

– Показано снижение платы за негативное воздействие на окружающую среду от размещения ПЭСП на полигонах и сброса загрязняющих веществ с поликомпонентными сточными водами в централизованную систему канализации.

– Научные результаты внедрены в курс лекций дисциплин «Экология», «Инженерная экология», «Промышленная экология», читаемых на кафедре промышленной экологии БГТУ им. В.Г. Шухова.

Методология и методы исследования. При проведении исследований использованы современные физико-химические методы анализа, такие как: рентгенофазовый, энергодисперсионный, дериватографический, фотоколориметрический и др. Для статистической обработки результатов исследований применялся ГОСТ Р 8.736-2011.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты анализа воздействия ОЛК на объекты окружающей среды.
2. Физико-химические свойства нативного и термообработанного ОЛК; оценка возможности использования их в качестве сорбента.
3. Механизм взаимодействия и результаты применения коагулирующей суспензии, полученной из ПЭСП, на этапе предочистки сточных вод от мелковзвешенных веществ и применения сорбента на основе термообработанного ОЛК для удаления

нефтепродуктов, ионов никеля и меди на втором этапе очистки поликомпонентных сточных вод.

4. Разработанная принципиальная технологическая схема очистки сточных вод.

5. Результаты проведенных исследований по утилизации отработанных материалов.

Степень достоверности результатов подтверждается использованием современных методов анализа и исследований при определении физико-химических свойств объектов исследования. Статистический анализ данных и их интерпретация выполнены с использованием математических методов обработки информации.

Апробация работы. Основные результаты были представлены и обсуждены на конференциях различного уровня: Всероссийской научной конференции с международным участием «Современные технологии в области защиты окружающей среды и техносферной безопасности» (Казань, 2023); Международной научной конференции «Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология» (Алушта, 2022); I Всероссийской научно-практической конференции «Возобновляемое природное сырье и продукты на основе его переработки (ХИМЭКО)» (Уфа, 2022); Всероссийской научной конференции «Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире» (Казань, 2021); Всероссийской научной конференции «Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования» (Белгород, 2021); Международной научной конференции «FarEastCon» (Владивосток, 2020); Международной научно-технической конференции «Инновационные подходы в решении современных проблем рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды» (Алушта, 2019); Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные вопросы охраны окружающей среды» (Белгород, 2018); Международной научно-технической конференции «Инновационные пути решения актуальных проблем природопользования и защиты окружающей среды» (Алушта, 2018); III Международной научно-технической конференции «Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружающей среды» (Белгород, 2017); III международной конференции «Окружающая среда и устойчивое развитие регионов экологические вызовы XXI века» (Казань, 2017). I Всероссийском научно-общественном форуме «Экологический форсайт» (Саратов, 2019).

Личный вклад автора включает: определение целей и задач исследований, составление общего плана работ, проведение экспериментов, интерпретацию результатов и их обработку, формулировку заключения, опубликование результатов работы и представление их на научных мероприятиях.

Публикации: основные положения работы изложены в 15 публикациях, из них 3 – в журналах, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных изданий, 9 – в изданиях, индексируемых в международных реферативных базах цитирования Scopus, Chemical Abstracts.

Структура диссертации: введение, 5 глав, заключение, список литературы, приложения. Текст изложен на 174 страницах, включает 62 рисунка, 25 таблиц, 249 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук и

докторов наук – и ведущих научных школ Российской Федерации, номер заявки МД-1249.2020.5; при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения № 075-11-2019-070 от 29.11.2019 г.; программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В.Г. Шухова до 2024 г.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость.

В первой главе представлен анализ проблемы очистки поликомпонентных сточных вод. Показано, что для очистки сточных вод целесообразно использовать реагенты – коагулянты и сорбенты, полученные на основе промышленных и растительных отходов, что позволяет решить как задачу утилизации отходов, так и очистки воды. Показано, что в настоящее время практически не решена проблема утилизации листового опада, который депонируется на полигонах коммунальных отходов и значительно усложняет их эксплуатацию. Проведена оценка негативного воздействия опада на объекты окружающей среды. Разработка способов переработки листового опада является актуальной задачей.

Во второй главе размещена информация об объектах и методах исследований.

Объектами исследований выбраны: модельные и реальные СВ, содержащие мелковзвешенные вещества, нефтепродукты, ионы Cu^{2+} и Ni^{2+} , краситель «Метиленовый голубой» (МГ); коагулирующая суспензия (КС), изготовленная на основе ПЭСП при взаимодействии с H_2SO_4 ; нативный и термически обработанный лигноцеллюлозный материал на основе ОЛК, который в настоящее время классифицируется как отход, подлежащий вывозу на специализированные полигоны. В качестве модельных загрязнителей нефтепродуктов использовались: зимнее дизельное топливо сорт F (ГОСТ Р 52368-2005); индустриальное масло И-20А (ГОСТ 20799-88); нефть Аксеновского месторождения (Самарская область); для имитации мелковзвешенных веществ использовался микрокремнезем (SiO_2) и глина Ястребовского месторождения Белгородской области.

В третьей главе приводятся данные о химическом составе сточных вод некоторых АЗС. Установлено, что в них содержатся нефтепродукты и мелковзвешенные вещества, которые включали песок, глинистые минералы, мел и частицы почвы.

Применение коагулирующей суспензии

ПЭСП, образующаяся при выплавке стали на АО «ОЭМК им. А.А. Угарова» Белгородской области, представляет собой крупнотоннажный отход производства, большая часть которого в настоящий момент складирована на промышленных полигонах.

