

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
Волгоградский государственный технический университет

На правах рукописи



ИГНАТКИНА ДАРЬЯ ОЛЕГОВНА

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЯ ТАБАЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

05.23.04 – Водоснабжение, канализация, строительные системы
охраны водных ресурсов

Диссертация

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель –
доктор технических наук, профессор
Москвичева Елена Викторовна

Волгоград 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1. Анализ существующих методов очистки сточных вод предприятий табачной промышленности (ПТП).....	10
1.2. Принципиальные технологические схемы очистки сточных вод ПТП.....	19
1.3. Перспективы использования замкнутых систем водоснабжения (ЗСВ) на ПТП.....	24
1.4. Существующие методы переработки отходов ПТП.....	26
Выводы к главе 1.....	29
ГЛАВА 2. АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ	30
2.1. Характеристика объектов исследования.....	30
2.2. Методика проведения анализа.....	30
2.2.1. Исследование физико-химических показателей сточных вод.....	30
2.2.2. Проведение лабораторных исследований процесса очистки сточных вод методом отстаивания.....	34
2.2.3. Изучение механизма электродных процессов.....	36
2.2.4. Изучение физико-химических и механических характеристик сорбционных материалов.....	36
2.2.5. Методика определения токсичности сточных вод.....	46
2.2.6. Методика определения эффективности очистки.....	46
2.3. Математическая обработка экспериментальных данных.....	46
Выводы к главе 2.....	48
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	49
3.1. Выявление основных источников образования сточных вод на табачных фабриках (ТФ).....	49
3.1.1. Химический состав сточных вод ТФ.....	52
3.1.2. Выбор метода очистки сточных вод.....	58
3.2. Определение оптимальных параметров выделения из сточных вод ТФ грубодисперсных примесей.....	60
3.3. Электрохимическое окисление исследуемых сточных вод.....	61
3.3.1. Исследование кинетики процесса электроокисления органических загрязнений.....	61
3.3.2. Исследование и выбор технологических параметров процесса электроокисления сточных вод ТФ.....	63

3.3.2.1. Выбор материала электродов и рабочей плотности.....	63
3.3.2.2. Определение времени воздействия электрического тока на обрабатываемые сточные воды	65
3.3.2.3. Изучение влияния водородного показателя (рН) на эффективность процесса электроокисления.....	66
3.3.2.4. Определение оптимальной концентрации поваренной соли.....	68
3.3.2.5. Выбор рабочей температуры процесса.....	69
3.4. Сорбционная доочистка сточных вод ТФ, прошедших электрохимическую обработку.....	70
3.4.1. Состав и свойства отходов ТФ.....	71
3.4.2. Состав и свойства бентонитовой глины месторождения Волгоградской области.....	72
3.4.3. Получение сорбционного материала на основе отхода производства ТФ и бентонитовой глины месторождения Волгоградской области.....	74
3.4.4. Характеристика пористой структуры сорбционно – фильтрующего материала ГКС.....	78
3.4.5. Экспериментальные исследования сорбционной очистки сточных вод ТФ.....	83
3.4.5.1. Изучение процессов адсорбции в статических условиях.....	83
3.4.5.2. Изучение процессов адсорбции в динамических условиях.....	85
3.4.6. Математическое описание экспериментальных закономерностей процесса сорбционной очистки сточных вод ТФ.....	88
3.5. Конструкция комбинированного устройства для обработки сточных вод ТФ электролизера - адсорбера.....	93
3.6. Разработка принципиальной схемы локальной очистки сточных вод ТФ с реализацией ЗСВ основного производства	99
Выводы к главе 3.....	101
ГЛАВА 4. ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНИЧЕСКОГО РЕШЕНИЯ ПО ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ТФ.....	103
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	108
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	109
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Акт рекомендаций к внедрению.....	120
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Патент на изобретение.....	122
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Патент на полезную модель.....	133

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- АУ – активированный уголь;
- АПАВ – анионогенные поверхностно-активные вещества;
- БГ – бентонитовая глина;
- БПК – биологическое потребление кислорода;
- БЭТ – Брунауэр-Эммет-Теллер;
- ВСР – вторичные сырьевые ресурсы;
- ГКС – гранулированный композитный сорбент;
- ГНБ – горизонтально-направленное бурение;
- ЗСВ – замкнутая система водоснабжения;
- КОС – канализационные очистные сооружения;
- МГ – метиленовый голубой;
- НДС – нормативный допустимый сброс;
- ОКТА – титановая основа с активным поверхностным покрытием оксида кобальта;
- ОРТА – титановая основа с активным поверхностным покрытием диоксида рутения;
- ПАВ – поверхностно-активные вещества;
- ПДК – предельно допустимая концентрация;
- ПДС – предельно допустимый сброс;
- П.П.П. – потери при прокаливании;
- ПТП – предприятие табачной промышленности;
- СБГ – суспензия бентонитовой глины;
- СВ – сточные воды;
- СЦ – сигаретный цех;
- ТДМА – титановая основа с активным поверхностным покрытием диоксида марганца;
- ТФ – табачная фабрика;
- ТП – табачная пыль;
- ТЦ – табачный цех;
- ХПК – химическое потребление кислорода.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Важнейшим фактором устойчивого развития страны является экологическая безопасность, которая связана, в первую очередь, с реализацией высокоэффективных технологий очистки промышленных сточных вод (СВ), включающих так же минимизацию образующихся отходов производства.

На территории Российской Федерации имеется значительное число промышленных предприятий, на которых в соответствии с действующим постановлением Правительства РФ от 29.07.2013 № 644 (ред. от 26.07.2018) «Об утверждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения и о внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации» не обеспечивается необходимый уровень содержания вредных примесей в СВ перед сбросом их в канализационную сеть города.

Среди источников образования СВ следует выделить предприятия табачной промышленности. Главной особенностью СВ обозначенной отрасли является их сложный многокомпонентный состав, характеризующийся высоким содержанием органических загрязнений. Поступление указанных СВ в городскую канализационную сеть способствует заиливанию трубопроводов, а также, нарушению кислородного режима и изменению микрофлоры, что, в свою очередь, приводит к снижению эффективности биологической очистки на городских канализационных очистных сооружениях.

Анализ литературных источников свидетельствует о недостаточной проработке технологических подходов в вопросах очистки многокомпонентных стоков предприятий табачной индустрии, позволяющих на основе ресурсосберегающих технологий не только эффективно очищать производственные СВ, но и использовать их в дальнейшем в водообороте предприятия, что способствует повышению экологической безопасности потребителей воды. **Актуальность** данной работой подтверждается решением проблем, обозначенных выше.

Научно-квалификационная работа выполнялась в связи с реализацией на территории Российской Федерации следующих основных стратегий в области охраны окружающей среды: целевой Федеральной программой «Чистая вода» рассчитанной на исполнение в период с 2011г. по 2017 г., целевой Федеральной программой «Развитие водохозяйственного комплекса Российской Федерации в 2012-2020 годах», Стратегией развития пищевой и перерабатывающей промышленности Российской Федерации на период до 2020 г., целевой Ведомственной программой «Повышения экологической безопасности Волгоградской области на 2013-2015 годы», целевой Ведомственной программой «Комплекс мероприятий по охране окружающей среды» на 2014-2016 годы, целевой Муниципальной программой «Чистый Волгоград» на 2012–2018 годы, и с тематическим планом научно-исследовательских работ ФГБОУ ВО Волгоградского государственного технического университета. Согласно паспорту

научной специальности 05.23.04 – Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных ресурсов, научно-исследовательская работа выполнена в соответствии с его пунктами 3 и 10.

В рамках заключенного договора о сотрудничестве № 1/18 УНИР (ВолгГТУ), производились производственные испытания и внедрение результатов научного исследования на предприятии табачной индустрии, расположенном на территории РФ*.

Степень разработанности проблемы. Вопросы, связанные с очисткой многокомпонентных СВ, образующихся на предприятиях пищевой индустрии, изучались в работах С.Р. Бираговой, С.Ю. Андреева, Ф.Ф. Шакирова, Б.С. Ксенофонтова, К.А. Степанова, Е.Н. Кальсиной, Л.Л. Никифорова, Д.А. Данилова, Н.Л. Литмановой, А.В. Быкова и многих других.

Несмотря на значительное количество научных публикаций, посвященных теоретическим и практическим аспектам как традиционным, так и новым способам очистки многокомпонентных СВ пищевых предприятий, в частности табачной индустрии, актуальной остается задача разработки технологий обработки некондиционных вод обозначенной отрасли, позволяющих не сбрасывать их в канализационную сеть города, а повторно использовать на технические нужды.

Предлагаемая в диссертации технология очистки, предусматривающая поэтапную обработку СВ, прежде всего, имеет характерные отличия от подобных аналогов, по технологическим и экономическим характеристикам и является энерго- и ресурсосберегающей.

Цель работы. Разработка технологии очистки многокомпонентных СВ для предприятий пищевой индустрии на примере одной из табачных фабрик (ТФ), расположенных на территории Российской Федерации, позволяющая реализовать замкнутую систему водоснабжения (ЗСВ).

Для достижения данной цели были сформулированы и решены ряд **задач**:

- обобщение и анализ зарубежного и отечественного опыта в области научных достижений по разработке и реализации эффективных технологий водоснабжения и водоотведения для предприятий табачной индустрии;

-теоретическое и экспериментальное исследование в лабораторных условиях известных безреагентных методов очистки многокомпонентных СВ, и факторов, влияющих на их эффективность;

-экспериментальный поиск наиболее эффективного сочетания существующих физико-химических способов очистки СВ ТФ;

-выявление рабочих параметров обработки СВ методом электроокисления, позволяющих извлекать загрязняющие компоненты до допустимых значений;

*Примечание. В рамках заключенного договора о сотрудничестве с одним из предприятий табачной индустрии РФ в диссертационной работе согласно пункту 4.1 (о конфиденциальности предоставляемой информации) – юридическое название предприятия не подлежит разглашению.

- разработка способа получения сорбента, на основе отхода производства рассматриваемого предприятия и определение технологических параметров сорбционной доочистки СВ, с целью достижения концентраций загрязнений, позволяющих использовать очищенную воду в системе оборотного водоснабжения ТФ;

- разработка конструкции комбинированного устройства для проведения совместной электрохимической и сорбционной очистки СВ ТФ;

- разработка технологической схемы очистки многокомпонентных СВ ТФ.

Основная идея работы состоит в снижении объема свежей воды, используемой в производственном цикле на примере предприятия табачной индустрии РФ, за счет реализации локальной ЗСВ в результате применения разработанной ресурсосберегающей технологии.

Методология и методы исследования заключались в аналитическом обобщении наиболее значимых научно-технических результатов, с применением физико-химических методов анализа при проведении полупромышленных и лабораторных исследований, а также использование математической обработки экспериментальных данных с применением ЭВМ.

Достоверность полученных результатов подтверждена экспериментальными исследованиями в лабораторных условиях, выполненными по стандартным методикам с применением приборов и оборудования, обеспечивающих требуемую точность и надежность результатов измерений, а также высокой степенью соответствия данных, полученных в ходе лабораторных и производственных испытаний.

Научная новизна:

- **определены** условия проведения энергосберегающего процесса электроокисления, способствующие разрушению водорастворимых органических загрязнений, содержащихся в обозначенных СВ (материал электродов, плотность тока, время обработки постоянным электрическим током, величина рН, температура обрабатываемой воды и концентрация поваренной соли);

- **установлены** параметры процесса сорбционной доочистки СВ ТФ с применением разработанного автором сорбента ГКС, позволяющего использовать очищенную воду в оборотной и ЗСВ предприятия;

- **получены** математические зависимости для определения плотности тока на электродах электролизера и скорости фильтрования в слое сорбента применительно к очистке СВ предприятия табачной промышленности;

- **предложена** новая конструкция устройства для эффективной электрохимической обработки и последующей сорбционной доочистки СВ ТФ.

Теоретическая и практическая значимость работы:

- теоретически обосновано направление исследований по очистке многокомпонентных СВ ТФ;

- определены константы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра для статических и динамических условий, адекватно описывающие полученные экспериментальные зависимости;

- предложена и апробирована в лабораторных и полупромышленных условиях комплексная технология очистки СВ, на примере предприятия табачной индустрии, расположенного на территории РФ, с реализацией ЗСВ основного производства;

- разработаны рекомендации по подбору технологических параметров совместной электроокислительно-сорбционной обработки СВ ТФ;

- произведен расчет годового технико-экономического эффекта от внедрения предлагаемой технологии очистки СВ на предприятии табачной индустрии РФ.

Реализация результатов работы. Разработанная технология очистки СВ от многокомпонентных загрязнений рекомендована к внедрению на одном из предприятий табачной индустрии РФ г. Волгограда. Расчетный годовой экономический эффект от внедрения составил 1 млн. 344 тыс. руб. в ценах 2018 года.

На защиту выносятся следующие основные положения:

- результаты, проведенного исследований по процессам электрохимической обработки и сорбционной доочистки СВ;

- анализ и результаты математических зависимостей процессов электрохимической обработки и сорбционной доочистки, рассматриваемых многокомпонентных СВ;

- конструкция и принцип работы комбинированного устройства – электролизера - адсорбера;

- технологическая схема очистки СВ от многокомпонентных загрязнений, снижающая водопотребление;

- технико-экономическая оценка разработанной технологии очистки СВ.

Апробация работы. Наиболее значимые результаты полученные в ходе проведения диссертационного исследования подлежали обсуждению на различных международных, общероссийских, межрегиональных научных конференциях, форумах, конкурсах, круглых столах и выставках: III Международном научном форуме молодых ученых, студентов и школьников «Потенциал интеллектуально одаренной молодежи – развития Каспия» (г. Астрахань, 2014); (XVII, XVIII, XIX, XXII) Региональной конференции молодых исследователей Волгоградской области (г. Волгоград, 2012, 2013, 2014, 2017); Специализированной межрегиональной выставке «Энергетика. Электротехника. Энергоснабжение (г. Волгоград, 2013, 2014); Специализированном межрегиональном форуме - выставке «Промышленность. Инновации. Технологии (г. Волгоград, 2013); X специализированной выставке «Образование-2014» Волгоградского областного образовательного форума (г. Волгоград, 2014); Региональном конкурсе «Молодежных

научных проектов по энергосбережению и повышению энергоэффективности в Волгоградской области» (г. Волгоград, 2014); XII Международной научной конференции «Качество внутреннего воздуха и окружающей среды» «Indoor air and environmental quality» (г. Хайфа, Израиль, 2014); Межрегиональной конференции «Дни инноваций в Астраханской области» «Развитие деятельности Центров социальных инноваций в субъектах РФ» (г. Астрахань, 2014); Международной научно-практической конференции «Дальневосточная весна - 2017» по проблемам экологии и безопасности (г. Комсомольск – на – Амуре, 2017); Всероссийском конкурсе молодежных авторских проектов, направленных на социально-экономическое развитие российских территорий «Моя страна-моя Россия» (г. Москва, 2014); Региональном конкурсе «У.М.Н.И.К.» (г. Волгоград, 2017); Региональном конкурсе молодежных авторских проектов, направленных на социально-экономическое развитие российских территорий «Моя страна-моя Россия» (г. Волгоград, 2018); Пятнадцатом юбилейном Всероссийском конкурсе молодежных авторских проектов, направленных на социально-экономическое развитие российских территорий «Моя страна-моя Россия» (г. Санкт-Петербург, 2018).

Публикации. Основные материалы научно-квалификационной работы отражены в 24 опубликованных печатных работах, 7 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 1 – в журнале индексируемой базы Scopus и 2 патентах РФ на изобретение и полезную модель.

Личный авторский вклад состоит в изложении идеи исследования, научном обосновании, формулировке задач и непосредственном проведении и постановке экспериментов, анализе полученных результатов и их систематизации, разработке технологии и рекомендаций к ее практической реализации в производственный процесс.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа представлена на 138 страницах машинописного текста и включает список сокращений и условных обозначений, введение, 4 главы, заключение, список литературы из 150 наименований, приложение, 41 рисунок и 15 таблиц.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю доктору технических наук, профессору, заведующему кафедры «Водоснабжение и водоотведение» ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (ВолгГТУ) Москвичевой Елене Викторовне за оказание помощи и содействия в организации при проведении экспериментальных исследований, конструктивные советы при написании научно-квалификационной работы, а также кандидату технических наук, профессору кафедры «Водоснабжение и водоотведение» ФГБОУ ВО «ВолГТУ» Доскиной Эльвире Павловне и кандидату технических наук, доценту кафедры «Водоснабжение и водоотведение» ФГБОУ ВО «ВолгГТУ» Москвичевой Анастасии Владимировне за проявленное внимание и всестороннюю поддержку.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Анализ существующих методов очистки сточных вод предприятий табачной промышленности (ПТП)

В зависимости от вида загрязнений, входящих в состав СВ, выбирают методы их очистки. Если стоки имеют значительный диапазон загрязняющих вредных компонентов: взвешенные вещества, растворенные неорганические и органические вещества, а также различные микроорганизмы, то технологическую схему последовательного удаления поллютантов из воды необходимо подбирать, исходя из использования наиболее эффективных, конструктивно доступных и экономически целесообразных способов (методов) очистки СВ [69,128].

СВ табачной индустрии имеют более простой химический состав, чем городские стоки, поэтому у предприятий данной отрасли нет необходимости в строительстве сложных по конструкции очистных сооружений. Типовые же проекты, функционирующие на ПТП средней производственной мощности, могут достаточно громоздкими по занимаемой площади и из-за этого экономически не рентабельными на малых предприятиях. Таким образом, выбор схемы очистки СВ табачных предприятий, обеспечивающая необходимую степень удаления основных видов загрязнителей из сточной жидкости при минимальных затратах является довольно актуальной задачей

В настоящее время на различных ТФ для очистки СВ применяют механические, химические, физико-химические и биологические методы очистки.

Факторы, влияющие на выбор метода очистки загрязненных вод ПТП:

- количественный и качественный химический состав СВ;
- объемы образования некондиционных вод;
- возможность и рентабельность с экономической точки зрения извлечения из очищаемых загрязненных примесей ценных веществ;
- использование очищенной воды для повторного и оборотного водоснабжения или при сбросе в водоем с учетом действующих нормативных требований, предъявляемых к ее качеству [69, 87].

Выбрав рациональный вариант технологии очистки СВ, возможно достигнуть эффекта очистки от органических поллютантов до 85-98 %, от механических – до 95-98% [38, 84].

Оборудование, используемое в схемах обработки СВ для табачной отрасли в зависимости от выбираемых методов очистки, рассмотрено ниже.

Механическую очистку как самостоятельный метод, освобождения от загрязнений СВ используют в тех случаях, когда достигаемый результат очистки позволяет (в соответствии с санитарными правилами той местности, где расположено предприятие) спускать эти воды в водоем. В противном случае данный способ обработки некондиционных вод может быть использован только как предварительная стадия перед дальнейшей очисткой [90].

Для очистки СВ пищевой промышленности с использованием механических методов, основанных на удалении из них взвешенных и плавающих частиц широко применяются такие сооружения, как: песколовки, решетки, отстойники и жирословители, сита и гидроциклоны.

В некоторых случаях для обеспечения нормальной работы очистных сооружений необходимо производить усреднение либо по концентрациям загрязняющих веществ, поступающих со СВ, либо по расходу воды, а иногда и обоим показателям одновременно.

Для удаления крупных примесей на ПТП чаще всего применяют решетки со средним просветом между прутьями (до 40 мм). Удаление взвеси, превышающей размер 1 мм, производят с помощью сит: стационарных или вращающихся штампованных. Для очистки промстоков от нерастворимых минеральных соединений используют песколовки.

Очистка СВ от поллютантов, не растворяющихся в воде и имеющих небольшую плотность, по сравнению с водой (масло, нефть, жир), производят на жироловушках.

В отечественной и зарубежной практике в качестве сооружений предварительной обработки СВ наибольшее распространение получили вертикальные, горизонтальные отстойники, осветлители с естественной аэрацией, двухъярусные отстойники. Седиментация является самым простым, наименее энергоемким и дешевым методом отделения из СВ грубых примесей, которые либо оседают на дно отстойника под действием гравитационных сил, либо всплывают на его поверхность [43].

Для седиментации грубодисперсных примесей чаще всего используют отстойные сооружения периодического и непрерывного действия. Чтобы избежать гнилостного разложения органических веществ внутри отстойников, продолжительность осаждения не должна превышать 2 часов [38].

Как правило, методы механической очистки обеспечивают эффект выделения грубодисперсных примесей из производственных СВ до 70 % и снижение концентрации органических загрязнений (по показателю БПК_{полн.}) до 20-25% [2].

Методы химической очистки СВ. При химических способах очистки отработанных вод в основе лежит возможность взаимодействия химических реагентов с загрязняющими веществами. Метод заключается в добавлении определенных химических реагентов, вступающих в реакцию с растворенными и нерастворенными веществами, содержащимися в некондиционной воде, что способствует ее очистке. В результате применения данного метода обработки сточной жидкости происходит:

- разрушение части растворенных веществ и тем самым уменьшение их концентрации в СВ;
- переход растворимых соединений в нерастворимые;
- изменение активной реакции СВ, в частности их нейтрализация;
- обесцвечивание окрашенной воды и пр.

Необходимо также отметить и отрицательные стороны обработки СВ с помощью химических реагентов, которые несмотря на высокую эффективность очистки, требуют большого количества дорогостоящих препаратов, что увеличивает эксплуатационные и капитальные затраты. Более того в ходе химического взаимодействия реагентов с загрязняющими веществами образуется большое количество выпадаемого осадка. Так при влажности до 99% количество осадка составляет 1,8-10% от расхода СВ, обработка которого требует дополнительных технических и материальных затрат [36].

Химическую очистку чаще всего проводят совместно с механической или биологической.

Еще одним не менее важным и играющим значительную роль при очистке производственных СВ являются **физико-химические методы**, которые используются как самостоятельно, так в сочетании с механическими, химическими и биологическими способами. На ТФ очистка СВ основана на процессах адсорбции, абсорбции, флотации, осмоса, коагуляции, экстракции, электрокоагуляции, электрофлотации, электродиализа и др. Актуальность физико-химических методов базируется в первую очередь на принципах устранения загрязнений из водоёмов и последующей эффективной защиты от них [118]:

- 1) исключение или минимальный сброс СВ в водоёмы на основе создания и внедрения эффективных водохозяйственных систем на промышленных предприятиях;
- 2) возможность утилизации или максимальное повторное использование полезных продуктов, извлеченных в процессе очистки СВ.

Следует отметить, что физико-химические методы достаточно универсальны, технологически и экономически апробированы, способны обеспечить стабильную работу сооружений при низкой температуре жидкости, а также рН, при поступлении токсичных веществ [5, 22].

Одним из безусловных преимуществ рассматриваемых способов, следует выделить то, что требуется значительно меньшая по времени продолжительность обработки СВ.

Так, например, с помощью *электрохимической обработки* некондиционные воды можно очистить от различного рода загрязнителей органического и неорганического происхождения. Данный метод перспективен ввиду своей экономичности и экологичности, который основан на воздействии постоянного электрического тока на загрязненную воду в специальных емкостях. Специфичность процесса обусловлена протеканием окислительно-

восстановительных процессов, в результате которых происходит разрушение органических соединений, и могут быть уничтожены различные микроорганизмы, бактерии и вирусы. Таким образом, в результате электрохимической обработки происходит обеззараживание промышленных стоков за счет удаления или дезактивации в них токсичных соединений и элементов.

Данный способ обработки целенаправленно изменяет окислительно-восстановительный потенциал системы, что способствует повышению биологической ценности очищенной воды, при этом сохраняются растворенные полезные микро- и ультрамикрорезультаты.

В рассматриваемой группе способов обработки СВ следует выделить: электрохимическую коагуляцию (электрокоагуляция), электрохимическую флотацию (электрофлотация) и электрохимическое окисление. Эффективность очистки загрязненных производственных вод ПТП при применении перечисленных методов в среднем составляет по: взвешенным веществам – 90-95%, поверхностно-активным веществам - 60-70%, жирам - 75-95%, нефтепродуктам – до 95%, хрому – 90-98% [70].

Все большее распространение в различных областях народного хозяйства, в настоящее время, получает способ электрохимической очистки сточных вод. Данный способ основан на принципах окислительных и восстановительных процессов органических, и неорганических соединений [129].

В целом по осуществлению электроорганических реакций за последние годы накоплен достаточный объем как теоретического, так экспериментального материала. Однако их практическая реализация обусловлена малой изученностью не только кинетики протекания окислительно-восстановительной способности таких реакций, но и непосредственно самого механизма. Более того, получающиеся окислители и восстановители при электролизе имеют значительный запас химической энергии в момент их образования, что еще раз подтверждает сложность протекания реакций электросинтеза органических веществ.

В этом случае, бывает невозможно направить течение процесса в сторону получения основного продукта или остановить реакции окислительно-восстановительных превращений на желаемой стадии. Также возможно получать продукты практически полного окисления и распада органических соединений за счет разрыва прочных сигма связей (углерод-углерод) или образования углекислого газа и воды [64]. В случае очистки СВ данные реакции деструкции до простых веществ являются наиболее значимыми, поскольку обеспечивается обезвреживание некондиционной воды за счет распада загрязнителей до простых веществ.

Учитывая изложенные выше факторы, можно предположить, что именно прямые электрохимические окислительно-восстановительные процессы являются наиболее перспективными при использовании в области очистки СВ с целью глубокого разложения, содержащихся в них трудноокисляемых органических загрязнений [42].

Электрохимический метод очистки воды по сравнению с традиционным реагентным, имеет ряд преимуществ: компактность водоочистных комплексов, позволяет сократить производственные площади, требуемые для их размещения; простота обслуживания и эксплуатации сооружений; независимость от температурных характеристик очищаемых стоков; дает возможность коррекции физико-химических свойств обрабатываемой жидкости и извлечение из нее ценных веществ; обеспечивает снижение содержания в воде [18].

Несмотря на вышеописанные достоинства данного метода, отметим и некоторые недостатки:

- энерго- и металлоемкость процесса;
- относительно невысокая производительность;
- образование большого объема шлама, хотя вторичные отходы зачастую имеют хорошие структурно-механические свойства [122].

Флотация – это адсорбционно-пузырьковый способ очистки загрязненной воды. Удаление загрязненных примесей из жидкой среды происходит за счет их всплытия на поверхность в результате добавления в стоки специального диспергированного воздуха, с последующим их отделением в виде пенного концентрированного продукта (флотационного шлама) [10, 22, 82, 105, 124].

Флотационные установки применяют для удаления из СВ масел, жиров, нефтепродуктов, СПАВ, тонкодиспергированных взвесей с гидравлической крупностью не более 0,01мм/с, некоторых эмульгированных жидкостей [65, 68].

Наибольшее распространение на ПТП получил метод безреагентной напорной флотации, проводимый во флотационных ваннах, размер которых определяется временем всплытия флотокомплексов [97].

Так же продолжает свое совершенствование и метод импеллерной флотации, на основе которого разработан проектный вариант флотатора производительностью от 3 до 20 м³/ч. На нескольких промышленных объектах данное сооружение очистки было успешно внедрено [123, 125].

Перспективным на нынешнем этапе развития технологии глубокой очистки СВ от растворенных органических веществ является применение **сорбции** [126]. Суть процесса состоит в том, что поглотителями или сорбентами производится захват одних веществ другими. Классически сорбция подразделяется на три основных вида: абсорбцию, адсорбцию и хемосорбцию. При адсорбции поглощение твердого, жидкого или газообразного загрязнителя осуществляется поверхностью сорбента, при абсорбции – всем объемом сорбента. Хемосорбция – это процесс сорбции сопровождаемый, как правило, необратимыми, химическими реакциями. Однако основное практическое значение для очистки

промышленных СВ имеет адсорбция [3, 140], суть процесса состоит в том, что под действием силового поля молекулы растворенного вещества из жидкости захватываются поверхностью сорбента.

Различают два типа проведения процесса адсорбции статический или динамический.

Статический режим позволяет судить об эффективности сорбции загрязняющих веществ за счет активного перемешивания исследуемого сорбционного материала в очищаемой жидкости, после чего происходит разделение фаз либо фильтрованием, либо самопроизвольным отстаиванием [46].

Чаще всего для повышения степени очистки и снижения расхода адсорбента используют многоступенчатый вариант адсорбции. Экономичности рассматриваемого процесса добиваются путем адсорбирования загрязнённых жидкостей в противоточном режиме, когда на последней ступени очистки один раз вводится «чистый» адсорбент [47, 87].

Другой метод проведения адсорбции, имеющий ряд достоинств: экономичность и технологичность процесса (используется обменная способность адсорбента, значительно снижается количество его регенераций, упрощается и уменьшается аппаратная составляющая процесса и его дальнейшее автоматизирование) называется динамический [6]. Адсорбирование загрязняющих веществ из жидкости в динамических условиях могут проходить в различных по принципу действия и конструкции устройствах: непрерывного или периодического действия, со стационарным или движущимся слоем сорбента, а также с кипящим (псевдооживленным) [131].

Необходимо сказать, что когда, наблюдается пропускания загрязненной жидкости через стационарный слой сорбционно-фильтрующего материала процесс фильтрования останавливают, и удаляют из сорбента воду, а затем подвергают его регенерации или утилизируют. Для контроля строят кривую динамической адсорбции, представляющую собой зависимость концентрации извлекаемого соединения в фильтрате от времени процесса или объема фильтрата [140].

К используемым на производстве адсорбентам применительны следующие требования: сорбционная способность к различным поллютантам, инертность к пропускаемой жидкости, высокая механическая прочность, возможность регенерации отработанного сорбционно-фильтрующего материала и низкая стоимость [84].

В зависимости от свойств и природы сорбционно-фильтрующие материалы классифицируют следующим образом: ионообменные смолы, неорганические и органические сорбенты [6]. Большое распространение в последнее время получили различные природные и искусственные пористые материалы, на основе которых получают эффективные сорбенты: торф, коксовая мелочь, зола, активные глины, алюмогели и силикогели, активированные угли (АУ). Из этого списка стоит выделить АУ (гидрофобные углеродные

материалы), которые эффективно используют для «захвата» органических веществ из водных растворов, в виду того, что данный сорбент имеет гидрофобную природу и низкое сродство к воде. [46].

Помимо самого адсорбирующего материала, особое значение вносят химические свойства сорбата, а именно молекулярная масса и растворимость [131]. С увеличением данных параметров наблюдается уменьшение показателя адсорбции. Исследование процесса адсорбции низкомолекулярных жирных кислот и ароматических аминов показало, что на АУ лучше сорбируются недиссоциированные молекулы [143].

На сегодняшний день, при применении сорбционных технологий в процессах очистки промышленных СВ наблюдается активное использование разнообразных неуглеродных сорбентов (природных и искусственных), преимущества которых состоит в их высокой активности, эффективности и избирательной сорбции по отношению к различным загрязнителям.

Одним из путей разрешения экологических проблем является применение сорбентов получаемых из природного минерала шунгита добываемого на территории Карельского региона, данные сорбирующие материалы проявили высокую эффективность в процессах очистки СВ, с повышенным содержанием таких загрязнителей как фенолы и нефтепродукты [46]. Однако существует проблема быстрого истощения фильтрационного цикла данного сорбента, что приводит к снижению сорбционной активности.

Так в материалах научных исследований изложенных в патенте [94], предлагается в качестве сорбентов применять: вещества синтетического (пенополиуретан), природного (вермикулит и цеолит, фитосорбенты из растительных отходов) происхождения. Применение данной группы сорбентов в процессах очистки СВ ПТП обусловлено их высокой селективностью к таким поллютанам как жиры и белки.

Одним из природных и высокоэффективных сорбентов является торф. В работе [106] в качестве сорбента использовали высушенный торф с размером частиц 0,3 - 0,5 мм. Применение данного материала позволяет достигать высоких результатов по эффективности очистки в отношении следующих показателей: ХПК 20 - 43 %, нефтепродукты 17 - 31 %, СПАВ 35 - 59 %.

В последнее время актуальным направлением развития промышленности является малоотходное производство, в результате возможно использование некоторых производственных отходов для очистки СВ. На крупных промышленных предприятиях, как правило, СВ проходят локальную очистку, а крупнотоннажные отходы производства чаще всего вообще не подвергаются вторичной переработке и дальнейшему использованию. Главной причиной такой ситуации является отсутствие производственных линий по их

утилизации. Однако необходимо также отметить тот факт, что некондиционные остатки производства зачастую характеризуются неоднородностью состава, поэтому трудно предсказать воздействие разнообразных внешних факторов на эти системы.

Таким образом, выше сказанное, свидетельствует о возрастающем на сегодняшний день интересе к сорбентам, являющимися отходами различных производств. Применение таких сорбционных материалов позволяет решать сразу две очень важные задачи: утилизация отходов и очистка СВ.

Проведенный анализ зарубежных литературных источников [131, 143] выявил рациональный подход к применению вторичного сырья, а в частности отходов промышленных производств, для получения недорогих сорбционных материалов используемых при очистки СВ.

Одной из актуальных задач является вопрос, касающийся регенерации отработанного сорбента. По данному признаку выделяют два типа сорбционной очистки – деструктивная и регенеративная. Первый тип базируется на принципах уничтожения извлекаемых веществ с необратимым изменением их свойств. Второй тип основан на возможности выделения веществ с целью их извлечения и последующей утилизации. Выбор одного из типов сорбционной очистки определяет возможные способы регенерации адсорбентов.

Так регенерация, протекающая по принципу вытеснительной десорбции органических соединений с поверхности сорбента, предполагает смещение равновесия с помощью различных рабочих параметров (температура, концентрация, перевод молекул в ионы).

Деструктивная регенерация чаще всего основана на окислении химическими соединениями. После регенерации химическими соединениями органические реактивы удаляют под действием кислот или щелочей. Однако в любом случаи способ восстановления адсорбента выбирается индивидуально и основывается на особенностях технологического процесса и экономической составляющей [13].

Из сказанного выше отметим, к преимуществам сорбционного метода очистки СВ следует относить: высокую селективную способность к отдельным видам загрязнителей, возможность очистки многокомпонентных СВ, содержащих в своем составе несколько загрязнителей, энергоэффективность [44].

Очистка СВ различных производств может производиться *методом экстракции* основанного на том, что при смешивании взаимно нерастворимых жидкостей на границе раздела фаз происходит избирательный переход одной или нескольких составляющей из очищаемой жидкости в другую. Разность химических потенциалов распределяемого вещества в воде и экстрагенте является, движущей силой процесса экстракционной очистки. Поэтому до тех пор, пока не достигается равновесия системы, будет происходить переход веществ из

одной фазы в другую [87], в результате чего получается, что концентрация экстрагированного вещества в органической фазе во много раз выше, чем в водной фазе. Экстрагированные соединения легко отделяются от органической фазы и впоследствии утилизируются или используются в качестве побочного продукта. Экстрагент может использоваться для повторной очистки СВ после выделения органических соединений [87].

Наибольшее свое распространение данный способ очистки получил при необходимости удаления из промышленных стоков фенолов, масел, органических кислот, ионов металлов и др., а при условии их большого содержания, позволяет компенсировать затраты за счет извлечения ценных компонентов.

Биологические методы очистки. Биологическая очистка СВ осуществляется специальными микроорганизмами, которые могут окислить загрязнители некондиционных вод до минеральных веществ. Загрязнители для микроорганизмов служат легкоусвояемыми источниками питания и энергии [8]. Современные методы биологической очистки теоретически способны обеспечить эффективность очистки на 90-95%, а практически – 80% [23].

В настоящее время существует ряд модульных установок для аэробной и анаэробной биологической очистки СВ: «БРИЗ», «БИОКС», «НЕПТУН», «БИОСЕРВИС» и пр. [91, 96].

Из биологических способов наибольшее распространение получили следующие методы очистки: орошение почвы СВ, очистка их в биологических прудах и фильтрах (в естественных условиях), обработка активным илом (аэротенк и биофильтр), аэробное брожение и анаэробное брожение СВ.

При выборе метода биологической очистки некондиционных вод (аэробной или анаэробной) необходимо учитывать не только химический состав, но и степень их загрязнения [8].

Эффективность использования биологической очистки зависит от ряда факторов: температуры, pH среды, наличия биогенных элементов, кислородного режима, присутствия токсичных веществ, микробиологической и микроскопической характеристики активного ила и биопленки.

Биологические методы очистки подразделяются на: аэробные, анаэробные и анаэробно-аэробные.

В аэробных условиях очистка СВ происходит с помощью аэротенков или биофильтров. Такой вид очистки имеет следующие недостатки:

- для обеспечения стабильной работы очистных сооружений необходимо производить разбавление высококонцентрированных стоков;

- увеличение объемов перерабатываемых стоков и потребляемой технологической воды;
- высокие энергозатраты на аэрацию СВ (до 70-80% общих энергозатрат на очистку);
- образование активного ила;
- необходимость поддержания сбалансированного соотношения углерода:азота:фосфора (C:N:P) в подаваемой на очистку СВ;
- необходимость осуществления контроля и управления работой очистных сооружений;
- длительность очистки СВ.

Анаэробные и анаэробно-аэробные способы очистки СВ менее восприимчивы к перепадам концентрации по кислороду и биогенным веществам, что дает этим методам преимущество перед с аэробными [96]. Производительность очистки СВ описанным способом по показателю БПК_{полн} достигает 73%. Вырабатываемый анаэробами биогаз может применяться в качестве теплоносителя. Отметим, что основными недостатками данных методов является иницирование процесса брожения и медленное нарастание массы ила в анаэробном реакторе (до нескольких суток), необходимость соблюдения строгих требований пожарной взрывобезопасности, обусловленных образованием большого количества газообразного метана [91].

Из анализа методов очистки СВ, применяемых на ПТП очевидно, что всем им присущи определенные недостатки. Поэтому при выборе способа очистки от загрязняющих примесей необходимо учитывать не только их физико-химический состав, но и требования, которым должны удовлетворять очищенные воды: при сбросе в водоем – НДС (нормативы допустимого сброса), а при использовании очищенных СВ в производственном процессе предприятия – технологическим регламенту или инструкции.

1.2. Принципиальные технологические схемы очистки сточных вод ПТП

Одним из крупнейших водопотребителей являются ПТП, по причине того, что в процессе получения готовой продукции используется в несколько раз больше воды, чем обрабатывается сырьё. Несмотря на значительный расход воды, СВ обозначенной отрасли, как уже отмечалось ранее, относятся к высококонцентрированным и имеют нестабильные качественные и количественные характеристики [148].

Для комплексной очистки некондиционных вод ПТП необходимо изучить их состав, а также источники образования. Такая обработка должна обеспечивать достижение значений концентраций загрязнений, позволяющие сбрасывать очищенные СВ в водные объекты, а

также утилизацию образующихся при их обработке осадков с возможным получением товарных продуктов или вторичного сырья.

На сегодняшний день существующие методы и технологии очистки высококонцентрированных СВ недостаточно эффективны, и зачастую не обеспечивают оптимальную степень очистки и утилизацию всех побочных продуктов, образующихся при этом.

В соответствии с перечисленными выше проблемами и путями их решения для очистки СВ на ПТП возможно использование нескольких схем очистных сооружений. Эти схемы разделяются на три вида: простые, сложные и модульные.

Простые схемы очистки СВ применяются на ограниченном ряде оборудования с возможностью очистки однотипных стоков. Такое оборудование чаще всего располагается у первоначальных источников сброса и обрабатывает отработанные воды с высоким содержанием определенного элемента загрязнения. Данные схемы применимы на предприятиях средней мощности.

При большом объеме СВ используют сложные схемы, которые состоят из нескольких очистных сооружений. Оборудование в таких схемах, располагается на одной или нескольких производственных площадях, находящихся по близости друг от друга. При этом возможно обрабатывать стоки одного или нескольких предприятий. Данную схему устанавливают на промышленных производствах большой мощности, либо на нескольких средней мощности.

Модульная схема очистки СВ представляет собой технологический узел, в котором расположен ряд очистного оборудования. Такие модули компонуются специальными инженерно-техническими сооружениями в зависимости от характера очищаемых стоков. Модули имеют небольшие габариты и их количество регламентировано расходом СВ. Располагаться такие установки могут как в самих цехах, так и на отдельно расположенных территориях. Данная схема очистки устанавливается на предприятиях малой и средней мощности, и частично большой мощности.

Как правило, на ПТП для получения готовой продукции из исходного сырья необходимо примерно 85% воды от общего объема потребления. Отработанная вода обычно попадает в канализационную сеть города, не подвергаясь при этом предварительной локальной очистке. Такие воды необходимо подвергать обработке минимум в два этапа. Первый – предварительный, на котором очистка некондиционных вод осуществляется непосредственно на самих предприятиях. Второй – дополнительный, где полуочищенная вода после первого этапа, попадает на дальнейшую очистку на центральные очистные сооружения города [103].

Очистка на предварительном этапе должна проводиться так, чтобы [113]:

- 1) максимально задержать загрязняющие вещества, пригодные к дальнейшей переработке и использованию, а также предохранить канализационные сети от засорений;
- 2) не допустить взрывоопасным веществам и микроорганизмам, способным распространять различные заболевания попасть в канализационную сеть города;
- 3) обеспечить оптимальную работу очистных сооружений, находящихся вне производственных площадок.

