**Ульянова Виктория Валерьевна. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов сорбентами на основе модифицированных отходов керамического производства и сельхозпереработки: диссертация ... кандидата технических наук: 03.02.08 / Ульянова Виктория Валерьевна;[Место защиты: Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.].- Саратов, 2015.- 142 с.**

Энгельсский технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический
университет имени Г агарина Ю.А.»

На правах рукописи

**УЛЬЯНОВА ВИКТОРИЯ ВАЛЕРЬЕВНА**

**Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов
сорбентами на основе модифицированных отходов
керамического производства и сельхозпереработки**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

**03.02.08-Экология (в химии и нефтехимии)**

Научный руководитель: д.т.н., доцент Н.А. Собгайда

Саратов 2015

5

6

11

11

11

12

13

14

15

16

17

22

31

35

36

36

40

44

45

45

45

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВВЕДЕНИЕ

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Общие методы очистки сточных вод

Механическая очистка сточных вод

Физико-химическая очистка сточных вод

Химическая очистка сточных вод

Биологическая очистка сточных вод

Использование различных отходов производств в качестве

сорбционных материалов для очистки сточных вод

Сорбенты на основе полимерных отходов

Сорбенты на основе отходов деревообрабатывающего и аграрного

производства

Сорбенты на основе отходов металлургических производств

Адсорбционные свойства оксида алюминия

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

ГЛАВА 2. АНАЛИЗ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА СТОЧНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД, АНАЛИЗ ОБРАЗОВАНИЯ ОТХОДОВ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ

САРАТОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Анализ экологического мониторинга поверхностных и сточных вод

Саратовской области

Характеристика обращения с отходами по области в целом

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

ГЛАВА 3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объекты исследования

Характеристика материалов для изготовления адсорбентов

1. Отход керамического цеха ОАО «Роберт Бош Саратов» 45
2. Технология получения сорбционного материала на основе шелухи

подсолнечника 48

1. Технология изготовления гранулированного сорбента 48
2. Т ехнология изготовления комбинированного сорбционного

материала 49

1. [Методика приготовления модельных растворов 49](#bookmark21)
2. Приборы и методы определения концентрации ионов тяжелых

металлов в растворе 50

1. Вольтамперометрический метод 50
2. Фотоколориметрический метод 50
3. [Физико-химические исследования сорбционных материалов 51](#bookmark23)
4. Микроструктурный анализ 51

3.5.2 Рентгенофазовый анализ 51

1. ИК- спектроскопический метод 52
2. Определение влажности адсорбционного материала 52
3. Определение рН образца 52
4. Определение насыпной плотности 53
5. Определение адсорбционной емкости по йоду 53
6. Определение размера пор по метиленовому голубому 53
7. Расчет эффективности и адсорбционной емкости 54
8. Определение площади удельной поверхности материалов

по методу БЭТ 54

1. Определение токсичности водной вытяжки по смертности тест­объекта Dаphnia magna Straus 54

[3.6. Методика воздействия магнитного поля 55](#bookmark24)

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3



ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ АКТИВАЦИИ И ПРИМЕНЕНИЯ ОТХОДОВ АГРОПРОМЫШЛЕННОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД 57

1. Анализ сорбционных свойств отхода керамического цеха и влияние

различных факторов на эффективность очистки стоков 57

1. [Использование отхода керамического цеха в гранулированном виде 71](#bookmark29)
2. Создание комбинированного сорбционного материала на основе

отходов агропромышленного комплекса 75

1. Оценка токсичности сточных вод до и после применения сорбента

на основе отходов агропромышленного комплекса 81

1. Влияние магнитной обработки растворов на эффективность

очистки 82

[ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4 85](#bookmark33)

ГЛАВА 5. УСТАНОВКА ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИХ УТИЛИЗАЦИИ, ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ 87

* 1. [Установка получения сорбционных материалов 87](#bookmark34)
	2. [Утилизация отработанных сорбционных материалов 96](#bookmark35)