Исходная ПЭСП представляет собой тонкодисперсный порошок (влажность 1,5-2,5 %) поликомпонентного состава с высоким содержанием оксидов железа (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4), которые под воздействием кислой среды переходят в растворенное состояние и являются хорошо известными коагулянтами.

Для получения КС навеску ПЭСП обрабатывали 1н H_2SO_4 в следующих пропорциях: ПЭСП – 1 г; H_2SO_4 – 7 см³ (длительность обработки – 20 мин).

В соответствии с выдвинутым предположением о необходимости проведения коагуляционной предочистки СВ, проведены исследования. Оптимальной считается доза коагулянта, при обработке которой в жидкой среде образуются крупные хлопья, и достигается максимальное ее осветление через 15–20 мин, что соответствует

границе между II и III зонами на рисунке 1. Установлено, что рекомендуемым количеством коагулирующей суспензии является $1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$. Исследовано влияние pH среды на процесс коагуляции. При $\text{pH} = 7$ и 9 наблюдается более эффективное осаждение суспензий глины, чем при $\text{pH}=5$ (рисунок 2).

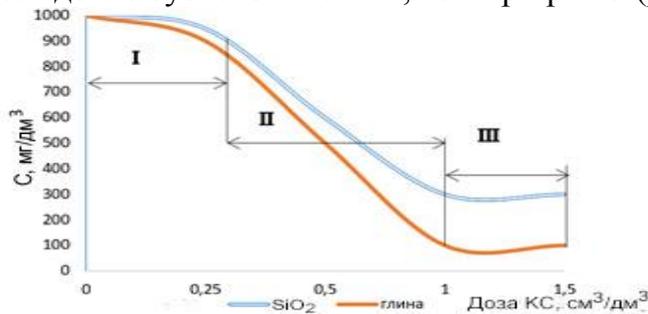


Рисунок 1 – Зависимость концентрации мелковзвешенных веществ от дозы коагулянта

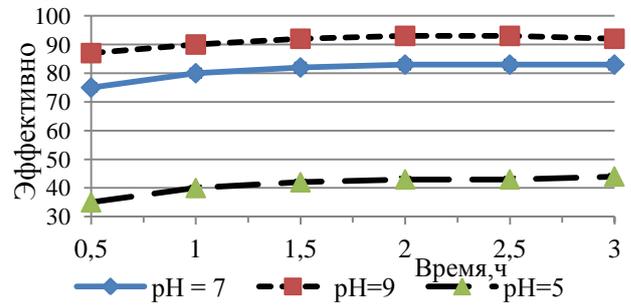


Рисунок 2 – Влияние pH водной среды на эффективность очистки (Сисх = $1 \text{ г}/\text{дм}^3$, КС = $2 \text{ см}^3/\text{дм}^3$)

Разрабатываемый способ очистки предназначен для удаления загрязнителей из СВ, в этой связи проверялась эффективность коагулирующего действия суспензии в отношении мелковзвешенных частиц в условиях присутствия сопутствующих загрязнителей в следующих модельных системах:

- вода, содержащая мелковзвешенные вещества (глина, $1 \text{ г}/\text{дм}^3$, диаметр частиц $D < 0,08 \text{ мм}$) и нефтепродукты (индустриальное масло, $1 \text{ г}/\text{дм}^3$ и $0,001 \text{ г}/\text{дм}^3$ лаурилсульфата натрия для эмульгирования);
- вода, содержащая мелковзвешенные вещества (глина, $1 \text{ г}/\text{дм}^3$, диаметр частиц $D < 0,08 \text{ мм}$) и краситель МГ ($25 \text{ мг}/\text{дм}^3$);
- вода, содержащая мелковзвешенные вещества (глина, $1 \text{ г}/\text{дм}^3$, диаметр частиц $D < 0,08 \text{ мм}$) и ионы меди ($20 \text{ мг}/\text{дм}^3$).

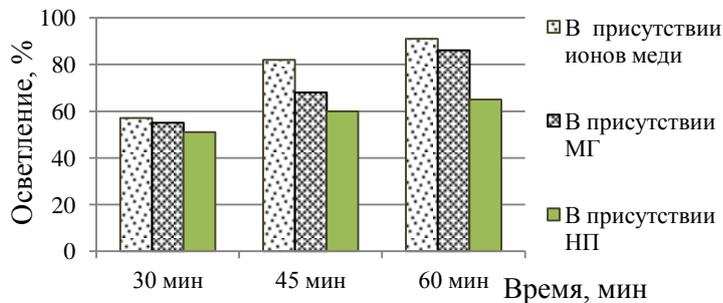


Рисунок 3 – Эффективность осветления модельных сточных вод, доза коагулирующей суспензии $2 \text{ см}^3/\text{дм}^3$

Проведенные исследования показали (рисунок 3), что в условиях поликомпонентных растворов, коагулирующая суспензия вызывает осветление модельных коллоидно-дисперсных систем. При этом эффективность очистки в присутствии нефтепродуктов была ниже, чем в условиях монокомпонентной суспензии.

Краситель МГ не оказал заметного влияния на процесс осветления модельных вод, а присутствие ионов меди привело к небольшому возрастанию показателей эффективности очистки до 91% в сравнении с 88% для монокомпонентной суспензии.