Учитывая рекомендации, при проектировании систем канализации целесообразно подразделять СВ на 4 категории:

- 1) СВ, обрабатываемые в самих цехах производства с целью извлечения избыточных, токсичных и нарушающих работу канализационных сетей загрязнений, а также с последующей очисткой на локальной очистной станции предприятия совместно со стоками II и III категории;
- 2) СВ, при очистке которых обеспечивается удаление выделенных примесей для дальнейшей переработки в технических целях;
- 3) СВ, при очистке которых выделенные отходы могут быть использованы для производства удобрений;
- 4) СВ, удовлетворяющие требованиям повторного использования или отведения без очистки [113].

На сегодняшний день, для повышения эффективности очистки СВ ПТП, чаще всего предлагается технология, на основе комбинации физико-химических (отстаивание, напорная флотация, обработка реагентами) и биологических (окисление микрофлорой в анаэробных и аэробных условиях) методов. Такое сочетание нивелирует недостатки каждого из методов и позволяет интенсифицировать процессы биологического превращения веществ путем регулирования физико-химических свойств растворов.

Возможно несколько вариантов использования этих методов очистки (рисунок 1.1) в зависимости от вида и концентраций загрязнений в СВ, необходимой степени очистки, местных условий.

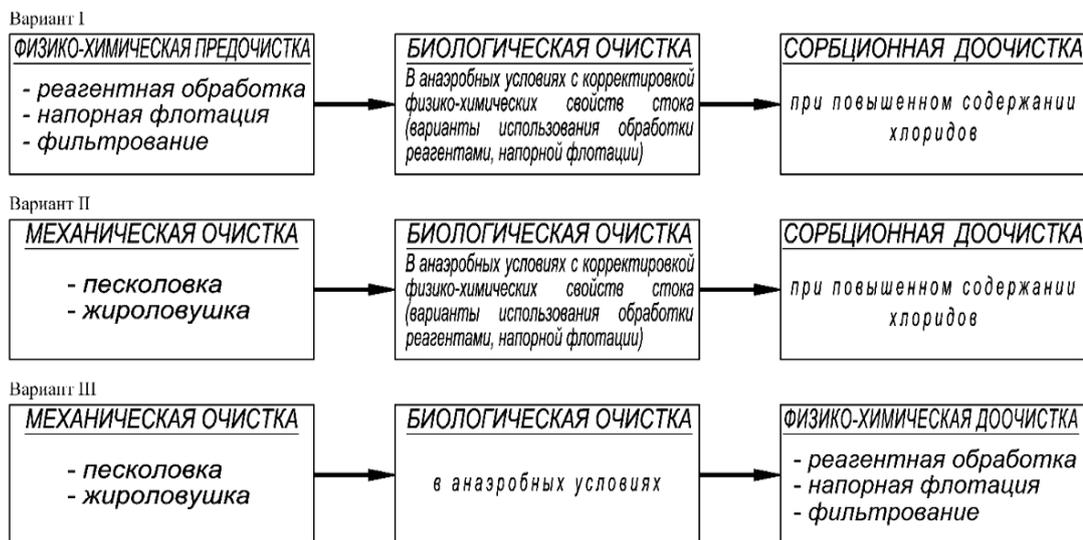


Рисунок 1.1 – Различные варианты комбинаций схем очистки СВ на ПТП

Конкретные варианты технологических решений очистки СВ ТФ имеют свои особенности и зависят от организации производственного процесса, требований к очищенной воде и могут обеспечить степень извлечения загрязнений до требований ПДК необходимых при сбросе в городской канализационный коллектор, для доочистки на биологических очистных сооружениях или для сброса в водоем рыбохозяйственного назначения. Общие технологические схемы очистки СВ ПТП представлены на рисунке 1.2-1.3.

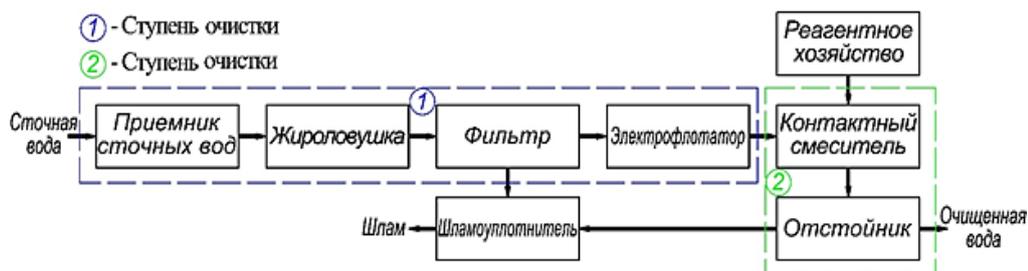


Рисунок 1.2 – Общая технологическая схема очистки СВ на ПТП (вариант 1)

Данная схема (рисунок 1.2) предполагает две ступени очистки:

- I ступень в наиболее полном виде включает в себя следующие стадии: удаление крупных механических примесей, свободных и эмульгированных жиров и масел; электрообработку для деструкции органических примесей;
- II ступень предполагает: реагентную обработку исходной СВ (корректировка значения рН, ввод коагулянта и флокулянта) ; разделение суспензии отстаиванием;

Обезвоживание осадков производится фильтрованием или центрифугированием.

Второй вариант, технологической блок-схемы представлен на рисунке 1.3.



Рисунок 1.3 – Общая технологическая схема поэтапной очистки СВ на ПТП (вариант 2)

Данная схема состоит из 4 технологических этапов очистки: 1) этап подготовки СВ, на котором с помощью накопителя-усреднителя происходит регулирование состава и расхода поступающей на обработку сточной жидкости, что позволяет повысить эффективность и надежность работы сооружений механической, биологической и физико-химической очистки. На обозначенном этапе так же осуществляется предварительная обработка, которая обеспечивает выделение из СВ до 90–95% взвешенных веществ и снижение органических загрязнений (по БПК_{полн.}) на 20–25%; 2) этап биологической очистки, предусматривает дальнейшую обработку СВ на аэрационное сооружение – биотенке, который предназначен для очистки высококонцентрированных производственных стоков, содержащих в своем составе нефтепродукты, жиры, фенолы, сульфиды, взвешенные вещества. По сравнению с обычными аэротенками, биотенки отличаются более высокой окислительной мощностью, вследствие того, что процесс очистки в данном виде сооружений происходит как с использованием свободно плавающего активного ила, так и с помощью биологической пленки, наращиваемой на грузочном материале; 3) этап физико-химической очистки, сочетающий предварительное озонирование и отстаивание СВ на которых происходит: обесцвечивание, удаление взвешенных и коллоидных веществ, окисление и разрушение сложных органо-минеральных комплексов (комплексных ионов металлов с органическими лигандами, токсичных ионов, биорезистентных примесей, хлорорганических и фосфорорганических пестицидов) и финишная доочистка фильтрацией, которая позволяет извлекать из сточной жидкости тонкодиспергированные вещества, пыль, масла и т.д.; 4) этап обработки осадка, включающий следующие основные процессы: уплотнение (шламоуплотнитель), обезвоживание (центрифуга), накопление (сборник осадка) и дальнейшая утилизация.

1.3. Перспективы использования замкнутой системы водоснабжения (ЗСВ) на ПТП

На любом производстве вода является незаменимым компонентом технологического процесса: она может выполнять функции теплоносителя, охладителя, транспортера и реакционной среды. В связи с этим промышленные предприятия ежегодно потребляют и сбрасывают значительное количество СВ.

Для решения данной проблемы наиболее перспективным путем является создание оборотных и замкнутых систем водоснабжения предприятий. Применение оборотной воды в производстве позволяет в среднем в 30 раз уменьшить потребление природной воды [12, 116].

На ПТП, чаще всего используется вода питьевого качества, которая расходуется на технологические нужды производства (основное и вспомогательное) и хозяйственно-питьевые нужды работающих [16, 72, 128].

Нормы водопотребления на технологические нужды зависят от принятого технологического процесса, вида системы водоснабжения, качества воды и т. п. В качестве иллюстрации на рисунке 1.4 приведена усредненная схема водного баланса типичного ПТП – средней мощности.

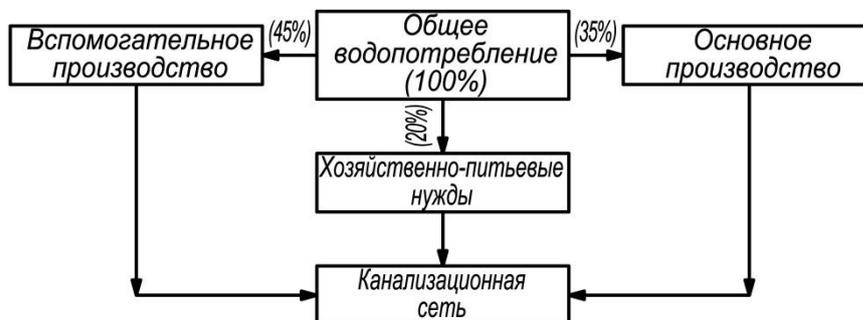


Рисунок 1.4 – Усредненная балансовая схема водопотребления на ПТП

С точки зрения необходимых экономических затрат, устройство промышленных систем замкнутой водоподготовки целесообразно тогда, когда требуется производить значительно меньше капитальных вложений при строительстве новых или реконструкции имеющихся канализационных локальных очистных сооружений для достижения нормативных показателей, позволяющих сбрасывать СВ после произведенной соответствующей обработки в водные объекты.

На промпредприятиях возможно создание и применение нескольких вариантов систем очистки, в зависимости от конкретных условий [127]:

- локальные оборотные или замкнутые системы;
- централизованные замкнутые системы;
- локальные охлаждающие централизованные системы;
- системы последовательного использования воды.

В настоящее время существуют общие принципы создания ЗСВ на промышленных предприятиях. К ним можно отнести следующие:

- создание ЗСВ должно отвечать принципам безотходного производства, технология которых направлена на максимально возможное извлечение из первоначального сырья основных продуктов;

- проектирование ЗСВ должно быть детально проработанным мероприятием, так как отходы технологических процессов должны быть выведены в виде безводной твердой фазы или высококонцентрированных растворов для последующей их утилизации;

- ПТП должно использовать как минимум один из трех основных циклов многократного использования воды;

- потоки СВ следует разделять по видовому, концентрационному, фазовому, энтальпийному признакам;

- для наиболее водоемких операций или технологических процессов необходимо установить научно-обоснованные требования к качеству потребляемой в производстве воды и регламентированные нормы на отводимые СВ;

- при ЗСВ следует объединять водоподготовительный цех с внутриводоочистными локальными сооружениями очистки СВ предприятия или группы промышленных объектов, а также рассматривать возможность отвода поверхностного стока с производственной площадки при необходимости, прошедшего необходимую очистку для использования в системе оборотного водоснабжения.

- производственные потоки отработавших технологических растворов и СВ по возможности нужно подвергать регенерации, при этом разработки новых промышленных систем водоснабжения и водоотведения или реконструкции уже существующих в технической части проекта обязательно должны быть предусмотрены локальные ЗСВ, которые являются основополагающим звеном рассматриваемых систем промышленных предприятий [14, 16].

При проектировании и реализации ЗСВ в обязательном порядке необходимо учитывать возможные негативные последствия, например, процессы связанные с биологическим обрастанием трубопроводов и стен охлаждаемых агрегатов. Для этого должны быть предусмотрены соответствующие инженерно-технические мероприятия [109].

Анализ уже известных проектных решений показывает, что создание экономически обоснованной и рациональной системы замкнутого водоснабжения на ПТП является вполне разрешимой задачей, хоть и достаточно трудной. Создание таких замкнутых систем зависит от технологии, технической оснащенности, требований к качеству получаемой продукции, применяемой воды и т.д.

Использование воды по замкнутому циклу тесно взаимосвязано с технологическими процессами основного производства. Поэтому необходимо создавать единую систему водного хозяйства на предприятии. В состав такой системы обязательно должна входить: водоснабжение, водоотведение, очистка СВ и их подготовка для дальнейшего технического использования, предотвращая тем самым сброс СВ в водные объекты [15, 116].

Отметим, что создание замкнутых систем, может тормозиться по экономическим причинам, хотя современные технологии и техника очистки способны обеспечивать получение воды требуемой степени очистки из любой СВ [24, 126].

Стоит сказать, что для достижения хороших технико-экономических показателей при применении ЗСВ должны также решаться следующие задачи: замена водяного охлаждения на воздушное и многократное использование воды в технологических процессах, с целью получения меньшего объема загрязненных СВ [4, 138], разработка требований к качеству воды, используемой во всех технологических процессах и операциях [109]. На практике же, во многих производственных процессах использование свежей воды не является обязательным. Следовательно, в каждом случае необходимо определять максимально допустимые пределы основных показателей качества воды, которые оказывают непосредственное влияние на конечный продукт производства.

Локальная обработка СВ для вторичного использования в технологическом цикле предприятия чаще всего дешевле их полной очистки в соответствии с существующими требованиями. В свою очередь, создание ЗСВ, является одной из основных составных частей малоотходного производства, позволяющих повысить экологическую безопасность любого промышленного производства.

1.4. Существующие методы переработки отходов ПТП

Включение в целевые федеральные и региональные экологические программы проблем утилизации отходов, шламов, в частности, при создании малоотходных технологий на любом современном промышленном производстве, должно стать в ближайшие годы приоритетной задачей.

Используемые в настоящее время технологии производства в большинстве своем случаи относятся к многоотходным [19]. Так, объем образования большинства промышленных отходов, являющихся потенциальными вторичными сырьевыми ресурсами (ВСР), ежегодно в целом по России составляет около 3,0 млрд. тонн [20]. Основная их масса образуется в процессе переработки исходного сырья, которое так или иначе попадает в СВ и является главным загрязняющим компонентом. Поэтому для выявления эффективных методов обезвреживания и утилизации СВ любого производственного комплекса, необходимо первоначально изучить источники образования отходов с учетом их вида, состава, направлений повторного использования и степени разработанности технологии дальнейшей переработки [33].

Ключевые позиции на любом промышленном объекте в вопросе снижения образования многотоннажных отходов производства, в частности и для рассматриваемых в работе ТФ, должны заключаться в минимизации количества отходов, отправляемых на полигоны захоронения и разработке новых технологий, позволивших бы использовать их в качестве ВСР [21].

Многие развитые страны в мире, особенно это касается Японии, США, Германии, Прибалтийских стран, успешно решают все эти задачи. Поэтому в ближайшем будущем отходы могут стать ценными вторичными материальными ресурсами при условии их полного и рационального использования, что позволит в первую очередь расширить ассортимент продукции технического назначения [115].

Существует много различных способов переработки производственной некондиции, и они в значительной степени зависят от присвоенного им класса опасности. Поэтому для практики управления отходами очень важна их классификация по токсичности, согласно которой их подразделяют на 4 основных класса: 1 – чрезвычайно опасные, 2 – высокоопасные, 3 – умеренно опасные и 4 – малоопасные [33].

Одним из перспективных направлений утилизации некондиционных остатков производства по сравнению с традиционными (захоронение и сжигание) является рециркуляция – это процесс преобразования отходов в новые продукты, основанный на целенаправленном снижении использования свежего сырья при изготовлении готового товара.

Проведенный литературный обзор, касающийся вопроса полноты применения ресурсного потенциала вторичного сырья на ПТП, как в зарубежных странах, так и в России показал, что данная проблема весьма актуальна и сейчас она лишь частично реализуется, одним из примеров является получение из табачной некондиции восстановленного табака с последующим его использованием для изготовления готовых табачно-махорочных изделий. Поэтому на сегодняшний день, также ведется активный поиск технологий, позволяющих получать различный ассортимент некурильной продукции из табачных отходов [19].

По статистике средняя годовая выработка на ТФ, расположенные на территории Российской Федерации составляет около 550 миллиардов штук сигарет, при этом отходов за указанный период образуется более чем 20 тысяч тонн [67].

В результате переработки исходного табачного сырья могут образовываться отходы в виде штранга и брака сигарет, фарматуры или остатков табачных листьев. Перечисленные табачные некондиции могут быть использованы многократно в технологическом цикле без дополнительной обработки и называются возвратными. Такие отходы как пыль и мелочь, срезы главной жилки табачного листа относят к невозвратным их доля в структуре табачной промышленности составляет примерно 88% из которых 80% занимает табачная пыль (ТП) [121]. В связи с этим, большая часть табачной некондиции не используется повторно и отправляется в непереработанном виде на захоронение. Сам по себе процесс захоронения экономически не оправдан, так как, во-первых, необходимо учитывать расходы на транспортировку, а во-вторых, отходы занимают огромные площади, которые также являются источником загрязнения окружающей среды [67].

Следует также отметить, что согласно действующим нормативным документам на территории Российской Федерации ТП относится к 3-му классу опасности и даже на специальных полигонах ТБО ее размещение весьма ограничено из-за высокого риска самовозгорания. Поэтому в данном направлении активно ведутся исследования по поиску и внедрению безопасных способов переработки ТП, исключающих её самовоспламенение при хранении на спецполигонах. Кроме того, российские и зарубежные ученые определили много направлений, в которых ТП может быть эффективно использована, например, в сельском хозяйстве и медицине.

Из ТП возможно извлекать органические кислоты такие как яблочную и лимонную. Разработаны и известны различные безполигонные методы утилизации ТП, которые предусматривают ее применение в качестве инсектицида, субстрата для удобрений или источника биоэнергии [121]. Также ТП нашла применение в растениеводстве. Ее используют в смеси для изготовления горшочков для выращивания рассады [93].

Выводы к главе 1

1. СВ, образующиеся на ПТП, имеют высокую концентрацию загрязняющих веществ, которые без предварительной (локальной) очистки не могут быть направлены на канализационные очистные сооружения (КОС) города, поскольку в этом случае происходит нарушение нормального течения процесса биологической очистки;

2. Несмотря на обилие различных методов очистки некондиционных вод, представленных в литературном обзоре, проблема выбора рационального и эффективного способа очистки от загрязнений СВ на ПТП остается актуальной.

3. При выборе методов локальной обработки СВ табачной индустрии и типов применяемых при этом очистных сооружений необходимо в первую очередь руководствоваться характером загрязнений, спецификой производства, режимом спуска стоков, а также местными условиями, определяющие требования к необходимой степени их очистки.

4. Литературный анализ показал, что для ПТП при разработке рациональной технологии очистки СВ, перспективным, является создание оборотных и замкнутых систем водоснабжения, что позволит уменьшить потребление свежей воды в 10–50 раз.

5. На ПТП в процессе осуществления производственной деятельности, образуются многотоннажные отходы, имеющие растительное происхождение, которые можно использовать в качестве ВСП для получения новой продукции, что позволит частично снизить негативное воздействие отходов производства на окружающую среду.

ГЛАВА 2. АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Параметры объектов исследования

В данной диссертационной работе объектом исследования были выбраны:

1. СВ, образующиеся в результате производственно-хозяйственной деятельности на предприятии табачной индустрии РФ, которые вследствие отсутствия предварительной очистки поступают в городскую канализационную сеть с превышением норм ПДК, установленных согласно [99], в десятки раз.
2. В качестве сырьевых материалов для получения сорбционно-фильтрующего материала использовались:
 - многотоннажный отход производства ТФ растительного происхождения – ТП, который образуется в количестве около 800 т/год при изготовлении табачно-махорочных изделий на рассматриваемом предприятии;
 - природный материал – бентонитовая глина (БГ) Долговского проявления. Месторождение БГ находится в 4 км восточнее х. Нижнедолговский Нехаевского района Волгоградской области.

2.2. Методика проведения анализа

2.2.1. Исследование физико-химических показателей сточных вод

Количественный химический анализ СВ на предприятии табачной индустрии РФ производился с помощью средств измерения, представленных в таблице 2.2. по стандартным методикам, в основе которых лежат потенциометрический, фотометрический флуориметрический, титриметрический, турбодиметрический, амперометрический и ИК-спектрометрический методы определения техногенных загрязнителей в воде.

1. Водородный показатель (рН) проб воды определялся по методике ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97 [76] потенциометрическим способом с помощью рН-метр-милливольтметр рН-410. В основе метода лежит принцип измерения ЭДС гальванического элемента, состоящего из двух полуэлементов – электродов. Один из полуэлементов представляет собой стеклянный электрод, потенциал которого зависит от активности ионов водорода, а второй полуэлемент – вспомогательный электрод, или электрод сравнения с известной величиной потенциала.

2. Обнаружение аммоний-ионов, нитрат-ионов, нитрит-ионов, железа, производилось согласно методикам ПНД Ф 14.1:2:4.262-10, ПНД Ф 14.1:2:4.4-95, ПНД Ф 14.1:2:4.3-95, ПНД Ф 14.1:2:4.50-96 [48, 50, 52, 53], соответственно, с использованием

фотометрического метода измерения фотоэлектрическим фотометром КФК–3-01, принцип работы которого, основан на изучении качественного состава жидкостей на спектральном анализе световых волн, пропускаемых через изучаемую среду. На выходе из монохроматора происходит поочередная регистрация потоков излучения, которые прошли либо через холостую пробу или исследуемый раствор. Пользователь видит на индикаторе не конкретное содержание определенных веществ (в воде), а такие показатели как коэффициенты пропускания, оптическую плотность или концентрацию представленных к проверке проб. Основные условия, при которых определялись, перечисленные выше загрязняющие вещества в СВ обобщены и представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Условия проведения измерений загрязняющих веществ в СВ фотометрическим методом

Показатели	Принцип определения массовой концентрации загрязняющего вещества
Аммоний-ион	<p>Определение массовой концентрации аммонийных ионов основано на образовании основания Милона – нерастворимой в воде соли коричневого цвета, в результате реакции в щелочной среде тетрамеркураата калия и ионов аммония. Даже при малых концентрациях аммонийных ионов образуется коллоидная система, изменяющая оптическую плотность раствора.</p> $\text{NH}_4^+ + \text{K}_2\text{HgJ}_4 + \text{KOH} = [\text{Hg}_2\text{N}]\text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}$ <p>В кюветах с длиной поглощающего слоя 10 или 50 мм при $\lambda = 425$ нм измеряют оптическую плотность раствора. По детектированию интенсивности окраски данный метод позволяет проводить измерение концентрации аммоний ионов количественно.</p>
Нитрат-ион	<p>Массовая концентрация нитрат-ионов находилась путем взаимодействия нитратов с 2-гидроксibenзойной кислотой, характеризующимся образованием комплекса с желтоватым оттенком. В кюветах с длиной поглощающего слоя 20 мм при $\lambda = 410$ нм производят измерение оптической плотности раствора.</p>
Нитрит-ион	<p>Определение основано на реакции диазотирования нитритами 4-аминофенолсульфоновой кислоты с дальнейшим получением диазосоединения с α-нафтиламином с оттенками от красного до фиолетового. При этом реакция чувствительна к изменению pH среды. Метод позволяет проводить количественное измерение концентрации нитрит ионов по детектированию интенсивности окраски. Оптическую плотность раствора измеряют при длине волны равной 520 нм.</p>
Железо	<p>Обнаружение массовой концентрации железа в пробе основано на получении цветных комплексов железа различной валентности с ароматическими сульфоновыми кислотами (в частности, 2-гидрокси-5-сульфобензойная кислотой или ее натриевой солью). В зависимости от pH среды идет избирательное взаимодействие: при pH 8-11 с ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} образуется трисульфосалицилат жёлтого цвета; в слабокислой среде только с ионами Fe^{3+} и дает красный цвет. Экстинкцию окрашенного комплекса для железа измеряют при длине волны $\lambda = 425$ нм, для железа (III) - при длине волны $\lambda = 500$ нм.</p>

3. **АПАВ** в пробах воды определялись согласно методике ПНД Ф 14.1:2:4.158-2000 [75]. Измерение массовой концентрации, обозначенных компонентов производилось флуориметрическим способом, основанным на экстракции хлороформом ионных пар АПАВ с красителем акридиновым желтым, измерении интенсивности флуоресценции полученного экстракта на анализаторе «Флюорат-02» и автоматическом вычислении концентрации АПАВ при помощи градуировочной характеристики, заложенной в память анализатора.

4. Наличие в анализируемых пробах **нефтепродуктов** осуществлялось согласно методике ПНД Ф 14.1.272-2012 [51], измерения производились ИК-спектрометрическим методом с помощью концентратомера КН-3. Определение массовой концентрации нефтепродуктов основано на зависимости между интенсивностью поглощения С–Н связей в инфракрасной области спектра (2930 ± 70) см^{-1} и массовой концентрации, определяемого содержимого в элюате. Анализ базируется на экстрагировании компонентов нефти эмульгированных или растворенных в воде в органическую фазу (растворитель – четыреххлористый углерод), отделение от полярной составляющей проходит при пропускании раствора через хроматографическую колонку с Al_2O_3 .

5. Значения **ХПК** и **хлоридов** в пробах определялись по методикам ПНД Ф 14.1:2.100-97, ПНД Ф 14.1:2.96-97 [56, 59] соответственно, с использованием титриметрического метода аналитического измерения, который проводят в результате протекания реакции, точно известного количества одного вещества с неизвестным количеством другого, а затем вычисляют количество анализируемого вещества в уравнении реакции. Реакция, протекающая в этом случае, должна быть стехиометрической, т. е. вещества должны реагировать строго количественно, согласно коэффициентам в уравнении. Принцип определения в стоках массовой концентрации **ХПК** и **хлоридов**, описанным выше способом, заключается в следующем:

- **ХПК** находилось по бихромату калия при нагревании с присутствием катализатора сульфата серебра раствора серной кислоты, требующегося на окислении органической фазы. Бихромат берут в избытке и титруют (солью Мора) остаток, по разнице определяют количество, израсходованное на окисление.

- обнаружение массовой концентрации **хлоридов** основано на известной реакции образования практически нерастворимого осадка хлорида серебра при взаимодействии анализируемого образца с раствором нитрата серебра. После полного осаждения или фильтрования дисперсию осадка определяют по концентрации ионов серебра путем взаимодействия с хроматом калия, в результате чего образуется красновато-оранжевый осадок хромата серебра. Титрование проводят в нейтральной или слабощелочной среде (рН 7 - 10),

поскольку в кислой среде не образуется хромат серебра, а в сильнощелочной возможно образование оксида серебра Ag_2O .

6. Количественное значение **сульфат-ионов** в СВ определялось согласно методике ПНД Ф 14.1:2.159-2000 [54], турбодиметрическим способом. Сначала получают устойчивую суспензию в солянокислой среде нерастворимого осадка сульфата бария. Затем проводят измерение светорассеяния (в единицах оптической плотности) с помощью фотоэлектрического фотометра КФК-3-01, технические характеристики которого позволяют измерять оптическую плотность в диапазоне 600-670 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 30 и 50 мм.

7. Анализ количественного содержания в стоках **взвешенных веществ, жиров** и определение **сухого остатка** производилось согласно методикам ПНД Ф 14.1:2:4.254-2009, ПНД Ф 14.1:2.122-97, ПНД Ф 14.1:2:4.114-97 [49, 55, 57] соответственно, с использованием гранулометрического метода измерения следующим образом:

- определение **взвешенных веществ** заключается в гравиметрическом определении массы предварительно отфильтрованного осадка на бумажном или мембранном фильтре, осадок сушат до постоянной массы при $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$.

- определение массовой концентрации **жиров** заключается в возможности их извлечения органическим растворителем из анализируемой пробы воды (при $\text{pH} > 2$) и последующим количественном гравиметрическом определении.

- определение массовой концентрации **сухого остатка** заключается в гравиметрическом определении массы осадка предварительно выпаренной аликвоты фильтрата исследуемой воды, осадок сушат до постоянной массы при $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$.

8. Значение **БПК_{полн.}** в пробах воды, устанавливалось согласно методики ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 [58], на основе амперометрического способа измерения с помощью анализатора растворенного кислорода МАРК-302Э. Метод определения БПК заключается в нахождение необходимого количества растворенного кислорода требуемого на биохимические процессы окисления микроорганизмами органических и неорганических соединений в водной среде. Показатель БПК определяют в мг/дм^3 кислорода, который требуется для аэробного биохимического окисления растворенных углеродсодержащих органических соединений. За показатель БПК_{полн.} принимают минерализацию биохимически окисляющихся органических веществ фиксируемую до начала процесса нитрификации (появление нитритов в исследуемой пробе в концентрации $0,1 \text{ мг/дм}^3$). Значения показателя БПК определяют как разность содержания растворенного кислорода в пробах с внесенными аэробными микроорганизмами до и после инкубации, измерения проводят в стандартных условия и рассчитывается масса кислорода, поглощенного из единицы объема 1 дм^3 воды. В случае необходимости исследуемую пробу разбавляют для достижения нужной концентрации кислорода, требуемой

для микроорганизмов. Величина уменьшения кислорода в единице объема, умноженная на степень разведения, дает численную величину БПК, выраженную в $\text{мг}\cdot\text{O}_2/\text{дм}^3$ воды.

9. Отбор проб для проведения количественного химического анализа СВ производился согласно методике ПНД Ф 12.15.1-08 [77] и на основании рекомендаций, изложенных в ГОСТе 31861-2012 [31].

Таблица 2.2 – Средства измерения, используемые для определения химического анализа СВ на предприятии табачной индустрии РФ.

Основное оборудование				
Наименование средств измерений	Тип (марка)	Заводской номер	Дата последней поверки	Срок действия поверки до
Анализатор жидкости	«Флюорат-02»	2129	09.2015	09.2017
pH-метр-милливольтметр	pH-410	6014	06.2015	06.2017
Весы лабораторные электронные	ЕК-400Н	К9239288	03.2015	03.2017
Фотометр фотоэлектрический	КФК – 3-01	0900553	10.2015	10.2017
Концентратомер	КН-3	012	10.2015	10.2017
Анализатор растворенного кислорода	МАРК – 302Э	803	08.2015	08.2017
Дополнительное оборудование: дистиллятор, шкаф сушильный, термион, холодильник для проб, плитки электрические, термостат, электрический суховоздушный ТСО-1/80 СПУ, химпосуда, химические реактивы государственных стандартных образцов (ГСО), спецодежда.				

2.2.2. Проведение лабораторных исследований процесса очистки СВ методом отстаивания

Наиболее простым и одним из самых распространенных способов, позволяющих очищать производственные стоки от взвешенных примесей, является отстаивание. Полное представление о динамике осаждения полидисперсных взвешенных веществ из загрязненных жидкостей дают кривые зависимости эффекта осветления воды (Θ) от продолжительности отстаивания t или условной гидравлической крупности U_o . Зависимости $\Theta = f(t)$ и $\Theta = f(U_o)$ называются кривыми кинетики осаждения взвешенных веществ. Их получают опытным путем при осветлении городских или промышленных СВ в состоянии покоя. Имея такие кривые для конкретного вида производственных стоков, можно рассчитать отстойники на требуемый эффект осветления [101]. Эффект выпадения взвеси (Θ),%, через определенные промежутки времени можно определить по формуле 2.1:

$$\mathcal{E} = \frac{W}{W_n} \cdot 100, \quad (2.1)$$

где W – объем осадка, накопившегося за время t , см³;

W_n – объем осадка, накопившегося за 60 мин.

Опыты по изучению процесса отстаивания осуществлялись с использованием набора лабораторных эталонных цилиндров диаметром 120 мм – сосудов Лисенко в количестве 6 штук, объем каждого составлял 1 л [89]. Цилиндры закреплялись в штативе строго вертикально, но так чтобы их можно было свободно вращать вокруг своей оси. Опыты проводились при комнатной температуре на реальных СВ, которые заливались в цилиндры. Высота слоя суспензии в цилиндрах составляла $H_y=300$ мм. Суспензия в цилиндрах перемешивается мешалками, после чего запускается секундомер. Через 1, 5, 10, 20, 30 и 60 минут измеряется высота слоя осадка на дне определенного цилиндра. Объем осадка (W , см³), накопившегося в каждом цилиндре за время t , определяется по формуле (2.2).

$$W = \frac{\pi \cdot d_y^2}{4} \cdot h_t, \quad (2.2)$$

где h_t – высота слоя осадка, накопившегося в цилиндре Лисенко за время t , см.

Гидравлическая крупность взвеси U_0 , мм, определяется по формуле 2.3:

$$U_0 = H_y \cdot t, \quad (2.3)$$

где t – время осаждения взвеси в данном цилиндре, мм.

После окончания наблюдения за процессом осаждения подсчитывались значения \mathcal{E} и U_0 по формулам 2.1 и 2.3 соответственно для каждой продолжительности отстаивания взвеси. Затем строился график кинетики осаждения взвешенных веществ, общий вид которого представлен на рисунке 2.1.

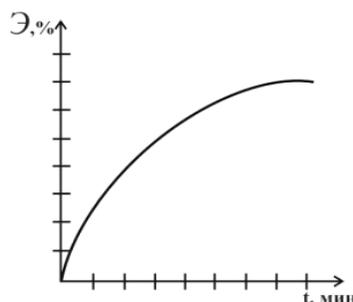


Рисунок 2.1 – Графики кинетики осаждения взвешенных веществ

2.2.3. Изучение механизма электродных процессов

В основе метода исследования механизма электродного процесса лежит установление характера взаимосвязи между электрохимической реакцией и электродным потенциалом. Для потенциостатических исследований использовались программатор ПР-8 с двухкоординатным самописцем ПДА1 и потенциостат ПИ-50-1.1. Также применялась электрохимическая импульсная ячейка ЯЭ-И [78].

Поляризационные кривые регистрировались на анодах, покрытых смесями оксидов рутения и титана (ОРТА), оксидов кобальта и титана (ОКТА), а также графитовых анодах. Полученные кривые снимались со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с. Потенциал анода измерялся относительно хлорсеребряного электрода сравнения, приведенного к водородной шкале. В режиме постоянного напряжения определялось влияние свойств катодного металла на протекание электродного процесса.

Отметим, что в указанных условиях полученные поляризационные кривые характеризуются невозможностью отразить скорость какого-либо процесса, так как являются суммарными характеристиками всех реакций протекающих на электроде.

Исследования по выявлению температурной зависимости удельной электропроводности растворов проводились с помощью кондуктометра типа КЭЛ-1М с первичным преобразователем [78].

Для изучения процессов электрохимической очистки использовались реальные СВ, прошедшие этап механической очистки по методике описанной в п. 2.2.2.

2.2.4. Изучение физико-химических характеристик сорбционных материалов

Исследование основных физико-химических характеристик гранулированного композитного сорбционного материала, получаемого из отхода производства растительного происхождения – ТП и природного материала – БГ включало следующие основные этапы:

- 1. Определение химического и минералогического состава.** Химический состав исследуемых материалов определяли методами рентгенофлуоресцентного анализа и классической аналитической химии. Изучение минералогического состава природного материала производилось рентгенофазовым способом. Химический состав ТП определялся в аккредитованной лаборатории ООО «Центр экологического контроля» Волгоградской области и ФГУ «ЦЛАТИ по ЮФО» - филиал «ЦЛАТИ по Волгоградской области» на вакуумном волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре «Спектроскан макс-GV» с диапазоном содержания химических элементов от 11 (Na) до 92 (U). В приборе, для исследования анализируемого образца, в качестве облучателя используется рентгеновская трубка. В результате взаимодействия образца и рентгеновских лучей в самом объекте

исследования возникает вторичная флуоресценция. Кристалл-анализатор проводит измерение интенсивности излучения всех элементов, входящих в состав образца, последовательным спектральным сканированием. Каждый химический элемент характеризуется уникальным набором спектральных линий. Таким образом, анализ зарегистрированного спектра на наличие тех или иных линий позволяет детектировать наличие или отсутствие химических элементов, также возможно количественное определение концентрации элементов по измерению «яркости» данных линий [110]. Анализ и обработка результатов осуществлялись по стандартным методикам [114].

Оксидный состав БГ определялся согласно ГОСТ 28177-89 «Глины формовочные бентонитовые. Общие технические условия» и ГОСТ 21216.0-93 «Сырье глинистое. Методы анализа» [29, 30]. Потери при прокаливании (П.П.П.) образца БГ определялись следующим образом: навеску с БГ помещали в предварительно взвешенный и прокаленный тигель и постепенно нагревали в муфельной печи при температуре 950-1000°C до постоянной массы с выдержкой в течение 30 мин. П.П.П. определяли из выражения (2.4):

$$П.П.П. = \frac{G_1 \cdot 100}{G_2}, \quad (2.4)$$

где G_1 – разность в массе тигля с навеской до и после прокаливания, г;

G_2 – масса исходной навески, г.

Минералогический состав БГ анализировался рентгенофазовым методом, при котором длина волны рентгеновского излучения лежала в диапазоне 0,5–2 Å, что сравнимо с расстояниями между атомами кристаллической решетки [41, 117]. Распознавание рентгеновских дифрактограмм осуществлялось согласно рентгеновской картотеке. При анализе минералогического состава использовался данный определитель [9]. Согласно методикам [35, 120] возможно полуколичественное определение минералогического состава, то есть содержания минералов в исследуемой пробе.

Необходимо отметить, именно совокупность методов классической аналитической химии, рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа, позволяет определить с высокой точностью элементный, оксидный и минералогический состав анализируемых материалов.

2. Определение гранулометрического показателя веществ. Показатель гранулометрии (распределение по размерам частиц) является важной характеристикой разнодисперсных систем. Предварительно исследуемые пробы образцов ТП и БГ измельчались и фракционировались через набор сит с различным размером ячейки. Затем проводился анализ размеров частиц (в интервале от 0,2 до 600 мкм) с использованием

лазерного дифракционного анализатора размера частиц MicroSizer 201. Прибор способен анализировать гранулометрический состав в суспензиях, эмульсиях, аэрозолях и порошках. Полученные результаты выводятся в форме гистограммы в виде зависимости весовой доли частиц P_i от их диаметра D .

3. Химическая и термическая модификация сорбента на основе ТП и БГ.

Химическая (кислотная) активация заключалась в следующем. Образец сорбента в виде высушенных гранул определенного размера и диаметра, помещались в круглодонные колбы с обратным холодильником, добавлялось требуемое количество раствора серной кислоты (H_2SO_4) и в течение заданного времени необходимо было выдержать их при непрерывном перемешивании. Затем для предварительной промывки от непрореагировавшей кислоты содержимое выливалось в воду, после чего гранулы переносились на воронку Бюхнера и промывались до нейтральной реакции. *Термическая (высокотемпературная)* обработка проводилась в муфельной печи марки SHOL [41], куда исследуемые образцы в специальных условиях с соблюдением определенных температурных и временных режимом помещались в керамических тиглях без доступа кислорода. Изучение процесса активации и поиск ее рациональных условий (количественное соотношение раствора активатора и образца, температура обработки, продолжительность химической и термической активации) для достижения максимальной адсорбционной емкости подбирались экспериментально.

4. Изучение тепловых эффектов сорбента методом термогравиметрии.

Аналитический количественный способ, основанный на регистрации тепловых эффектов вследствие колебаний температуры среды при изменении массы образца адсорбента получил название – термография [119]. В представленной научно-квалификационной работе на основе данного метода анализа, производилось изучение теплофизических параметров, измеряемых в зависимости от температуры, регистрация которых осуществлялась с помощью дериватографа Q-1500 с последующей записью кривых: T , TG , DTA , DTG .

5. Исследование текстурных и структурно-морфологических характеристик сорбента. Величина удельной поверхности образцов была определена с помощью адсорбционного анализатора удельной поверхности и пористости TriStar II 3020. При использовании такого прибора применяется метод физической сорбции газов, конкретно в данном исследовании азот. Объем абсорбированного азота определялся по изменению давления при фиксированной температуре. На основании полученных значений было проведено измерение удельной площади поверхности по методу Брюнера–Эммета–Теллера (Brunauer-Emmett-Teller) или BET [45]. Согласно теории БЭТ, адсорбция многослойный процесс. При температуре ниже критической, каждая молекула адсорбированная из газовой фазы первого слоя способна образовывать центр адсорбции для молекул, образующих следующий слой, и так далее Теплота адсорбции во всех образованных слоях, кроме первого,

равна теплоте конденсации. Процесс конденсации находится в динамическом равновесии с процессом испарения (десорбции). Таким образом, данный метод основан на использовании уравнения изотерм полимолекулярной адсорбции БЭТ (формула 2.5):

$$A = A_m \cdot \frac{k}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \left[1 + (k-1) \cdot \frac{P}{P_s}\right]} \cdot \frac{P}{P_s}, \quad (2.5)$$

где A_m – адсорбционная емкость монослоя (насыщенного первого слоя), определяющаяся размером «посадочной» площадки молекулы газа;

k – константа, зависящая от энергии взаимодействия молекул в адсорбционном слое;

$\frac{P}{P_s}$ – отношение давления в системе к давлению конденсации.

если функцией считать величину, стоящую слева, а аргументом – $\frac{P}{P_s}$, то уравнение (2.5)

можно привести к линейному виду.

$$\frac{\frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \cdot A} = \frac{1}{A_m \cdot k} + \frac{k-1}{k} \cdot \frac{1}{A_m} \cdot \frac{P}{P_s}, \quad (2.6)$$

Теория БЭТ применяется для расчета удельной поверхности адсорбентов по экспериментально полученной изотерме адсорбции [34]. Чтобы определить удельную площадь поверхности адсорбента (S) строили график зависимости $P/P_s / (1 - P/P_s) \cdot A$ от P/P_s . По угловому коэффициенту прямой, равному $(k-1) / k \cdot A_m$ и величине отрезка, отсекаемого на оси ординат при $P/P_s = 0$ и равного $1 / A_m \cdot k$, рассчитывали A_m .