[5.3 Экономические показатели стоимости сорбционных материалов.... 99](#bookmark36)

1. Расчет предотвращенного эколого-экономического ущерба водным

ресурсам, загрязненным тяжелыми металлами, при использовании сорбционного материала на основе отхода керамического цеха для

[очистки стоков ООО ЭПО «Сигнал» 104](#bookmark39)

[ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5 106](#bookmark40)

[ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ 107](#bookmark41)

[СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 109](#bookmark42)

ПРИЛОЖЕНИЕ 135

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ**

БПК - биологическое потребление кислорода

ХПК - химическое потребление кислорода

ТМ - тяжелые металлы

СВ - сточные воды

МР - модельный раствор

ИТМ - ионы тяжелых металлов

рН - водородный показатель

t°C - температура по Цельсию

С - концентрация, мг/л

Э - эффективность, %

ШП - шелуха подсолнечника

ТШП - термообработанная шелуха подсолнечника

ОКЦ - отход керамического цеха

ПСП - переработка сельскохозяйственной продукции

**ВВЕДЕНИЕ**

Сточные воды предприятий химических отраслей промышленности содержат большое количество ионов тяжелых металлов (ИТМ). Они представляют серьезную опасность с точки зрения их биологической активности, вследствие мутагенного, канцерогенного и патогенного воздействия на биоту. Для очистки сточных вод от ИТМ применяют различные методы, в том числе и сорбционные. Используют сорбенты на основе активированных углей, цеолитов, природных материалов и др. Зачастую эти материалы имеют высокую стоимость и требуют использования природных ресурсов. Вместе с тем, на предприятиях накоплены и образуются разнообразные отходы, свойства которых позволяют переводить их в ранг вторичных ресурсов и использовать в качестве сорбционных материалов (СМ). Для создания высокоэффективных СМ необходимо проведение глубоких исследований исходных отходов, для выбора оптимального способа их модификации. Работы, направленные на получение и применение модифицированных сорбентов из отходов для очистки сточных вод (СВ), являются ***актуальными*** и имеют большое ***практическое и экономическое*** значение.

В диссертационной работе исследована возможность очистки сточных вод от ИТМ с применением в качестве СМ модифицированного композиционного материала на основе осадка сточных вод керамического цеха (ОКЦ) предприятия ОАО «Роберт Бош Саратов» (г. Энгельс) и отходов переработки сельскохозяйственной продукции (ПСП: обмолот проса, шелуха подсолнечника и пшеницы).

***Цель диссертационной работы:*** снижение негативного воздействия химических предприятий на водные объекты, содержащие ионы тяжелых металлов, путем разработки и применения ресурсосберегающих СМ на основе осадка сточных вод керамического цеха и отходов предприятий по переработке сельскохозяйственной продукции.

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

1. Провести анализ литературных данных по экологическому состоянию водных объектов и образованию отходов по Саратовской области за последние 5 лет.
2. Исследовать эффективность очистки СВ с использованием в качестве сорбционных материалов исходный отход керамического цеха, гранулированный и комбинированный с обмолотом проса, шелухой пшеницы и подсолнечника. Исследовать состав, физико-химические и сорбционные свойства полученных СМ по отношению к ИТМ (Cu2+, Ni2+, Zn2+, Cd2+, Pb2+, Fe общ.) при влиянии различных факторов (t, оС, рН, Снач и др.), провести оценку токсичности вод до и после очистки.
3. Разработать, создать и испытать установку для получения модифицированных СМ, предложить технологические рекомендации по созданию и использованию ресурсосберегающих сорбционных материалов для минимизации антропогенного воздействия на водные объекты предприятий химической отрасли.
4. Оценить предотвращенный экологический ущерб водным ресурсам и предложить способы утилизации отработанных сорбционных материалов.