Лигноцеллюлозный сорбционный материал на основе ОЛК

ОЛК в Российской Федерации в настоящее время классифицируется как отход, подлежащий вывозу на полигоны. В количественном отношении наиболее распространенными компонентами опавшей листвы являются различные полимерные углеводы – целлюлоза, лигнин и др. При высоких температурах растительные волокна легко карбонизируются, что является основой для создания СМ.

При разработке СМ важно обладать информацией об их физических и сорбционно-химических характеристиках. В таблице 1 представлены основные характеристики нативного и термообработанных образцов ОЛК.

Из данных таблицы 1 видно, что повышение температуры, при которой осуществляется модификация образца, приводит к возрастанию площади удельной поверхности, повышению сорбционной емкости и росту рН водных вытяжек образцов.

Таблица 1 – Характеристики сорбционного материала

Характеристика	ОЛК _{исх}	ОЛК ₂₅₀	ОЛК ₄₀₀
Физические характеристики			
Насыпная плотность, г/см ³	0,3	0,4	0,6
Истинная плотность, г/см ³	1,3	1,5	1,6
Влажность, %	4,8	4,6	4,6
Зольность, %	1,2	1,2	1,3
Сорбционно-химические характеристики			
Суд, м ² /г	2,5	17,6	25,2
рН водной вытяжки	5,6	5,7	6,8
Сорбционная емкость по ионам Cu ²⁺ , ммоль/г	0,21	0,27	0,32
Нефтеемкость, г/г	6,18	9,16	11,7

Методом электронной микроскопии получены изображения поверхности образцов (рисунок 4). С увеличением температуры обработки происходит постепенное возрастание дефектности поверхности, что является благоприятным фактором при осуществлении сорбционной очистки, благодаря нарушению целостности исходной структуры образуются дополнительные активные центры, на которых могут адсорбироваться извлекаемые вещества.

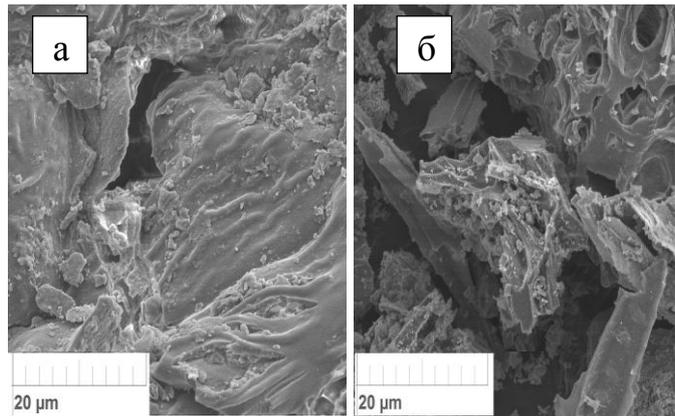


Рисунок 4 – Микрофотографии поверхности ОЛК: а – без обработки, б – 400 °С

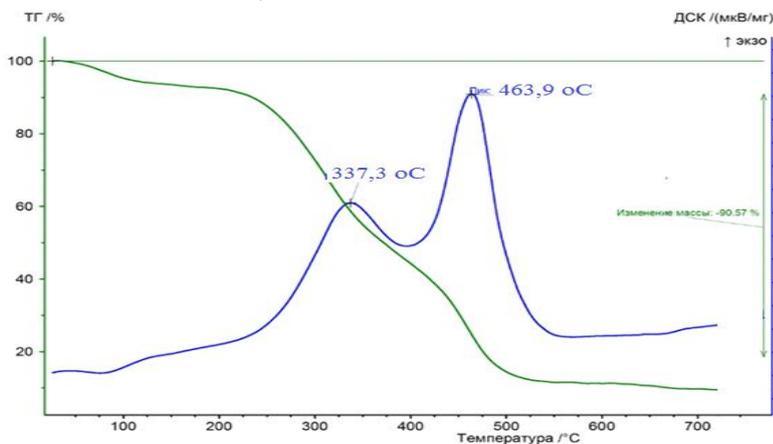


Рисунок 5 – Результаты дериватографического анализ образца ОЛК

Дериватографический анализ (рисунок 5) позволил проследить физико-химические превращения, которые претерпевает исследуемый растительный материал. При температуре 100..260 °С удаляется связанная вода, происходит разложение дубильных веществ, что отмечается небольшим снижением массы образца.

После 260 °С экзотермические процессы становятся более интенсивными, первый пик приходится на 337,3 °С. Известно, что такие температуры характерны для реакций декарбоксии- и декарбонилирования, происходит разрыв глюкозидных связей в молекулах целлюлозы и перегруппировка ее звеньев. Второй экзотермический пик (463,9 °С) соответствует распаду большей части образца на CO_2 и H_2O .

ИК-спектры образцов ОЛК представлены на рисунке 6.