Удельную поверхность вычисляли по формуле (2.7), равное:

$$S = S_0 \cdot A_m \cdot N_a, \quad (2.7)$$

где S_0 – площадь, занимаемая одной молекулой газа в адсорбционном слое;

N_a – постоянная Авогадро, равная $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Уравнение (2.6) применимо в интервале P/P_s от 0,05 до 0,3, где при низких давлениях соотношение $P/P_s < 0,05$ и адсорбция является заниженной, а при высоких соотношениях давления $P/P_s > 0,3$ – адсорбция завышена.

Морфологические особенности поверхности сорбционного материала изучались с использованием сканирующего электронного микроскопа MIRA 3 LMU фирмы Tescan. Прибор оснащен системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments INCA Energy 350 с разрешающей способностью до 1 нм в режиме высокого вакуума. Система INCA Energy имеет чувствительность 133 эВ/10 мм². Исследование морфологии поверхности проводили в режиме высокого вакуума с использованием детектора вторичных (SE) электронов. Результаты увеличения выводятся без искажений во всем диапазоне увеличения [149].

Микроструктурные исследования поверхности сорбционного материала изучались на оптическом световом микроскопе марки: «AXIO imager 2.0» увеличением $\times 10$, $\times 100$, $\times 1000$. Изображение микроструктуры материала выводилось на монитор компьютера [102, 107].

6. Насыпную плотность – массу единицы объема свободно лежащего слоя адсорбента, включая объем пор, собственно, в исследуемом образце и в промежутках между его частицами определяли согласно ГОСТ 16190-70 [28].

Для измерения данного параметра использовался плотномер типа ПС-1. При определении насыпной плотности предварительно готовили пробу объемом 120-140 см³, которую получают однократным разделением общей (литровой) пробы исследуемого образца сорбента на восемь отдельных частей на универсальном механическом делителе согласно ГОСТ 16189-70 [27]. Насыпную плотность сорбента, высушенного до постоянной массы и измеренную в г/дм³, вычисляли по формуле 2.8:

$$\rho = \frac{\rho \cdot (100\% - W)}{100\%}, \quad (2.8)$$

где ρ – насыпная плотность воздушно-сухого сорбента, численно равная массе, г;

W – влажность сорбента, %.

Влажность сорбента (W) определяли следующим образом: образцы подвергали сушке до постоянной массы, при этом для конкретного сорбента режимы и условия данного процесса определялся по технической документации, утвержденной в установленном порядке. Затем сравнивались массы до и после сушки. Итоговым результатом является среднее арифметическое трех опытов. Допускаемое отклонение между определениями не должно превышать 1,5 абс. % от среднего арифметического полученных результатов [27].

7. Влажность сорбционного материала находилась согласно ГОСТ 12597-67 [25]. Предварительно взвешенный стакан с навеской исследуемого сорбента сушился в течение одного часа при температуре 105-110°C. Затем стакан охлаждался и повторно взвешивался. Массовую долю влаги определялась по формуле 2.9:

$$X = \frac{m_1 - m_0}{m_0 - m} \cdot 100, \quad (2.9)$$

где m_1 – масса исходного адсорбента со стаканом, г ;

m – масса стакана, г;

m_0 – масса высушенного адсорбента со стаканом, г.

8. Определение pH сорбента проводилось согласно ГОСТ 6217-74 [24]. Опытный образец массой 10 г кипятился в 100 см³ дистиллированной воды в течение 3 минут. Далее полученный раствор фильтровался и определялось итоговое значение pH с использованием иономера И-500.

9. Определение содержания золы осуществлялось методом по ASTM D 2866-70 «Общее содержание золы в активных углях» [111]. Согласно данному стандарту, необходимо предварительно высушить исследуемую пробу: для этого ее выдерживали 3 часа при температуре 150°C. Затем образец переносился в фарфоровый тигель, нагревался до температуры 250±25°C и выдерживался в течение 1 часа. После тигель с образцом охлаждался до комнатной температуры и взвешивался с точностью до четвертого знака после запятой, и опять помещался в печь на 5 часов при температуре 650°C до достижения постоянства массы. По истечении 5 часов опытный образец остужался до комнатной температуры и взвешивался с точностью до четвертого знака после запятой. Содержание золы в процентах определялось по формуле (2.10):

$$A = 100 - \frac{F - G}{B - G}, \quad (2.10)$$

где G – масса пустого тигля, г;

B – масса тигля с сухой пробой, г;

F – масса тигля с пробой и золой, г.

10. Фракционный состав сорбционного материала находился по ГОСТ 16187-70 [26]. На вибрационном сите с комплектом из пяти сит с поддоном проводилось фракционирование сорбционного материала по размеру частиц. Затем в процентах по

отношению к первоначальной навеске выражался остаток сорбента на каждом сите по формуле (2.11).

$$X = \frac{m}{M} \cdot 100\% , \quad (2.11)$$

- где X – содержание частиц сорбента данной фракции, %;
 M – масса сорбента до просеивания, г;
 m – масса сорбента, оставшегося на данном сите после просеивания, г.

Фракционный состав сорбента по диаметру частиц устанавливался, как среднее арифметическое двух последовательных определений. Расхождение между ними не должно было превышать:

- 3 абс. % – для сорбентов с диаметром частиц 1,0–1,5 мм и выше;
- 5 абс. % – для сорбентов с диаметром частиц 0,5–1,0 мм.

11. Оценка сорбционно-кинетических характеристик исследуемого сорбента.

Для изучения поглотительной способности сорбента по отношению к органическим красителям применялся спектрофотометрический метод измерения с использованием *метиленового голубого* (МГ) [61]. Концентрация МГ рассчитывалась по градуированному графику. Чтобы определить равновесную концентрацию красителя необходимо найти максимум поглощения исследуемых растворов, соответствующий аналитической длине волны и построить градуировочный график.

В мерных колбах объемом 50 см³ готовились стандартные растворы МГ, для этого пипеткой вносили 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ красителя, далее раствор доводился дистиллированной водой до метки и перемешивался. В кювету с толщиной слоя в 10 мм заливался эталонный раствор средней концентрации, оптическая плотность измерялась в диапазоне действия длин волн от 450 до 750 нм. Затем строился спектр поглощения и определялась длина рабочей волны. Графическим способом находилась равновесная концентрация МГ. Параметры эксперимента по определению сорбционных свойств по отношению к МГ исследуемого материала следующие: масса навески сорбента – 1 г, объем рабочего раствора – 20 мл, концентрация индикаторов – 20 мг/л, время контакта - 24 часа, трехкратное повторение. Удельную поверхность рассчитывали по формулам (2.12):

$$G = \frac{C_0 - C}{m \cdot M} \cdot \frac{V}{1000 \cdot 10^{-3}} , \quad (2.12)$$

где Γ – величина адсорбции, ммоль/дм³;

C_0 – первоначальная концентрация, г/ дм³;

C – концентрация после адсорбции, г/ дм³;

V – количество исходного раствора метиленового голубого, см³;

m – масса навески сорбента, г;

M – молярная масса метиленового голубого, г/моль.

$$S_{уд.} = \Gamma_{\infty} \cdot N_A \cdot W_0, \quad (2.13)$$

где Γ_{∞} – предельная сорбция, ммоль/г;

N_A – число Авогадро, моль⁻¹;

W_0 – площадь, занимаемая одним катионом метиленового голубого.

Эффективность сорбции рассчитывалась по уравнению (2.14):

$$a = \frac{(C_{исх} - C_k)}{C_{исх}} \cdot 100\%, \quad (2.14)$$

где $C_{исх}$ – исходная концентрация метиленового голубого в растворе, мг/дм³;

C_k – концентрация метиленового голубого в растворах после процесса сорбции, мг/дм³.

Изучение адсорбционной емкости **по йоду** проводилась по стандартному методу АWWA В 600-78 «Порошкообразный активный уголь». Навеска сухой пробы массой 1 г взвешивалась и помещалась в стеклянную колбу с притертой крышкой, емкостью 250 мл. Далее туда же капельным путем добавлялось 10 мл 5% раствора HCl , полученное содержимое взбалтывалось вращательными движениями до полного увлажнения исследуемого образца. Затем колба нагревалась на плитке, и раствор доводилась до кипения. На следующем этапе емкость с содержимым охлаждалась до температуры окружающей среды, после чего туда пипеткой добавлялся йодный раствор 0,001 н в количестве 100 мл, производилось быстрое закрытие колбы с последующим перемешиванием в течение 30 сек. Полученный раствор фильтровался через бумажный фильтр, первые 20–30 мл удалялись, оставшееся содержимое собиралось. Фильтрат подвергался перемешиванию в стакане стеклянной палочкой и переносился в объеме 50 мл в сосуд Эрленмауэра емкостью 250 см³. Затем проводилось титрование 0,1 н раствором тиосульфата натрия до полного исчезновения окраски (желтый оттенок). На следующем этапе добавлялось примерно 1 мл раствора крахмала и продолжалось титрование пока голубой цвет индикатора совсем не исчезал. Производилась фиксация

использованного объема раствора тиосульфата натрия. Значение йодного коэффициента рассчитывалось по формуле (2.15):

$$I = \frac{X}{M}, \quad (2.15)$$

где X – количество адсорбированного йода, мг,

$$X = 12,693N_1 - 279,246N_2V;$$

N_1 – нормальность йодного раствора;

N_2 – нормальность раствора тиосульфата натрия;

V – объем раствора тиосульфата натрия, мл;

M – масса активированного угля, г.

12. Определение химической и механической стойкости полученных гранул сорбента осуществляли по ГОСТ Р 51641-2000 [32]. Для определения *химической стойкости* полученных гранул сорбента проводился химический анализ проб кислотной, щелочной и нейтральной вытяжек, выдержанных в течение суток. *Механическая прочность* гранулированного сорбента определялась по значениям измельчаемости и истираемости. Навески гранулята, просеянные через сито №2, но не прошедшие сито №0,5, помещались в колбы и заливались дистиллированной водой. Колбы с гранулятом устанавливались во встряхивающий аппарат АВУ-6с на 24 часа., обеспечивающий 120 встряхиваний в минуту. По окончании процесса встряхивания пробы высушивались. Высушенные навески просеивались последовательно на ситах с размером ячеек 0,5 и 0,25. Масса сорбента (в граммах), прошедшего через сито № 0,5, но не прошедшая сито № 0,25, характеризовала измельчаемость сорбента (в объемных долях процента от общей массы навески). Истираемостью считалась масса сорбента (в граммах), прошедшая через сито № 0,25 (в объемных долях процента от общей массы навески материала). Согласно установленному нормативу ГОСТ Р 51641-2000 «Материалы фильтрующие зернистые» [32], значение измельчаемости не должно быть выше 4%, а значение истираемости не более 0,5%.

13. Изучение процессов адсорбции загрязняющих веществ сорбентом в статических и динамических условиях [66]. Для определения возможности и эффективности извлечения техногенных компонентов из реальных СВ сорбентом изучалась кинетика сорбции и на основании этого были построены изотермы сорбции. Исследование этих характеристик проводилось в *статических условиях* контактированием сточной жидкости, прошедшей предварительную механическую и электрохимическую очистку, с определенными навесками. При этом определялось время установления сорбционного равновесия. После контактирования СВ в течение времени, достаточного для установления равновесия и разделения твердой и

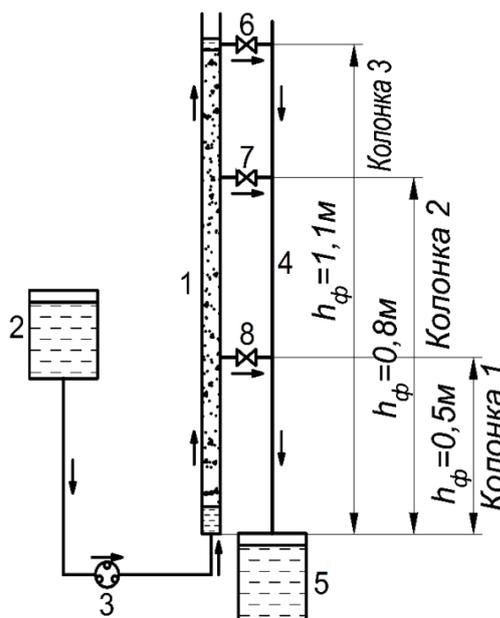
жидкой фаз, по убыли концентраций загрязняющих компонентов исследуемого материала определялась сорбционная емкость по формуле (2.16):

$$A = (C_0 - C_p) \cdot \frac{V}{m}, \quad (2.16)$$

где C_0 и C_p – начальная и равновесная концентрации компонента ($\text{мг}/\text{дм}^3$);
 V – объем раствора (л);
 m – масса сорбента (г).

На основании изотерм адсорбции анализировалась эффективность материала по извлечению загрязняющих веществ до уровня ПДК.

Исследования в *динамических условиях* проводились на проточной модели сорбционного фильтра. Установка (рисунок 2.2) состояла из сорбционной колонки (1), выполненной из оргстекла диаметром 25 мм и высотой 1100 мм, загруженной сорбентом. Подача СВ осуществлялась снизу регулируемым перистальтическим насосом (3) из резервуара (2). Отведение очищенной воды осуществлялось через линию (4) в резервуар (5). Отбор проб очищенной воды из фильтра осуществлялся в трех точках (6, 7 и 8). Пробоотборники (6), (7) и (8) располагались на высоте 1100 мм, 800 мм и 500 мм, соответственно. Таким образом, установка позволяла одновременно исследовать параметры работы сорбционных фильтров с высотой слоя загрузки 0,5 м (колонка 1), 0,8 м (колонка 2) и 1,1 м (колонка 3).



1 – сорбционная колонка; 2 – резервуар исходной воды; 3 – регулируемый перистальтический насос;
 4 – линия отвода очищенной воды; 5 – резервуар очищенной воды; 6,7,8 – устройства для отбора проб.

Рисунок 2.2 – Принципиальная схема модельной установки сорбционного фильтра

Полученные результаты использовались при построении выходных кривых сорбции, определения технологических параметров процесса, выборе рациональной скорости фильтрования сточной жидкости через колонку, нахождения и определения данных о временной возможности эксплуатации сорбента (фильтроцикла).

2.2.3. Методика определения токсичности сточных вод

Для определения хронической и острой токсичности сточных вод использовались тесты по смертности и изменению плодовитости церио-дафний (ФР.1.39.2007.03221). В качестве тест-организма в этом методе применяли цериодафнию *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg (Crustacea, Cladocera).

2.2.4. Методика определения эффективности очистки

Эффективность очистки реальных СВ [66], после каждого этапа обработки определялась на основании полученных результатов о начальных и конечных концентрациях того или иного загрязняющего компонента по методикам, описанным в п. 2.2.1., а затем рассчитывалась согласно выражению 2.17:

$$\mathcal{E} = \frac{(C_{нач.} - C_{кон.})}{C_{нач.}} \cdot 100\% , \quad (2.17)$$

где \mathcal{E} – эффективность очистки раствора, %;

$C_{нач.}$ и $C_{кон.}$ – начальная и конечная концентрации загрязняющих веществ, соответственно, мг/дм³.

2.3. Математическая обработка экспериментальных данных

При исследованиях достаточно часто приходится проводить аппроксимацию полученных опытных значений [1].

В диссертационной работе математическая обработка полученных экспериментальных данных осуществлялась с помощью метода наименьших квадратов, который выражает аналитические условия достижения суммой квадратов отклонений (формула 2.18) своего наименьшего значения.

$$Z = \sum_{i=0}^n [f(x_i) - \varphi(x_i)]^2 \rightarrow \min , \quad (2.18)$$

Аппроксимация экспериментальных данных проводилась с помощью программного пакета *Microsoft Excel* с целью их упорядочивания и построения графика с последующим подбором подходящей аппроксимирующей функцией.

Оценку степени близости аппроксимации полученных опытных значений описывалась квадратом множественного коэффициента корреляции (формула 2.19) [1]:

$$R^2 = \frac{SS_{pez}}{SS_{yy}} = \frac{\sum_{j=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{j=1}^n (y_i - \bar{y})^2}, \quad (2.19)$$

где y – наблюдаемое в эксперименте значение переменной;

\hat{y} – прогнозируемое полученной зависимостью (моделью) значение переменной;

\bar{y} – среднее значение переменной.

Применение данного коэффициента широко распространено, так как его чаще всего используют для оценки адекватности модели. Коэффициент находится в диапазоне: $0 < R^2 \leq 1$ [83]. Если есть возможность выбрать тип аппроксимирующей функции, то следует выбрать функцию с коэффициентом детерминации, стремящимся к 1.

В случае отсутствия модели изучаемого процесса и неопределенности формы зависимости, применяют технику регрессионного анализа для построения модели [83]. Построение модели такого типа состоит из следующих этапов:

- выбор входных переменных или факторов, влияющих на протекание процесса;
- устанавливается вид переменной, которая описывает результативность процесса;
- определяется вид приближённого регрессионного уравнения;
- вычисляются коэффициенты регрессии;
- определяется значимость коэффициентов регрессии с использованием критерия Стьюдента t ;
- определяется адекватность уравнения регрессии с применением критерия Фишера;
- устанавливается совместная доверительная область для коэффициентов регрессии.

Выводы к главе 2

1. Определены объекты исследования: СВ, образующиеся в результате производственно-хозяйственной деятельности на предприятии табачной индустрии РФ многотоннажный отход производства ТФ растительного происхождения – ТП и природный материал – БГ для получения сорбента, который можно использовать для очистки производственных стоков.

2. На основании имеющегося оборудования, с помощью которого осуществлялись необходимые измерения, подобраны методики по определению физико-химических показателей, исследуемых СВ.

3. Проведение лабораторных исследований на возможность применения поэтапной технологии очистки СВ методами отстаивания, электроокисления и сорбцией осуществлялись по стандартизованным методикам на экспериментальных установках, с применением современного технологичного оборудования и приборов, обеспечивающих необходимую точность и достоверность результатов измерений.

4. Применялись стандартные ГОСТИрованные методики для определения основных физико-химических показателей гранулированного композитного сорбционного материала: химического, минералогического, фракционного и гранулометрического составов; тепловых эффектов методом термогравиметрического анализа; текстурных, структурно-морфологических и сорбционно-кинетических характеристик – по теории БЭТ, с использованием сканирующей микроскопии и по показателям активности поглощения фильтрующих гранул (метиленовой голубой и йода) соответственно; насыпной плотности, влажности, рН, зольности, химической и механической стойкости сорбента.

5. Для подтверждения достоверности результатов производимых исследований использовался метод наименьших квадратов, на основании которого определялись значения коэффициентов, адекватно описывающие получаемые экспериментальные зависимости.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Выявление основных источников образования сточных вод на табачных фабриках (ТФ)

При проектировании системы канализации промышленных предприятий, в частности и пищевой отрасли, прежде всего, следует решить вопрос о возможности использования СВ для различных производственных целей без слива их в открытые водоемы или канализационную сеть, а также о целесообразности получения из них ценных веществ [16, 88].

Отечественные и зарубежные ученые [18, 22, 62, 64, 130, 135, 139, 144] активно занимаются разработкой технологий очистки СВ от органических и неорганических загрязнений, однако, несмотря на большое количество подобных исследований актуальным вопросом является индивидуальный подбор рационального и эффективного способа извлечения загрязнений из некондиционных вод ПТП. Например, микробиологические методы отличаются громоздкостью в аппаратурном оформлении, а также не обеспечивают очистки стоков от ионов тяжелых металлов, хлоридов, сульфатов, ПАВ и других анионов кислот. Одним из существенных недостатков реагентного способа, является вторичное загрязнение очищенной воды. Поэтому современное решение проблемы очистки СВ пищевой отрасли, в связи с возрастающей за последние годы нагрузкой на окружающую среду и, как следствие, постоянным увеличением стоимости воды как производственного ресурса, должно отвечать двум основным критериям: первое обеспечение необходимого качества очищаемой воды для многократного использования в производственном процессе и второе иметь эколого-экономическую целесообразность.

В качестве конкретного примера решения обозначенных выше проблем в диссертационной работе рассматривалось одно из ПТП, расположенных на территории Российской Федерации.

Водоснабжение предприятия осуществляется водой питьевого качества, которая используется на хозяйственно-питьевые, бытовые и производственные нужды работающих, на душевые в бытовом помещении, на приготовление пищи в столовой, в котельной, в системе теплоснабжения, в лабораториях физического и химического профиля и здравпункте.

Нормативный расход питьевой воды определяется в соответствии с требованиями [108, 109].

Система водоснабжения, рассматриваемой ТФ прямоточная с локальным водооборотным циклом, обеспечивающим необходимый температурный режим на воздухоохладительных устройствах кондиционирования с помощью холодильных машин, оснащенных воздушным охлаждением. Исключение составляет система кондиционирования табачного и сигаретного цехов, в которой конденсаторы холодильных машин охлаждаются

оборотной водой с помощью вентиляторной градирни. В котельной установлены паровые котлы. Пар используется на технологические нужды, а приготовление горячей воды в пароводяных подогревателях для отопления, вентиляции и горячего водоснабжения. Конденсат возвращается для повторного использования и частично потребляется в процессе производства.

Система канализации СВ на рассматриваемом предприятии (неполная отдельная): совместная хозяйственно–бытовая с производственной и ливневая. Хозяйственно-бытовые и производственные СВ фабрики по одному выпуску поступают в городскую канализационную сеть. Поверхностный сток после механической очистки поступает на рельеф.

Потребление воды на технологические нужды основных производств, осуществляется в табачном и сигаретном цехах. Она используется в процессах расщипки исходного сырья, кондиционирования с увлажнением и обработкой паром, а также при соусировании (добавлении ароматических и вкусовых добавок) и для промывки оборудования.

Процентное распределение водопотребления и водоотведения, рассматриваемого предприятия в соответствии с балансовой схемой приведено на рисунке 3.1.

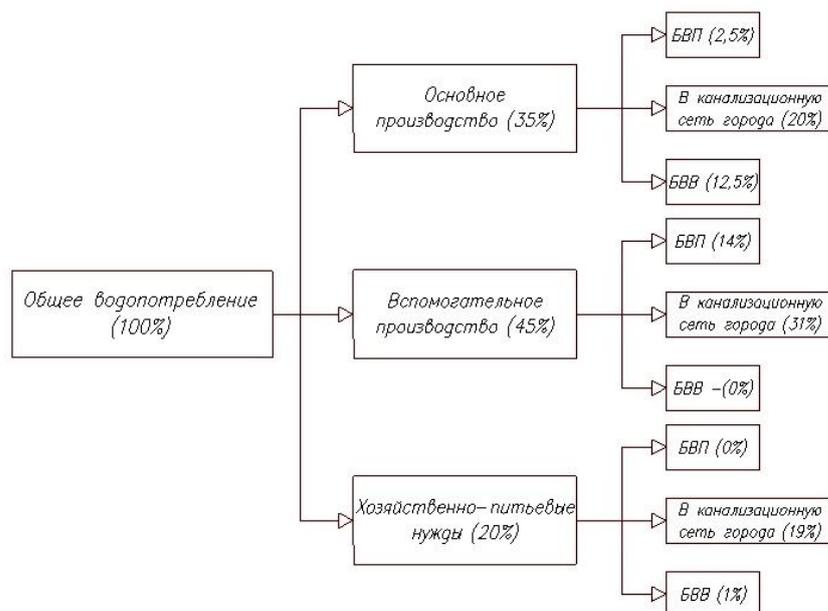


Рисунок 3.1 – Годовое распределение водопотребления и водоотведения предприятия табачной индустрии РФ, %.

Данные о водном хозяйстве ТФ, представленные на рисунке 3.1, свидетельствуют, что на производственный процесс фабрики используется порядка 35 % воды от общего водопотребления. Сюда входит безвозвратное водопотребление (БВВ), составляющее 12,5 %, безвозвратные потери (БВП) – порядка 2%. В результате анализа в работе предложено разработать схему локальной очистки СВ, реализация которой позволит создать ЗСВ на

рассматриваемом предприятии для уменьшения количества используемой воды на нужды основного производства.

Поэтому объектом исследования являлись СВ, образующиеся в результате производственной деятельности ТФ, которые вследствие отсутствия на обозначенном предприятии предварительной очистки поступают в городскую канализационную сеть (рисунок 3.2).

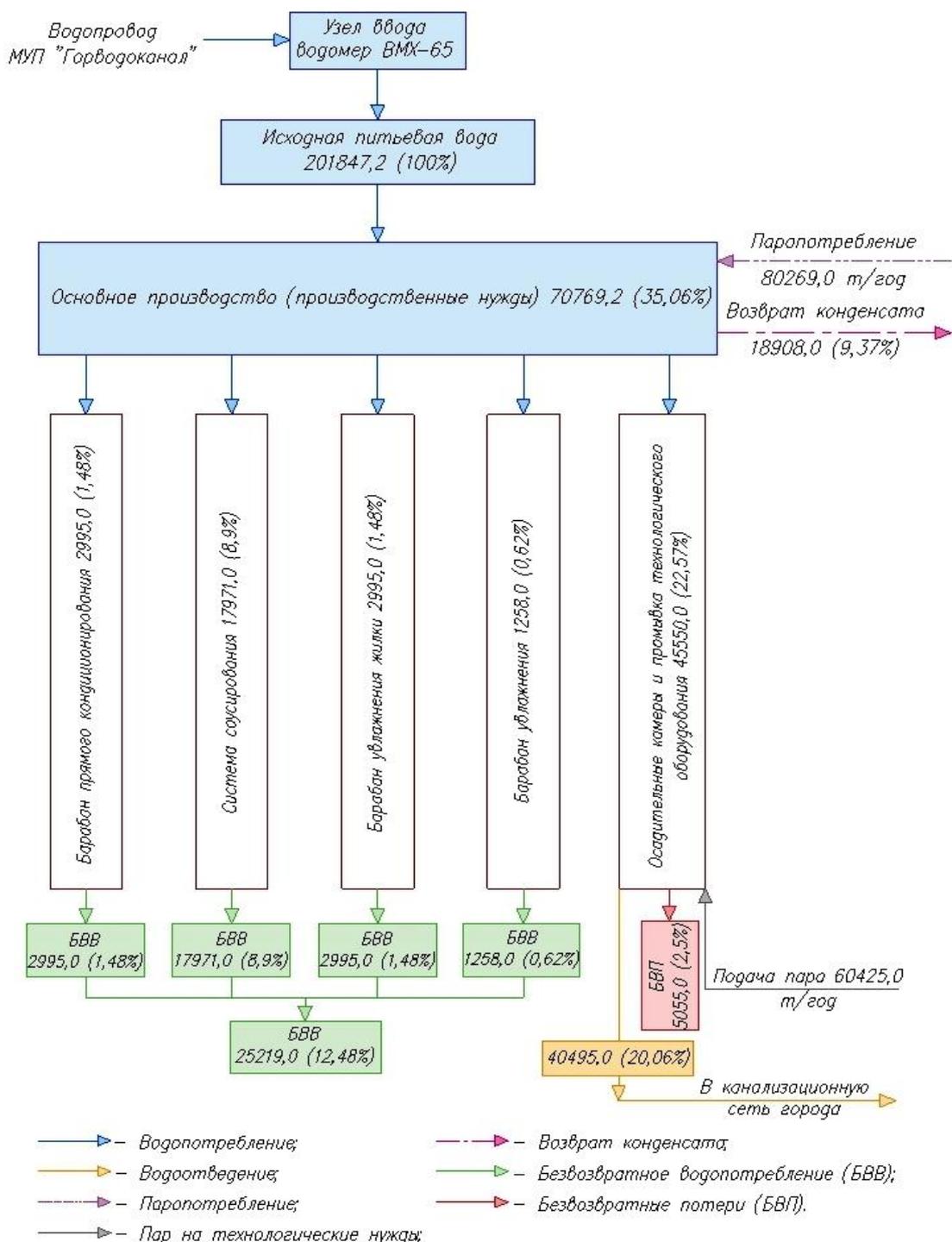


Рисунок 3.2 – Балансовая схема водопотребления и водоотведения основного производственного процесса предприятия табачной индустрии РФ, м³/год (%).

3.1.1. Химический состав сточных вод ТФ

Для выявления основных загрязняющих веществ был детально изучен технологический процесс и определены среднесменные значения химического состава СВ, образующихся на ТФ в контрольном колодце перед выпуском в городскую канализационную сеть, таблица 3.1.

Аналитический контроль проб СВ производился согласно требованиям [31, 77] с помощью средств измерений, применяемых при проведении контрольно-химических анализов, перечисленных в п. 2.1. главе 2 (таблица 2.2).

Из данных таблицы 3.1. следует, что анализируемые СВ имеют многокомпонентный состав, а значения концентраций загрязнений превышают нормативы предельно допустимых концентраций (ПДК) для сброса в городскую канализационную сеть г. Волгограда по следующим основным показателям: БПК_{полн}, ХПК, АПАВ, взвешенным и азотсодержащим веществам, а также по сухому остатку.

Поэтому следующим этапом работы по изучению химического состава производственных СВ ТФ стало определение основных мест их образования в технологической цепочке, до смешения с хозяйственно - бытовыми с целью детального количественного анализа, так как качественная характеристика фабричных стоков важна для выбора оптимальной схемы очистки. Выбор пунктов отбора проб производился с учетом схемы расположения сетей водоотведения ТФ. Места отбора СВ, рассматриваемой ТФ представлены на рисунке 3.3.

Результаты качественного и количественного химического анализа отобранных проб СВ в пяти основных пунктах их образования сведены в таблице 3.2. На основании полученных данных построена сравнительная диаграмма превышений загрязняющих веществ СВ в соответствие с нормативными требованиями [99].

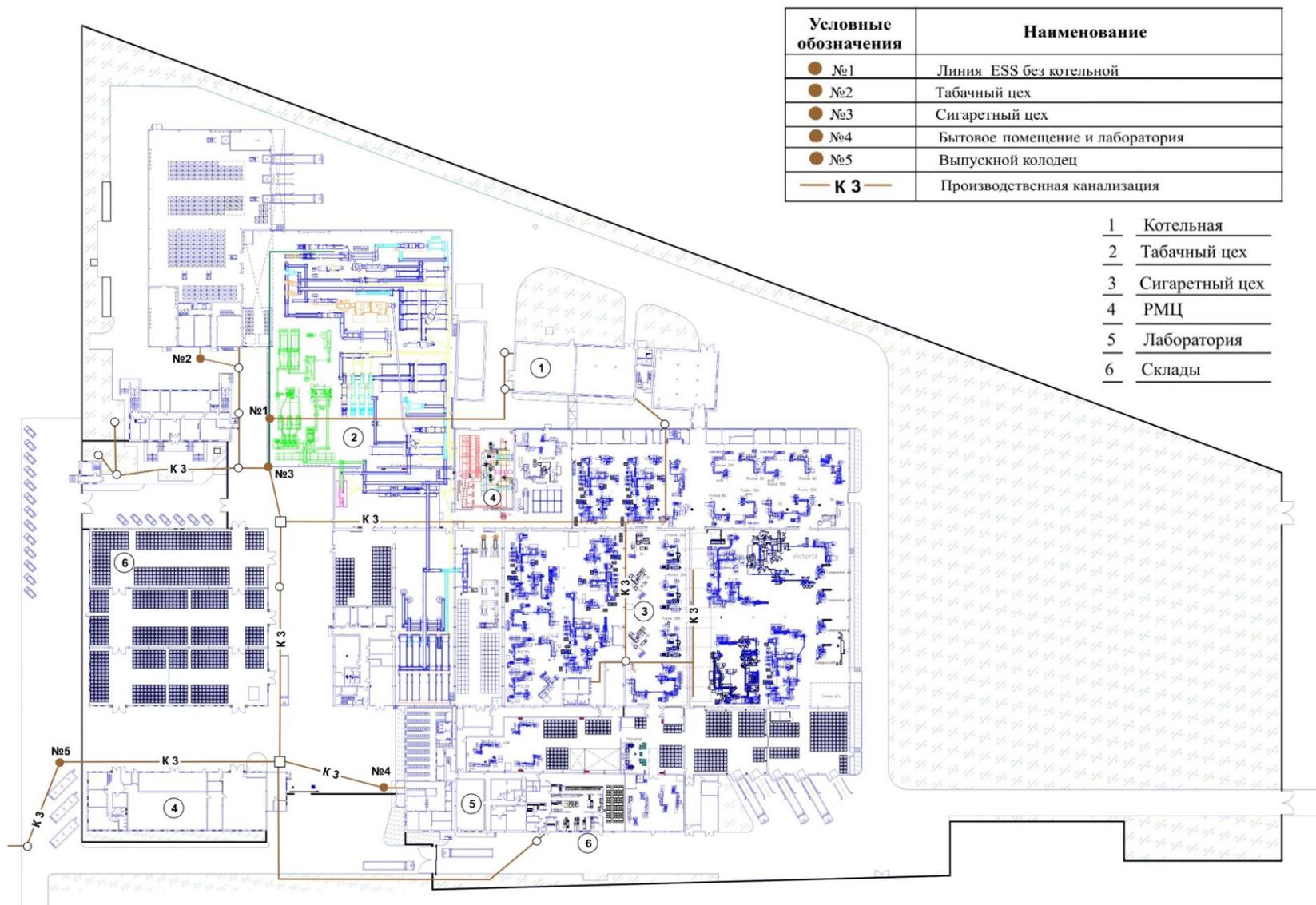


Рисунок 3.3 – Генплан предприятия табачной индустрии РФ с местами отбора проб

Таблица 3.1 – Усредненные среднесменные показатели химического состава СВ, образующихся на предприятии табачной индустрии РФ

Показатель загрязняющих веществ	ПДК *	Время отбора, ч							
		8.00	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00
Взвешенные вещества, мг/дм ³	41,09	63,00	37,00	111,00	56,00	130,00	25,00	147,00	87,00
БПК _{полн} , мг·О ₂ /дм ³	34,44	830,00	557,00	1261,00	591,00	716,00	808,00	1404,00	1397,00
ХПК, мг·О ₂ /дм ³	51,66	1235,00	848,00	1723,00	875,00	1098,00	1240,00	2218,00	2178,00
Железо _{общ.} , мг/дм ³	0,24	0,21	0,23	0,17	0,19	0,20	0,15	0,18	0,22
АПАВ, мг/дм ³	0,41	1,97	0,44	0,69	0,96	0,83	1,50	1,01	1,45
Сульфаты, мг/дм ³	97,30	73,00	75,00	78,00	74,00	72,00	69,00	71,00	74,00
Сухой остаток, мг/дм ³	490,00	605,00	703,00	1139,00	774,00	719,00	716,00	1824,00	694,00
Фосфаты, мг/дм ³	1,30	0,60	0,21	1,31	0,85	0,49	0,67	0,38	0,41
Нефтепродукты, мг/дм ³	0,86	0,68	0,76	0,73	0,55	0,81	0,72	0,90	1,20
Жиры, мг/дм ³	10,00	9,60	8,35	6,82	2,80	7,00	8,44	4,60	5,50
Аммоний, мг/дм ³	26,98	22,20	28,30	54,20	30,20	35,30	29,70	33,20	24,00
Прокаленный остаток, мг/дм ³	-	217,00	220,00	231,00	223,00	219,00	219,00	234,00	223,00
Водородный показатель, рН	6,5-8,5	6,13	6,22	5,73	6,58	6,35	5,69	6,37	6,48
		Чистка СЦ	Чистка и мойка оборудования ТЦ			Работа оборудования ТЦ			
		Работа столовой							
		Работа СЦ							

Примечание. * Нормативы ПДК загрязняющих веществ, установленные согласно [99];

** Отбор проб производился в период с 2015 по 2017 гг. по показаниям счетчика усредненный расход воды – 91 м³ (-30% СВ), на стоки приходится – 63,7 м³.

Таблица 3.2 – Усредненные показатели химического состава СВ, образующихся на предприятии табачной индустрии РФ за период 2015-2017 гг.

Места отбора проб (категория СВ) Наименование показателей	ПДК	ФК	ПДК	ФК	ПДК	ФК	ПДК	ФК	ПДК	ФК
	№1 – линии ESS и CRES		№2 – бытовые табачного цеха		№3 – сигаретный цех		№4 – быт. помещ. +лаб. корпус		№5 – выход с фабрики	
	Производственные		Хоз.-бытовые		Производственные		Хоз.-бытовые		Смешанные	
Взвешенные вещества, мг/дм ³	41,09	153	41,09	22	41,09	242	41,09	38	41,09	181
БПК _{полн.} , мг·О ₂ /дм ³	34,44	1410	34,44	59	34,44	543	34,44	244	34,44	1856
ХПК, мг·О ₂ /дм ³	51,66	2455	51,66	97	51,66	824	51,66	373	51,66	2830
Железо (общ.), мг/дм ³	0,24	0,12	0,24	0,18	0,24	0,23	0,24	0,15	0,24	0,2
Жиры, мг/дм ³	10	5,7	10	1,69	10	2,78	10	4,3	10	5,9
Аммоний (NH ₄), мг/дм ³	26,98	44,11	26,98	8,08	26,98	48,35	26,98	12,77	26,98	32,5
Нефтепродукты, мг/дм ³	0,862	0,59	0,862	0,44	0,862	0,62	0,862	0,42	0,862	0,94
АПАВ, мг/дм ³	0,41	23,6	0,41	6,4	0,41	24,8	0,41	30,2	0,41	21,8
Фосфаты, мг/дм ³	1,3	< 0,05	1,3	0,66	1,3	0,85	1,3	0,14	1,3	0,56
Сульфаты, мг/дм ³	97,30	83	97,30	71	97,30	78	97,30	77	97,30	75
Сухой остаток, мг/дм ³	490	920	490	160	490	782	490	162	490	834
Прокаленный остаток, мг/дм ³	-	250	-	217	-	229	-	220	-	225
pH	6,5-7,5	6,1	6,5-7,5	7,75	6,5-7,5	8,8	6,5-7,5	7,2	6,5-7,5	6,69

Примечание. * ПДК установлены согласно [99];

**ФК – фактическая концентрация.

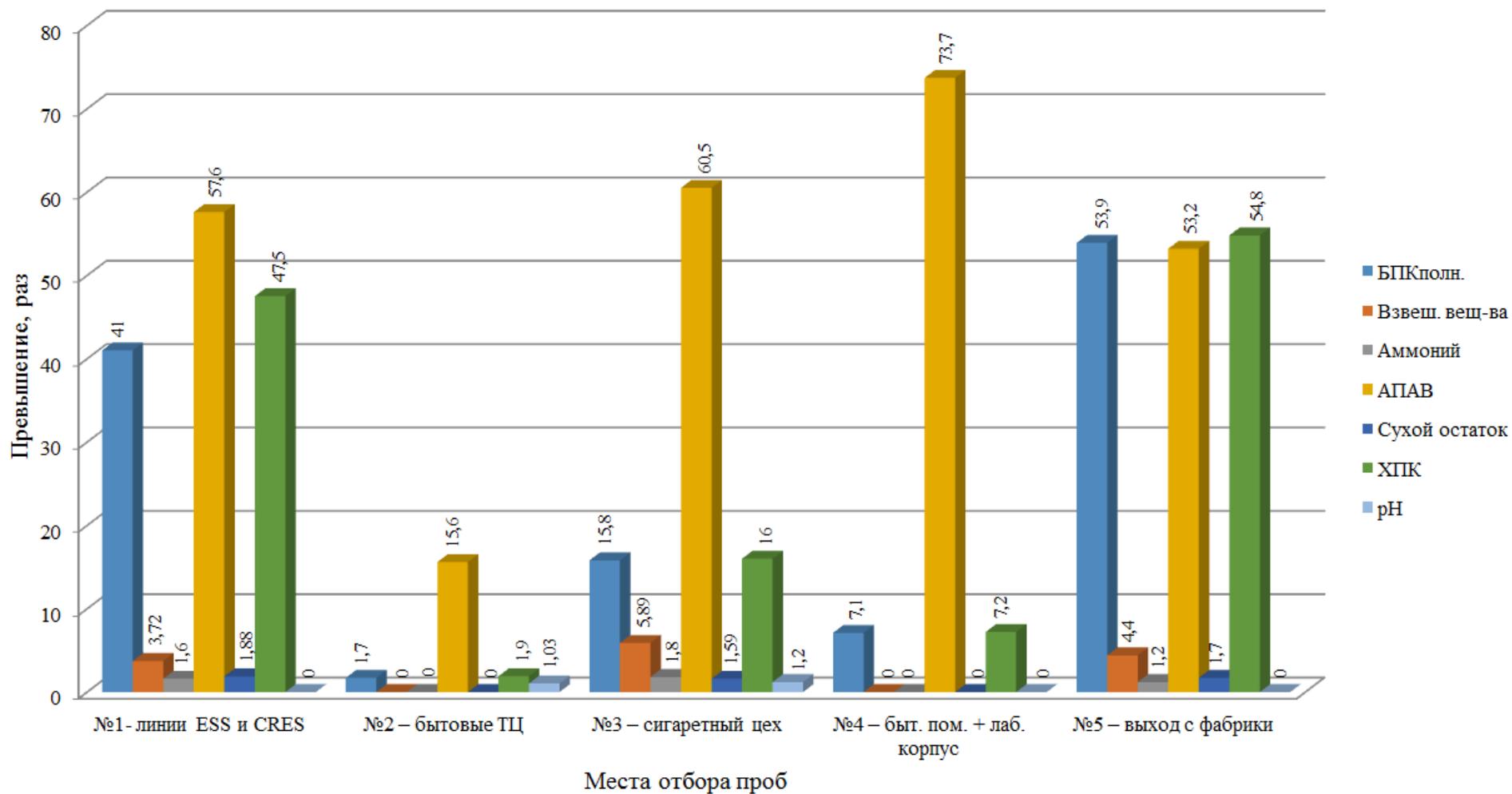


Рисунок 3.4 – Диаграмма превышений ПДК по загрязняющим веществам предприятия табачной индустрии РФ

Из представленных в таблице 3.2 и на диаграмме (рисунок 3.4) данных, очевидно, что основная величина загрязняющих веществ образуется в следующих производственных процессах (рисунок 3.5): **1) рабочие линии ESS и CRES**, предусматривающие подготовительный этап обработки исходного сырья (табачной жилки), которые сопровождаются следующими технологическими операциями: дробление, просеивание, очищение от металлических примесей, обработка перегретым паром, расщепление, увлажнение и нанесение добавок, улучшающих физические и вкусовые свойства табака [74]; **2) сигаретный цех**, куда заранее подготовленный табак транспортируется для производства готовых табачных изделий [80].