**Научная новизна работы**

1. Экспериментально доказана возможность использования ОКЦ предприятия ОАО «Роберт Бош Саратов» в качестве СМ для извлечения ИТМ из стоков с эффективностью очистки Э=96-97 % при оптимальном отношении массы СМ к объему модельного раствора (20 г/л) и времени сорбционного равновесия (30 мин).
2. Установлено, что эффективность очистки СВ от ИТМ разработанными адсорбентами зависит от условий модификации и проведения процесса очистки стоков (^бжига, t раствора, рН среды, обработка СВ в магнитном поле и др.).
3. Показано, что наиболее высокая эффективность очистки СВ от ИТМ

(Э=97-99 %) достигается комбинированными СМ, полученными при термообработке отходов ОКЦ и ПСП в течение 20 мин при 300 оС в соотношении 50:50 %.

1. Доказана нетоксичность разработанных СМ методом биотестирования с применением тест-объектов ***«Daphnia magna Straus»*** Описаны механизмы извлечения ИТМ из стоков полученными СМ.
2. Новизна технических решений подтверждена патентами РФ:

1 - № 139205 на полезную модель; 2 - № 2537004 на изобретение.

**Практическая значимость работы**

1. Разработана, создана, испытана и запатентована установка, позволяющая создавать модифицированные СМ в непрерывном режиме работы для очистки сточных вод.
2. Предложены технологические рекомендации по изготовлению и использованию экологически безопасных, ресурсосберегающих СМ на основе ОКЦ и ПСП для очистки загрязненных стоков от ИТМ и пути утилизации отработанных СМ для производства товаров народного потребления.
3. Эколого-экономические расчеты показали, что стоимость модифицированного сорбента для очистки сточных вод составила 84 рубля за 1 кг, срок окупаемости капитальных затрат - 4,7 года. Величина рассчитанного предотвращенного экологического ущерба водным ресурсам от сточных вод, загрязненных ИТМ, на примере ОАО ЭПО «Сигнал» составила 2011,7 тыс. рублей.
4. Полученные адсорбционные материалы апробированы и прошли испытания при очистке промышленных сточных вод в лабораториях ОАО ЭПО «Сигнал» (г. Энгельс, Саратовская область) и ООО «Диалл - Альянс» (г. Саратов).

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Эффективность очистки СВ от ИТМ при использовании ОКЦ в качестве сорбента при различных факторах (t, оС, рН, Снач и др.) Физико-химические исследования состава и сорбционных свойств осадка сточных вод керамического цеха ОАО «Роберт Бош Саратов».
2. Кинетика и механизм процесса извлечения ИТМ из загрязненных стоков. Технологии получения гранулированных и модифицированных сорбционных материалов на основе отходов ОКЦ и ПСП для очистки сточных вод, их сорбционные характеристики (удельная поверхность, объем и размер пор, адсорбционная емкость). Результаты биотестирования разработанных СМ.
3. Разработанная установка для получения модифицированных сорбентов и технологическая схема их изготовления и использования для очистки сточных вод от ИТМ, способы утилизации отработанного сорбента.
4. Экономические расчеты себестоимости и времени окупаемости комбинированных СМ и ожидаемый предотвращенный экологический ущерб водным ресурсам, загрязненным ИТМ.

**Реализация и внедрение результатов работы.** Работа выполнена в соответствии с планами НИР СГТУ имени Гагарина Ю.А. по направлениям: 08.В.04 «Разработка новых высокоэффективных материалов, технологий и оборудования для пищевой, химической, машиностроительной и легкой промышленности» и 14 В. 03 «Разработка энергосберегающих технологий, способов контроля, очистки и обеззараживания воды, почвы, переработки и утилизации техногенных образований и отходов в товары народного потребления»; в рамках проекта № 14.A18.21.0135 «Функциональные

наноматериалы: получение, структура, свойства» (ФЦП «Научные и научно­педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.);

с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» НИУ «БелГУ» (г. Белгород); при содействии программы *У.М.Н.И.К.*

*Проект по разработке установки для создания модифицированных материалов в 2012 г. отмечен золотой медалью на VII инновационном салоне Саратовской области и был представлен Ульяновой В.В. в финале программы «У.М.Н.И.К. на СТАРТ».*