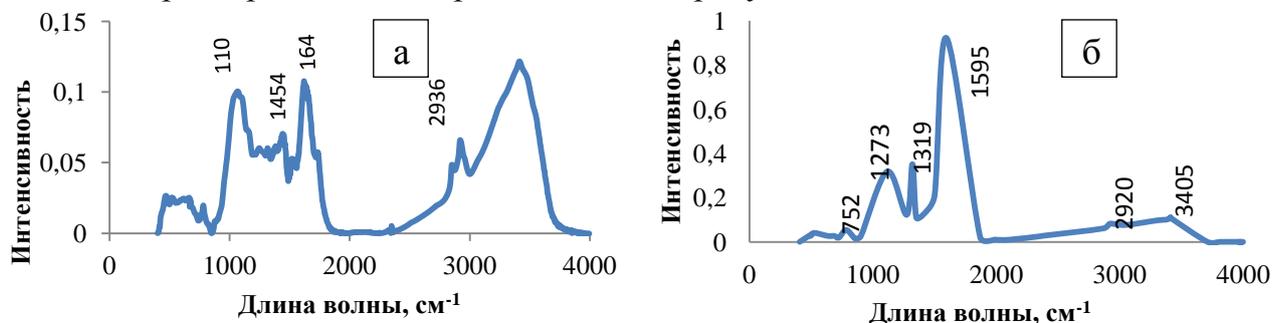


Рисунок 6 – Результаты ИК-спектров: а) ОЛК_{исх}, б) ОЛК₄₀₀

На ИК-спектрах видно, что при температуре обжига до 400 °С основная структура пиков сохраняется, хотя происходит постепенное уменьшение интенсивности пиков, соответствующих колебаниям связей О-Н группы воды (3100-3600 cm^{-1}) и пиков, указывающих на присутствие компонентов лигнина и целлюлозы.

Важным фактором, характеризующим поверхность адсорбента, является ζ -потенциал, который позволяет оценить химическое сродство адсорбата к адсорбенту. Исследована зависимость ζ -потенциала от температуры обработки образцов ОЛК. Установлено, что исходный ОЛК имеет небольшой положительный заряд при $\text{pH} = 7$, с повышением температуры обжига электрокинетический потенциал переходит в область отрицательных значений (рисунок 7).

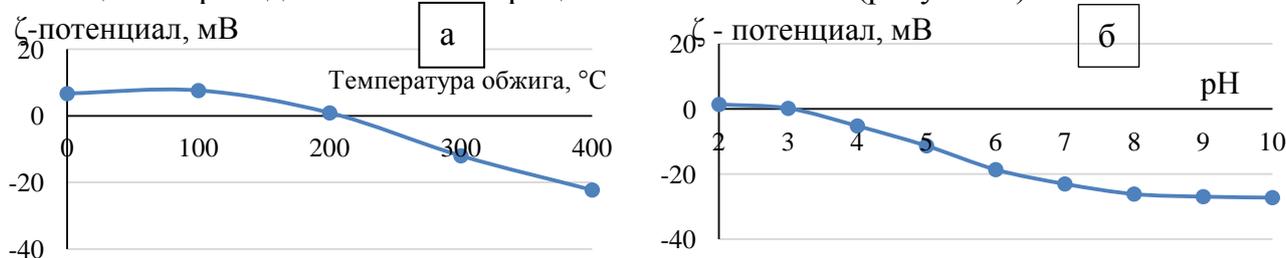


Рисунок 7 – Изменение дзета-потенциала в зависимости от: а) температуры обжига материала, $\text{pH} = 7$; б) от pH (температура обжига материала = 400 °С)

Поскольку ζ -потенциал ОЛК₄₀₀ имеет, преимущественно, отрицательное значение, модуль которого возрастает с повышением pH , то наиболее эффективно будет осуществляться взаимодействие с положительно заряженными ионами и коллоидными частицами, в связи с чем было предположено, что лучшие показатели эффективности очистки будут получены при использовании ОЛК, модифицированного в температурном диапазоне от 250 до 400 °С. Кроме того, термообработанный материал имеет значения pH водной вытяжки выше, чем нативный, что должно иммобилизовать ионы меди и никеля и способствовать выделению их вместе с осадком.

Установлено, что высокая эффективность очистки растворов ионов меди и никеля достигается при использовании образцов СМ, полученных обжигом при температуре 400 °С (рисунок 8). Рациональной дозой СМ для очистки модельных вод от ионов никеля и меди, следует считать 0,05 г/дм^3 при $C_{\text{исх}} = 10 \text{ мг/дм}^3$ (рисунок 9).

Таким образом, доказана эффективность СМ, полученного из ОЛК, в отношении ионов меди и никеля. Для обработки СВ предложено использовать материал, обработанный при температуре 400 °С, поскольку эффективность извлечения при указанной температуре достигает 92% для Ni^{2+} и 94% для Cu^{2+} .

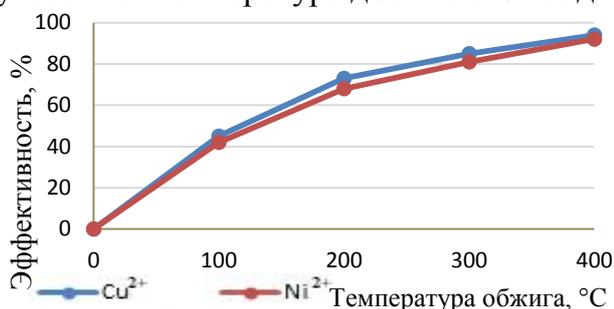


Рисунок 8 – Зависимость эффективности извлечения ионов меди и никеля от температуры обжига ОЛК

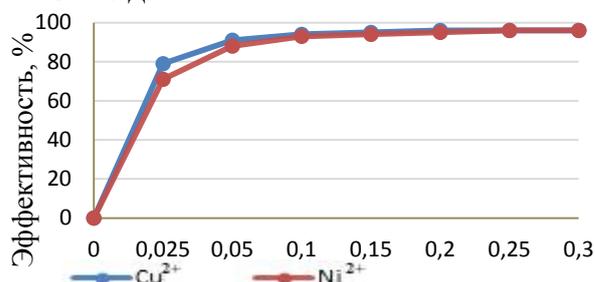


Рисунок 9 – Зависимость эффективности очистки от количества добавленного OLK_{400}