а) – Мойка скребкового механизма от клея;



б) – Отходы после расщепления табачной жилки;



в) – Ёмкость для смыва остаточных компонентов, образующихся в результате расщепления табачной жилки;



г) – Промывка ёмкостей после использования ароматических соусов в технологическом процессе.

Рисунок 3.5 – Источники образования СВ в результате производственного процесса на предприятии табачной индустрии РФ

Табачное сырье, используемое на различных ТФ имеет множество компонентов в своем составе: золу, клетчатку, смолы, пектиновые вещества, общий и белковый азот (белки, аминокислоты, амиды, нитраты, аммиак, алкалоиды), никотин, углеводы, эфирные масла и растворимые в них органические кислоты (лимонная, яблочная и др.), танины (полифенолы, фенолокислоты) и некоторые другие неидентифицированные углеводы и органические кислоты [115]. Более половины перечисленных выше ингредиентов являются ценными веществами, находящими свое применение в разных областях: пищевой отрасли,

сельском хозяйстве, медицине, фармакологической и косметической промышленности [132, 147].

3.1.2. Выбор метода очистки сточных вод

В модельных лабораторных условиях были опробованы некоторые механические, физико-химические и химические методы очистки. Данные по результатам очистки обозначенными способами с учетом выявленных загрязняющих компонентов СВ с превышением ПДК (таблица 3.2) представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Сравнительная характеристика методов очистки СВ

Наименование показателя		Механическая очистка		Биологическая очистка (биореактор)	Сорбция	Реагентная окисление (H ₂ O ₂ , MnO ₂)	Электрохимическое окисление
		Отстаивание	Фильтрация				
Эффективность очистки, %	БПК _{полн}	15-20	18-25	87-90	17-22	85-89	90-94
	ХПК	17-25	20-28	92-95	20-29	91-96	92-96
	Взвешенные вещества	43-52	83-90	81-87	30-36	15-25	72-81
	Аммоний (NH ₄)	2-9	15-17	80-92	89-91	85-88	41-45
	АПАВ	1-5	8-10	94-97	88-94	82-91	85-92
Примечания		Может являться только предварительным этапом очистки воды. В данном случае не может применяться как основной метод очистки.		Высокие капитальные затраты, необходимость строгого соблюдения технологического режима очистки (поддержание заданного уровня насыщения кислородом и температуры процесса) – недостатки метода	Высокие значения концентраций БПК _{полн} и ХПК СВ делают применение метода сорбции экономически невыгодным.	Окисление происходит до CO ₂ и H ₂ O; процесс окисления взрывоопасен, метод очень чувствителен к концентрации H ₂ O ₂ , температуре, свету.	Высокая эффективность метода обеспечивается необходимостью подбора оптимальных условий электроокисления: материала электродов; плотности тока; время электрообработки. От этого также зависит общий расход электроэнергии.

По результатам предварительных исследований выявлено, что наиболее эффективными являются методы биологической и реагентной очистки, а также сорбция и электрохимическое окисление. Однако каждый из представленных в таблице 3.3 способов имеет свои недостатки.

Биологическая очистка является наиболее экологически чистым методом, но область ее применения ограничивается условиями проведения очистки: диапазоном активности биопрепаратов, температурой, кислотностью, концентрацией загрязнения, аэробными условиями [134, 142].

Метод реагентного окисления не выгоден с экономической точки зрения, так как требует значительных расходов реагентов. К тому же данный метод пожаро- и взрывоопасен [128], а также в результате обработки происходит окисления органических соединений, которые входят в состав загрязнений, до CO_2 и воды, что препятствует выделению и анализу загрязняющих компонентов.

Сорбционный метод является весьма эффективным для извлечения из СВ многокомпонентных примесей при их низкой концентрации [131, 145]. При очистке высококонцентрированных стоков, какими и являются некондиционные воды рассматриваемой ТФ, адсорбция будет эффективна в качестве стадии доочистки.

Таким образом, результаты предварительных лабораторных исследований свидетельствуют о том, что основному требованию, предъявляемому к технологии очистки СВ на ТФ, а именно доведение производственных стоков до ПДК загрязняющих веществ, позволяющих как сбрасывать очищенную воду в канализационную сеть города, так и многократно использовать ее в технологическом процессе, отвечает способ электрохимического окисления. К преимуществам метода относятся высокая эффективность при очистке высококонцентрированных по показателям $\text{БПК}_{\text{полн}}$ и ХПК СВ, надежность и быстрый ввод установок на рабочий режим эксплуатации [17, 133].

Исходя из состава СВ, образующихся на ТФ, предложена предварительная технологическая схема очистки, базирующаяся на методе электрохимического окисления в сочетании с предварительной механической очисткой и последующей доочисткой сорбционным методом. В качестве основного этапа очистки СВ табачного производства выбран метод электрохимического окисления, так как он, по сравнению с биологической и реагентной очисткой, имеет ряд преимуществ: позволяет сократить производственные площади, требуемые для размещения оборудования; дает возможность коррекции параметров проведения процесса очистки в зависимости от физико-химических свойств обрабатываемой жидкости; простота эксплуатации установок; легкость автоматизации работы сооружений [129]. Более того, в большинстве случаев метод электроокисления сточной

жидкости является экологически чистой технологией, поскольку позволяет исключить вторичное загрязнение воды анионными и катионными остатками, характерными для реагентных методов. Доочистка СВ сорбционным способом позволит удалить из загрязненной жидкости примеси в широком диапазоне их химического состава до необходимой остаточной концентрации, в результате чего возможно повторное использование воды на технические нужды предприятия. Однако эффективность процесса сорбционного извлечения из воды загрязнителей напрямую связана с выбором сорбционного материала, в качестве которого могут быть использованы активные угли, природные минералы, а также твердые отходы промышленности, обладающие достаточной развитой пористой структурой.

Дальнейшие исследования проводили в несколько этапов:

1) определение параметров выделения из СВ, рассматриваемого предприятия, грубодисперсных примесей методом отстаивания;

2) исследование и выбор оптимальных значений технологических параметров проведения электроокисления: материал электродов, анодная плотность тока, время электрообработки, температура и *pH* обрабатываемой жидкости, а также концентрация поваренной соли;

3) изучение особенностей сорбционной очистки СВ ТФ, прошедших предварительную механическую и электрохимическую обработку, а именно выбор сорбционного материал и условий проведения процесса сорбции специфических загрязнений, характерных для рассматриваемых производственных стоков.

3.2. Определение оптимальных параметров выделения из сточных вод ТФ грубодисперсных примесей

Поиск рациональных параметров выделения грубодисперсных примесей из смешанного стока, состав которого представлен в таблице 3.2, осуществлялся согласно методике описанной в п. 2.2.2., главы 2.

В результате проведения опытов по изучению процесса седиментации на реальных СВ была получена седиментационная кривая кинетики отстаивания – $\mathcal{E}=f(\tau)$: где (\mathcal{E}) – эффективность осаждения взвешенных веществ, %; (τ) – время отстаивания в минутах. Действенность такой очистки анализировали по стандартным методикам, представленным в п. 2.2.1. Отбор проб отстоянной воды проводили строго из среднего слоя жидкости. На рисунке 3.6 изображена кривая отстаивания для смешанного стока (в соответствии с таблицей 3.2).

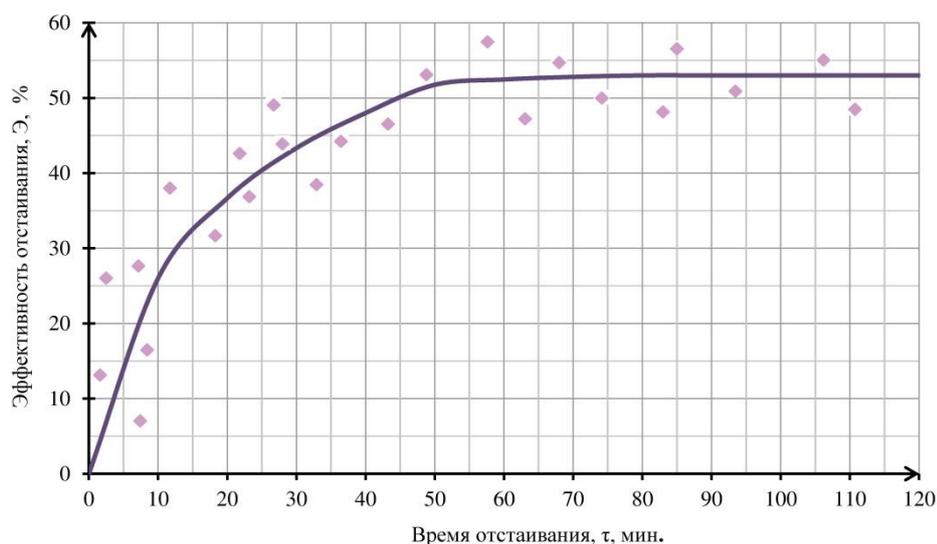


Рисунок 3.6 – Зависимость эффективности (Э) очистки СВ предприятия табачной индустрии РФ от времени отстаивания (τ).

Полученная зависимость позволяет сделать вывод о том, что осветление отстаиваемых вод зависит от времени отстаивания и от первоначальной концентрации грубодисперсных примесей. Также установлено, что достаточно высокий эффект безреагентной очистки (52-53%) достигается при времени отстаивания 50 - 60 минут.

3.3. Электрохимическое окисление исследуемых сточных вод

3.3.1. Исследование кинетики электроокисления органических загрязнений

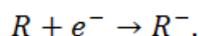
Электрохимическое окисление загрязненных СВ в анодном поляризационном состоянии, представляет собой обработку некондиционной жидкости постоянным электрическим током, с помощью аппарата, снабженного нерастворимыми электродами.

Чтобы успешно использовать данный метод необходимо провести ряд экспериментальных исследований, на основании которых, подобрать материал анода и параметры режима обработки.

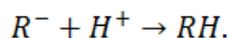
При применении данного способа, так же была изучена кинетика реакций в приэлектродном пространстве. В результате было установлено, что в анодном пространстве происходит процесс разрушения (деструкции) органических веществ, который значительно снижает исходную величину значений БПК_{полн.} и ХПК в рассматриваемых СВ.

В то же время в электродном пространстве, близком к катоду, происходит реакция электрического восстановления органических веществ. Это связано с процессом выделения водорода на электроде, который проявляет различные свойства восстановителя. Часто в

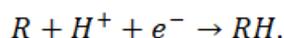
электрохимических реакциях на катоде органические молекулы превращаются в органические анионы:



Дальнейшее проведение электролиза заключается в нейтрализации анионов путем образования продуктов гидрирования:



Также возможно одновременное участие в разряде иона водорода и органических молекул вещества:



В качестве промежуточных продуктов реакции при высоком потенциале катода могут образовываться свободные радикалы, активирующие дальнейшее протекание реакций [129].

На процесс восстановления особое влияние оказывают следующие факторы: характер и положение заместителя в восстанавливаемой молекуле, материал, из которого изготовлен электрод, условия проведения электролиза и, особенно, химический состав раствора [104].

Одновременно с процессом восстановления на катоде, происходит окисление на аноде, в ходе которого происходит электрохимическое обезвреживание от органических загрязнителей СВ. Выбору анодного материала также следует уделять особое внимание [39].

Для изготовления анодов применяют материалы, обладающие высокой механической прочностью, химической устойчивостью к агрессивным средам [104], а также перенапряжением (η), которое характеризует электрохимическую активность материала, из которого изготовлен электрод [85]. Следовательно, при выборе материала для электродов необходимо учитывать значение перенапряжения [98].

Из выше сказанного можно сделать вывод, что наиболее пригодными считаются электроды, изготовленные из платины, так как она обладает наименьшим перенапряжением. Однако, в силу уменьшения экономических затрат [129] в аппаратах (электролизерах) для проведения электроокисления загрязняющих компонентов СВ целесообразнее применять нерастворимые металлоксидные аноды ОРТА, ОКТА или ТДМА (титановая основа с активным поверхностным покрытием смесью оксидов титана, рутения, марганца и кобальта), а также электроды из графита.

Все экспериментальные исследования по определению приемлемых значений технологических параметров проведения процесса электроокисления (материал электродов, анодная плотность тока, время электрообработки, температура и pH обрабатываемой жидкости, концентрация поваренной соли, время отстаивания.), проводились на реальных СВ

ТФ, прошедших предварительно механическую очистку (отстаивание), состав которых представлен в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Состав реальных СВ для изучения кинетики процесса электроокисления органических и неорганических соединений, прошедших механическую очистку (отстаивание)

Загрязняющий компонент	Концентрация
Взвешенные вещества	87-90 мг/дм ³
БПК _{полн.}	1720-1760 мг·О ₂ /дм ³
ХПК	2200-2280 мг·О ₂ /дм ³
Железо _{общ.}	0,2-0,22 мг/дм ³
Жиры	3,0-4,5 мг/дм ³
Аммоний (NH ₄)	32,5-36,8 мг/дм ³
Нефтепродукты	0,5-0,71 мг/дм ³
АПАВ	21,8-24,3 мг/дм ³
Фосфаты	0,56-0,61 мг/дм ³
Сульфаты	75-90 мг/дм ³
рН	6,7-6,8

Эффективность деструкции органических веществ определялась по показателям БПК_{полн.} и ХПК рассматриваемых СВ в зависимости от исследуемых параметров при которых осуществлялась электрохимическая очистка.

3.3.2. Исследование и выбор технологических параметров процесса электроокисления сточных вод ТФ

3.3.2.1. Выбор материала электродов и рабочей плотности тока

В ходе проведения исследований экспериментально были изучены зависимости анодной плотности тока от напряжения на электродной системе с различными анодными материалами – титана с активным покрытием на основе оксида кобальта (ОКТА), диоксида рутения (ОРТА) и графита (рисунок 3.7).

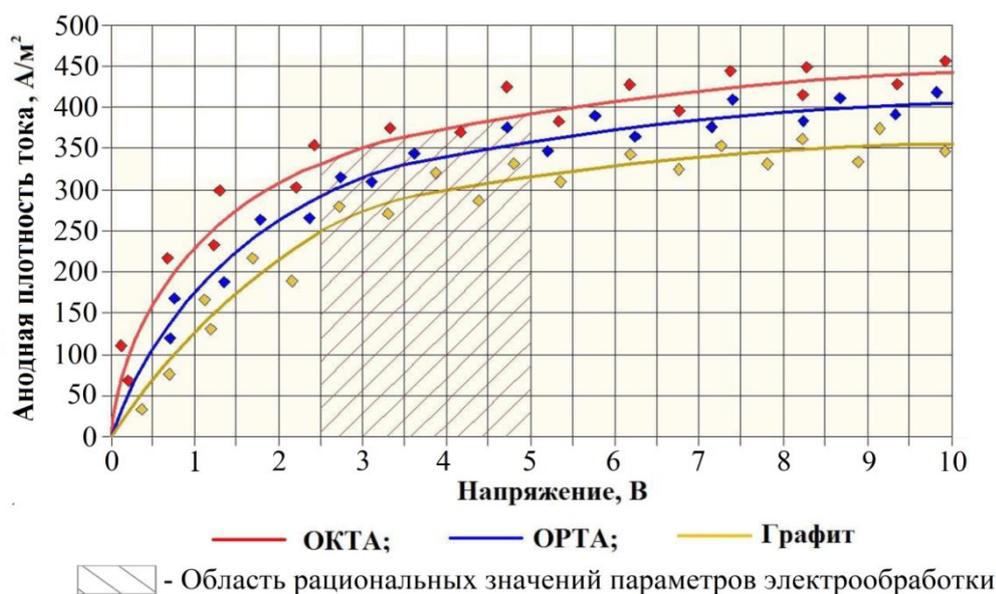


Рисунок 3.7 – Графики зависимостей величины анодной плотности тока от напряжений на электродной системе при окислении органических соединений в СВ ТФ

После обработки экспериментальных данных были получены математические зависимости (формулы 3.1-3.3) величины анодной плотности тока (i) от напряжения (U) на электродной системе с диапазоном изменения $U = 2-10$ В.

$$i_1 = 280,8 \cdot U^{0,199}, \quad (3.1)$$

$$i_2 = 253,0 \cdot U^{0,215}, \quad (3.2)$$

$$i_3 = 193,9 \cdot U^{0,265}, \quad (3.3)$$

где i_1 , i_2 , i_3 – анодные плотности тока на электродной системе при использовании электродов ОКТА, ОРТА и графита, соответственно.

Анализ графиков на рисунке 3.7. позволил установить, что рациональные с точки зрения электропотребления значения анодной плотности тока составляют 310-370 А/м².

Наиболее эффективно процесс электроокисления для изучаемых СВ протекает на аноде ОКТА. Электрохимические характеристики и полученный результат по степени очистки у анодов ОКТА и ОРТА сопоставимы, но стоимостные показатели анодов ОКТА выше, поэтому экономичнее использовать аноды ОРТА.

3.3.2.2. Определение времени воздействия электрического тока на обрабатываемые сточные воды

Для обеспечения глубокого электроокисления органических примесей при электрохимической обработке СВ, необходимо учитывать продолжительность электролиза и анодную плотность тока [129].

Результаты опытов по изучению влияния времени обработки электрическим током на эффективность очистки стоков по показателям БПК_{полн} и ХПК с учетом выбранного материала анода – ОРТА при максимально необходимой анодной плотности тока 350 А/м² представлены на рисунке 3.8.

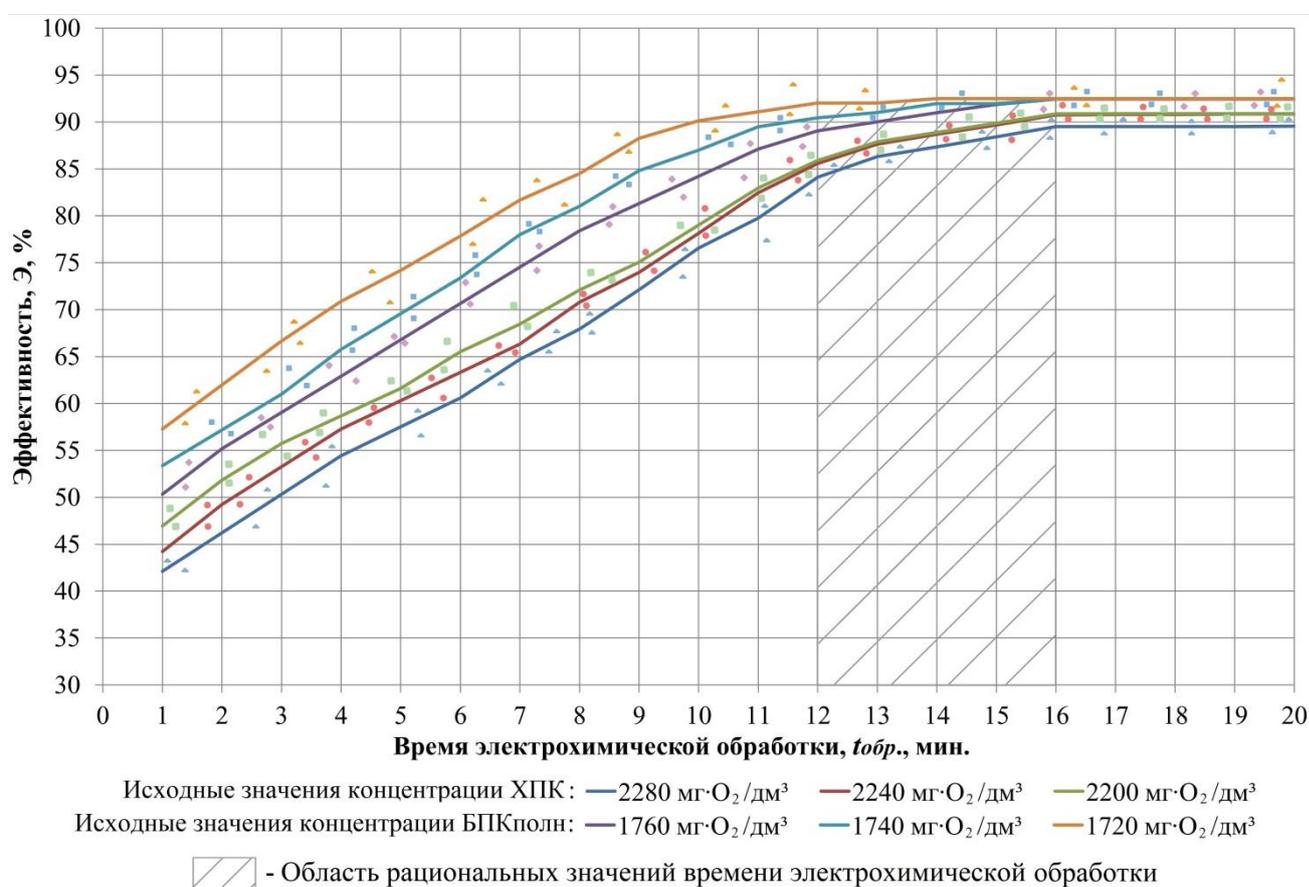


Рисунок 3.8 – Экспериментальные графики зависимости эффективности очистки по БПК_{полн} и ХПК от времени электрохимической обработки СВ предприятия табачной индустрии РФ

Таким образом, анализ изучения зависимостей эффективности очистки рассматриваемых СВ (рисунок 3.8), показал, что электроокисление органических соединений, входящих в состав БПК_{полн} и ХПК с максимальной эффективностью 89,3-92,4% достигается при времени обработки 15 минут.

3.3.2.3. Изучение влияния водородного показателя (pH) на эффективность процесса электроокисления

Влияние водородного показателя среды на процесс электроокисления при очистки связано с соотношением содержания активного хлора в формах $HClO$, ClO^- или Cl_2 (рисунок 3.9) [129], так как они обладают разными окислительно–восстановительными потенциалами. По своей окислительной способности указанные соединения хлора, в соответствии с редокс–потенциалами, можно расположить в следующий ряд: $HClO > Cl_2 > ClO^-$.

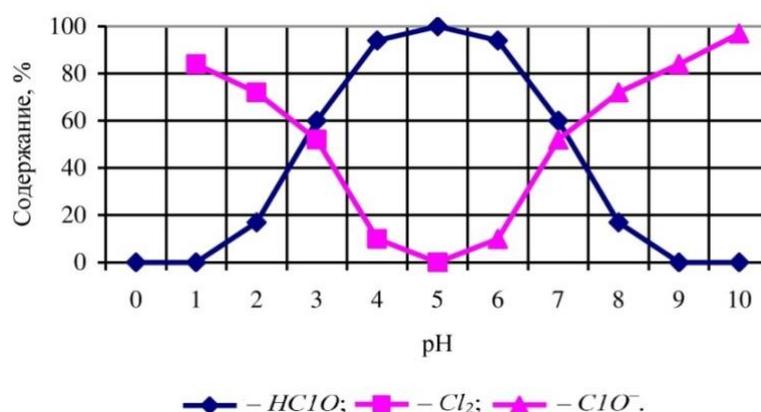
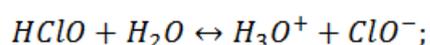
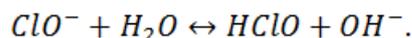


Рисунок 3.9 – Диаграмма состояния активного хлора в воде

Величина окислительно-восстановительного потенциала указывает на то, что процесс окисления наиболее эффективен в слабокислой среде с наибольшей концентрацией $HClO$ при $pH \approx 5,0$. Однако практические данные свидетельствуют о том, что максимальная окислительная способность появляется в нейтральной среде при $pH \approx 7,0-7,5$. При рассматриваемых значениях pH система обладает наибольшей активностью и поэтому содержание $HClO$ и ClO^- приблизительно равно. В растворах гипохлоритов с нейтральной средой максимальная скорость окисления можно обосновать только уже имеющимися изначально окислительными свойствами, которыми обладает сама система.

Отметим, что в окислительно-восстановительных процессах, химическое взаимодействие, протекающее в растворах активного хлора в слабокислой и нейтральной среде, объясняется происходящим катализом ионами H^+ и OH^- [129]. Зато не катализируемые реакции отсутствуют в близкой нейтральной среде. Кроме того, химические превращения, происходящие в растворах гипохлоритов, можно отнести к типу реакций общего кислотно–основного катализа, так как $HClO$ и ClO^- связаны кислотами и основаниями:





Следует сказать, что подвижность ионов ClO^- значительно меньше в щелочной среде, чем в кислой и нейтральной, и при этом отсутствует катализ ионами H^+ и OH^- [64].

Процесс окисления соединений хлора в кислородсодержащих растворах происходит за счет действия атомарного кислорода, который образуется в результате реакций разложения активного хлора. Необходимо отметить, что в чистом растворе гипохлоритов, данный процесс сопровождается образованием хлоратов, при этом выделение самого кислорода при распаде соединений HClO термодинамически менее вероятно, чем при разложении иона ClO^- . Разложение в растворе гипохлорит-иона и хлорноватистой кислоты при их одновременном присутствии с последующим образованием атомарного кислорода термодинамически более вероятно, чем процесс выделения кислорода в результате распада одного из компонентов [64, 112].

Исследование зависимости эффективности очистки СВ ТФ от рН среды проводилось при следующих условиях: анодная плотность тока 350 А/м^2 и времени обработки 15 минут. Результаты представлены на рисунке 3.10.

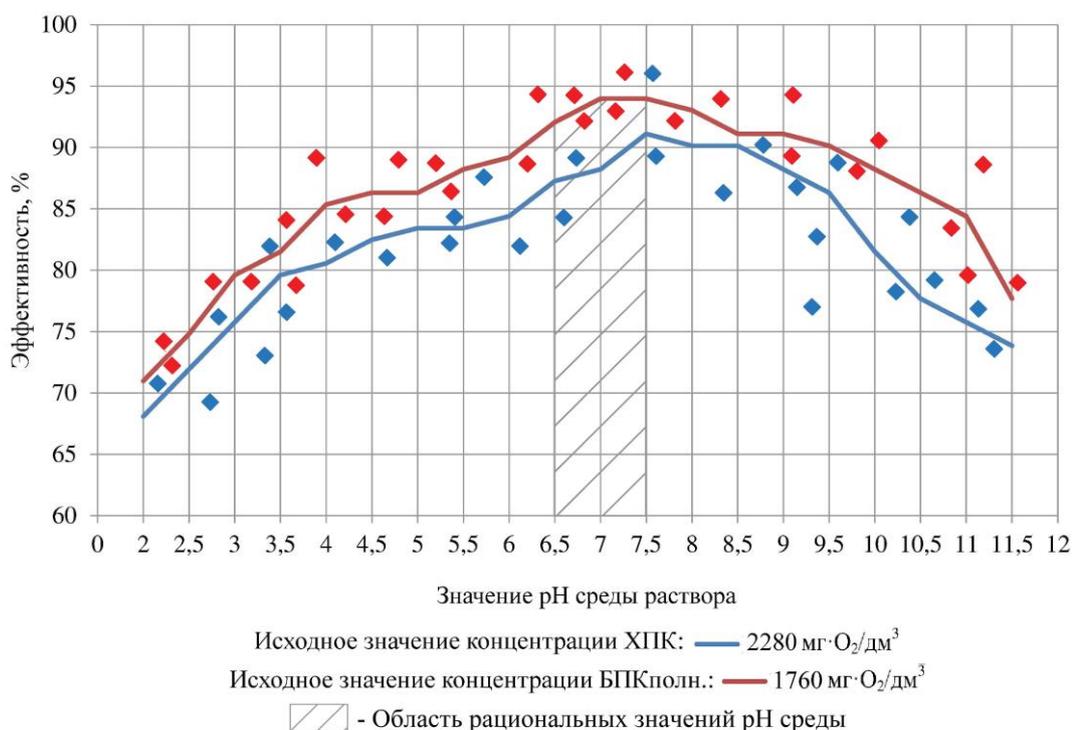


Рисунок 3.10 – Зависимость эффективности очистки СВ предприятия табачной индустрии РФ от рН среды (анод – ОРТА, анодная плотность тока 350 А/м^2 , время обработки – 15 минут).

Таким образом, результаты проделанных экспериментов свидетельствуют о том, что наибольший эффект очистки СВ от органических загрязнений методом электроокисления достигается, при значениях pH среды от 6,5 – 7,5, т.е. близких к нейтральной.

3.3.2.4. Определение оптимальной концентрации поваренной соли

Процесс электролиза – это процесс разложения веществ или получения новых продуктов при прохождении электрического тока через реакционное пространство на границе электрод-раствор [64].

СВ изначально представляют собой высококонцентрированные загрязненные жидкости электролитов, так как в них присутствуют посторонние ионы различной концентрации, в том числе гидроксид-ионы и катионы водорода, образующиеся при диссоциации воды. Присутствие этих посторонних ионов оказывает существенное влияние, как на сам процесс электролиза, так и на электрохимические показатели работы электролизаторов, и, следовательно, на эффективность очистки воды.

Основным окислительным агентом при электрохимической деструкции органических загрязнений является активный хлор, на выход которого влияют режимные параметры электролиза, а также влияние концентрации хлорид-ионов [64]. В случае, когда их содержания в исходной сточной жидкости мало, то производят дополнительное дозирование раствора $NaCl$. Поэтому определение оптимальной концентрации поваренной соли важно, как с технологической, так и экономической позиций.

Так как, в рассматриваемых СВ предприятия табачной индустрии РФ не наблюдается наличие ионов Cl^- (см. таблицы 3.1-3.2) и для того, чтобы интенсифицировать процесс электрохимической деструкции органических загрязнений, в настоящей работе была изучена зависимость эффективности очистки СВ ТФ (таблица 3.4) с учетом ранее подобранных технологических параметров (материал анода, анодная плотность тока, время обработки и pH среды раствора) от концентрации добавленной к обрабатываемой воде поваренной соли (рисунок 3.11).

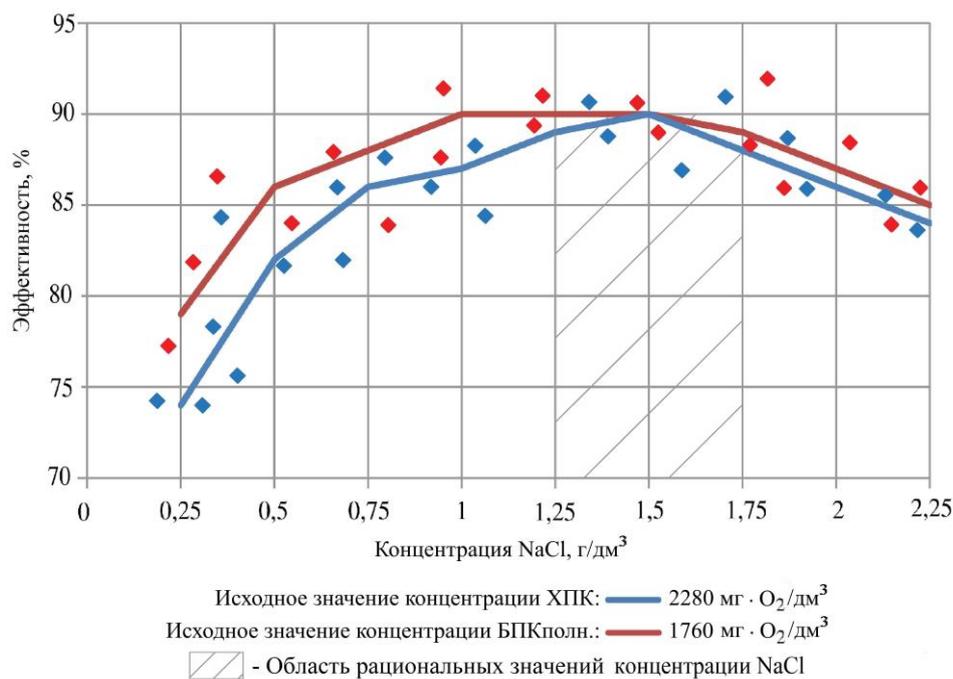


Рисунок 3.11 – Зависимость эффективности очистки СВ предприятия табачной индустрии РФ от концентрации $NaCl$ (анод – ОРГА, анодная плотность тока 350 A/m^2 , время обработки – 15 минут, pH среды раствора – 7).

Из выше сказанного, можно сделать вывод о том, что наибольший эффект очистки СВ от органических загрязнений методом электроокисления достигается, при добавление поваренной соли ($NaCl$) в количестве $1,5 \text{ г/дм}^3$, дальнейшее увеличение дозы реагента в растворе приводит к окислению катодов, выполненных из нержавеющей, стали, и как следствие ко вторичному загрязнению окислами металлов очищаемой сточной жидкости.

3.3.2.5. Выбор рабочей температуры процесса электроокисления

Рост температуры в большинстве случаев увеличивает скорость химических реакций, которую можно приближенно оценить по правилу Вант–Гоффа, т. е с увеличением на 10 градусов скорость реакции возрастает в 2-3 раза. [112].

В свою очередь, снижение перенапряжений электродных реакций в электрохимических системах происходит за счет повышения температуры электролита. При выделении водорода и кислорода температурный коэффициент перенапряжения ($d\eta/dT$) i имеет значение 2-4 мВ/°С [129]. Повышение температуры от комнатной до 60-80°С позволяет снизить перенапряжение этих процессов на 6-7%.

Изучение влияния температуры процесса электроокисления на эффективность очистки СВ ТФ при анодной плотности тока 350 А/м^2 , времени обработки 15 минут, рН среды раствора – 7 и концентрации раствора $\text{NaCl} - 1,5 \text{ г/дм}^3$ представлены на рисунке 3.12.

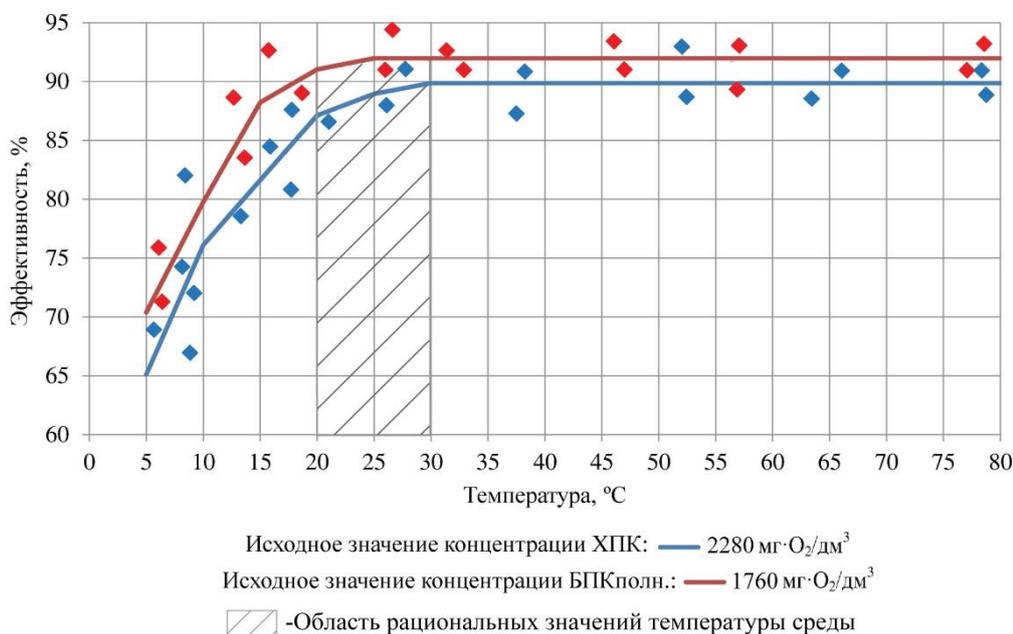


Рисунок 3.12 – Зависимости эффективности очистки СВ предприятия табачной индустрии РФ от температуры (анод – ОРТА, анодная плотность тока 350 А/м^2 , время обработки 15 минут, рН среды раствора – 7, концентрация $\text{NaCl} - 1,5 \text{ г/дм}^3$).

Следовательно, оптимальная температура для проведения процесса электрохимического окисления СВ предприятий по производству табачно-махорочных изделий составляет $20-25^\circ\text{C}$.

3.4. Сорбционная доочистка сточных вод ТФ, прошедших электрохимическую обработку

Как отмечалось ранее СВ, образующиеся на предприятиях табачной индустрии РФ, имеют многокомпонентный состав и содержат загрязнители различной природы – нефтепродукты, фосфаты, жиры, АПАВы, ионы тяжелых металлов. В диссертационной работе доочистку СВ, предварительно прошедших электрохимическую обработку предложено осуществлять сорбционным методом. Это позволит повторно использовать очищенную воду на технические нужды предприятия. Сорбционная доочистка является одним из эффективных способов удаления техногенных загрязнителей из водных сред. При выборе сорбционных

материалов помимо высокой эффективности, предъявляются ряд дополнительных требований, которые были рассмотрены в первой главе. Для очистки СВ от тяжелых металлов применяют ионообменные материалы природного происхождения [131, 136]. Удаление органических поллютантов осуществляется, в основном, с помощью активированных углей [140].

В последние годы все чаще стали применять сорбенты на основе отходов растительного происхождения, обладающие специфическими сорбционными свойствами к определенному спектру загрязняющих веществ, вследствие химического и термического модифицирования [141]. Но, как правило, ни один из этих видов сорбентов не может одновременно очищать воду, как от органических, так и от неорганических поллютантов. В связи с этим перспективным направлением является создание композиционного сорбирующего материала, сочетающего в себе свойства как минерального, так и углеродного сорбента. Это позволит решить ряд проблем очистки промышленных СВ и значительно удешевлять стоимость конечного продукта.

3.4.1. Состав и свойства отходов ТФ

Изучив и проанализировав общую характеристику отходов, образующихся в результате производственно-хозяйственной деятельности на предприятии табачной индустрии РФ, в диссертационной работе был предложен в качестве исходного компонента сорбирующего наполнителя, при получении фильтрующего материала, многотоннажный отход переработки табачно-махорочного производства – ТП. Основным компонентом ТП является целлюлоза (90,75 %) и другие органические и неорганические вещества (9,25 %). Целлюлоза – природный полимер, элементарные звенья которого – $C_6H_{10}O_5$ – соединяются в длинные линейные макромолекулы с помощью глюкозидной связи или кислородного мостика -O-. Каждое элементарное звено имеет три гидроксильные группы – OH. Так как, гидроксильные группы функциональны, они способны взаимодействовать с ионами тяжелых металлов, удерживая их в порах и на поверхности сорбента, а также на стенках микропор могут сорбироваться макромолекулы растворенных органических соединений [115].

Химический состав ТП (таблица 3.5) определялся в аккредитованной лаборатории ООО «Центр экологического контроля» Волгоградской области и ФГУ «ЦЛАТИ по ЮФО» - филиал «ЦЛАТИ по Волгоградской области» на рентгено-флуоресцентном кристалл дифракционном сканирующем вакуумном спектрометре «Спектроскан макс-GV» согласно методике, описанной в п. 2.2.4. настоящей работы.