**Апробация работы**. Основные научные результаты и положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на Всероссийских и Международных научно-практических конференциях студентов и аспирантов: «I Республиканская молодежная экологическая конференция» (Казань, 2014 г.), «Экология и рациональное природопользование агропромышленных регионов» (Белгород, 2013 и 2014 гг.), «Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов» (Саратов, 2014 г.), «Человек, экология, культура» (Саратов, 2014 г.), «Композит» (Энгельс, 2010 и 2014 гг.), «Техногенная и природная безопасность» (Саратов, 2011 и 2014 гг.), «Эколого-правовые и экономические аспекты экологической безопасности регионов» (Харьков, 2013 г.), «Региональные экологические проблемы» (Одесса, 2012 г.), «Экологические проблемы промышленных городов» (Саратов, 2011 г.), «Foreign language for professional competence» (Саратов, 2011 г.).

По теме диссертации опубликовано 29 публикаций, включая 4 статьи в журналах, рекомендованных к изданию ВАК РФ. Получено два патента: на полезную модель и изобретение.

Личный вклад автора состоит в разработке экономически эффективных и экологически безопасных ресурсосберегающих технологий получения

модифицированных сорбентов из отходов агропромышленного комплекса для очистки стоков от ионов тяжелых металлов, в проведении экспериментальных исследований, в интерпретации, обобщении и апробации полученных результатов, формулировании выводов, в подготовке публикаций и патентов по выполненной работе.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованной литературы и приложений. Работа изложена на 134 страницах, содержит 21 таблицу, 43 рисунка и 242 литературных источника, в том числе 44 иностранных.

**ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ**

1. Определена эффективность очистки стоков от ИТМ (Э=96-97 %) и сорбционная емкость (А=6,0 - 7,5мг/г) ОКЦ, при оптимальном отношении массы сорбента к объему модельного раствора (20 г/л) и времени сорбционного равновесия (30 мин.). Исследованы состав и физико-химические свойства ОКЦ.
2. Установлено влияние различных факторов (t, оС, рН, Снач и др.) на эффективность очистки стоков от ИТМ (Cu2+, Ni2+, Zn2+, Cd2+, Pb2+, Реобщ). Показано, что эффективность извлечения ИТМ и величина сорбционной емкости СМ на основе ОКЦ увеличиваются с повышением температуры и рН раствора, что свидетельствует о преобладании хемосорбционного механизма извлечения ИТМ. Дополнительная обработка сточных вод в магнитном поле повышает эффективность очистки стоков на ~ 9 %.
3. Разработана новая технология получения гранулированных и модифицированных СМ на основе отходов керамического цеха и переработки сельхозпродукции. Несмотря на то, что добавление связующего материала уменьшает эффективность очистки стоков от Pb2+ на 2-17 %, она остается достаточно высокой (Э=80-95 %). Лучшими показателями обладает материал, полученный из смеси отходов ОКЦ и ПСП (50:50 %, термообработанных при 300 оС в течение 20 мин). Это обусловлено протеканием совместных процессов: физической адсорбции ИТМ на поверхности шелухи подсолнечника и хемосорбции с ОКЦ.
4. Разработана, создана, запатентована и испытана установка для получения модифицированных СМ используемых в очистке СВ от ИТМ. Предложены технологические рекомендации по созданию и использованию ресурсосберегающих СМ на основе отходов ОКЦ и ПСП, намечены направления утилизации отработанных сорбентов.
5. Методом биотестирования (тест-объекты *Daphnia magna Straus)* доказана нетоксичность разработанных СМ.

Эколого-экономические расчеты показали, что стоимость модифицированного сорбента составила 84 рубля за 1 кг, срок окупаемости капитальных затрат - 4,7 года, ежегодный предотвращенный экологический ущерб водным ресурсам, загрязненным ИТМ, рассчитанный для ОАО ЭПО «Сигнал», составит 2011,7 тыс. руб.