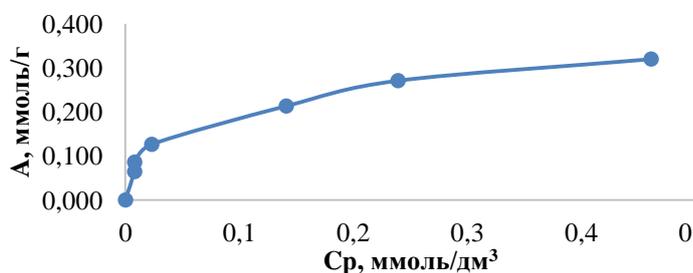


Рисунок 10 – Изотерма адсорбции ионов Cu^{2+} материалом OLK_{400}

Изотерма адсорбции ионов Cu^{2+} материалом OLK_{400} (рисунок 10) позволила определить величину сорбционной емкости (A) для OLK_{400} по ионам Cu^{2+} (0,32 ммоль/г), что сравнимо с данными, опубликованными для других целлюлозосодержащих материалов, разработанных для очистки СВ.

Изотерму адсорбции обрабатывали согласно моделям Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ. Результаты обработки изотермы адсорбции ионов Cu^{2+} на поверхности OLK_{400} показали, что лучше всего процесс описывается моделью Фрейндлиха. Коэффициент аппроксимации равен 0,9717, что показывает высокую степень соответствия модели исходным данным. Данная модель соответствует процессам сорбции на материале, имеющем неодинаковые по величине энергии сорбционные центры. Данное обстоятельство хорошо согласуется с данными о протекающих в ходе термической обработки растительных СМ физико-химических процессах – разложения химических компонентов, образовании графитизированных или карбонизированных материалов.

Проведены исследования по использованию СМ для очистки модельных эмульсий, содержащих нефтепродукты; исходная концентрация загрязнителей составляла 0,1 г/дм³, доза сорбционного материала 5 г/дм³.

При очистке модельных эмульсий дизельного топлива и промышленного масла высокая эффективность отмечается уже при температуре термообработки OLK_{250} , при повышении температуры эффективность возрастает незначительно (рисунок 11).

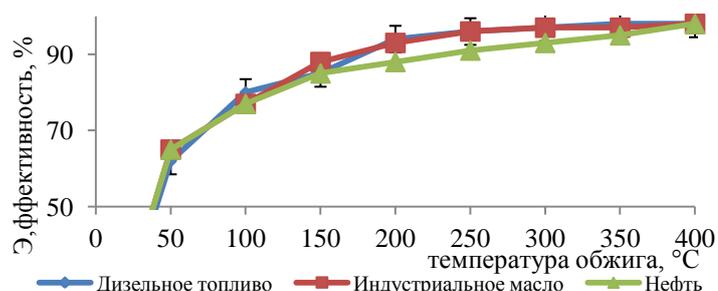


Рисунок 11 – Влияние температуры обработки OLK на эффективность очистки модельных эмульсий

Лучшие показатели эффективности извлечения нефти из модельных эмульсий у ОЛК₄₀₀. В то же время, можно отметить, что для ОЛК₂₅₀ эффективность очистки для эмульсий с концентрацией нефти 0,1 г/дм³ составляет 91%, что тоже является высоким результатом.

В таблице 2 приведены показатели величины сорбционной емкости различных СМ по нефтепродуктам (литературные данные) в сравнении со значениями, полученными в настоящей работе.

Таблица 2 - Сравнение показателей емкости сорбционного материала по нефтепродуктам

Сорбционный материал	Сорбат	Емкость по НП, г/г	Сорбционный материал	Сорбат	Емкость по НП, г/г
ОЛК ₂₅₀	ДТ	8,44	Опилки ясеня нативные/ модифицированные 3% HNO ₃	Нефть	4,14/5,8
ОЛК ₂₅₀ / ОЛК ₄₀₀	Нефть	9,16/ 11,7	Профсорб-Эко (Торфяной сфагновый мох)	Нефть	до 7
Листовой опад тополя/дуба	Нефть	8,89/5,55	«Экосорб» (микроволокна полипропилена)	Нефть	8-20
СМ на основе карбонатного шлама ТЭЦ	Нефть	1,3	СПАН (Нетканый полимерный материал сополимера акрилонитрила с метилметакрилатом)	ДТ	8,5
СМ из угара	масло И-20А	4,29-6,00	СМ на основе термохимически активированного жома сахарного тростника	Нефть	5,1

В четвертой главе приведены результаты испытаний способа обезвреживания СВ механического цеха ООО «Гофротара», г. Белгород.

При добавлении коагулирующей суспензии в количестве 2 см³/дм³ достигается эффективность очистки в 93% по мелковзвешенным веществам.

Сорбционные материалы ОЛК₂₅₀ и ОЛК₄₀₀ добавлялись к предварительно очищенным СВ от мелковзвешенных веществ. Установлено, что в условиях текущего состава СВ механического цеха ООО «Гофротара» рекомендуемой дозой сорбционного материала является: ОЛК₂₅₀ - 2 г/дм³; ОЛК₄₀₀ - 1 г/ дм³ (таблица 3). Проведенные испытания подтвердили высокую эффективность разработанного метода обезвреживания СВ.