Таблица 3.5 – Химический состав ТП

Наименование компонента	Содержание, %
Целлюлоза	90,7534
Калий	2,2887
Железо	1,9658
Азот	1,8800
Кадмий	0,0001
Свинец	0,0001
Влага	1,0000
Углеводы	0,7000
Никотин	0,5000
Белки	0,4000
Кальций	0,3113
Органические кислоты	0,1000
Липиды	0,1000
Хром	0,0004
Никель	0,0002

3.4.2. Состав и свойства бентонитовой глины месторождения Волгоградской области

Для получения сорбционного материала в работе показана возможность использования природного связующего компонента в виде суспензии, изготовленной из БГ с содержанием монтмориллонита не менее 35-55%. БГ обладает рядом специфических свойств, обусловленных наличием в ее составе монтмориллонита. Эти свойства включают: хорошую пластичность и набухание, высокую гидрофильность, активную ионообменную и сорбционную емкости, щелочность, большую удельную площадь поверхности и электрокинетический потенциал [63]. Кристаллическая решетка монтмориллонита, входящего в состав БГ состоит из трех слоев – двух кремнекислородных и одного гидроксильного, и представлена преимущественно слоистыми силикатами структурного типа 2:1. Отдельные пакеты этой глины контактируют плоскостями с одинаковыми атомами, между ними возникает неустойчивая ковалентная связь, так в тетраэдрическом слое Si^{4+} вытесняется Al^{3+} до 15%, а в октаэдрической сетке магний замещает алюминий, железом, цинком, никелем, литием и т. д. Вследствие данного процесса возникает избыток отрицательных зарядов и снижение положительного заряда решетки. Значительную емкость катионного обмена (до 1,5 ммоль·экв/1г), как раз и обуславливают возникающие отрицательные заряды, уравновесить которые можно обменными катионами металлов, обладающие способностью легко проникать в межпакетное пространство. Высокая связующая способность БГ, имеющей в составе монтмориллонит, объясняется тем, что при ее увлажнении молекулы воды легко проникают в межпакетный зазор, увеличивая его до 20×10^7 нм и более [146]. Не маловажным

фактом является то, что путем физического и химического модифицирования сорбентов на основе БГ, возможно повысить сорбционные характеристики в десятки раз, что является одним из преимуществ данных природных материалов [7, 137].

Для приготовления суспензии бентонитовой глины (СБГ) использовалась БГ Волгоградской области на основе Долговского проявления (Нехаевский район), находящегося в 4 км восточнее х. Нижнедолговский. Состав анализируемого материала определяли согласно ГОСТ 28177-89 «Глины формовочные бентонитовые» и ГОСТ 21216.0-93 «Сырье глинистое. Методы анализа» [29, 30]. Химический состав БГ представлен в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Химический состав БГ

Наименование компонента	Содержание, %
Оксид кремния	49,58
Оксид алюминия	18,55
Оксид железа	5,75
Оксид магния	4,89
Оксид натрия	3,159
Оксид кальция	2,24
Оксид калия	0,952
Оксид титана	0,558
Оксид хрома	0,041
П.П.П. (потери при прокаливании)	14,28

Для определения минералогического состава использован рентгенофазовый метод анализа согласно методике указанной в п. 2.2.4.

Результаты проведенного анализа представлены на рисунке 3.13.

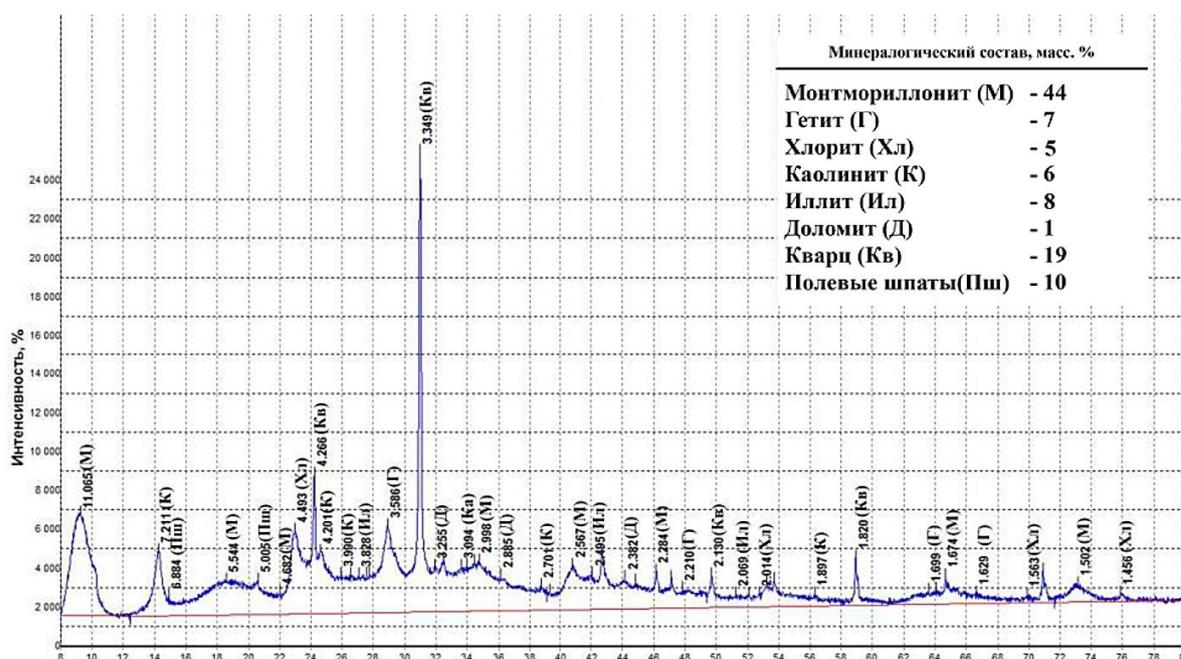


Рисунок 3.13 – Рентгенофазовая порошковая дифрактограмма образца БГ Волгоградской области на основе Долговского проявления (Нехаевский район).

3.4.3. Получение сорбционного материала на основе отхода производства ТФ и бентонитовой глины месторождения Волгоградской области

В данной работе, руководствуясь основными требованиями к материалам, применяемым для очистки промышленных СВ, в качестве сорбента был предложен гранулированный композитный сорбент (ГКС) на основе отходов растительного и минерального сырья Волгоградской области, а именно ТП и БГ соответственно. Описание способа получения ГКС представлено [95] (Приложение Б. Патент на изобретение).

Для изучения процессов химических превращений, которые происходят при нагревании полученного ГКС, проводился термогравиметрический анализ с помощью дериватографа Q-1500 по методике, описанной в п. 2.2.4. главы 2. В ходе проведенных исследований были зафиксированы тепловые эффекты и данные о снижении массы образца ГКС при нагревании и повышении температуры. Результаты термогравиметрии показаны на рисунках 3.14-3.15. При проведении эксперимента потеря массы наблюдалась при температурах 611,3 и 938,5°C. При этом за период нагревания исследуемого сорбционного материала от 20 до 1000°C общая потеря массы составила 8,701 мг, или 3,2 % (масс.). Эндотермические тепловые эффекты были отмечены при температурах 128,7; 456,8; 571,3; 612,2; 677,9; 750,8; 833,1°C.

На рисунке 3.14 представлены кривые: T – изменение температуры, °C; TG – изменение массы образца, г; DTA – график тепловых эффектов; DTG – участки падения веса.

Тепловые эффекты представлены на рисунке 3.15. Из графиков дифференциально-термического анализа исследуемого образца ГКС видно, что при температурах:

- от 20 до 128,6°C продукты термической обработки начинают обугливаться, что связано с началом протекания процесса разложения гемицеллюлозы и отдельных фрагментов лигнина с образованием низкомолекулярных продуктов пиролиза;

- 458,8°C – происходит интенсивное выделение газов и разрушение (распад) химических связей в соединении целлюлозы и лигнина, при этом большую массу включают продукты распада, что способствует формированию структурированного угольного остатка.

- 581,1, 610,8, 654,2, 708,6°C – значительного уменьшения выхода продукта не наблюдается, это свидетельствует о завершении процесса карбонизации растительного сырья и нецелесообразности повышения температуры, так как это приведет к увеличению зольности продукта и как следствие уменьшению его выхода;

- 767,9, 856,3°C – наблюдается высокий уровень обгара растительных отходов – ТП и удаление кристаллохимической воды из кристаллической решетки слоистых силикатов и прежде всего монтмориллонита.

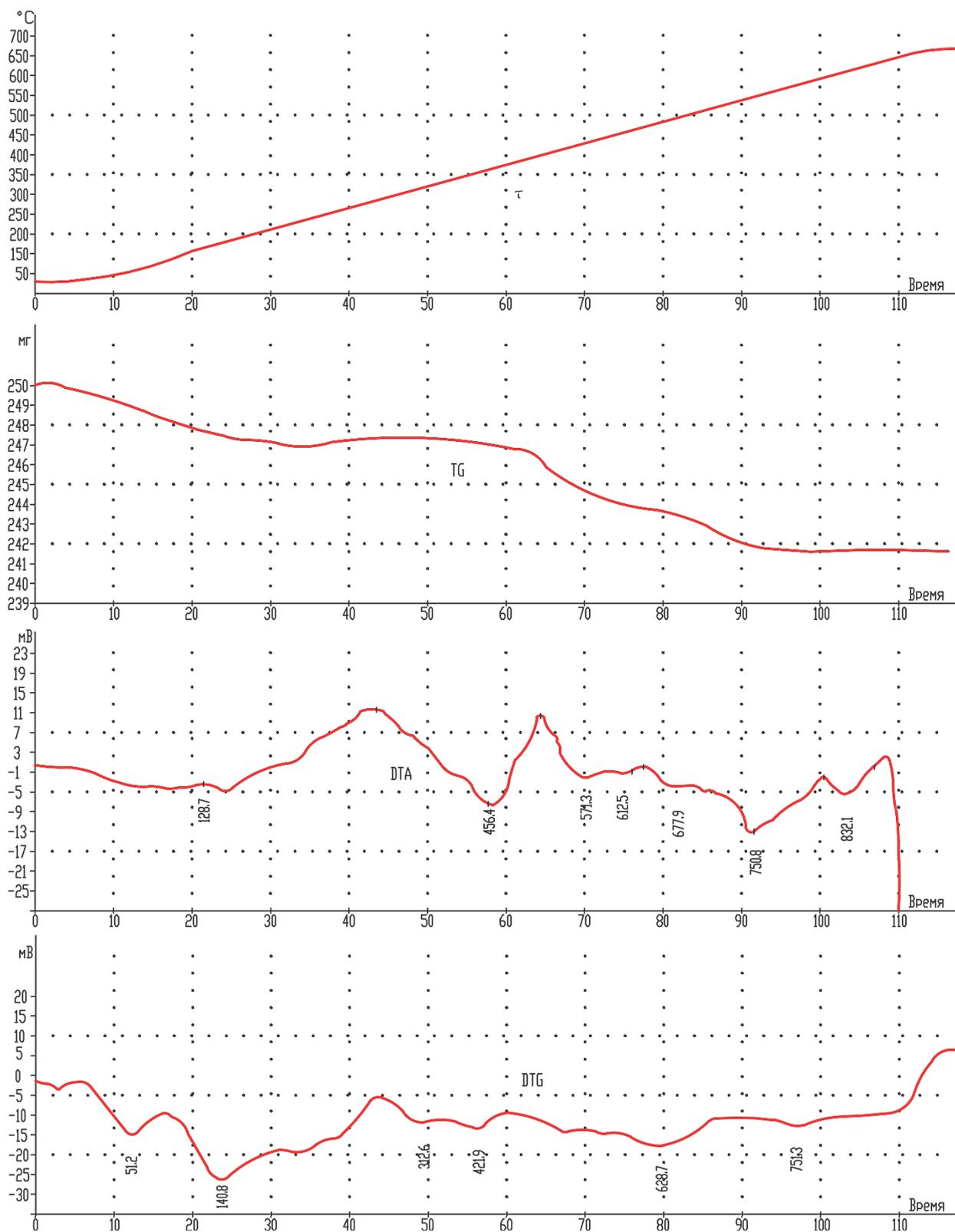


Рисунок 3.14 – Результаты дифференциально-термического анализа исследуемого образца

ГКС

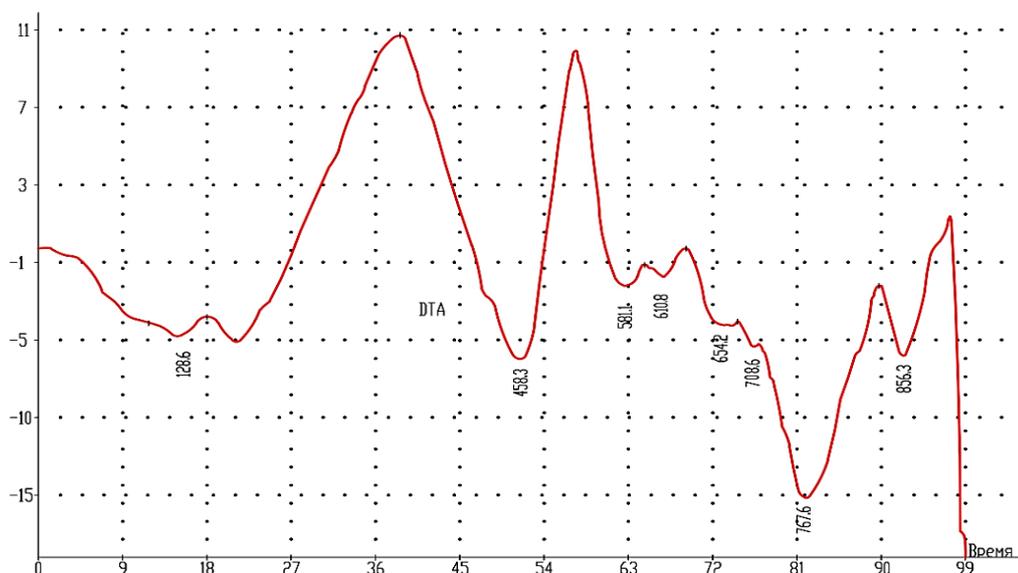


Рисунок 3.15 – Тепловые эффекты при нагревании исследуемого образца ГКС

Таким образом, предложенный режим карбонизации позволяет обеспечить структуру сорбционного - фильтрующего материала с повышенным содержанием пор, а, следовательно, высоким значением его сорбционных свойств.

После окончания процесса карбонизации полученный сорбент охлаждают, путем промывки водой и последующей сушкой в естественных условиях до остаточной влажности 2-3%.

Готовый ГКС представляет собой механически твердые гранулы – темно-коричневого цвета (рисунок 3.16).



Рисунок 3.16 – ГКС на основе ТП и СБГ Волгоградской области.

Результаты дальнейших исследований, были направлены на выявление гранулометрического состава ГКС, который анализировали с помощью лазерного

дифракционного анализатора MicroSizer 201, позволяющего исследовать частицы в диапазоне от 0,2 до 600 мкм, представлены на рисунке 3.17.

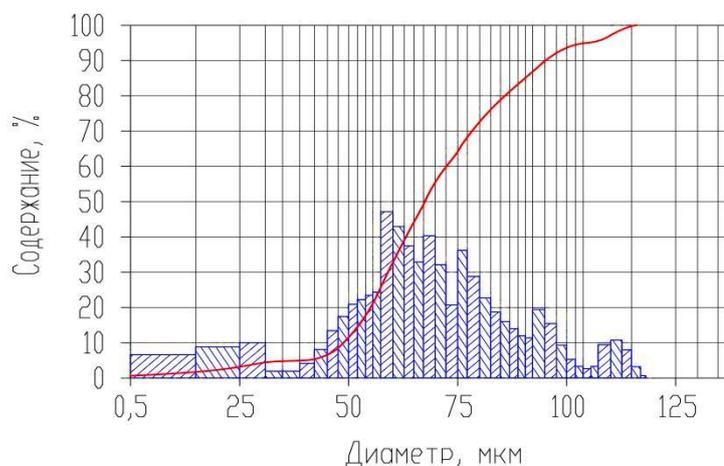


Рисунок 3.17 – Гистограмма распределения частиц по размеру (зависимость объемной доли частиц от их размера)

Результаты определения гранулометрического состава экспериментального образца ГКС, предварительно измельченного до тонкодисперсного состояния, представлены на гистограмме (рисунок 3.17), на которой наблюдается равномерное распределение частиц по размерам в диапазоне значений от 0,5 до 115 мкм. Наибольшая доля частиц (25–35 %) имеет размер 55–75 мкм.

Таким образом, предлагаемый способ [40, 95] (Приложение Б. Патент на изобретение) позволяет создать качественно новый гранулированный сорбционно-фильтрующий композитный материал, который способен эффективно сорбировать как органические, так и неорганические поллютанты из водных сред за счет оптимального качественного и количественного подбора исходных компонентов. Кроме того, применение полученного ГКС способствует решению сразу несколько экологически важных задач на одном промышленном предприятии: первая – снизить концентрацию загрязнений производственных СВ до допустимых значений, позволяющих не только сбрасывать очищенную воду в канализационную сеть города, но и использовать ее повторно в технологическом процессе; вторая – уменьшить объем многотоннажного отхода ТП за счет использования его в качестве вторичного сырья для получения сорбента.

3.4.4. Характеристика пористой структуры сорбционного материала ГКС

Изучение основных характеристик пористой структуры сорбционно–фильтрующего материала ГКС осуществлялось по стандартным методикам, описанным в п.2.2.4. главы 2.

Методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора удельной площади поверхности TriStar II 3020 находилась величина удельной поверхности образца ГКС навеской ($m = 0,95$ г). Результаты низкотемпературной адсорбции азота для исследуемого сорбента представлены на рисунках 3.18–3.20.

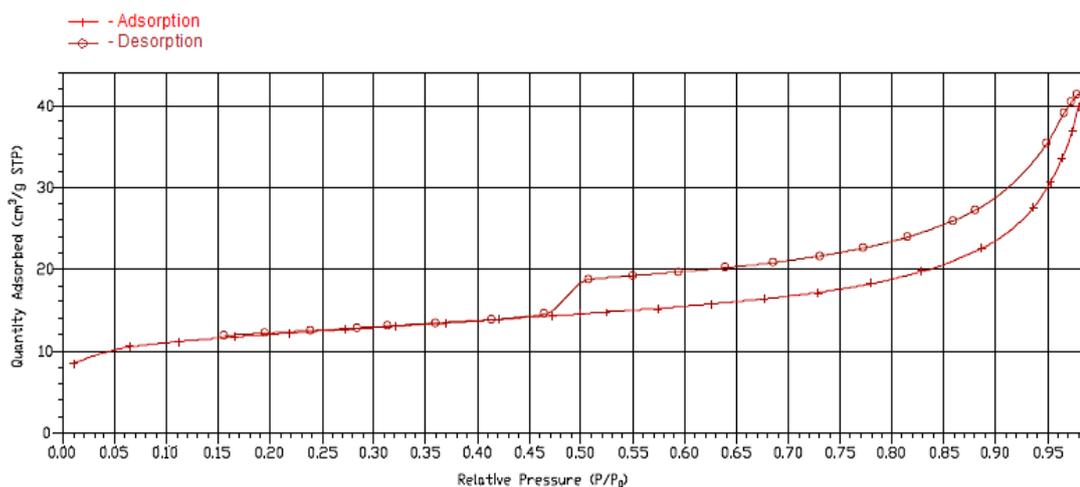


Рисунок 3.18 – Изотерма адсорбции и десорбции азота для образца ГКС (Ось «X» - относительное давление P/P_0 , где P - измеряемое давление, P_0 - давление насыщения; ось «Y» - количество поглощенного газа одним граммом адсорбента).

Изображенные изотермы адсорбции и десорбции азота (рисунок 3.18) имеют вид гистерезиса, характерного для слоистых силикатов. По внешнему виду данные изотермы можно классифицировать по типу следующим образом:

- по номенклатуре ИЮПАК *тип H2*, что указывает на неравномерное распределение пор по форме и размерам;
- по классификации С.Брунаэра, Э.Теллера, Л.Деминга, У.Деминга *тип IV*, что свидетельствует о протекании процесса адсорбции в твердых мезопористых телах;
- по классификации Де Бэра *тип A*, т.е. это говорит о том, что именно в порах цилиндрической формы происходит низкотемпературная адсорбция азота.

Следует отметить, что на изотерме десорбции (рисунок 3.18) для исследуемого образца ГКС при относительном давлении 0,17 происходит смыкание петли гистерезиса, что свидетельствует о наличии микропор. При этом максимальное значение поглощенного одним граммом адсорбента газообразного азота в процессе адсорбции составляет 43 см³. Мономолекулярное поглощение происходит в интервале относительного давления от 0 до 0,47 в начальной части изотермы адсорбции и характеризуется образованием на стенках пор тонкого слоя. О присутствии наиболее тонких пор в исследуемом образце ГКС,

свидетельствует протекание процесса капиллярной конденсации, который начинается при значении относительного 0,47. Более широкие поры заполняются по мере возрастания давления, до тех пор, пока вся система не окажется заполненной конденсатом под давлением насыщенного пара, что соответствует случаю полимолекулярной адсорбции. Резкое увеличение скорости адсорбции и рост объема поглощенного азота примерно на 14 % происходит в диапазоне относительного давления от 0,47 до 0,53.

Однако, необходимо отметить, что приведенные выше классификации, описывающие характер полученных изотерм, справедливы при адсорбции газов и паров на твердых поверхностях. Для процессов адсорбции из водных растворов используют классификацию Гильза и Смита.

Результаты проведения низкотемпературной адсорбции азота по пятиточечному методу БЭТ представлены на рисунке 3.19 из которого очевидно, что данный способ хорошо применим для исследуемого образца ГКС, так как на теоретическую прямую укладываются все экспериментальные точки.

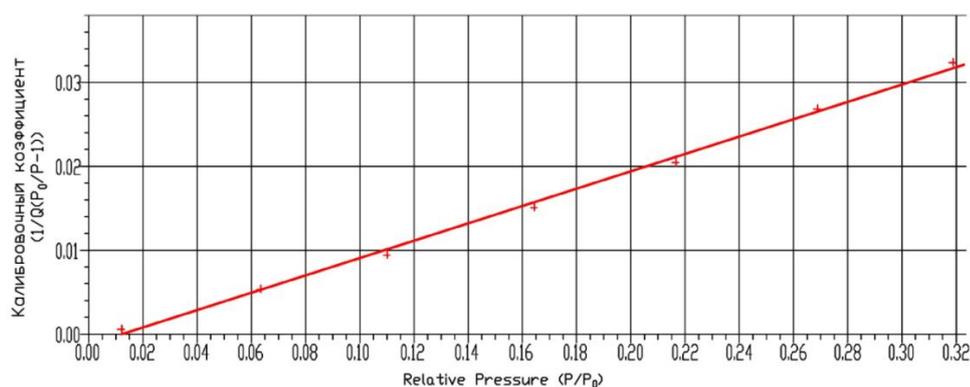


Рисунок 3.19 – Зависимость калибровочного коэффициента ($1/Q(P_0/P - 1)$) от относительного давления для исследуемого образца ГКС

Согласно рисунку 3.20 установлено, что большинство (45-65 %) пор в исследуемом образце ГКС имеют диаметр 50-70 Å (рисунок 3.20).

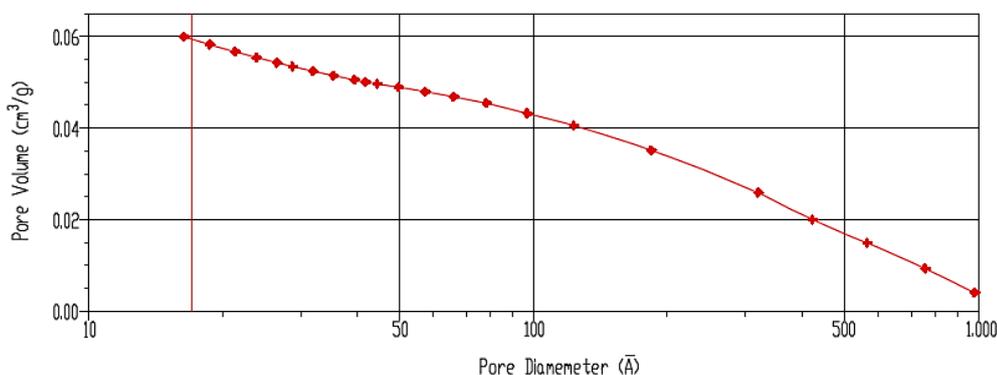


Рисунок 3.20 – Зависимость удельного объема пор от диаметра пор в исследуемом образце ГКС (ось X – диаметр пор (Å), ось Y – удельный объем пор (см³/г))

Так же следует отметить, что положения наибольшее распределение мезопор в исследуемом образце ГКС лежит в диапазоне 45-50 Å (рисунок 3.21).

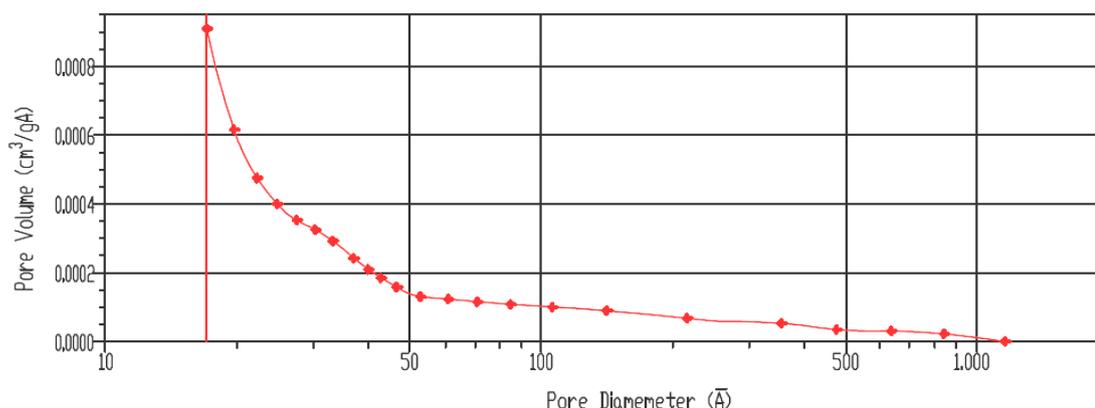


Рисунок 3.21– Дифференциальная зависимость распределения пор по размерам в исследуемом образце ГКС.

Таким образом, при проведении исследований методом низкотемпературной адсорбции были определены следующие текстурные характеристики ГКС:

- 1) удельная поверхность по одноточечному методу БЭТ составляет 58,52 м²/г;
- 2) удельная поверхность по пятиточечному методу БЭТ равна 79,15 м²/г;
- 3) удельный объем пор при относительном давлении $P/P_o = 0,98$ составляет 0,083 см³/г;
- 4) средний размер пор составляет 71,03 Å.

Целесообразность использования того или иного сорбента в сорбционной технологии определяется в основном морфологией поверхности и пористой структурой материала, а также его удельным расходом [7]. Важнейшими факторами, обеспечивающими прочное удерживание сорбата на поверхности и в объеме сорбента, являются неоднородность поверхности сорбционного материала, для которой характерно наличие многочисленных пор и впадин различных форм и размеров [79].

В представленной работе, морфология поверхности ГКС изучалась с помощью электронной микроскопии на оборудовании, выпускающей фирмой Tescan, а именно на автоматическом электронном сканирующем микроскопе марки MIRA 3 LMU [81, 86]. На световом оптическом микроскопе фирмы – «AXIO imager 2.0» исследовались характерные особенности микроструктуры сорбента. Результаты по изучению морфологии на границах поверхности гранул сорбента и их разломов (срезов) позволяют предположить, что ГКС имеет достаточно рыхлую и пористую структуру (рисунок 3.22, а-б) с большим количеством неровностей разных форм и размеров по всему объему.

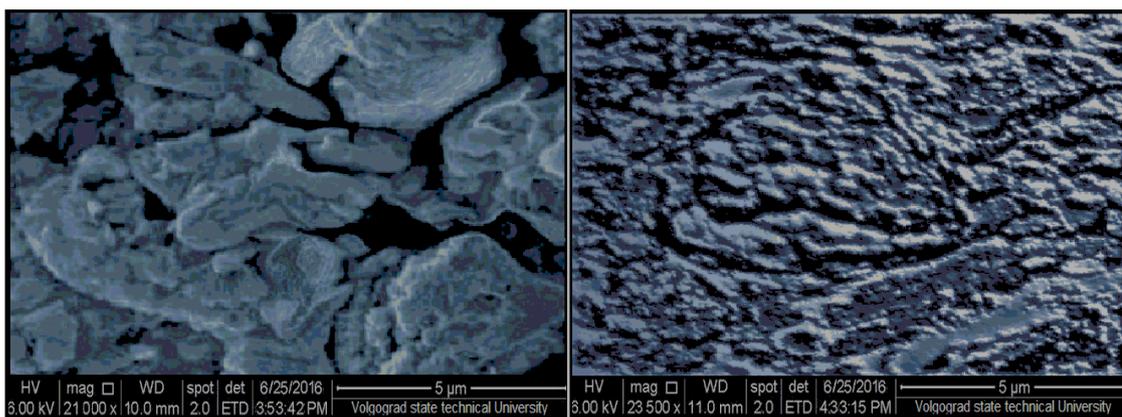
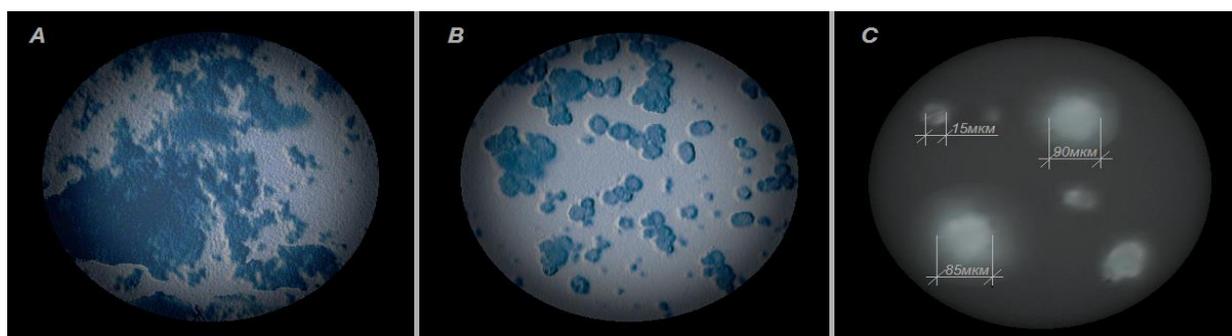
а) $\times 21\,000$ б) $\times 23\,500$

Рисунок 3.22 – Микрофотографии ГКС: а) поверхность; б) срез.

Микроструктурный анализ образца ГКС методом оптической микроскопии свидетельствует, что частицы исследуемого материала имеют преимущественно сферическую форму, размеры которых составляют 15-90 мкм (рисунок 3.23, А - С).

Рисунок 3.23 – Форма частиц ГКС: А) $\times 10$, В) $\times 100$, С) $\times 1000$.

Сорбционная селективность вещества во многом зависит от количества и размера пор. Оценка сорбционно-кинетических характеристик исследуемого сорбента, производилась в два этапа:

- 1) изучалось наличие пор с диаметром больше 1,5 нм на основании оценки сорбционной поглотительной способности по МГ;
- 2) обнаружение пор с диаметром 1 нм производилось по адсорбции по йода.

Сорбционная емкость исследуемого образца ГКС по МГ и йоду представлена в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Сорбционная емкость ГКС по МГ и йоду

Показатель сорбционной активности ГКС	Значение
Активность по МГ, мг/г	103,41
Активность по йоду, %	46,57

Таким образом, согласно данным в таблице 3.9. полученные величины сорбционной емкости по МГ – 103,41 мг/г и по йодопоглощению 46,57%, подтверждают наличие пор с размерами 1,5 нм и 1 нм соответственно, что так же согласно теории БЭТ свидетельствует о наличии микропор, которые характерны для комбинированных по составу сорбентов [150].

Насыпную плотность, влажность, значение рН, зольность, фракционный состав, химическую и механическую стойкость ГКС – определяли согласно ГОСТ 16190-70, ГОСТ 12597-67, ГОСТ 6217-74, ASTM D 2866-94, ГОСТ 16187-70 и ГОСТ Р 51641-2000 [24, 25, 26, 28, 32] соответственно, результаты исследований по рассматриваемым параметрам представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Основные технические характеристики ГКС

Соотношение исходных компонентов ТП:СБГ, масс., %		60:40			
Концентрация серной кислоты (H ₂ SO ₄), %		15			
Длительность кислотной обработки, мин		50			
Температура прокаливания, °С		400-650			
Длительность термообработки, мин		240			
Содержание влаги не более, масс. %		2-3			
Суммарный объём пор, см ³ /г		0,8 – 1,8			
Удельный объём пор, см ³ /г		0,20 - 0,35			
Удельная поверхность по БЭТ (азот), м ² /г		70-125			
Средний размер пор, Å		71,03			
Насыпная плотность, г/см ³		0,7– 1,25			
Размер гранул, мм	диаметр, <i>d</i>	1-3			
	длина, <i>l</i>	4-7			
Сорбционная емкость по МГ, мг/г		103,41			
Сорбционная емкость по йоду, %		46,57			
Значение рН		5,5-7,5			
Зольность, %		57			
Механическая стойкость, %	истираемость	0,35			
	измельчаемость	2,8			
Химическая стойкость, мг·О ₂ /дм ³	исходный раствор	NaCl	NaOH	HCl	H ₂ O
		0,7	0,35	0,25	4,0
	отфильтрованный раствор	NaCl	NaOH	HCl	H ₂ O
		2,87	4,35	2,44	7,26

Как видно из таблицы 3.8, полученный ГКС обладает достаточно развитой структурой микро- и мезопор. Данные свойства эффективно сказывается на адсорбции из водных растворов органических и неорганических компонентов. Разработанный сорбционно-фильтрующий материал является механически прочным, так как согласно [32] его

истираемость не превышает – 0,5%, а измельчаемость – 4%. Так же, можно сделать вывод, что предварительная кислотная модификация ГКС, поспособствовала увеличению его химической стойкости. Таким образом, полученные технические параметры ГКС позволяют рекомендовать его использование в качестве фильтрующей загрузки для очистки СВ.

3.4.5. Экспериментальные исследования сорбционной очистки сточных вод ТФ

Для подтверждения эффективности доочистки СВ ТФ, предварительно прошедших механическую очистку и электрохимическую обработку, сорбционным методом с использованием разработанного ГКС ставились опыты по выявлению остаточного содержания загрязнений, превышающих ПДК [99] в фильтрате в статических и динамических условиях на реальных СВ, состав которых представлен в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Состав загрязняющих компонентов СВ ТФ после электрохимической обработки для изучения сорбционной доочистки в статических и динамических условиях

№ п/п	Загрязняющий компонент	Концентрация
1	БПК _{полн.}	178-180 мг·О ₂ /дм ³
2	ХПК	204-210 мг·О ₂ /дм ³
3	АПАВ	0,9-1,2 мг/дм ³
4	Активный хлор	940-1000 мг/дм ³

3.4.5.1. Изучение процессов адсорбции в статических условиях

Изучение эффективности извлечения поллютантов, содержащихся в СВ после электроокисления, с помощью ГКС в статических условиях проводились согласно методике, описанной в п. 2.2.4. по нормируемым показателям загрязняющих веществ, перечисленных в таблице 3.9 настоящей главы.

Опыты по исследованию динамики поглощения загрязняющих веществ ГКС из реальных СВ, проводили путем контакта сточной жидкости (объемом 0,2 дм³). С помощью аппарата Шуттеля в течение 4-х часов навески сорбента (от 0,5 до 10 г) подвергались постоянному перемешиванию. Для нахождения равновесной концентрации соответствующего загрязняющего вещества производилось отделение растворов от гранул сорбента путем фильтрования через бумажный фильтр. Поглощающая емкость ГКС по рассматриваемым поллютантам находилась по разности исходных и равновесных концентраций, а затем строились изотермы сорбции.

На основании результатов опытов по динамике изменения содержания в реальных стоках основных загрязнителей в процессе сорбции ГКС во времени (рисунок 3.24) очевидно, что сорбционное равновесие наступает в интервале 120-180 минут контакта СВ с сорбентом было определено необходимое время контакта, которое составило 4 часа.

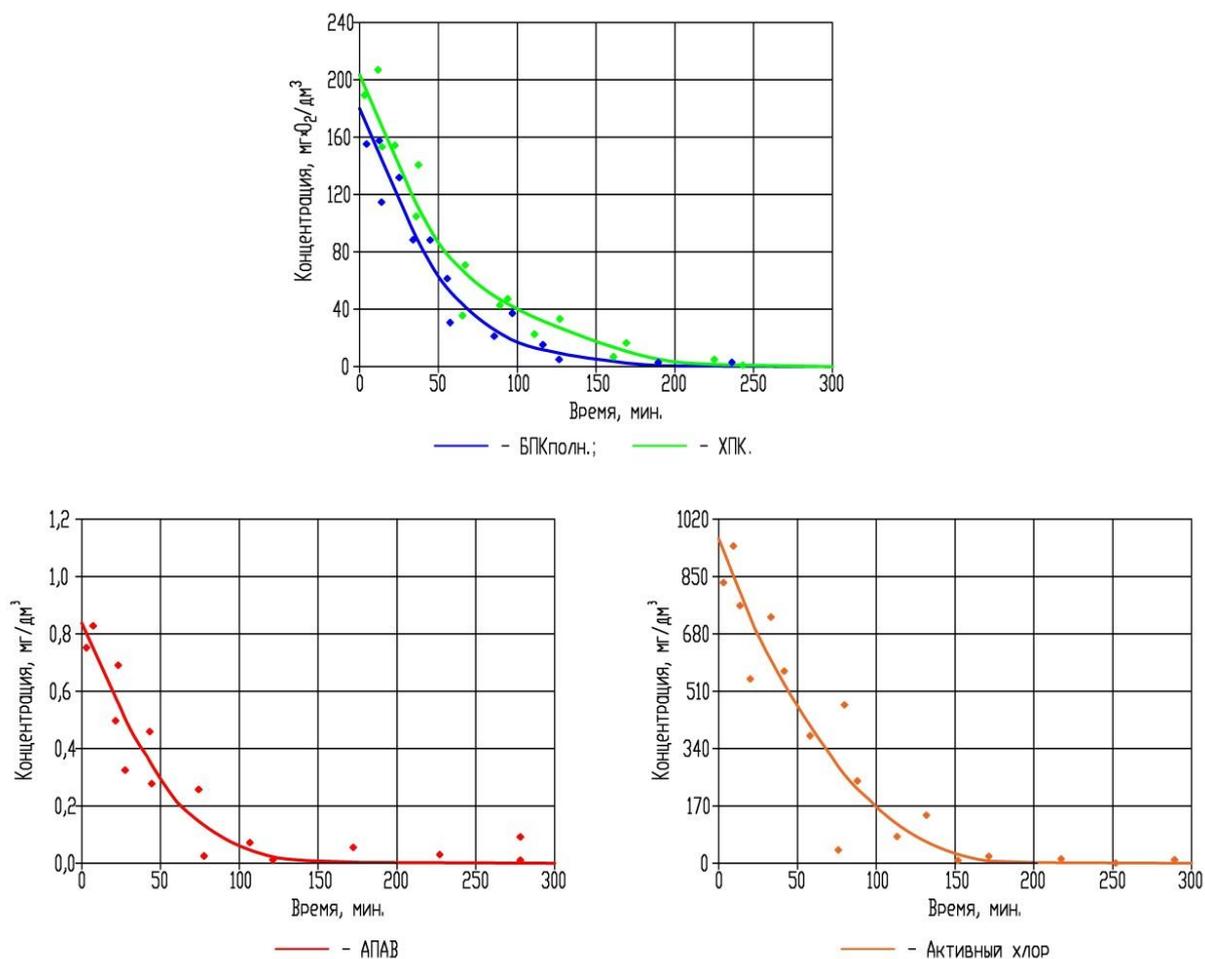


Рисунок 3.24 – Зависимость изменения концентрации загрязняющих веществ от времени контакта и навески ГКС

Усредненные результаты экспериментов по определению сорбционных характеристик ГКС в отношении загрязняющих веществ, входящих в состав СВ предприятия табачной индустрии РФ, концентрация которых принята с учетом проведенных ранее исследований по механической очистке и электрохимической обработке, представлены на рисунке 3.25 в виде построенных изотерм сорбции. При этом характер полученных изотерм сорбции примерно одинаков для всех исследованных в СВ поллютантов.