По итогам проведенных исследований составлен акт промышленных испытаний обезвреживания СВ и разработана принципиальная технологическая схема процесса очистки СВ (рисунок 12).

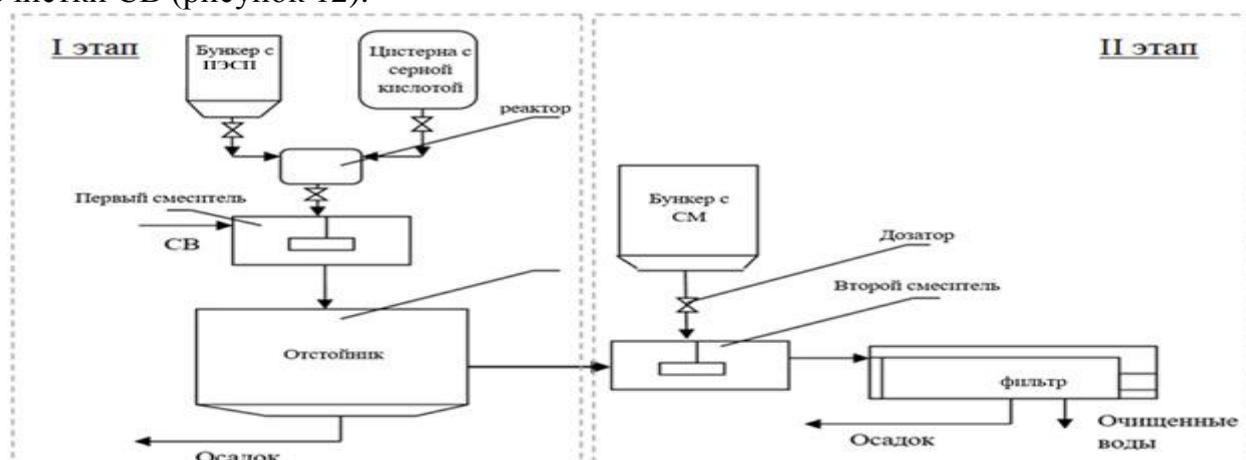


Рисунок 12 – Принципиальная технологическая схема процесса очистки СВ

Таблица 3 – Результаты испытаний сорбционного материала на сточных водах механического цеха ООО «Гофротара»

Показатели	Концентрация, мг/дм ³ *		Эффективность очистки, %	Концентрация, мг/дм ³ *		Эффективность очистки, %
	до очистки	после очистки		до очистки	после очистки	
	ОЛК ₂₅₀ , добавка 1 г/дм ³			ОЛК ₂₅₀ , добавка 2 г/дм ³		
Содержание мелковзвешенных веществ	56,9	6,8	88	56,9	4,6	92
ХПК	434,7	117,4	73	434,7	65,2	85
НП	3,1	0,4	87	3,1	0,21	93,2
Ионы Cu ²⁺	3,2	0,4	89	3,2	0,2	93
Ионы Ni ²⁺	1,8	0,3	86	1,8	0,09	95
	ОЛК ₄₀₀ , добавка 1г/дм ³			ОЛК ₄₀₀ , добавка 2 г/дм ³		
Содержание мелковзвешенных веществ	56,9	2,8	95	56,9	1,7	97
ХПК	434,7	21,7	95	434,7	8,7	98
НП	3,1	0,19	94	3,1	0,19	94
Ионы Cu ²⁺	3,2	0,06	98	3,2	0,03	99
Ионы Ni ²⁺	1,8	0,02	99	1,8	0,02	99

* ХПК – мгО/дм³

Отработанный СМ предложено утилизировать в качестве выгорающей и упрочняющей добавки при производстве керамических изделий строительного назначения. Изготовленные экспериментальные керамические образцы соответствуют значениям ГОСТ 530-2012 по прочности на сжатие (рисунки 13, 14).

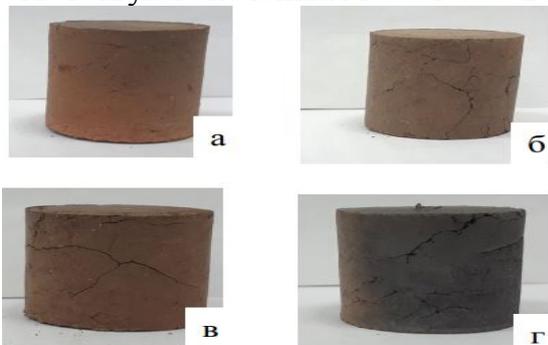


Рисунок 13 – Керамические образцы:

- а – контроль; с добавкой осадка:
 б – ОЛК₄₀₀ 5%, в – КС 5%,
 г – ОЛК₄₀₀ и КС (1:1) 5 % масс.

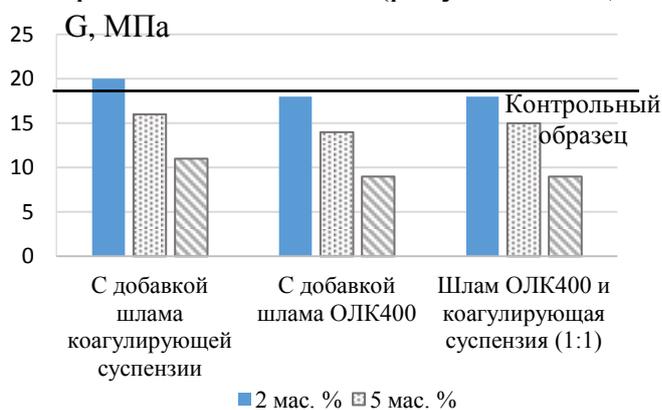


Рисунок 14 – Изменение показателей прочности на сжатие керамических образцов

Биотестирование водных вытяжек из измельченных керамических изделий показало отсутствие острого и хронического токсического воздействия на водоросли *Chlorella Vulgaris Beijer* и ракообразных *Daphnia Magna Straus*. Разработаны ТУ 23.32.11-001-02066339-2023 «Кирпич керамический полусухого прессования на основе глинистого сырья Ястребовского месторождения с добавлением осадка водоочистки».

Снижение платы за негативное воздействие на окружающую среду от размещения ПЭСП на полигонах и сброса загрязняющих веществ с поликомпонентными сточными водами в централизованную систему канализации составило 1 319 677 руб./год (в ценах 2022 года).

В пятой главе приведены исследования возможности использования СМ для обработки жиросодержащих стоков.

Установлено, что модельные жиросодержащие СВ хорошо поддаются обезвреживанию при помощи ОЛК₄₀₀. В присутствии синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) обезвреживание идет намного эффективней, даже при малых количествах СМ (рисунок 15). Добавление 0,6 г/дм³ материала позволяет достигнуть 92% эффективности, а при добавлении 1,5 г/дм³ – 98%.

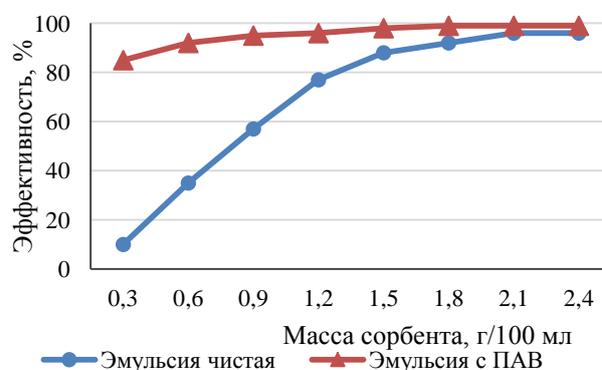


Рисунок 15 – Зависимость эффективности очистки от количества ОЛК₄₀₀

Аналогичные количества СМ в чистой эмульсии позволяют достигнуть значений лишь в 35% и 88%, соответственно. Предположительно, уменьшение заряда частиц в системе мицелла+СПАВ+сорбционный материал позволяет достичь эффекта коагуляции одновременно с явлениями адсорбции, что позволяет более эффективно удалять липидный концентрат из водной среды.

Исследования по интенсификации коагуляционной обработки КС в присутствии ОЛК₄₀₀, который выступал в качестве носителя дополнительных активных центров нарастания хлопьев, показали, что добавление мелкодисперсного ОЛК₄₀₀ позволило значительно повысить эффективность обработки, оптимальным соотношением оказалось 0,2 мл суспензии+ 0,3 г ОЛК₄₀₀ на 100 мл эмульсии (рисунок 16).

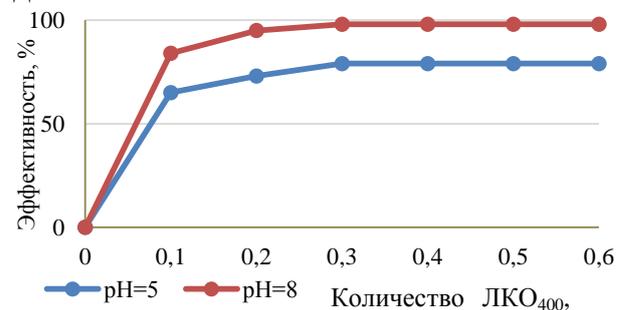


Рисунок 16 – Зависимость эффективности очистки КС+ЛКО₄₀₀ в кислой и щелочной среде (КС 0,2 мл/100 мл)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен анализ негативного воздействия опада листьев каштана на объекты окружающей среды. Показано, что в городских условиях листва каштана аккумулирует загрязняющие вещества, при депонировании их на полигонах твердых коммунальных отходов процесс биодеструкции ОЛК сопровождается эмиссиями продуктов биораспада (биогаз, ароматические углеводороды) в атмосферу и водные объекты. Утилизация ОЛК с получением сорбционных материалов позволит снизить нагрузку на окружающую среду и использовать отходы для решения экологических задач.

2. Установлено, что коагулирующая суспензия, полученная кислотной обработкой ПЭСП, эффективно извлекает взвешенные вещества из сточных вод многокомпонентного состава. Определены условия проведения коагуляции:

оптимальная доза коагулянта в зависимости от состава сточных вод составляет 1-4 см³/дм³, время контакта 30 мин; рН 7-9. Наличие ионов меди способствует увеличению эффективности очистки модельных растворов и сточных вод от мелковзвешенных веществ с 88 % до 91 %, при этом эффективность очистки по НП составляет 65 %.

3. На основании исследований физико-химических, электроповерхностных и сорбционных свойств нативного и термообработанных образцов ОЛК установлены условия модификации ОЛК с получением сорбционного материала: температура обработки 400 °С, величина рН среды 7-9, выдержкой при установленной температуре – 20 мин. Полученный СМ обладает высокой сорбционной активностью по отношению к нефтепродуктам, ионам меди и никеля, липидам. Величина сорбционной емкости ОЛК₄₀₀ по ионам Cu²⁺ составила 0,32 ммоль/г, нефтеемкости – 11,7 г/г. Обоснована возможность использования СМ для сорбционной очистки многокомпонентных сточных вод, а также для очистки жиродержащих стоков.