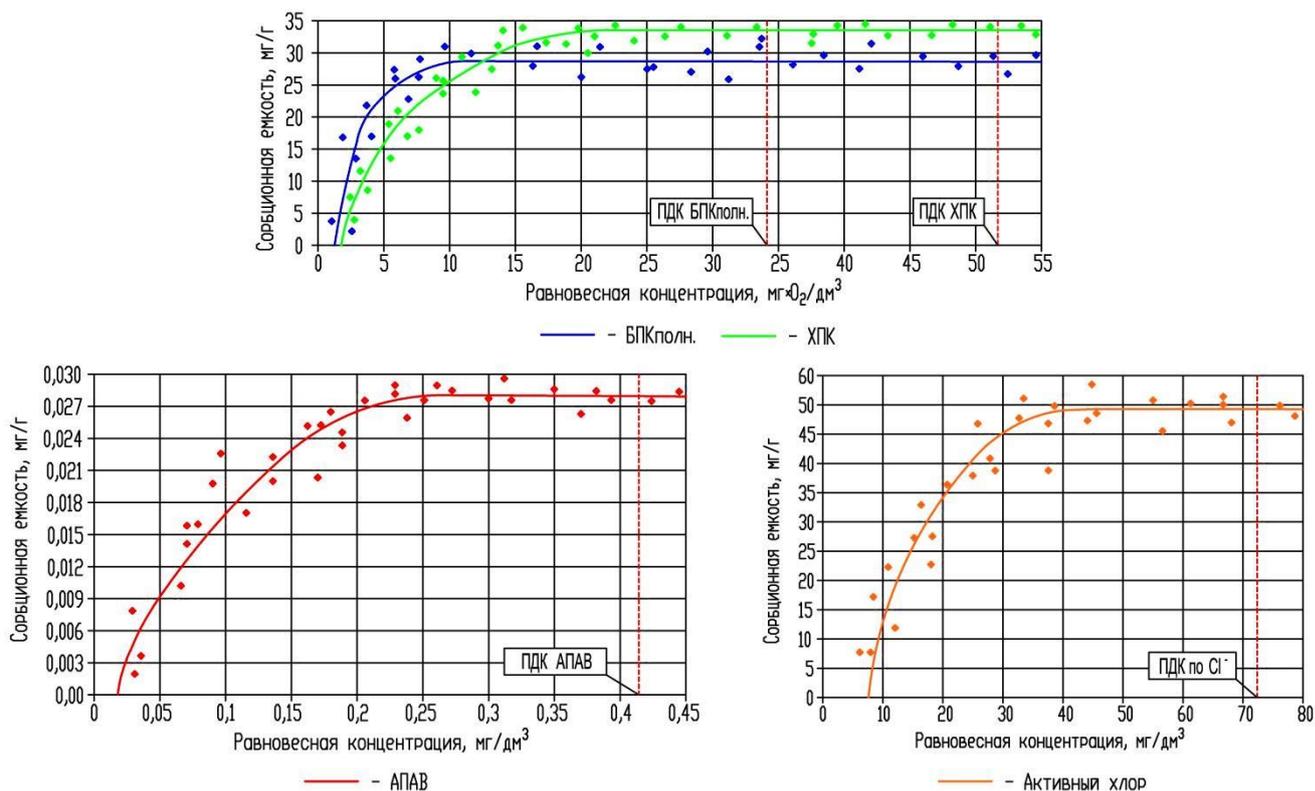


Рисунок 3.25 – Зависимость статической сорбционной емкости от концентраций загрязняющих компонентов в фильтрате

Из приведенных на рисунке 3.25 изотерм сорбции загрязняющих компонентов из СВ предприятия табачной индустрии РФ с применением ГКС видно, что с повышением равновесной концентрации рассматриваемых поллютантов в растворе, сорбционная емкость увеличивается. В областях низких концентраций поглотительная способность растет медленно для АПАВ, в то время как у активного хлора наблюдается резкий рост.

Таким образом, опыты с применением ГКС продемонстрировали возможность достижения нормативов ПДК по значениям BPK_{полн.}, ХПК, АПАВам, активному хлору для рассматриваемого предприятия – ТФ, что делает возможным сброс в канализационную сеть города. Статическая сорбционная емкость для BPK_{полн.} составляет 27,1-28,5 мг/г, ХПК – 33,4-35,7 мг/г, АПАВ – 0,028-0,035 мг/г, активного хлора – 49,8-51,6 мг/г, при равновесных концентрациях не превышающих ПДК согласно [99].

3.4.5.2. Изучение процессов адсорбции в динамических условиях

Лабораторные исследования по определению сорбционной емкости ГКС в динамических условиях проводились на модельной установке (рисунок 2.2), позволяющей одновременно изучать параметры работы сорбционных фильтров с разной высотой слоя

загрузки. Через установку пропускался предварительно очищенный сток ТФ с постоянным расходом (q) – 2,5-4 л/сутки, скорость фильтрования составляла (v_f) – 2-10 м/ч, при этом время пребывания в фильтрующей колонке достигало в среднем 3,5 ч. Общая масса сорбента в фильтре составила ~ 327 г.

Результаты экспериментов по определению динамической сорбционной емкости от изменения концентраций загрязняющих компонентов (таблица 3.9) в фильтрате из СВ ТФ приведены в виде выходных кривых поглощения на рисунке 3.26.

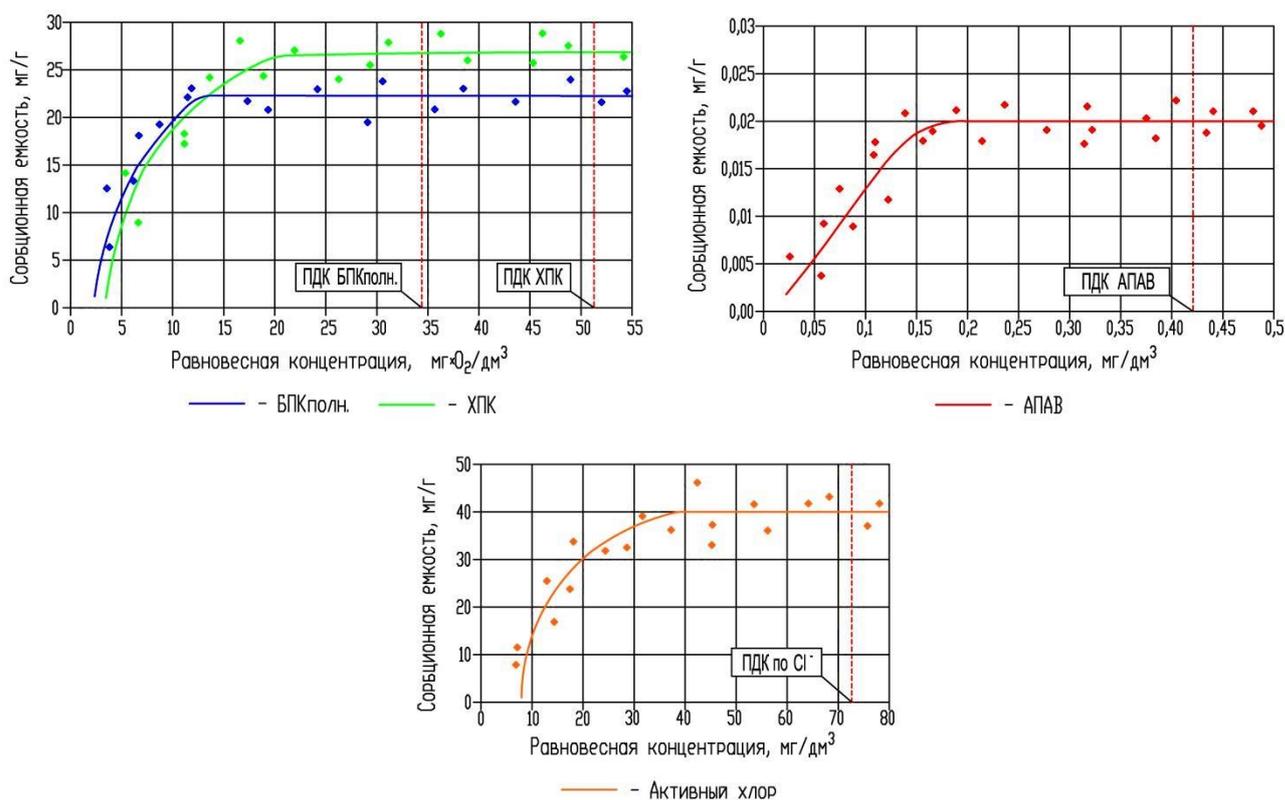


Рисунок 3.26 – Зависимость динамической сорбционной емкости от концентраций загрязняющих компонентов в фильтрате

Практически, с начала эксперимента происходит значительное снижение исходных концентраций БПК_{полн.} и ХПК из рассматриваемых СВ. Таким образом, в фильтрате на выходе из колонок: концентрации БПК_{полн.} – 12-14 мг·О₂/дм³, ХПК – 21-23 мг·О₂/дм³. Эффективность сорбции БПК_{полн.} и ХПК на фильтрующих колонках достигала в среднем 92,8% и 89,5% соответственно.

При фильтровании сточной жидкости, содержащей АПАВ – 0,9-1,32 мг/дм³, в фильтрате из колонок значения рассматриваемого загрязнителя в среднем составляло 0,2-0,34 мг/дм³. Концентрация АПАВ в фильтрате постепенно нарастает со временем. Эффективность задержания АПАВ на ГКС в целом в фильтрующих колонках достигала значения 80 %.

Начальная концентрация активного хлора в СВ достигала 940-1048 мг/дм³, в фильтрате на выходе из колонок в среднем получены значения в диапазоне 38-45 мг/дм³, а эффективность 95,8 %.

Динамическая сорбционная емкость для БПК_{полн.} составила 22,5-23,4 мг/г, ХПК – 26,9-28,1 мг/г, АПАВ – 0,021-0,023 мг/г, активного хлора – 40,8-43,5 мг/г.

В ходе проведения исследований экспериментально изучены зависимости эффективности доочистки по показателю ХПК СВ предприятия табачной индустрии РФ от скорости фильтрования при различной высоте слоя сорбента, результаты представлены на рисунке 3.27.

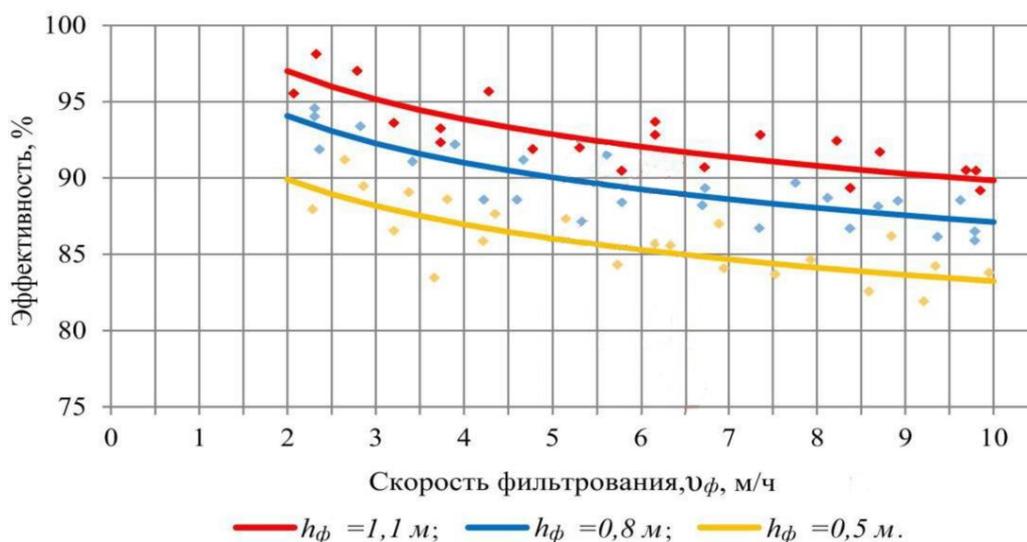


Рисунок 3.27 – Графики зависимости эффективности доочистки СВ предприятия табачной индустрии РФ от скорости фильтрования при различной высоте слоя сорбента

После обработки экспериментальных данных была получена математическая зависимость эффективности очистки (\mathcal{E}) по ХПК от скорости фильтрования (v_{ϕ}) с диапазоном изменения (v_{ϕ}) – 2 - 10 м/ч при высоте слоя загрузки ГКС (h_{ϕ}) от 0,5 до 1,1 м

$$\mathcal{E} = 99,357 \cdot v_{\phi}^{-0,048} \cdot h_{\phi}^{0,097}, \quad (3.5)$$

На основании построенных графиков (рисунок 3.27), можно сделать вывод, что в динамических условиях эффект сорбционной доочистки СВ в 88-93%, требуемый для осуществления возможности использования очищенных стоков для подпитки ЗСВ ТФ достигается при значениях скорости фильтрования от 5 м/ч до 6,5 м/ч и высоте слоя загрузки ГКС, равной 0,8-1,1 м.

3.4.6. Математическое описание экспериментальных закономерностей процесса сорбционной очистки сточных вод ТФ

Следует отметить, что на основании вида полученных экспериментальных изотерм адсорбции из сточной жидкости в статических и динамических условиях (рисунки 3.28 - 3.29), можно сделать вывод, что согласно классификации Гильза и Смита они относятся к классу изотерм Ленгмюра (тип «L-2») [73], которые описываются уравнением вида (формула 3.6). Это наиболее часто встречающийся класс изотерм, который на начальном участке имеет выгнутый вид относительно оси равновесной концентрации, что связано с заполнением поверхности сорбента при увеличении концентрации сорбата в растворе, а принадлежность к типу «L-2», подтверждает тот факт, что при достижении определенной концентрации поглощённого поллютанта наступает насыщение адсорбционного слоя.

$$a = \frac{a_m \cdot k \cdot p}{1 + k \cdot p}, \quad (3.6)$$

где a – величина адсорбции (сорбционная емкость);

p – равновесная концентрация загрязнителей;

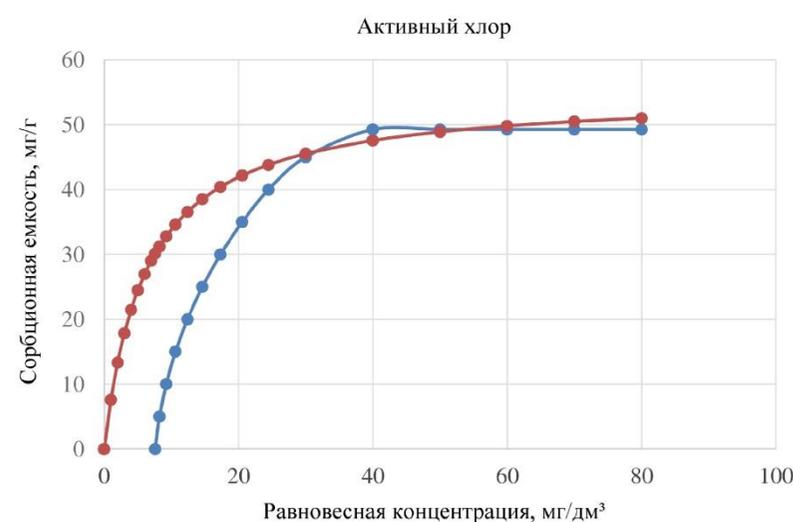
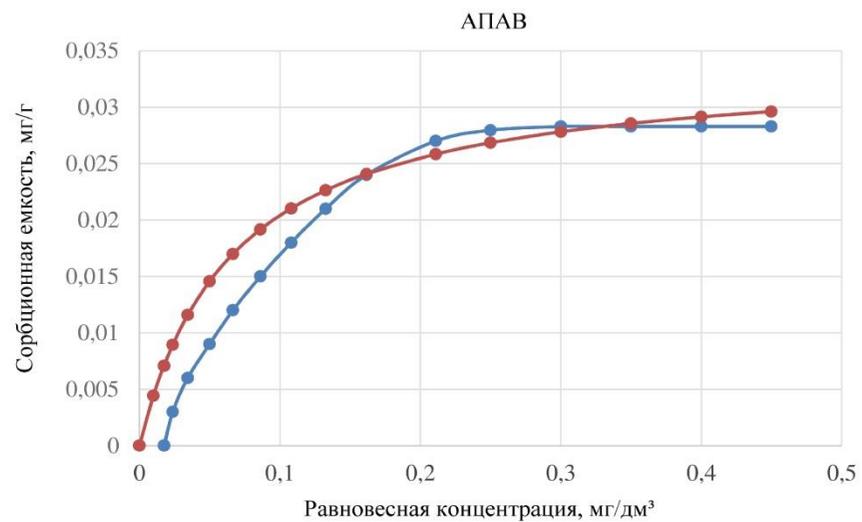
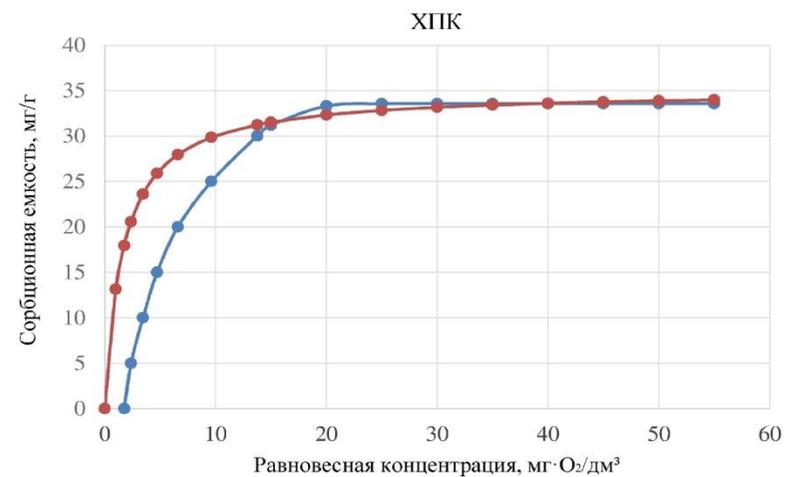
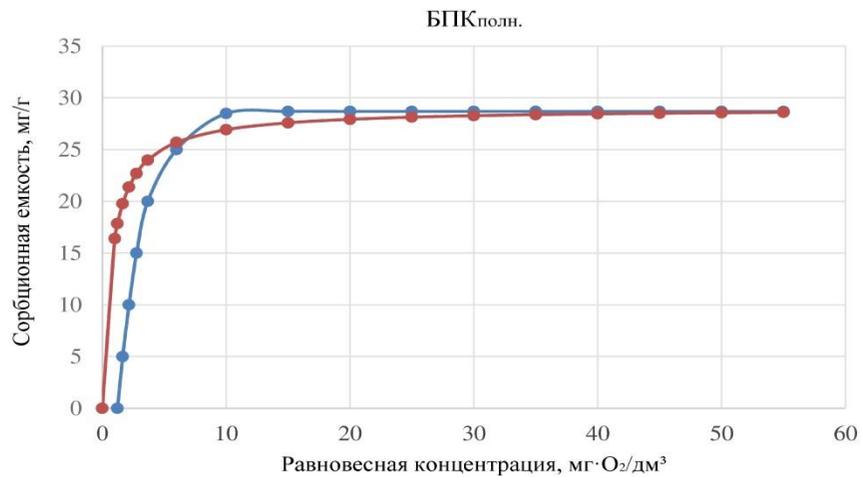
a_m и k – константы, имеющие следующий физический смысл: a_m – величина адсорбции, соответствующая полному заполнению поверхности (емкость монослоя), k – константа, зависящая от энергии адсорбции и температуры.

Значения констант мономолекулярной адсорбции a_m и k , входящих в уравнение Ленгмюра представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Значения констант a_m и k , входящих в уравнение Ленгмюра

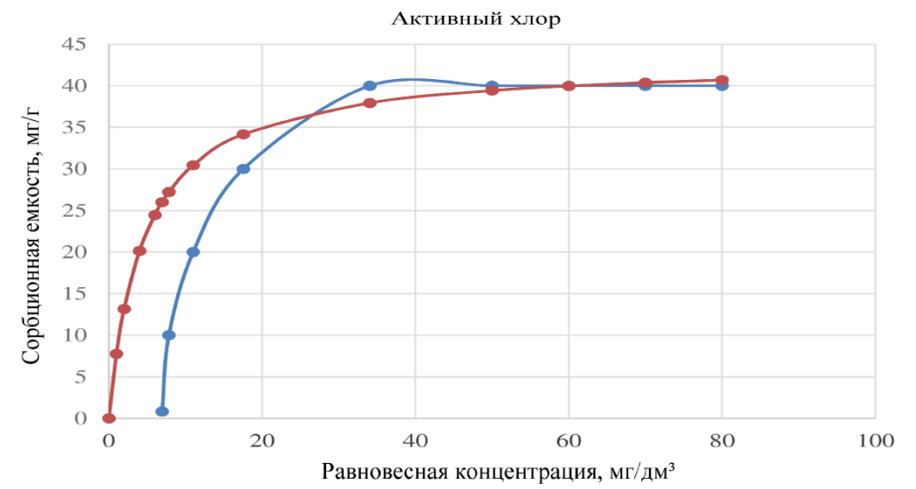
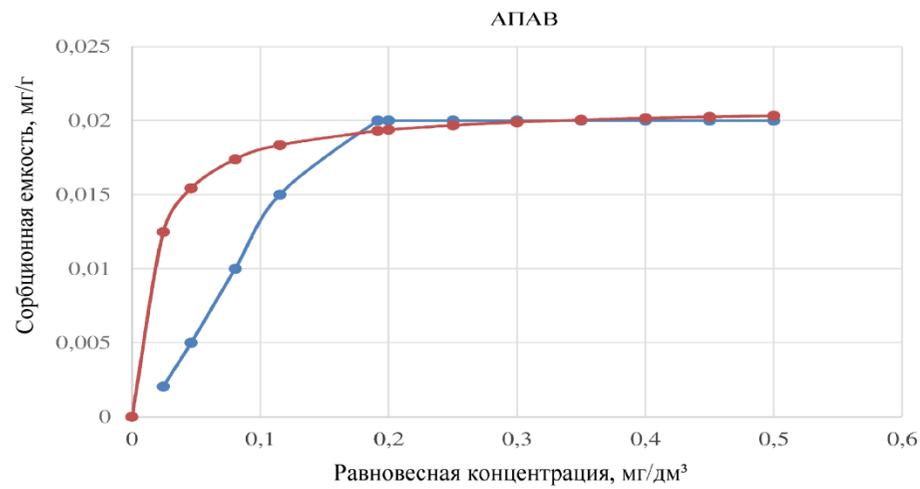
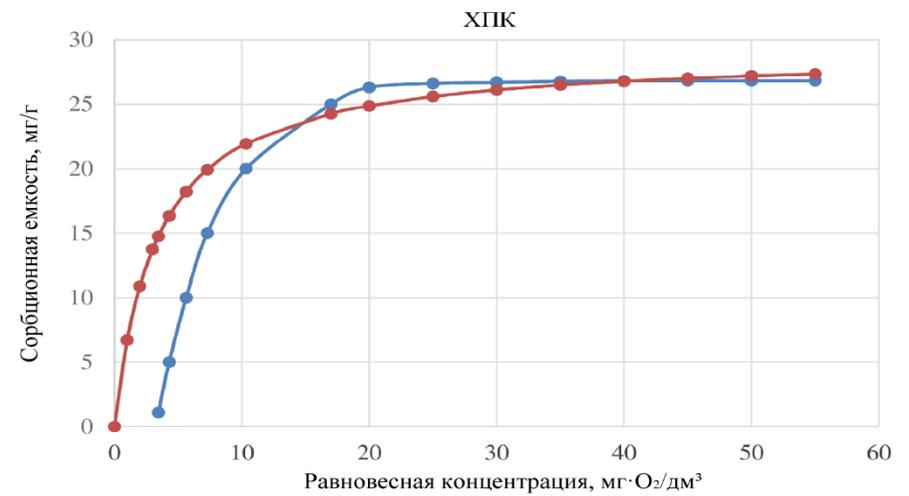
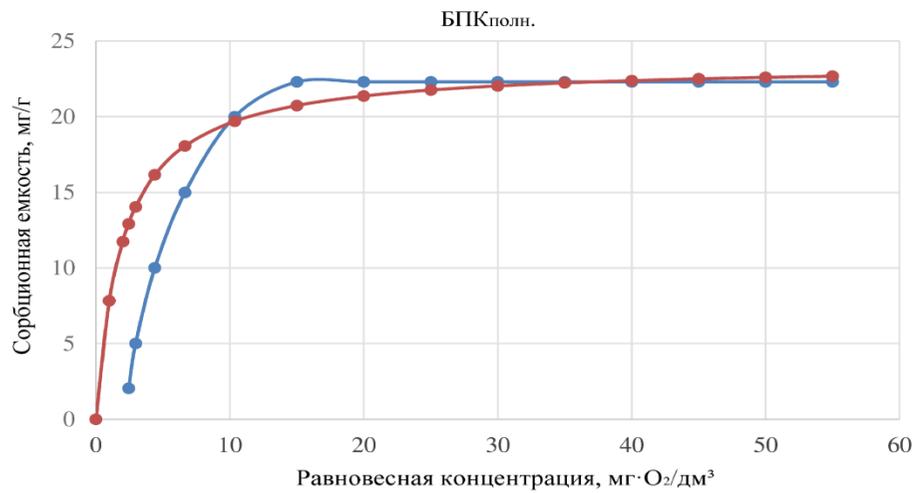
Коэффициенты	Статические условия				Динамические условия			
	<i>БПК_{полн.}</i>	<i>ХПК</i>	<i>АПАВ</i>	<i>Активный хлор</i>	<i>БПК_{полн.}</i>	<i>ХПК</i>	<i>АПАВ</i>	<i>Активный хлор</i>
a_m	29	35	0,034	55	23,5	29	0,021	43
k	1,3	0,6	15	0,16	0,5	0,3	60	0,22

На рисунках 3.28-3.29 приведен сравнительный анализ экспериментальных кривых зависимости величины адсорбции от равновесной концентрации загрязнителей и теоретической зависимости, описываемой формулой (3.6).



—●— Экспериментальная зависимость —●— Теоретическая зависимость

Рисунок 3.28 – Сравнительный анализ экспериментальных и теоретических кривых зависимости величины адсорбции от равновесной концентрации загрязняющих компонентов в статических условиях



—●— Экспериментальная зависимость —●— Теоретическая зависимость

Рисунок 3.29 – Сравнительный анализ экспериментальных и теоретических кривых зависимости величины адсорбции от равновесной концентрации загрязняющих компонентов в динамических условиях

Из приведенных графиков на рисунках 3.28-3.29 можно сделать вывод, что, хотя экспериментальные зависимости и имеют схожий вид с теоретической кривой, однако характер их поведения зачастую не совпадает.

Для проверки предположения о том, что полученные экспериментальные данные описываются уравнением (3.6), произведено его преобразование к линейному виду следующим образом:

$$\frac{a}{p} = \frac{a_m \cdot k}{1 + k \cdot p},$$

$$\frac{p}{a} = \frac{1 + k \cdot p}{a_m \cdot k},$$

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a_m \cdot k} + \frac{1}{a_m} \cdot p. \quad (3.7)$$

В случае выполнимости уравнения Ленгмюра экспериментальные точки должны укладываться на прямую линию. На рисунке 3.30-3.31 приведены зависимости $\frac{p}{a}(p)$, полученные для статических и динамических условий.

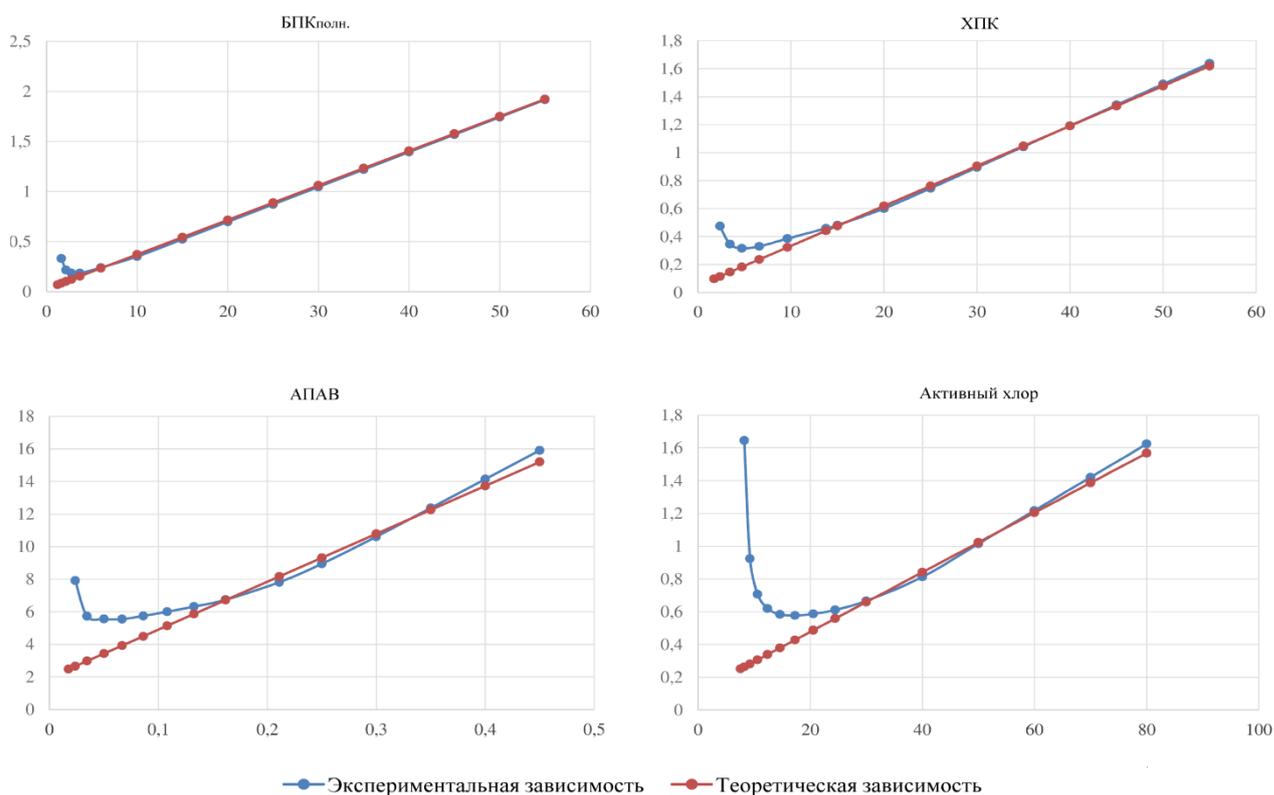


Рисунок 3.30 – Сравнительный анализ экспериментальных и теоретической кривых зависимости величины адсорбции от равновесной концентрации загрязняющих компонентов, имеющей вид $\frac{p}{a}(p)$ в статических условиях

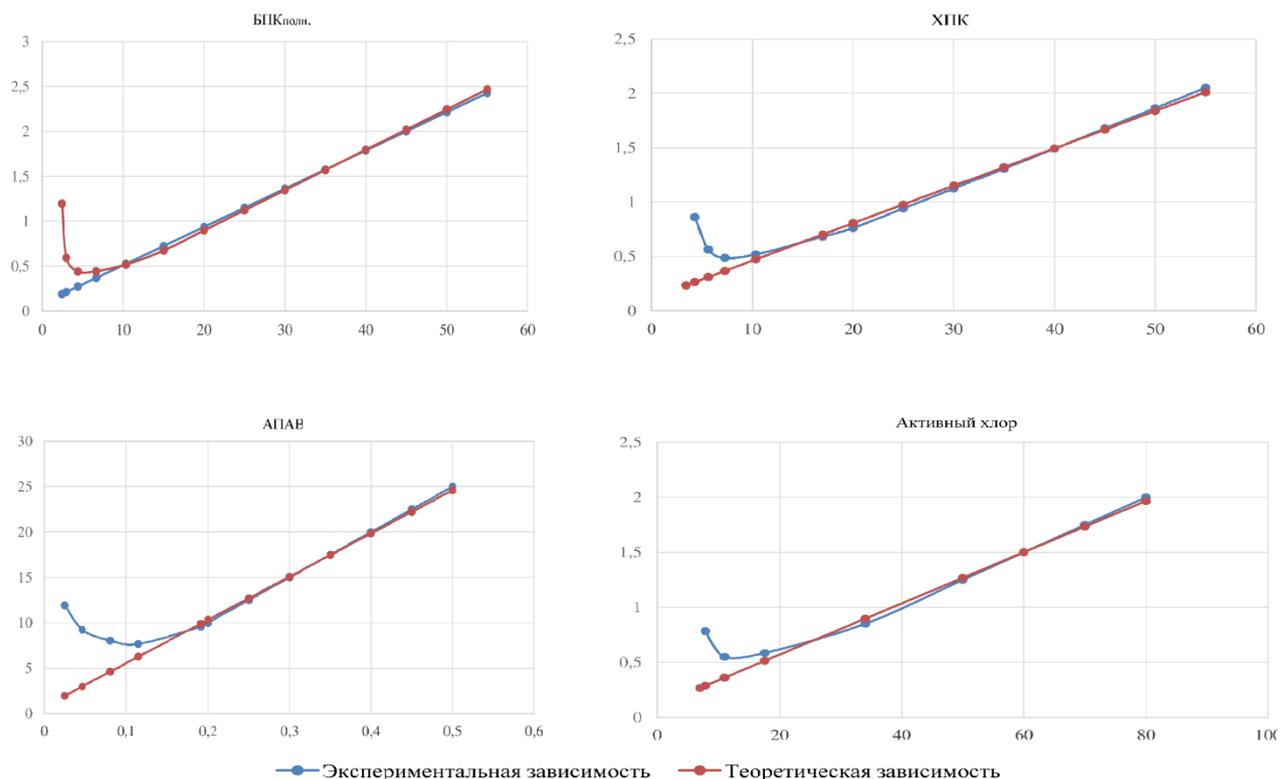


Рисунок 3.31 – Сравнительный анализ экспериментальных и теоретической кривых зависимости величины адсорбции от равновесной концентрации загрязняющих компонентов, имеющей вид $\frac{p}{a}(p)$ в динамических условиях

Как видно из рисунков 3.30-3.31 экспериментальные точки в основном хорошо ложатся на теоретическую прямую, что подтверждает выдвинутую гипотезу о применимости к полученным экспериментальным данным теории Ленгмюра. Различие кривых наблюдается лишь в областях, где равновесная концентрация загрязнителей (p) мала. Это может свидетельствовать о том, что в теории Ленгмюра приняты допущения об отсутствии взаимодействия адсорбированных молекул, а особенно том, что адсорбция вещества происходит не на всей поверхности, а только на активных центрах, причем, когда все активные центры заняты, и поверхность адсорбента покрыта слоем толщиной в одну молекулу (мономолекулярный слой), наступает адсорбционное равновесие и дальнейшее увеличение адсорбции невозможно. Однако в действительности поверхность большинства адсорбентов неоднородна, молекулы адсорбата взаимодействуют друг с другом на поверхности адсорбента, и адсорбция часто не заканчивается образованием мономолекулярного слоя.

Таким образом, опыты с применением ГКС продемонстрировали возможность достижения нормативов ПДК [99] по значениям БПК_{полн.}, ХПК, АПАВ, активному хлору для рассматриваемого предприятия, что позволяет не только осуществлять сброс очищенной воды

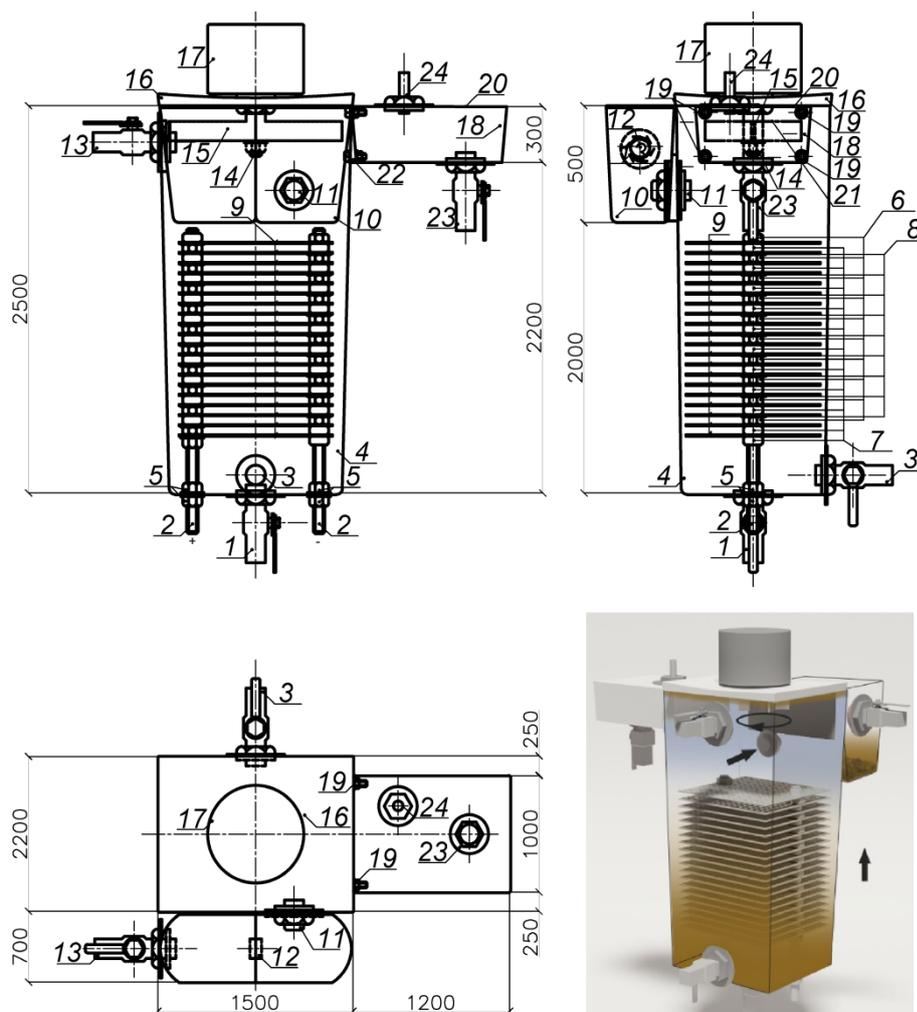
в канализационную сеть города, но и повторно использовать в ЗСВ предприятия в качестве подпиточной воды.

3.5. Конструкция комбинированного устройства для обработки сточных вод ТФ электролизера-адсорбера

На кафедре «Водоснабжение и водоотведение» ФГБОУ ВО ВолгГТУ были проведены исследования по разработке конструктивно простого в исполнении и надежно работающего устройства, занимающего малую площадь, удобного в эксплуатации и обеспечивающего высокую степень очистки СВ предприятия табачной индустрии РФ от многокомпонентных загрязнений, а также приведены рекомендации к расчету и определению основных технологических параметров его работы, обеспечивающих максимальный эффект очистки.

В качестве основного метода снижения концентраций БПК_{полн}, ХПК, АПАВ, и азотсодержащих веществ после предварительной механической очистки производственных стоков рассматриваемой ТФ, до значений близких к ПДК загрязняющих веществ [99], позволяющих сбрасывать очищенную воду в канализационную сеть города, был выбран метод электрохимического окисления. Выбор метода обоснован следующими его преимуществами: компактность оборудования; возможность коррекции параметров обработки СВ в зависимости от изменения концентраций загрязнений; простота эксплуатации установок; автономность работы сооружений [64].

Доочистку СВ предложено осуществлять сорбционным методом. Это позволит повторно использовать очищенную воду в технических нуждах предприятия. На основании ранее проведенных исследований (п.п. 3.2-3.3.), где рассматривались отдельно два этапа очистки – электрохимическая и сорбционная с использованием, разработанного авторами сорбента ГКС, а так же руководствуясь тем, что в последние годы российскими и зарубежными учёными создаются многоцелевые установки (электрофлотокорректор, электрофлотатор-фильтр, электрохимический фильтр, электродиализатор) производительностью до 10 м³/ч [42] в технологии очистки СВ, в диссертационной работе предложена конструкция комбинированного устройства – электролизера-адсорбера [60, 92] (Приложение В. Патент на полезную модель) сочетающего одновременно два процесса обработки воды: электрохимическое окисление и сорбцию (рисунок 3.32).



1 – кран для промывки устройства; 2 – направляющие контактные шпильки; 3 – штуцер подачи СВ; 4 – корпус устройства; 5 – гайки крепления контактных направляющих шпилек в корпусе установки; 6 – контактные гайки крепления пластин электродов; 7 – диэлектрические гайки крепления пластин электродов; 8 – диэлектрические прокладки; 9 – пластины электродов электролизера; 10 – адсорбер; 11 – штуцер для подачи в адсорбер СВ прошедшей электрохимическую обработку; 12 – переливное отверстие адсорбера; 13 – кран слива очищенной воды; 14 – вал скребкового механизма; 15 – скребковый механизм выполненный в виде лопастной мешалки; 16 – крышка корпуса электролизера-адсорбера; 17 – редуктор скребкового механизма; 18 – приемник флотошлама; 19 – болты крепления к электролизеру-адсорберу приемника флотошлама; 20 – крышка приемника флотошлама; 21 – отверстие для подачи флотошлама с помощью скребкового механизма, выполненного в виде лопастной мешалки, расположенной над поверхностью обрабатываемой жидкости, в приёмник флотшлама; 22 – соединительная прокладка; 23 – кран для перекачки флотошлама; 24 – газоотводный патрубок.

Рисунок 3.32 – Устройство для очистки СВ на предприятиях табачной индустрии РФ (электролизер-адсорбер).

Принцип работы устройства следующий: после предварительной механической очистки загрязненная жидкость из бака накопителя подается через штуцер (3) в электролизер-адсорбер, в зависимости от производительности устройства, насосом задается скорость подъема водяного столба через перфорированные пластины электродов (9), где происходит

электрохимическая обработка некондиционных вод; при достижении СВ, прошедшими электрохимическую очистку, заданного уровня, последние через штуцер (11) поступают в первую камеру двухкамерного адсорбера (10) заполненного сорбционным материалом (ГКС) затем через переливное отверстие (12) вода попадает во вторую камеру, где при достижении заданного уровня она сливается через кран слива очищенной воды (13); флотационная пена с помощью скребкового механизма (15) отводится в приемник флотошлама; флотационный шлам перекачивается на обработку через кран для перекачки флотошлама (23); в процессе эксплуатации установки неизбежно происходит выделение газообразных и мелкокристаллических видов осадков, скопившиеся газы отводятся через расположенный в крышке электролизера газоотводный патрубок (24), а накопившийся осадок удаляется путем промывки устройства с помощью крана (1).