4. Разработан способ двухстадийной очистки многокомпонентных сточных вод с использованием коагулирующей суспензии и сорбционного материала, апробированный на примере очистки сточных вод механического цеха ООО «Гофротара». Разработана принципиальная технологическая схема процесса очистки.

5. Отработанный сорбент и коагулянт (шлам) предложено использовать при производстве керамического кирпича. Разработаны ТУ 23.32.11-001-02066339-2023 «Кирпич керамический полусухого прессования на основе глинистого сырья Ястребовского месторождения с добавлением осадка водоочистки». Снижение платы за негативное воздействие на окружающую среду от размещения ПЭСИ на полигонах и сброса загрязняющих веществ с поликомпонентными сточными водами в централизованную систему канализации составило 1319677 руб./год (в ценах 2022 г.).

СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ, В КОТОРЫХ ИЗЛОЖЕНЫ ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ РАБОТЫ

Публикации в ведущих рецензируемых научных изданиях и в изданиях, приравненных к ним:

1. Свергузова С. В., Сапронова Ж. А., Зубкова О. С., Святченко А. В., Шайхиева К. И., Воронина Ю. С. Пыль электросталеплавильного производства как сырье для получения коагулянта // Записки Горного института. – 2023. – Т. 260. – С.1-10. (**Scopus**).

2. Святченко А.В., Сапронова Ж.А., Четвериков А.В. Адсорбция ионов никеля термомодифицированным листовым каштановым опадом // Chemical Bulletin. – 2021. – Т. 4. – № 4. – С. 48-59 (**Chemical Abstracts**).

3. Святченко А.В., Сапронова Ж.А. Исследование агрегативной устойчивости модельных сточных вод производства липидного концентрата и возможности их очистки сорбционным способом // Chemical Bulletin. – 2021. – Т. 4. – № 2. – С. 17-28 (**Chemical Abstracts**).

4. Using Leaves and Needles of Trees as Sorption Materials for the Extraction of Oil and Petroleum Products from Solid and Water Surfaces / **Svyatchenko A. V.** [et al.] // Environmental and Construction Engineering: Reality and the Future. Lecture Notes in Civil Engineering. – 2021. – Vol. 160. – P. 299-306 (**Scopus**).

5. **Святченко А.В.**, Свергузова С.В., Сапронова Ж.А. Оценка поверхностного стока автозаправочных станций г. Старый Оскол (Белгородская область) // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2020. – №3 (125). – С.92-99.

6. **Святченко А. В.**, Сапронова Ж. А. Очистка ливневых стоков автозаправочных станций от нефтепродуктов и взвешенных веществ // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В. И. Вернадского. – 2020. – №2 (76). – С. 23-34.

7. Использование листового каштанового опада в очистке водных сред от дизельного топлива / **Святченко А.В.** [и др.] // Экология и промышленность России. – 2020. – Т. 24. №. 8. – С. 46-50 (**Scopus**).

8. Sapronova Zh.A., Sverguzova S.V., **Svyatchenko A.V.**, Fomina E.V., Voitovich E.V. Obtaining sorption material from the leaves of Aesculus Hippocastanum L. // International Symposium «Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research». Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology. – 2019. – Vol. 1. – P. 311-315 (**Scopus**).

9. Sverguzova S.V., Sapronova Zh A., **Svyatchenko A.V.**, Fomina E. V., Malysheva A.A. Coagulant on the base of industrial ferriferous waste for the preliminary treatment of multi-component sewage // IOP Conference Series Materials Science and Engineering. III International Scientific and Technical Conference «Energy Systems». – 2019. – Vol. 552. – 012026 (**Scopus**).

10. Sapronova Zh., Sverguzova S., **Svyatchenko A.** Use of municipal vegetative waste as raw material for sorbent production // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. International Conference on Construction, Architecture and Technosphere Safety. – 2019. – Vol. 687. – 066061 (**Scopus**).

11. Sverguzova S., Sapronova Zh, Shaihiiev I., **Svyatchenko A.** The iron-containing electric-furnace steelmaking waste: physical and chemical properties and acidic modification // E3S Web of Conferences: International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment (ICMTMTE 2019). – 2019. – Vol. 126. – 00076 (**Scopus**).

12. Свергузова С.В., Сапронова Ж.А., Порожнюк Л.А., **Святченко А.В.** Получение железосодержащего коагулянта для очистки сточных вод от органических взвесей // Известия Самарского научного центра РАН. – 2016. – Т. 8. – №5(2). – С. 362-366.

Прочие работы по теме диссертации:

13. **Святченко А.В.**, Сапронова Ж.А., Свергузова С.В., Ястребинский Р.Н. Целлюлозосодержащий сорбент для очистки сточных вод от нефти и ионов меди // Труды российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина. –2021. – № 2 (303). – С. 106-119.

14. Свергузова, С.В., Сапронова Ж.А., **Святченко А.В.**, Отити Т. Адсорбция веретенного масла нативным и термомодифицированным листовым опадом каштанов // Строительные материалы и изделия. – 2018. – Т. 1. №1. – С. 4-11.

15. Свергузова С.В., Сапронова Ж.А., **Святченко А.В.** Технология получения железосодержащего коагулянта из отходов сталеплавильного производства для очистки ливневых вод // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2016. – № 12. – С. 160-164.