Основными технологическими параметрами, влияющими на эффективность и энергоёмкость электроокислительно-сорбционной очистки, являются: исходная концентрация загрязнений в СВ, рН водной среды, электропроводность сточной жидкости, анодная плотность тока, время электрообработки, материал электродов (анода и катода) и расстояние между ними, материал и высота сорбционной загрузки, скорость фильтрования и др. [60].

Определение рациональных значений технологических параметров проведения совместной электроокислительно-сорбционной обработки, обеспечивающих устойчивый режим очистки воды до ПДК по указанным ранее ингредиентам, осуществлялось на реальных СВ предприятия табачной индустрии РФ (смешанный сток в соответствии с данными таблицы 3.2) на пилотной установке разработанного устройства (электролизер–адсорбер) (рисунок 3.33).



Рисунок 3.33 – Пилотная установка электролизера-адсорбера

Расчет для промышленного применения электролизера-адсорбера выполнялся в следующей последовательности:

- 1) Объем камеры электролизера, определялся по формуле (3.8):

$$V_k = B \cdot L \cdot H, \text{ м}^3, \quad (3.8)$$

где B, L, H – ширина, длина и высота камеры соответственно, м.

Высота камеры находилась по формуле (3.9):

$$H = h_1 + h_2 + h_3, \text{ м}, \quad (3.9)$$

где h_1 – высота электродов, м;

h_2 – высота раствора над электродами, м;

h_3 – слой шлама, м.

- 2) Число пластин электродов (n), размещенных в установке шириной (B), рассчитывалось по формуле (3.10):

$$n = \frac{B - 2d + C}{P + C}, \text{ шт}, \quad (3.10)$$

где d – зазор между крайними пластинами и стенками камеры, $d = 50 - 100$ мм;

C – расстояние между пластинами электродов, $C = 3 - 15$ мм;

P – толщина пластин электродов, $P = 4 - 10$ мм.

- 3) Активная поверхность электродов (S_a), определялась по формуле (3.11):

$$S_a = (n - 1) \cdot (L - 2d) \cdot h_1, \text{ м}^2, \quad (3.11)$$

где h_1 – высота электродов, м;

h_2 – высота раствора над электродами, м;

h_3 – слой шлама, м.

- 4) Сила тока (i) в электролизере рассчитывалась согласно формуле (3.12):

$$i = I \cdot S, \text{ м}, \quad (3.12)$$

где I – анодная плотность тока (найденная из эксперимента), А/м^2 ;

S – общая площадь электролитической камеры, м^2 .

- 5) Эффективная площадь (сечение) электролитической камеры ($S_{эф.}$), определялась по формуле (3.13):

$$S_{эф} = S - S_{эл.} = L \cdot B - n \cdot (L - 2d) \cdot P, \text{ м}^2, \quad (3.13)$$

где $S_{эл.}$ – площадь (сечение) камеры, занимаемой электродами, м^2 .

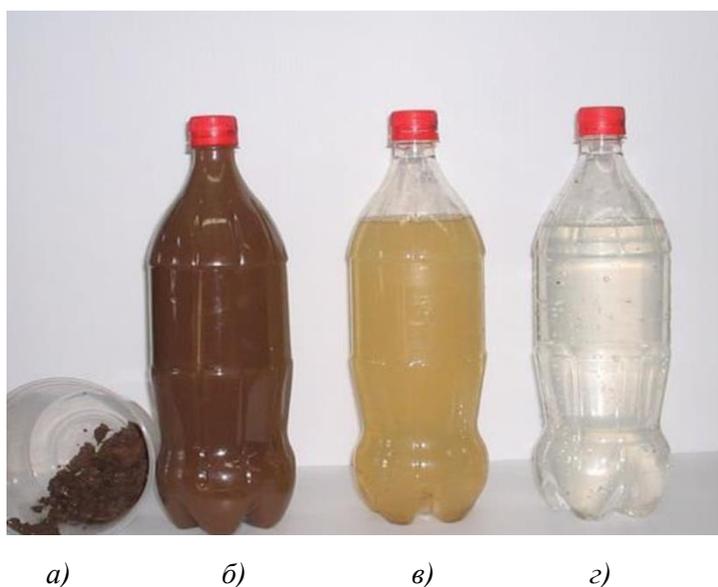
б) Эффективная площадь (сечение) электролитической камеры ($S_{эф}$), находилась по формуле (3.14):

$$S_{эф} = S - S_{эл.} = L \cdot B - n \cdot (L - 2d) \cdot P, \text{ м}^2, \quad (3.14)$$

где $S_{эл.}$ – площадь (сечение) камеры, занимаемой электродами, м^2 .

7) Габаритные размеры адсорбера определялись исходя из объема подаваемых на очистку стоков и с учетом данных полученных в результате построения математических зависимостей (рисунок 3.27) по эффективности сорбционной доочистки СВ ТФ в динамических условиях от скорости фильтрования при различной толщине слоя сорбента, согласно которым рациональные значения, рассматриваемого параметра находятся в диапазоне от 5 м/ч до 6,5 м/ч при толщине слоя загрузки ГКС равном 0,8 м.

На рисунке 3.34 показаны пробы СВ, которые отбирались после каждого этапа обработки (механической, электроокисление и сорбция) и подвергались лабораторным анализам согласно методикам, описанным в главе 2 настоящей работы. Результаты по подбору рациональных параметров электроокислительно-сорбционной очистки некондиционных вод ТФ представлены в обобщенном виде в таблице 3.11.



а) – осадок после механической очистки и электроокислительно-сорбционной обработки;
 б) – после механической очистки; в) – после электроокисления; г) – после сорбции.

Рисунок 3.34 – Результаты отбора проб СВ после каждого этапа очистки

Таблица 3.11 – Технологические параметры и эффективность электроокислительно-сорбционной обработки СВ табачного производства

Технологические параметры электроокислительно-сорбционной обработки СВ табачного производства			Наименование загрязняющих веществ	Изменение концентраций загрязняющих веществ			***ПДК загрязняющих веществ	
Наименование параметра	Значение	** после отстаивания		после электрохимической обработки	после адсорбера	¹ Канализационная сеть города	² Технические нужды ТФ	
Производительность установки, м ³ /ч	5	Взвешенные вещества, мг/дм ³	87-90	45-51	4-8	41,09	10	
Температура воды, °С	18 - 20							
рН	6,5-7,2							
Расход реагента NaCl, г/дм ³	1,5	БПК _{полн.} , мг·О ₂ /дм ³	1670-1710	178-184	12-14	34,44	15	
Материал электродов	катод	нержавеющая сталь	ХПК, мг·О ₂ /дм ³	2150-2230	204-215	21-23	51,66	25
	анод	ОРГА						
Расстояние между электродами, мм	3,5	Жиры, мг/дм ³	3,0-4,5	0,3-0,41	0,05-0,09	10	0,8	
Толщина электродов, мм	4	Ионы аммония, мг/дм ³	32,5-36,8	1,8-2,7	0,5-1,2	26,98	2	
Время электрообработки t _{об.т.} , мин	15							
Анодная плотность тока i, А/м ²	350	Нефтепродукты, мг/дм ³	0,5-0,71	0,07-0,09	0,02-0,03	0,862	0,045	
*Режим эксплуатации	непрерывный	АПАВ, мг/дм ³	21,8-24,3	0,9-1,32	0,2-0,34	0,41	0,5	
Общий расход электроэнергии q, кВт·ч/м ³	3	Фосфаты, мг/дм ³	0,56-0,61	0,4-0,52	0,4-0,52	1,3	0,8	
		Железо (общ.), мг/дм ³	0,2-0,22	0,09-0,1	0,02-0,05	0,24	0,3	
Скорость фильтрования v _ф , м/ч	5	Сульфаты, мг/дм ³	75-90	59-65	41-44	97,3	200	
Суммарная высота фильтрующего слоя h _ф , м	0,8	Активный хлор, мг/дм ³	-	940-1048	38 - 45	72,3 (по Cl ⁻)	150	
Габаритные размеры, мм			рН	6,7-6,8	6,9-7,2	6,9-7,0	6,5-7,5	
длина	ширина	высота						
1500	1500	2500						

Примечание.* При осуществлении работ по обслуживанию, предусматривается переключение на резервную установку; **Концентрация загрязняющих веществ в исходной воде, принята с учетом предварительной обработки СВ на сооружениях механической очистки; ***ПДК загрязняющих веществ: ¹ установлены согласно [99]; ² приняты на основании технологического регламента ТФ.

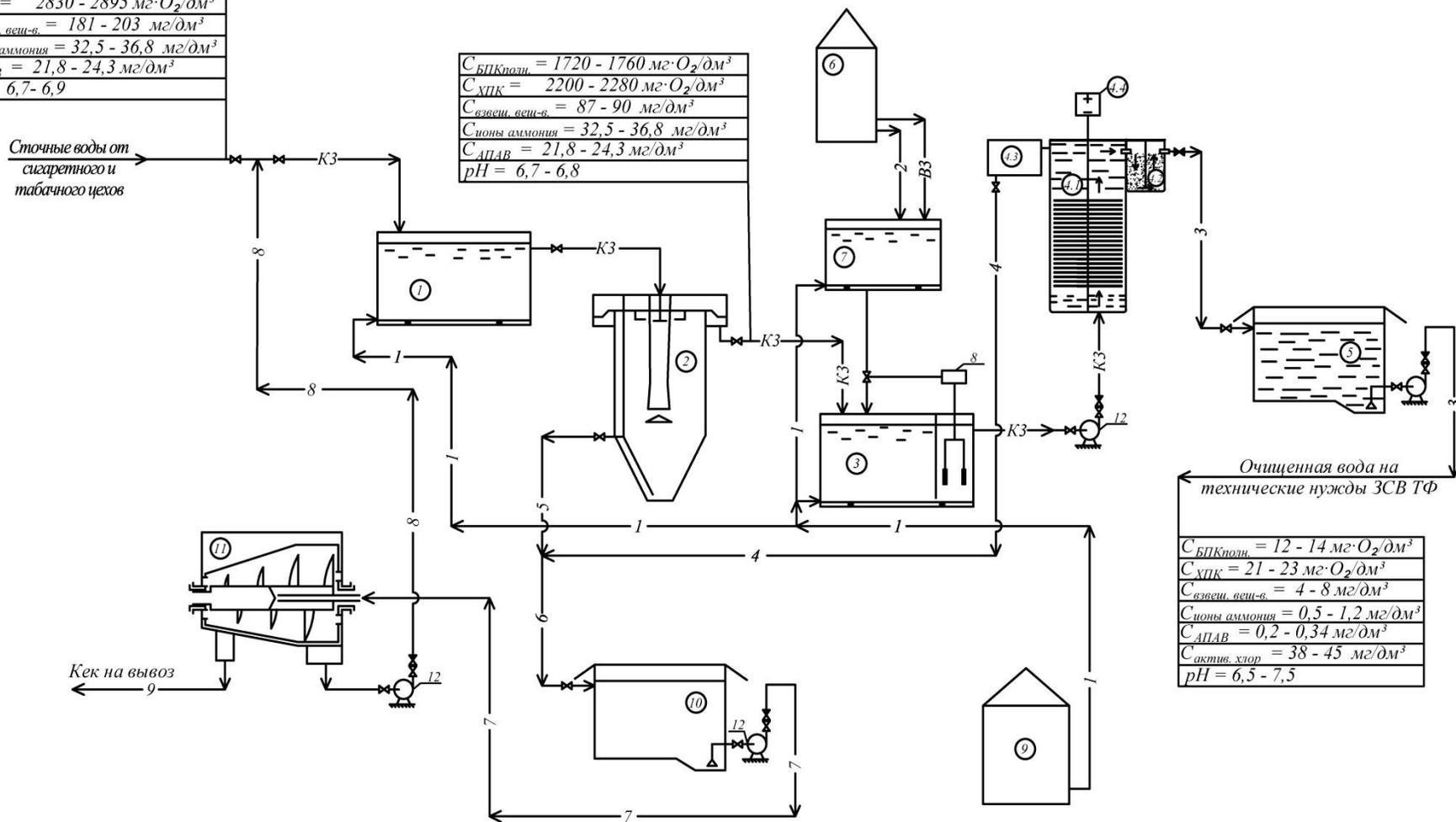
Как видно из таблицы 3.11 и рисунка 3.34, очистка загрязненной жидкости предварительно механическим способом, а затем методом электрохимического окисления в сочетании с сорбционной доочисткой на комбинированном устройстве электролизере-адсорбере при правильно подобранных условиях обработки, позволяет повысить качество очищенной воды по таким показателям, как БПК_{полн}, ХПК, АПАВ, азотсодержащим и взвешенным веществам, а также хлорид-ионам до требуемых нормативов, позволяющих сбрасывать очищенные СВ в городскую канализационную сеть и использовать повторно на технические нужды предприятия. Этот результат достигается за счет электрохимического окисления сложных органических соединений, которые под воздействием электрического тока подвергаются деструкции и переходят в более простые вещества, последующее удаление которых, происходит в двухкамерном адсорбере. Необходимо также отметить, при определении теста на токсичность СВ (согласно методике указанной в п.2.2.5), прошедших трехэтапную очистку, результаты показали, что очищенная вода не является токсичной и не требует разбавления.

3.6. Разработка принципиальной схемы локальной очистки сточных вод ТФ с реализацией ЗСВ основного производства

Принципиальная схема предлагаемой локальной очистки многокомпонентных СВ ТФ представленная на рисунке 3.35 предусматривает поступление высоконцентрированных производственных СВ (смешанный сток, в соответствии с таблицей 3.2) в количестве 5 м³/ч в накопительную емкость, где происходит пневматическое перемешивание жидкости, затем для удаления взвешенных веществ в вертикальный отстойник. В технологической схеме предусмотрен смеситель пневматического типа для введения в очищаемую СВ раствора поваренной соли (*NaCl*), с целью интенсификации последующего этапа электрохимической очистки воды. После взаимодействия СВ с рабочим раствором реагента *NaCl* вода направляется на электроокислительно-сорбционную обработку, где происходит окончательная очистка от загрязнений. Очищенная вода поступает в накопительную емкость, откуда насосом перекачивается в ЗСВ предприятия в качестве подпиточной воды. Отделенный от СВ осадок и шлам, образующийся в вертикальном отстойнике и электролизере-адсорбере соответственно, собирается в промежуточном накопителе и по мере его заполнения удаляется и направляется на механическое обезвоживание и дальнейшую утилизацию.

$C_{БПКполн.} = 1856 - 1910 \text{ мг} \cdot O_2 / \text{дм}^3$
$C_{ХПК} = 2830 - 2895 \text{ мг} \cdot O_2 / \text{дм}^3$
$C_{взвеш. \text{ веш-в.}} = 181 - 203 \text{ мг} / \text{дм}^3$
$C_{ионы \text{ аммония}} = 32,5 - 36,8 \text{ мг} / \text{дм}^3$
$C_{АПДВ} = 21,8 - 24,3 \text{ мг} / \text{дм}^3$
$pH = 6,7 - 6,9$

$C_{БПКполн.} = 1720 - 1760 \text{ мг} \cdot O_2 / \text{дм}^3$
$C_{ХПК} = 2200 - 2280 \text{ мг} \cdot O_2 / \text{дм}^3$
$C_{взвеш. \text{ веш-в.}} = 87 - 90 \text{ мг} / \text{дм}^3$
$C_{ионы \text{ аммония}} = 32,5 - 36,8 \text{ мг} / \text{дм}^3$
$C_{АПДВ} = 21,8 - 24,3 \text{ мг} / \text{дм}^3$
$pH = 6,7 - 6,8$



$C_{БПКполн.} = 12 - 14 \text{ мг} \cdot O_2 / \text{дм}^3$
$C_{ХПК} = 21 - 23 \text{ мг} \cdot O_2 / \text{дм}^3$
$C_{взвеш. \text{ веш-в.}} = 4 - 8 \text{ мг} / \text{дм}^3$
$C_{ионы \text{ аммония}} = 0,5 - 1,2 \text{ мг} / \text{дм}^3$
$C_{АПДВ} = 0,2 - 0,34 \text{ мг} / \text{дм}^3$
$C_{актив. \text{ хлор}} = 38 - 45 \text{ мг} / \text{дм}^3$
$pH = 6,5 - 7,5$

— КЗ — - производственная СВ; — ВЗ — - техническая вода; — 1 — - воздуховод; — 2 — - подача NaCl; — 3 — - очищенная вода; — 4 — - отвод шлама;
 — 5 — - отвод осадка; — 6 — - отвод шлама и осадка; — 7 — - подача обезвоженного осадка; — 8 — - фугат; — 9 — - кек;
 1 - накопительная емкость; 2 - вертикальный отстойник; 3 - смеситель; 4.1 - электролизер; 4.2 - адсорбер; 4.3 - шламприемник; 4.4 - источник тока; 5 - резервуар очищенной воды; 6 - реагентное хозяйство;
 7 - растворный бак; 8 - узел автоматического дозирования раствора; 9 - воздухоудная станция; 10 - резервуар-накопитель шлама и осадка СВ; 11 - центрифуга; 12 - насос.

Рисунок 3.35 – Технологическая схема очистки СВ предприятия табачной индустрии РФ г. Волгограда

Выводы к главе 3

1. Представлены результаты проведенных лабораторных исследований по: изучению химического состава загрязнений СВ, образующихся на предприятии табачной индустрии РФ и выбору методов очистки, рассматриваемых производственных стоков;

2. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена эффективность предлагаемого способа очистки СВ предприятия табачной промышленности, включающего безреагентное отстаивание и последующую двухстадийную физико-химическую обработку электроокислением и сорбцией.

3. Предложен способ получения сорбционного-фильтрующего материала ГКС на основе производственного отхода растительного происхождения – ТП и минерального сырья – БГ, который используется для сорбционной доочистки рассматриваемых СВ, а так же представлены результаты исследований по изучению структуры и физико-химических свойств полученного ГКС, на основании которых можно сделать вывод о том, что разработанный сорбент обладает достаточно развитой структурой микро- и мезопор, что эффективно сказывается на адсорбции из водных растворов органических и неорганических компонентов, как в статических, так и в динамических условиях.

4. Определены значения статической и динамической сорбционной емкости для таких загрязняющих веществ, как БПК_{полн.}, ХПК, АПАВ и активный хлор (хлориды), которые составили:

- статическая сорбционная емкость для БПК_{полн.} составляет 27,1-28,5 мг/г, ХПК – 33,4-35,7 мг/г, АПАВ – 0,028-0,035 мг/г, активного хлора – 49,8-51,6 мг/г.
- динамическая сорбционная емкость для БПК_{полн.} составляет 22,5-23,4 мг/г, ХПК – 26,9-28,1 мг/г, АПАВ – 0,021-0,023 мг/г, активного хлора – 40,8-43,5 мг/г.

5. Получены аналитические зависимости величины анодной плотности тока от напряжения на электродной системе, а также эффективности сорбционной доочистки от скорости фильтрования при различной толщине слоя сорбента. Установлены рациональные параметры электрообработки СВ ТФ ($i=350 \text{ А/м}^2$, $U=2,5-5 \text{ В}$) и сорбционной доочистки ($v_{\phi} - 5 - 6,5 \text{ м/ч}$, $h_{\phi} - 0,8 - 1,1 \text{ м}$).

6. Изготовлена пилотная установка электролизера-адсорбера для отработки совместной электроокислительно-сорбционной технологии очистки рассматриваемых СВ в лабораторных условиях.

7. Определены оптимальные значения технологических параметров проведения совместной электрохимической обработки и сорбционной доочистки с помощью разработанного инженерно-технического устройства – электролизера-адсорбера, обеспечивающих устойчивый режим очистки сточной жидкости до ПДК по основным загрязняющим компонентам, входящим в состав СВ, образующихся на предприятии табачной индустрии РФ.

8. Разработана технологическая схема очистки многокомпонентных СВ для предприятий табачной индустрии РФ, позволяющая реализовать ЗСВ.

ГЛАВА 4. ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНИЧЕСКОГО РЕШЕНИЯ ПО ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ТФ

Экономическое обоснование разработанных в диссертационной работе технических решений, направленных на снижения негативного воздействия, возникающего от производственно-хозяйственной деятельности предприятия табачной индустрии РФ, производилось в соответствии с [71], путем определения затрат необходимых для их осуществления, в следующем порядке:

1. Расчет капитальных затрат (КЗ). Расчет капитальных вложений производился с учетом следующих статей затрат: покупка, транспортировка, установка, наладка основного и дополнительного оборудования. Полный расчет капитальных вложений для реализации электроокислительно-сорбционной технологии очистки СВ представлен в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Расчет капитальных вложений для реализации электроокислительно-сорбционной технологии очистки СВ.

Капитальные затраты	Стоимость в тыс. рублях
1	2
<i>Оборудование необходимое для производства ГКС:</i>	
– смеситель сыпучих компонентов	150
– гранулятор	70
– муфельная печь	220
– пневмосушилка	80
– транспортеры ленточные	350
– фасовочно-упаковочный аппарат	340
– погрузчик	220
– бункеры и емкости	200
<i>Оборудование необходимое для изготовления электролизера-адсорбера:</i>	
– гильотина для рубки металла	570
– пресс координато-пробивной	825
– электросварочное оборудование	80
– токарный станок	120
– сверлильный станок	35
– станок наждачный	8
– станок отрезной	21
– тали и лебедки электрические	90
– слесарное оборудование (в том числе верстаки слесарные 3 шт., стол сварочный 1 шт., тиски 3 шт.)	150
– ручное электро-оборудование	50
<i>Дополнительные расходы, входящие в состав капитальных вложения</i>	
– проектно-изыскательские работы	250
– экспертиза проекта	150
– аренда офисного и производственного помещений	360
	(расчетный период 1 год)

Продолжение таблицы 4.1.

1	2
– закупка материалов	540 (расчетный период 1 год)
– строительно-монтажные работы (СМР)	378
– монтаж оборудования	
– пуско-наладочные работы (ПНР)	80
– непредвиденные расходы	91

Капитальные затраты для реализации представленной в работе технологии очистки СВ выведены из анализа средней рыночной стоимости необходимого оборудования, с учетом дополнительных расходов, приведенных в таблице 4.2. Необходимая сумма капитальных вложений составила 5428 тыс. руб.

2. Расчет эксплуатационных затрат (ЭЗ). Для реализации проектного решения необходимо учесть следующие финансовые составляющие:

2.1. Затраты на транспортировку (Тр) материала. Доставка материала осуществляется грузовым транспортом. Сумма на транспортировку рассчитывалась исходя из средней вместимости грузового транспорта (около 14 т), а так же затрат на горюче-смазочные материалы, и составила примерно 420 тыс. руб. в год,

2.2. Затраты на заработную плату (ЗП) сотрудникам. Так как для данного производства планируется ввести повременно-премиальную систему начисления при использовании которой можно пренебречь статьей затрат по оплате труда.

2.3. Затраты на амортизационные отчисления (АО). Приведенная ниже формула (4.7) служит для расчета амортизационные отчисления на объектах, включающих в свой состав очистные сооружения.

$$AO = 0,12 \cdot KЗ = 651,36 \text{ тыс. руб./год.} \quad (4.7)$$

$$AO = 0,12 \cdot 5428 = 651,36 \text{ тыс. руб./год.}$$

2.4. Энергозатраты (Эн). Энергетические затраты (Эн) по ориентировочным оценочным данным составят 101,6 тыс. руб./год.

Формула 4.8 служит для определения суммарных годовых эксплуатационных затрат.

$$ЭЗ = Тр + ЗП + АО + Эн, \text{ тыс. руб./год} \quad (4.8)$$

$$ЭЗ = 420 + 0 + 651,36 + 101,6 = 1172,96 \text{ тыс. руб./год}$$

3. Определение приведенных затрат на водоохранные мероприятия. Статьи расходов по рассматриваемую пункту предусматривают решение вопросов, касающихся реконструкции и модернизации (переоснащения) локальных очистных сооружений

промпредприятий, в частности связанных с устройством систем многократного использования отработавшей в технологическом цикле воды (оборотные, последовательные, повторные, замкнутые системы технического водоснабжения). Эти водоохранные мероприятия позволяют сократить сброс загрязняющих веществ в водопроводно-канализационное хозяйство города, что в свою очередь способствует снижению ущерба, наносимого экосистеме.

Показатель приведенных затрат ($DЗ$) за год вычисляется по формуле (4.9):

$$DЗ = E \cdot KЗ + ЭЗ, \quad (4.9)$$

где E – нормативный коэффициент, равный 0,12.

$$DЗ = 0,12 \times 5428 + 1172,96 = 1824,32 \text{ (тыс. руб./год)}.$$

4. Определение годового экономического эффекта от проводимых водоохранных мероприятий. Величина чистого экономического эффекта определяется из выражения (4.10) и отражает разницу между годовым экономическим результатом водоохранных мероприятий ($Э_p$) и приведенными затратами ($DЗ$):

$$DU = Э_p - DЗ, \quad (4.10)$$

В свою очередь годовой экономической результат водоохранных мероприятий равен размеру предотвращенной платы ($П$). Рассчитывается с учетом утвержденных региональных нормативов по методике, описанной в [100] по формулам (4.11 – 4.14).

Расчет по взиманию платы за негативное воздействие на работу централизованной системы водоотведения сбросом вредных (загрязняющих) веществ в составе СВ, без учета налога на добавленную стоимость в части превышения максимальных допустимых значений показателей и концентраций определяется по формуле (4.11):

$$П_i = (\PhiК - ПДК) \cdot C \cdot 10^{-6} \cdot 5 \cdot O, \quad (4.11)$$

где $П_i$ – размер платы, подлежащий уплате абонентом, по i -му загрязняющему веществу, подлежащей уплате абонентом, без учета налога на добавленную стоимость (рублей);

$\PhiК$ – фактическая концентрация загрязняющего вещества;

$ПДК$ – допустимая концентрация загрязняющего вещества;

C – ставка платы;

10^{-6} – коэффициент перевода из метрической системы;

O – объем фактически сброшенных абонентом СВ за расчетный период от обнаружения нарушения до очередного отбора проб организациями водопроводно-канализационного хозяйства. При этом объем СВ учитывается с начала расчетного периода, в котором зафиксировано нарушение, независимо от даты отбора проб.

$$P_i = \frac{I_i}{\mathcal{C}} \cdot T \cdot O, \quad (4.12)$$

где I_i – отношение разности между фактической и ПДК i -го загрязняющего вещества к ПДК того же вещества, определяется согласно формуле 4.13:

$$I_i = \frac{(\Phi K - ПДК)}{ПДК}, \quad (4.13)$$

\mathcal{C} – число загрязняющих веществ (по которым не установлены ставки платы), по которым зафиксировано нарушение;

T – действующая цена (тариф) на водоотведение составляет 12,87 рублей.

Общая плата, вносимая абонентом за негативное воздействие на работу централизованной системы водоотведения сбросом вредных (загрязняющих) веществ в составе СВ определяется по формуле (4.14), как сумма результатов расчетов, произведенных в соответствии с формулами (4.11 - 4.12) по каждому виду загрязнения:

$$P = \sum_{i=1}^{\mathcal{C}} P_i, \quad (4.14)$$

Расчет платы за сверхнормативный сброс загрязняющих веществ в централизованную систему водоотведения, произведенный по формулам (4.11-4.14) представлен в таблице 4.2

Таблица 4.2 – Расчет платы за сверхнормативный сброс загрязняющих веществ в централизованную систему водоотведения

Перечень загрязняющих показателей	ФК*	Данные для расчета платы за сверхнормативный сброс, П, руб.			Объем СВ за расчетный период 1 год составляет 43 829 м ³ /год
		ПДК**	С, руб.	Т, руб.	
Взвеш. вещ-ва, мг/дм ³	90,00	41,09	977,20	-	
БПК _{полн.} , мг·О ₂ /дм ³	1760,00	34,44	243,00	-	
ХПК, мг·О ₂ /дм ³	2280,00	51,66	-	12,87	
Ионы аммония, мг/дм ³	36,80	26,98	1190,20	-	
АПАВ, мг/дм ³	24,30	0,41	1192,30	-	
Плата за сверхнормативный сброс составит П = 2млн. 877 тыс. руб.					
Примечание. ФК* – приняты согласно значениям, представленных в таблице 3.4 гл. 3; ПДК** – рассчитаны на основании региональных нормативов, установленных согласно [145].					

По формуле (4.15) находился годовой экономический результат (\mathcal{E}_p) от внедрения разработанной технологии очистки:

$$\mathcal{E}_p = P + P_{p.y.}, \quad (4.15)$$

Прирост ранее упущенной выгоды ($\Pi_{p.y.e.}$) включает в себя:

- получение дополнительной продукции, а, следовательно, и увеличение прибыли;
- уменьшение годовых издержек от улучшения качества воды водного объекта в результате проведения водоохраных мероприятий;
- дополнительные капитальные поступления в бюджеты всех уровней.

По экспертным оценкам данный показатель принимается в размере 10% от (Π). Тогда значение $\Pi_{p.y.e.}$ составит:

$$\Pi_{p.y.e.} = 0,1 \cdot \Pi = 0,1 \cdot 2877 \text{ тыс. руб.} = 287,7 \text{ (тыс. руб.)}.$$

Следовательно, годовой экономический результат, от разработанных в данном научном исследовании водоохраных мероприятий, рассчитывался по формуле (4.15):

$$\mathcal{E}_p = 2877 \text{ тыс. руб.} + 287,7 \text{ тыс. руб.} = 3164,7 \text{ (тыс. руб.)}.$$

Экономический эффект от внедрения предлагаемой технологии в соответствии с приведенной ранее формулой (4.10) будет равен:

$$DU = 3164,7 \text{ тыс. руб.} - 1824,32 \text{ тыс. руб.} = 1340,38 \text{ (тыс. руб.)}.$$

Срок окупаемости (T) капитальных вложений в водоохраные мероприятия рассчитывается по формуле:

$$T = \frac{KЗ}{DU}, \quad (4.16)$$

и составляет: $T = 5428/1340,38 \approx 4$ года.

Таким образом, предлагаемая в диссертационной работе электроокислительно-сорбционная очистка СВ является рентабельной технологией и обладает значительным экономическим эффектом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе анализа отечественного и зарубежного опыта очистки показана целесообразность применения на предприятиях табачной промышленности физико-химических методов очистки сточных вод, позволяющих в дальнейшем использовать очищенные стоки в замкнутой системе водоснабжения в качестве подпиточной воды.

2. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена эффективность предлагаемого способа очистки сточных вод предприятия табачной промышленности, включающего безреагентное отстаивание и последующую двухстадийную физико-химическую обработку электроокислением и сорбцией.

3. Определены рациональные значения технологических параметров проведения совместной электрохимической обработки и сорбционной доочистки предварительно осветленных сточных вод на разработанном инженерно-техническом устройстве, состоящего из электролизера с нерастворимыми электродами ОРГА и адсорбера, в качестве загрузки которого использовался разработанный автором сорбционно-фильтрующий материал ГКС, полученный на основе производственного отхода растительного происхождения – табачной пыли и минерального сырья – бентонитовой глины.

4. Получены аналитические зависимости величины анодной плотности тока от напряжения на электродной системе, а также эффективности сорбционной доочистки от скорости фильтрования при различной толщине слоя сорбента. Установлены рациональные параметры электрообработки сточных вод табачной фабрики ($i=350 \text{ А/м}^2$, $U=2,5-5 \text{ В}$) и сорбционной доочистки ($v_{\phi} - 5 - 6,5 \text{ м/ч}$, $h_{\phi} - 0,8 - 1,1 \text{ м}$).

5. На основе полученных экспериментальных данных разработана новая конструкция комбинированного устройства – электролизера-адсорбера, позволяющего осуществлять глубокую очистку сточных вод до норм, предъявляемых к воде, используемой в замкнутой системе водоснабжения предприятия на основании действующего регламента на рассматриваемой табачной фабрике.

6. Разработана технологическая схема очистки многокомпонентных сточных вод табачной фабрики, предусматривающая использование очищенных стоков в качестве подпиточной воды для замкнутой системы водоснабжения предприятия.

7. Расчетный годовой экономический эффект от внедрения инженерно-технических решений по очистке сточных вод на предприятии табачной индустрии РФ г. Волгограда составил 1 млн. 340 тыс. рублей (в ценах 2018 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адлер, Ю. П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий [Текст] / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский. – Москва : Наука, 1976. – 278 с.
2. Аксенов, В. И. Очистка природных и сточных вод = Water and wastewater treatment [Текст] : учеб. пособие : в 2 ч. / В. И. Аксенов, Е. В. Мигалатий., А. Ф. Никифоров. – Тамбов : Изд-во ИП Чесноков А. В., 2011. – Ч. 1. – 167 с.
3. Алексеев, А. И. Критерии качества водных систем [Текст] : учеб. пособие / А. И. Алексеев, М. Ю. Валов, З. Е. Юзвяк. – Санкт Петербург : Химиздат, 2002. – 212 с.
4. Алферова, Л. А. Замкнутые системы водного хозяйства промышленных предприятий, комплексов и районов [Текст] / Л. А. Алферова, А. П. Нечаев ; под общ. ред. С. В. Яковлева. – Москва : Стройиздат, 1984. – 272 с.
5. Архипов, Л. И. Процессы и аппараты систем технического водоснабжения промышленных предприятий [Текст] : учеб. пособие по курсу «Энергоиспользование в энергетике и технологии» / Л. И. Архипов, В. А. Горбенко, А. Л. Ефримов. – Москва : Изд-во МЭИ, 1999. – 112 с.
6. Ахмадеев, В. Я. Физико-химические методы и основные теоретические принципы адсорбционной очистки сточных вод от органических соединений [Текст] / В. Я. Ахмадеев, Н. В. Савина. – Москва : ЦНИИ «Электроника», 1975. – 60 с.
7. Баталова, Ш. Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов [Текст] / Ш. Б. Баталова. – Алма-Ата : Наука, 1986. – 168 с.
8. Биологическая очистка производственных сточных вод. Процессы, аппараты и сооружения [Текст] / С. В. Яковлев [и др.]; под ред. С. В. Яковлева. – Москва: Стройиздат, 1985. – 209 с.
9. Блохин, М. А. Рентгеноспектральный справочник. [Текст] / М. А. Блохин, И. Г. Швейцер. – Москва : Наука, 1982. – 376 с.
10. Брейво, А. Э. Электрофлотатор для очистки сточных вод [Текст] / А. Э. Брейво // Экологические системы и приборы. – 2001. – № 3. – С. 58 – 59.
11. Быстраков, Ю. И. Экономика и экология [Текст] / Ю. И. Быстраков, А. В. Колосов. – Москва : Агропромиздат, 1988. – 2004 с.
12. Вайслер, Т. Эффективная очистка сточных вод круглый год [Текст]/ Т. Вайслер, В. Хельманн, М. Чеботаева // Пищевая промышленность. – 2001. – № 4. – С. 70 – 71.
13. Василенко, Л. В. Методы очистки промышленных сточных вод. Екатеринбург [Текст] / Л. В. Василенко, А. Ф. Никифоров, Т. В. Лобухина ; Урал .гос. лесотехн. ун-т. – Екатеринбург, 2009. –174 с.
14. Викторов, Г. В. Повышение эффективности оборотного водоснабжения [Текст] / Г. В. Викторов // Сахар. - 1999. - № 3. – С. 26 – 28.

15. Вода и сточные воды в пищевой промышленности [Текст] / пер. с польск. В. М. Каца. – Москва : Изд-во. пищ. пром-ти., 1972. – 384 с.
16. Водное хозяйство промышленных предприятий [Текст] : справ. изд. / В. И. Аксёнов [и др.]. – Москва : Теплотехник, 2010. - Кн. 6. – 256 с.
17. Водоотведение [Текст] : учебник / Ю. В. Воронов [и др.]. – Москва: ИНФРА-М, 2007. – 415 с.
18. Воронов, Ю. В. Водоотведение и очистка сточных вод [Текст] : учебник для вузов / Ю. В. Воронов, С. В. Яковлев. – Москва : Изд-во Ассоц. строит. вузов, 2006. – 704 с.
19. Вторичные Материальные Ресурсы [Текст]. – Москва : Экономика, 1984. – 328 с.
20. Вторичные сырьевые ресурсы пищевой и перерабатывающей промышленности. АПК России и охраны окружающей среды [Текст] : справочник / под общ. ред. Е. И. Сизенко. – Москва : Пищепромиздат, 1999. – 468 с.
21. Гавриленков, А. М. Экологическая безопасность пищевых производств [Текст] / А. М. Гавриленков, С. С. Зарцина, С. Б. Зуева. – Санкт- Петербург : Гиорд, 2006. – 272 с.
22. Гандурина, Л. В. Интенсификация физико-химической очистки сточных вод [Текст] / Л. В. Гандурина, Е. В. Фомичева // Водоснабжение и санитарная техника. – 2004. - № 5. – С. 17– 20.
23. Гляденов, С. Н. Очистка производственных и поверхностных сточных вод [Текст] / С. Н. Гляденов // Экология и промышленность России. – 2001. – № 8. – С. 7 – 9.
24. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. [Текст]. - Москва : Изд-во стандартов, 1976. – 8 с.
25. ГОСТ 12597-67. Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе [Текст]. - Москва : Изд-во стандартов, 1997. – 6 с.
26. ГОСТ 16187-70 Сорбенты. Методы определения фракционного состава [Текст]. – Москва : Стройиздат, 1970. – 6 с.
27. ГОСТ 16189-70 Сорбенты. Метод сокращения и усреднения проб [Текст]. – Москва : Стройиздат, 1970. – 4 с.
28. ГОСТ 16190-70 Сорбенты. Методы определения насыпной плотности [Текст]. – Москва : Стройиздат, 1970. – 3 с.
29. ГОСТ 21216.0-93. Сырье глинистое. Методы анализа [Текст]. – Москва : Изд-во стандартов, 1994. – 40 с.
30. ГОСТ 28177-89 Глины формовочные бентонитовые [Текст] - Москва : Изд-во стандартов, 1989. – 22 с.
31. ГОСТ 31861-2012. Вода. Общие требования к отбору проб [Текст]. – Москва : Стандартиформ, 2013. – 35 с.

32. ГОСТ Р 51641-2000 Материалы фильтрующие зернистые. Общие технические условия [Текст]. – Москва : Изд-во стандартов, 2001. – 12 с.
33. ГОСТ 12.1.007-76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности [Текст]. – Москва : Минздрав СССР, 1976. – 4 с.
34. Грег, С. Адсорбция. Удельная поверхность, пористость [Текст] / С. Грег, Л. М. Ковба, В. К. Трунов. – Москва : Изд-во Моск. ун-та, 1976. – 128 с.
35. Дулов, Е. Н. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. [Текст] : конспект лекций / Е. Н. Дулов, Н. Г. Ивойлов. – Казань : Изд-во КГУ, 2008. - 51 с.
36. Жуков, А. И. Методы очистки производственных сточных вод [Текст] / А. И. Жуков, И. Л. Монгайт, И. Д. Родзиллер. – Москва : Химия, 1996. - 365 с.
37. Зевин, Л. С. Рентгеновские методы исследования строительных материалов [Текст] / Л. С. Зевин, Д. М. Хейкер. – Москва : Стройиздат, 1965. –363 с.
38. Зеленков, В. Е. Очистка сточных и оборотных вод [Текст] / В. Е. Зеленков, Ю. К. Чернов. – Москва : Металлургия. – 1971. – № 7. – С. 155 –158.
39. Зигмонди, Р. Коллоидная химия [Текст] / Р. Зигмонди. – Киев : Изд-во ЦНИС, 1931. – 146 с.
40. Игнаткина, Д. О. Композитный сорбент на основе растительного отхода производства и минерального сырья для очистки сточных вод [Текст] / Д. О. Игнаткина, Т. А. Заборская, Д. П. Борисова // XXII региональная конференция молодых ученых Волгоградской области (г. Волгоград, 21-24 нояб. 2017 г.) : тез. докл. / ред. кол.: А. В. Навроцкий [и др.] ; ВолгГТУ. - Волгоград, 2017. – С. 257–258.
41. Изучение физико-химических свойств адсорбционных материалов, полученных из отходов производства [Текст] / Ю. А. Макарова, [и др.] // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2012. - № 5, ч. 2. –С. 237–242.
42. Ильин, В. И. Технология электрохимической очистки промышленных сточных вод с водооборотом [Текст] / В. И. Ильин, В. А. Колесников // Водоснабжение и санитарная техника. – 2005. – № 2, ч. 1. – С. 21–24.
43. Илясов, Г. А. Горизонтальный отстойник – накопитель для обработки сточных вод [Текст] / Г. А. Илясов, И. Р. Туктаров // Материалы конгресса «Вода: Экология и технология» ЭВАТЭК-2004 : в 2 ч. – Коломна, 2004. – Ч. 2. – С. 605 – 606.
44. Карнаухов, А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов [Текст] / А. П. Карнаухов. – Новосибирск : Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.
45. Киселев, А. В. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел [Текст] / А. В. Киселев. – Москва, 1953. - 86 с.
46. Климов, Е. С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод [Текст] / Е. С. Климов, М. В. Бузаева ; под общ. ред. Е. С. Климова. – Ульяновск : УлГТУ, 2011. – 201 с.

47. Когановский, А. М. Адсорбция растворенных веществ [Текст] / А. М. Когановский, Т. М. Левченко, В. А. Кириченко. – Киев : Наукова думка, 1977. – 224 с.

48. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации общего железа в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой [Текст, табл.] : ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97. – Москва, 2011.

49. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации жиров в поверхностных и сточных водах гравиметрическим методом [Текст, табл.] : ПНД Ф 14.1:2.122-97. – Москва, 2011.

50. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации ионов аммония в питьевых, поверхностных (в том числе морских) и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера: [Текст, табл.]: ПНД Ф 14.1:2:4.262-10 (ФР.1.31.2010.07603). – Москва, 2010.

51. Количественный химический анализ вод. Методика (метод) измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах сточных вод методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратомеров серии КН [Текст, табл.]: ПНД Ф 14.1.272-2012. – Москва, 2014.

52. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации нитрит-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса [Текст, табл.]: ПНД Ф 14.1:2:4.3-95. – Москва, 2011.

53. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации нитрат-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой [Текст, табл.]: ПНД Ф 14.1:2:4.4-95. – Москва, 2011.

54. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации сульфат-ионов в пробах природных и сточных вод турбидиметрическим методом [Текст, табл.]: ПНД Ф 14.1:2.159-2000. – Москва, 2005.

55. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации сухого остатка в питьевых, поверхностных и сточных водах гравиметрическим методом [Текст, табл.]: ПНД Ф 14.1:2:4.114-97. – Москва, 2011.

56. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации хлоридов в пробах природных и очищенных сточных вод аргентометрическим методом [Текст, табл.]: ПНД Ф 14.1:2.96-97. – Москва, 2004.

57. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций взвешенных веществ и прокаленных взвешенных веществ в питьевых, природных и сточных водах гравиметрическим методом [Текст, табл.]: ПНД Ф 14.1:2:4.254-2009. – Москва, 2012.

58. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений биохимической потребности в кислороде после n-дней инкубации (БПКполн.) в поверхностных пресных, подземных (грунтовых), питьевых, сточных и очищенных сточных водах [Текст, табл.] : ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97. – Москва, 2004.

59. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений химического потребления кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом [Текст, табл.]: ПНД Ф 14.1:2.100-97. – Москва, 2004.

60. Комбинированное устройство для очистки многокомпонентных сточных вод предприятий табачной индустрии [Текст] / Д. О. Игнаткина [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника (ВСТ). – 2018. – № 3. – С. 36–44

61. Композиционный сорбент на основе минерального и растительного сырья. [Текст] // А. И. Везенцев [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15, вып. 1. – С. 127–133.

62. Корчик, Н. М. Технологии очистки сточных вод предприятий пищевой промышленности [Текст] / Н. М Корчик // Сотрудничество для решения проблемы отходов: материалы IV междунар. конф. – Харьков, 2007. – С. 251–254.

63. Котельников, Д. Д. Глинистые минералы осадочных пород [Текст] / Д. Д. Котельников, А. И. Конюхов. – Москва: Недра, 1986. – 247 с.

64. Краснобородько, И. Г. Технология электрохимической очистки воды [Текст] / И. Г. Краснобородько, С. В. Яковлев. – Ленинград: Стройиздат, Ленингр. отд-е, 1987. – 312 с.

65. Ксенофонтов, Б. С. Очистка сточных вод предприятий пищевой промышленности от поверхностно-активных веществ [Текст] / Б. С. Ксенофонтов, С. В. Москалев, Л. А. Дулина // Материалы конгресса «Вода: Экология и технология» ЭВАТЭК-2004 : в 2 ч. – Коломна, 2004. – Ч. 2. – С. 696-697.

66. Лабораторный практикум по водоотведению и очистке сточных вод [Текст]: учеб. пособие для вузов / В. И. Калицун [и др.]. – Москва: Стройиздат, 2000. – 264 с.

67. Лобачева, Г. К. Состояние вопроса об отходах и современных способах их переработки [Текст]: учеб. пособие / Г. К. Лобачева, В. Ф. Желтобрюхов, И. И. Прокопов. – Волгоград: ВолГУ, 2005. – 176 с.

68. Локальная система очистки сточных вод методом напорной флотации [Текст] / В. И. Мельников [и др.] // Экология и промышленность России. – 2003. - № 8. – С. 18-20.

69. Лоренц, В. И. Очистка сточных вод предприятий пищевой промышленности [Текст] / В. И. Лоренц. – Киев: «Будівельник», 1972. – 186 с.

70. Майоров, С. А. Электрохимическая очистка сточных вод промышленных предприятий [Текст] / С. А. Майоров, Ю. А. Седов, Ю. А. Парахин // Экологическая безопасность в техносфере 2010 г.: материалы Всерос. науч.-техн. интернет-конф. – Орел, 2011. – С. 80–83.

71. Маркин, В. Н. Эколого-экономическая оценка водных объектов [Текст]: учеб. пособие / В. Н. Маркин, С. А. Федоров. – Москва: Изд-во РГАУ-МСХА им. К. А. Тимирязева, 2016. – 128 с.
72. Маркитанова, Л. И. Водоснабжение и очистка сточных вод предприятий пищевой промышленности [Текст]: учеб. пособие / Л. И. Маркитанова, В. В. Кисс, Т. Т. Каверзнева. – Санкт Петербург: СПбГУНиПТ, 2006. – 134 с.
73. Математическая модель определения извлекаемой в процессе сорбционной очистки загрязняющих веществ [Текст] // С. Ю. Андреева [и др.] // Региональная архитектура и строительство. – 2017. – № 1(30). – С. 118–123.
74. Машковец, М. Ф. Химия табака [Текст] / М. Ф. Машковец. – Москва: Пищ. пром-ть, 1971. – 217 с.
75. Методика измерений массовой концентрации анионных поверхностно-активных веществ в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости "Флюорат-02" [Текст, табл.]: ПНД Ф 14.1:2:4.158-2000 (М 01-06-2013). – Москва, 2014.
76. Методические рекомендации по применению методики выполнения измерений рН в водах потенциметрическим методом: [Текст, табл.] : ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97 (ФР.1.31.2007.03794). – Москва, 2016.
77. Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод [Текст, табл.] : ПНД Ф 12.15.1-08. – Москва, 2015.
78. Методы измерения в электрохимии [Текст] / под ред. Э. Егера ; пер. с англ. – 1977. – Т. 2. - 694 с.
79. Морфология поверхности и пористая структура углеродных сорбентов [Электронный ресурс] / М. Г. Иванец [и др.] // Свиридовские чтения : сб. ст. – Минск, 2004. – Режим доступа: <http://elib.bsu.by/handle/123456789/15937>. (17.07.2014).
80. Мохначев, И. Г. Химия и ферментация табака [Текст] / И. Г. Мохначев, М. Г. Загоруйко. – Москва : Легкая и пищ. пром-ть, 1983. – 248 с.
81. Мышляев, М. М. Основы электронной микроскопии [Текст] / М. М. Мышляев, Л. С. Бушнев, Ю. Р. Колобов. – Томск : Изд. ТГУ. 1990. – 186 с.
82. Нгуен, В. А. Очистка жиросодержащих сточных вод с применением напорной флотации [Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.04 / В. А. Нгуен ; Моск. гос. строит. ун-т. – Москва, 1984. – 19 с.
83. Немыцкий, В. В. Качественная теория дифференциальных уравнений [Текст] / В. В. Немыцкий, В. В. Степанов. – Москва ; Ленинград : ГИТТЛ, 1949. – 550 с.
84. Новиков, А. В. Улучшение качества природных и очистка сточных вод [Текст] : учеб. пособие / А. В. Новиков, Ю. Н. Женихов. – Тверь : Изд-во ТГТУ, 2006. – 112 с.

85. Нонхибел, Д. Химия свободных радикалов [Текст] / Д. Нонхибел, Д. Уолтон. – Москва : Мир, 1977. – 351 с.
86. Основы аналитической электронной микроскопии [Текст] / Д. И. Грен [и др.]. – Москва : Metallurgia, 1990. – 127 с.
87. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении [Текст] / А. М. Когановский [и др.]. – Москва : Химия, 1983. – 288 с.
88. Очистка промышленных сточных вод [Текст] : тр. совместного совещ. ин-та ВодгеоАСиА СССР и М-ва энергетики и водного хоз-ва Чехословацкой Социалистической Республики / под общ. ред. проф. А. И. Жукова. – Москва : «Росстройиздат», 1960. – 285 с.
89. Очистка сточных вод и обработка осадков: Лабораторный практикум по водоотведению для студентов направления 270800.62 «Строительство», профиль «Водоснабжение и водоотведение» [Текст] / сост: А. В. Бусарев, А. С. Селюгин, Н. С. Урмитова. – Казань : Изд-во Казанск. гос. архит.-строит. ун-та, 2014. – 63 с.
90. Очистка сточных вод от грубодисперсных механических примесей [Текст] / А. М. Эль [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника. – 1991. – № 1. – С. 9–11.
91. Очистка сточных вод: Биологические и химические процессы [Текст] / М. Хенце [и др.] ; пер. с англ. Т. П. Мосоловой ; под ред. С. В. Калюжного. – Москва: Мир, 2004. – 480 с.
92. Пат. 178983 Российская Федерация, МПК МПК C02F 9/06 (2006.01). Устройство для очистки сточных вод от многокомпонентных загрязнений [Текст] / Д. О. Игнаткина [и др.]; ВолгГТУ. – № 2017139298 ; заявл. 13.11.2017 ; опубл. 24.04.2018, Бюл. № 12. – 8 с.
93. Пат. 2379880 Российская Федерация, МПК А01G 9/10. Смесь для изготовления горшочков для рассады [Текст] / Остапченко Н. М. [и др.]; ГНУ ВНИИГТИ Россельхозакадемия. – № 2008135546/12 ; заявл. 01.09.2008 ; опубл. 27.01.2010, Бюл. № 3. – 7 с.
94. Пат. 2471551 Российская Федерация, МПК B01J 20/24. Способ получения сорбента на растительной основе [Текст] / Осадченко И. М. [и др.]. – № 2011108339/05 ; заявл. 03.03.2011 ; опубл. 10.01.2013, Бюл. № 1. – 5 с.
95. Пат. 2644880 Российская Федерация, МПК МПК: B01J 20/24 (2006.01) Способ получения сорбента для очистки сточных вод от многокомпонентных загрязнений [Текст] / Д. О. Игнаткина [и др.] ; ВолгГТУ. – № 2017108520 ; заявл. 14.03.2017 ; опубл. 14.02.2018, Бюл. № 5. – 10 с.
96. Певнев, С. Г. Компактные высокоэффективные станции биологической очистки сточных вод производительностью 300-20000 м³/сут [Текст] / С. Г. Певнев, Н. Л. Мусинова, Ю. А. Кисилева // Водоснабжение и санитарная техника. – 2006. - № 2. – С. 7–10.

97. Петров, С. А. Безреагентная очистка питьевой воды, сточных вод и промышленных стоков [Текст] / С. А. Петров, Г. Г. Крушенко // Вода и экология. – 2000. – № 4. – С. 29 – 31.
98. Подобаев, Н. И. Электрохимия [Текст] / Н. И. Подобаев. – Москва : Просвещение, 1977. – 152 с.
99. Постановление Администрации Волгограда от 18 июня 2015 г. № 840 "Об утверждении нормативов водоотведения (сброса) по составу и свойствам сточных вод, отводимых в окружающую природную среду через централизованные системы водоотведения Волгограда" [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.garant.ru/hotlaw/volga/633238/>.
100. Постановление Губернатора Волгоградской области от 18 декабря 2014 года №257 (ред. от 27.12.2016) «Об утверждении порядка взимания платы за сброс сточных вод и загрязняющих веществ в системы канализации населенных пунктов Волгоградской области с предприятий и организаций, отводящих сточные воды и загрязняющие вещества в системы канализации населенных пунктов Волгоградской области» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/3400201612280007>
101. Проектирование сооружений для очистки сточных вод [Текст] : справ. пособие в СНиП/ВНИИ ВОДГЕО Госстроя СССР. – Москва : Стройиздат, 1990. – 191 с.
102. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный анализ. Аппаратура, принцип работы, применение [Текст] / Ю. А. Быков [и др.]. – Москва : МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2003. – С. 31–47.
103. Рациональная утилизация твердых отходов от очистки сточных вод мясоперерабатывающих предприятий [Текст] / В. А. Синегрибов [и др.] // Мясная индустрия. – 2000. - № 3. – С. 52–54.
104. Ротинян, А. Л. Теоретическая электрохимия [Текст] / А. Л. Ротинян, К. Л. Тихонов, И. А. Шошина. – Ленинград : Химия, 1981. – 421 с.
105. Рудник, М. И. Новые технологии и оборудование для флотационной очистки сточных вод [Текст] / М. И. Рудник, О. В. Кичигин // Экология производства. – 2005. – № 1. – С. 63–65.
106. Свиридов, А. В. Алюмосиликатные сорбенты в технологиях очистки воды [Текст] / А. В. Свиридов, Е. В. Ганебных, В. А. Елизаров // Экология и промышленность России. – 2009. – № 11. – С. 28–30.
107. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения [Текст] / М. М. Криштал [и др.]. – Москва : Техносфера, 2009. – С. 208-213.

108. СП 31.13330.2012 Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. Актуализированная редакция СНиП 2.04.02-84* (с Изменением № 1, 2) [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200093820>
109. СП 32.13330.2012 Канализация Наружные сети и сооружения Актуализированная редакция СНиП 2.04.03-85 (с Изменением №1) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200094155>
110. Спектроскан макс – GV [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.eurolab.ru>.
111. Стандарт ASTM D2866 - 94(2004). Стандартный метод испытаний для общего содержания золы активированного угля [Текст] / ASTM. – 2011.
112. Стендер, В. В. Прикладная электрохимия [Текст] / В. В. Стендер. – Харьков : Изд-во Харьк. гос. ун-та, 1981. – 197 с.
113. Таварткиладзе, И. М. Очистные сооружения водоотведения [Текст] : справочник/ И. М. Таварткиладзе, Т. П. Тарасюк, М. И. Доченко. – Киев : Будивельник, 1988. – 256 с.
114. Тарутина, Л. И. Спектральный анализ [Текст] / Л. И. Тарутина. – Москва : Химия, 1988. - 134 с.
115. Татарченко, И. И. Химия субтропических и пищевкусковых продуктов [Текст] : учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / И. И. Татарченко, И. Г. Мохначёв, Г. И. Касьянов. – Москва : Издат. центр «Академия», 2003. – 256 с.
116. Тимонин, А. С. Основы конструирования и расчета химико-технологического и природоохранного оборудования [Текст] : справочник / А. С. Тимонин. – Калуга : Изд-во Н. Бочкаревой, 2002. – Т. 1-3. – 777 с.
117. Тузиков, Ф. В. Малоугловая рентгеновская дифрактометрия [Текст] / Ф. В. Тузиков. – Новосибирск : Ин-т катализа СО РАН, 2009. – 35 с.
118. Физико-химические исследования очистки сточных вод [Текст] / Н. П. Шапкин [и др.] // Вэйстэк-2003 : материалы междунар. конгр. – Москва, 2003. – С. 164–165.
119. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство [Текст] : учеб. пособие для вузов / В. Б. Алесковский [и др.] ; под ред. В. Б. Алесковского. – Ленинград : Химия, 1988. – 376 с.
120. Филиппова, Н. А. Фазовый анализ руд и продуктов их переработки [Текст] / Н. А. Филиппова. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Химия, 1975. – 280 с.
121. Филипчук, О. Д. О проблеме утилизации табачных отходов [Текст] / О. Д. Филипчук // Табакко-Ревю. – 2008. – № 2. – С. 44–47.
122. Фурсов, С. В. Электрохимические методы очистки сточных вод [Текст] / С. В. Фурсов, Т. О. Ахметов // Малоотходные, ресурсосберегающие химические технологии и экологическая безопасность : сб. материалов Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. – Стерлитамак : Типография «Фобос», 2013. – С. 190–191.

123. Чучалин, И. С. Новый подход к импеллерной флотации [Текст] / И. С. Чучалин // Вода и экология: проблемы и решения. – 2001. – № 3. – С. 35–38.
124. Шустер, К. Анаэробная обработка высококонцентрированных стоков молочных предприятий [Текст] / К. Шустер, И. Нойберт // Экология производства. – 2009. – № 11. – С. 50–52.
125. Шустер, К. Технология напорной флотации V&S-DAF [Текст] / К. Шустер, Х. Бенуа // Экология производства. – 2007. – № 4. – С. 1–4.
126. Экология и безопасность жизнедеятельности. [Текст] / Д. А. Кривошеин [и др.] ; под ред. Л. А. Муравья. – Москва : ЮНИТИ-ДИАНА, 2000. – 447 с.
127. Экономичная водоподготовка [Текст] // Пищевая промышленность. - 2000. – № 10. – С. 75 ;
128. Яковлев, С. В. Очистка производственных сточных вод [Текст] : учеб. пособие/ С. В. Яковлев, Я. А. Карелин. – Москва : Стройиздат, 1985. – 216 с.
129. Яковлев, С. В. Технология электрохимической очистки воды [Текст] / С. В. Яковлев, И. Г. Краснобородько, В. М. Рогов. – Ленинград : Стройиздат, 1987. – 312 с.
130. Яромский, В. Н. Очистка сточных вод пищевых и перерабатывающих предприятий [Текст] / В. Н. Яромский. – Минск : Издат. центр БГУ, 2009. – 171 с.
131. Adsorption: progress in fundamental and application research: selected reports at the 4th pacific basic conference on absorption science and technology [Text] // World scientific Publishing company incorporated, 2007. – 281 p.
132. Akhilesh Kumar Patel “Effluent Treatment Plant of Chocolate Industry-A Case Study” [Text] / Akhilesh Kumar Patel [et al.] // International Journal of Scientific Engineering and Applied Science. – 2016. – V. 2(3). – P. 181–186.
133. Aloui, F. Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: Effect on aerobic biodegradability [Text] / F. Aloui, S. Kchaou, S. Sayadi // Journal of hazardous materials. – 2009. – 164. – P. 353–359.
134. Azbar, N. Comparative evaluation of a laboratory and full-scale treatment alternatives for the vegetable oil refining industry wastewater (VORW) [Text] / N. Azbar, T. Yonar // Process Biochemistry. – 2004. – 39(7). – P. 869–875.
135. Bressan, M. Improved combined chemical and biological treatments of olive oil mill waste waters [Text] / M. Bressan [et al.] // Journal of Agricultural & Food Chemistry. – 2004. – 52(5). – P. 1228–1233.
136. Chipasa, K. B. Limits of physicochemical treatment of wastewater in the vegetable oil refining industry [Text] / K. B. Chipasa // Pol. J. Environ. Stud. – 2001. – 10(3). – P. 141–147.
137. Croker, J. Effects of recycled bentonite addition on soil properties, plant growth and nutrient uptake in a tropical soil [Text] / J. Croker [et al.] // Plant and Soil. – 2004. – V. 267, № 2. – P. 155–163.

138. Fresenius, W. Wastewater technology [Text] / W. Fresenius, W. Schneider, B. Bohnk.– Berlin : Springer – Verl, 1989. – 138 p.
139. Gopala Krishna G. V. T. Complex wastewater treatment using an anaerobic baffled reactor [Text] / Gopala Krishna G. V. T., Pramod Kumar, Pradeep Kumar // Environmental Progress. – 2007. – 26(4). – P. 391–398.
140. Grieves, C. G. Wei-Chi-Ying. Powdered versus granular carbon for oil rafmery wastewater treatment [Text] / C. G. Grieves, L. W. Crame, D. G. Verandos // Jornal of Water Pollution Control Federation. – 1980. – № 3. –P. 483–497.
141. Grigorieva, V. Optimal control of a wastewater cleaning plant [Text] / V. Grigorieva, E. N. Khalov // Eighth Mississippi State – UAB Conference on Differential Equations and Computational, Simulations. Electronic // Journal of Differential Equations, Conf. 19. – 2010. – P. 161–175.
142. Joshi, D. L. High Rate Anaerobic Treatment of Industrial Wastewater in Tropics [Text]/ D. L. Joshi // Thammasat Int. J. Sc.Tech. – 1998. - 3(1). – P. 1–7.
143. Jozsef, T. Adsorption: Theory, Modelin and analysis [Text] T. Jozsef. – CRCPres, 2002. – 904 p.
144. Mavrov, V. Reduction of Water Consumption and Wastewater Quantities in The Food Industry by Water Recycling using Membrane Processes” [Text] / V. Mavrov, E. Beleires // Desalination. – 2000. – 131. – P. 75-86.
145. Pothitou, P. Endocrine disrupting compounds in municipal and industrial waste water treatment plants in Northern Greece [Text] / P. Pothitou, D. Voutsas // Chemosphere. – 2008. – 73. – P. 1716–1723.
146. Rolfe, B. N. Dispersion characteristics of montmorillonite, kaolinite and hike clays in waters of varying quality, and their control with phosphate dispersants[Text] / B. N. Rolfe, R. F. Miller, I. S. Mcqueen // Geological Survey Professional Paper 334–G. – 1960. – 48 p.
147. Saravacos, G. D. Physical treatments of food processing wastewaters [Text] / G. D. Saravacos, H. D. Iredale // Food and Life Science Bulletin. - 1971. – 12. - P. 1–5.
148. Valta, Katerina “Overview of water usage and wastewater management in the food and beverage industry“ [Text] / Katerina Valta [et al.] // .Desalination and Water Treatment. – 2015. – V. 53(12). – P. 3335–3347.
149. Weillie, Z. Scanning Microscopy for Nanotechnology [Text] / Z. Weillie, Z. L. Wang // Springer. - 2006. – P. 522–527.
150. Zamond, T. G. Size of carbon black micropores deduced from nitrogen and dye adsorption [Text] / T. G. Zamond, C. R. Fruce // J.Coll and Jntert. Sci. – 1969. - V. 131, № 1. – P. 104–109.

ПРИЛОЖЕНИЕ А.

«обязательное»

Акт рекомендаций к внедрению


**Общество с ограниченной ответственностью
«ОдинНаучСтройПроект»**

ИНН 3461064146; КПП 346101001; ОГРН 1183443015315

Юридический адрес: 400020, Волгоградская область, город Волгоград, улица им Саши Чекалина, дом 50, офис 115

Почтовый адрес: 400020, Волгоградская область, город Волгоград, улица им Саши Чекалина, дом 50, офис 115

Банковские реквизиты: р/счёт № 40702810026090001083 Филиал «Ростовский» АО «Альфа-Банк» Корреспондентский счёт № 30101810500000000207; БИК 046015207

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ООО

«ОдинНаучСтройПроект»

Ветлюк А.А.

« 20 12 » г.

АКТ
**внедрения в практику проектирования технологии электроокислительно-сорбционной
очистки сточных вод от многокомпонентных загрязнений для предприятия
табачной индустрии РФ**

Настоящий акт составлен о том, что проектная группа в составе:

Главный инженер	Антипушин В.В.
Главный энергетик	Трошин И.В.
Главный эколог	Герасименко О.В.
Ассистент кафедры ВиВ	Игнаткина Д.О.
Д.т.н., профессор, заведующий кафедрой ВиВ	Москвичева Е.В.
К.т.н., доцент, доцент кафедры ВиВ	Москвичева А.В.

на основании результатов представленных в диссертационной работе Игнаткиной Д.О. «Разработка технологии очистки многокомпонентных сточных вод предприятия табачной промышленности», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.04 – «Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных ресурсов» разработала проект строительства новых локальных очистных сооружений для предприятия табачной промышленности г. Волгограда.

Строительство и внедрение локальной системы очистки, предусматривает использование очищенных стоков в качестве подпиточной воды для замкнутой системы водоснабжения предприятия, что позволит соблюдать действующие федеральные и региональные

Продолжение приложения А

нормативно - правовые акты установленные постановлением Правительства РФ от 29.07.2013 № 644 (ред. от 26.07.2018) «Об утверждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения и о внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации» и постановлением Губернатора Волгоградской области от 18 декабря 2014 года №257 (ред. от 27.12.2016) «Об утверждении порядка взимания платы за сброс сточных вод и загрязняющих веществ в системы канализации населенных пунктов Волгоградской области с предприятий и организаций, отводящих сточные воды и загрязняющие вещества в системы канализации населенных пунктов Волгоградской области», соответственно.

По предварительным расчетам годовой экономической эффект от внедрения инженерно-технических решений при строительстве локальных очистных сооружений на предприятии табачной индустрии г. Волгограда составит 1 млн. 340 тыс. рублей (в ценах 2018 г.).

от ООО «ОдинНаучСтройПроект»

Главный инженер

 Антипушин В.В.

Главный энергетик

 Трошин И.В.

Главный эколог

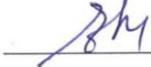
 Герасименко О.В.

от ФГБОУ ВО «ВолгГТУ»

Ассистент кафедры ВиВ

 Игнаткина Д.О.

Д.т.н., профессор, заведующий кафедрой ВиВ

 Москвичева Е.В.

К.т.н., доцент, доцент кафедры ВиВ

 Москвичева А.В.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

«обязательное»

Патент на изобретение



Продолжение приложения Б

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 644 880**⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК
B01J 20/24 (2006.01)
B01J 20/12 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
B01J 20/24 (2006.01); *B01J 20/12* (2006.01); *B01J 20/3028* (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2017108520, 14.03.2017
(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.03.2017
Дата регистрации:
14.02.2018
Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 14.03.2017
(45) Опубликовано: 14.02.2018 Бюл. № 5
Адрес для переписки:
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, Отдел
интеллектуальной собственности ВолгГТУ

(72) Автор(ы):
Игнаткина Дарья Олеговна (RU),
Войтюк Александр Андреевич (RU),
Москвичева Анастасия Владимировна (RU),
Москвичева Елена Викторовна (RU),
Геращенко Алла Анатольевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Волгоградский
государственный технический университет
(ВолгГТУ) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2428249 C2 10.09.2011. RU
2482911 C1 27.05.2013. KZ 23694 A4 15.02.2011.
SU 947044 A1 30.07.1982.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области охраны окружающей среды и сможет быть использовано для получения гранулированных сорбентов. Целлюлозосодержащие отходы табачно-махорочного производства растительного происхождения в виде табачной пыли смешивают с водной суспензией бентонитовой глины, имеющей соотношение (мас.ч.): бентонитовая глина:вода, равное 3:5. Пластичную массу,

имеющую соотношение компонентов (мас.%): табачная пыль - 50-70, глинистая суспензия - 30-50, гранулируют. Гранулы подвергают химической обработке в растворе серной кислоты и термической обработке при температуре 300-750°C. Изобретение обеспечивает получение эффективного сорбента, пригодного для комплексной очистки сточных вод от широкого спектра загрязняющих веществ. 3 табл., 3 пр.

RU 2 644 880 C 1

RU 2 644 880 C 1

Продолжение приложения Б

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY(19) **RU** (11) **2 644 880** ⁽¹³⁾ **C1**(51) Int. Cl.
B01J 20/24 (2006.01)
B01J 20/12 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(52) CPC
B01J 20/24 (2006.01); *B01J 20/12* (2006.01); *B01J 20/3028* (2006.01)

(21)(22) Application: 2017108520, 14.03.2017

(24) Effective date for property rights:
14.03.2017Registration date:
14.02.2018Priority:
(22) Date of filing: 14.03.2017

(45) Date of publication: 14.02.2018 Bull. № 5

Mail address:
400005, g. Volgograd, pr. Lenina, 28, Otdel
intelektualnoj sobstvennosti VolgGTU

(72) Inventor(s):

Ignatkina Darya Olegovna (RU),
Vojtyuk Aleksandr Andreevich (RU),
Moskvicheva Anastasiya Vladimirovna (RU),
Moskvicheva Elena Viktorovna (RU),
Gerashchenko Alla Anatolevna (RU)

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Volgogradskij gosudarstvennyj
tehnicheskij universitet (VolgGTU) (RU)(54) **METHOD FOR OBTAINING SORBENT FOR PURIFYING WASTEWATER FROM MULTICOMPONENT POLLUTANTS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: cellulose-containing wastes of the tobacco-coporal production of plant origin in the form of tobacco dust is mixed with an aqueous suspension of bentonite clay having a ratio (pts wt): bentonite clay: water is 3:5. A plastic mass having a component ratio (wt %): tobacco dust - 50-70, clay suspension - 30-50,

is granulated. The granules are chemically treated in a solution of sulfuric acid and heat treated at a temperature of 300-750°C.

EFFECT: obtaining an effective sorbent suitable for complex wastewater treatment from a wide range of pollutants.

3 tbl, 3 ex

RU 2 644 880 C 1

RU 2 644 880 C 1

Продолжение приложения Б

RU 2 644 880 C1

Изобретение относится к области охраны окружающей среды, конкретно к способам получения гранулированных композитных сорбентов (ГКС) на основе растительного и минерального сырья, которые могут быть использованы для очистки сточных вод различных промышленных производств от многокомпонентных загрязнений.

5 Сточные воды промышленных предприятий зачастую многокомпонентны и содержат загрязнители различной природы - нефтепродукты, красители, фенолы, жиры, поверхностно-активные вещества, тяжелые металлы. Сорбционная очистка является одним из эффективных способов удаления техногенных загрязнителей из водных сред. При выборе сорбционных материалов для очистки производственных сточных вод, 10 помимо высокой эффективности, предъявляются дополнительные требования, связанные со стоимостью, доступностью, возможностью применения вторичных материальных ресурсов и экологической безопасностью утилизации насыщенных сорбентов. Для очистки сточных вод от тяжелых металлов применяют ионообменные материалы природного происхождения, например, силикагели, алюмосиликаты, цеолиты, некоторые 15 глинистые минералы. Удаление органических поллютантов (нефтепродуктов, красителей, фенолов, жиров, поверхностно-активных веществ) осуществляется, в основном, с помощью активированных углей. В последнее время широкое распространение получили сорбенты на основе отходов растительного происхождения (древесных опилок, скорлупы орехов, шелухи крупиных культур, отходов переработки трав, опавшей 20 листвы, соломы, камышовой сечки, соцветий тростника), которые при химическом и термическом модифицировании приобретают специфические сорбционные свойства к определенному спектру загрязняющих веществ. Однако зачастую ни один из видов перечисленных сорбентов не способен одновременно очистить воду как от органических, так и неорганических загрязнений. Поэтому перспективным направлением является 25 разработка способа получения композитных сорбционно-фильтрующих материалов, сочетающих в себе одновременно свойства как углеродных, так и минеральных сорбентов, что позволяет решать проблемы очистки промышленных сточных вод и значительно удешевлять стоимость конечного продукта.

Обычно такие углеродоминеральные гранулированные сорбенты получают 30 искусственным смешиванием компонентов, формованием полученной массы, сушкой, последовательной термической и химической обработкой.

Известен способ получения сорбента для очистки воды от тяжелых металлов, полярных органических веществ (красителей, фенола и др.) на основе природного алюмосиликата (цеолита, вспученного вермикулита или их смеси), модифицированного 35 хитозаном, обработкой алюмосиликата раствором хитозана в разбавленной уксусной кислоте при массовом соотношении алюмосиликата к раствору хитозана, равном 1:1, и конечном значении pH раствора над осадком, равном 8-9. Сформировавшуюся пластичную массу гранулируют продавливанием через фильеры заданного размера, полученные гранулы сушат, после чего обрабатывают раствором гуминовых кислот, 40 взятых в количестве, обеспечивающем полное связывание аминокрупп хитозана, отделяют гранулы сорбента от раствора и отверждают полимерный слой на поверхности гранул (см. описание изобретения РФ №2277013, МПК В01J 20/16, опублик. 27.05.2006 г.).

Известный способ технологически сложен в реализации, требуется наличие 45 определенных химических реагентов, что, в свою очередь, также негативно сказывается на ценовых характеристиках конечного продукта.

Известен способ получения сорбента для очистки сточных вод одновременно от взвешенных веществ, нефтепродуктов, коллоидно-растворенных форм солей и ионов

Продолжение приложения Б

RU 2 644 880 C1

тяжелых металлов, от органических загрязнений. Способ заключается в том, что измельченную древесину, полученную из пневой древесины, извлеченной из торфяной залежи, разделяют на фракции и обрабатывают раствором минеральной кислоты с последующей укладкой обработанной измельченной древесины в фильтровальную установку, при этом по направлению движения потока фильтрации размер древесных фракций увеличивается (см. описание изобретения РФ №2251449, МПК В01J 20/24, опубл. 10.05.2005 г.).

Недостатками данного способа являются многостадийность получения сорбента, низкая степень сорбции по отношению к нефтепродуктам, длительность замачивания измельченной древесины в растворе минеральной кислоты.

Известен способ получения полимерно-глинистой композиции, которая может быть использована в качестве сорбента для очистки и обеззараживания воды в различных отраслях промышленности. Способ получения заключается в том, что к водной суспензии бентонитовой глины добавляют активатор поверхности гуанидинсодержащую соль с четвертичным атомом азота. Далее обрабатывают активированную поверхность непердельной органической кислотой, акриловой или метакриловой кислотой, в присутствии радикального инициатора полимеризации персульфата аммония. Нагревание проводят при температуре 60-70°C при перемешивании до полимеризации непердельной органической кислоты, при этом активированную бентонитовую глину и непердельную органическую кислоту берут в массовом соотношении 1:1÷2 (см. описание изобретения РФ №2363537, МПК В01J 20/16, В01J 20/26, С02F 1/28, С02F 1/50, опубл. 10.08.2009 г.).

Недостатком известного способа является сложная технология получения сорбента, так как в процессе его осуществления необходимо добавлять специфический активатор - гуанидинсодержащую соль с четвертичным атомом азота с последующей кислотной и термической обработкой, что в совокупности повышает стоимость конечного продукта во много раз и является экономически невыгодным, особенно при организации промышленного производства.

Наиболее близким к заявленному изобретению по технической сущности и достигаемому результату является гранулированный наносорбент и способ его получения, который включает смешивание исходных компонентов при следующем соотношении компонентов, мас. %: бентонитовая глина - 10-40, глауконит - 10-50, терморасширенный углерод - 10-60, с последующим добавлением воды до образования пластической массы, гранулирование массы, термическую обработку полученных гранул и охлаждение, при этом термическая обработка включает сушку гранул инфракрасным излучением при температуре 70-150°C и СВЧ-нагрев гранул, предварительно помещенных в замкнутый термоизолирующий объем из кварцевой керамики, до температуры 1000°C. При СВЧ-обработке гранулы предварительно помещают в замкнутый термоизолирующий объем, при этом создают избыточное давление инертного газа в замкнутом объеме, замещая атмосферный воздух и остаточную влагу, содержащуюся в обрабатываемых гранулах, на инертную среду. Охлаждение гранул осуществляют обдувом воздушным потоком температурой 15-25°C (см. описание изобретения РФ №2428249, МКП В01J 20/20, В01J 20/16, В82В 3/00 10.09.2011 г.).

Недостатками данного способа являются необходимость создания избыточного давления, повышенные требования к герметичности оборудования, высокие затраты на поддержание высокой температуры обработки.

Технической задачей изобретения является разработка способа получения эколого-

Продолжение приложения Б

RU 2 644 880 C1

экономически эффективного ГКС на основе отходов растительного происхождения и глинистого связующего материала для комплексной очистки сточных вод от широкого спектра загрязняющих веществ.

5 Технический результат, который может быть получен при использовании заявленного изобретения, заключается в обеспечении максимального фильтрующего и сорбирующего эффекта композитного сорбента за счет оптимального качественного и количественного подбора исходных компонентов, а также возможности решения проблемы утилизации многотоннажных отходов при производстве табачно-махорочных изделий.

10 Указанный технический результат достигается также тем, что в способе получения ГКС, включающем смешивание исходных мелкодисперсных сорбционных наполнителей с последующим добавлением связующего, испарения влаги до образования пластической массы, гранулирование массы, сушку, химическую и термическую обработку полученных гранул с последующим их охлаждением, согласно изобретению используют в качестве связующего суспензию бентонитовой глины (СБГ) с содержанием монтмориллонита 15 35-55% на водной основе в соотношении, мас.ч.: бентонитовая глина (БГ):вода, равном 3:5, соответственно, и влажности не более 85%, а исходным мелкодисперсным сорбционным наполнителем служат целлюлозосодержащие отходы табачно-махорочного производства растительного происхождения, имеющие пространственно-каркасную структуру в виде табачной пыли (ТП), при этом смешивание осуществляют до образования пластичной массы влажностью не более 48%, при следующем соотношении компонентов, мас. %: сорбционный наполнитель - 50-70, суспензия - 30-50, сформировавшуюся пластичную массу гранулируют продавливаем через фильеры заданного размера, полученные гранулы диаметром от 1-3 мм и длиной от 4-7 мм сушат при комнатной температуре в течение 24 ч, затем подвергают термической обработке 20 и обработке раствором модификатором, при этом сначала ведут обработку раствором модификатором в течение 45-60 мин, в качестве которого используют 5 - 15 - 25% 25 растворы серной кислоты, а потом ведут термическую обработку прокаливанием при температуре 300-750°C в течение 210-240 мин, полученный сорбент доводят до готовности путем остывания до температуры окружающей среды, после чего 30 осуществляют промывку водой и последующую сушку в естественных условиях до остаточной влажности 2-3%.

Исходным компонентом, используемым в качестве сорбирующего наполнителя при получении ГКС, является многотоннажный отход переработки пищевой промышленности - ТП, основной компонент которого - целлюлоза. Целлюлоза - 35 природный полимер, элементарные звенья которого - $C_6H_{10}O_5$ - соединяются в длинные линейные макромолекулы с помощью глюкозитной связи или кислородного мостика -О-. Характерной особенностью целлюлозы является наличие в каждом элементарном звене трех гидроксильных групп - ОН. Функциональная гидроксильная группа способна 40 взаимодействовать с ионами тяжелых металлов, удерживая их в порах и на поверхности сорбента, также на стенках микропор способны сорбироваться макромолекулы растворенных органических соединений.

Исходным компонентом, используемым в качестве природного связующего при 45 получении ГКС, является СБГ с содержанием монтмориллонита 35-55% на водной основе. Известно, что БГ обладает рядом специфических свойств, обусловленных входящим в ее состав монтмориллонитом: хорошей пластичностью и набухаемостью, гидрофильностью, высокой ионообменной емкостью и сорбционной способностью, щелочностью, обусловленной структурой кристаллической решетки монтмориллонита, большой удельной поверхностью и электрокинетическим потенциалом.

Продолжение приложения Б

RU 2 644 880 C1

Монтмориллонит, входящий в состав БГ, в основном представлен слоистыми силикатами структурного типа 2:1 с разбухающей кристаллической решеткой. Кристаллическая решетка монтмориллонита состоит из трех слоев - двух кремнекислородных и одного гидроксильного. Отдельные пакеты этой глины соприкасаются плоскостями с одинаковыми атомами, между ними возникает непрочная ковалентная связь, так в тетраэдрическом слое Si^{4+} может замещаться на Al^{3+} до 15%, возможно замещение кремния фосфором, а в октаэдрической сетке алюминий замещается магнием, железом, цинком, никелем, литием и т.д. При этом понижается положительный заряд решетки, вследствие чего возникает избыток отрицательных зарядов. Отрицательный заряд может уравниваться обменными катионами металлов, которые легко попадают в межпакетное пространство, что обуславливает значительную емкость катионного обмена (до 1,5 ммоль · экв/1 г). В межпакетное пространство могут проникать ионы натрия, кальция и магния. Высокая связующая способность БГ, включающей монтмориллонит, объясняется тем, что при ее увлажнении молекулы воды легко проникают в межпакетный зазор, увеличивая его до $20 \cdot 10^7$ нм и более.

Одним из преимуществ сорбентов на основе БГ является возможность повышения сорбционных характеристик за счет известных способов физического (обработка инфракрасным, ультрафиолетовым излучением и др.) и химического (кислотная, щелочная обработка и др.) модифицирования. Указанные способы позволяют увеличить сорбционные характеристики в десятки раз.

Состав исходного сырья приведен в таблице 1.

Таблица 1.

Состав исходного сырья

ТП		БГ	
Химический состав, %		Химический состав, %	
Кальций	0,3113	Оксид кремния	49,58
Никель	0,0002	Оксид алюминия	18,55
Кадмий	0,0001	Оксид железа	5,75
Свинец	0,0001	Оксид магния	4,89
Железо	1,9658	Оксид кальция	2,24
Хром	0,0004	Оксид титана	0,558
Калий	2,2887	Оксид калия	0,952
Влага	1,0000	Оксид натрия	3,159
Азот	1,8800	Оксид хрома	0,041
Никотин	0,5000	П.П.П. (потери при прокаливании)	14,28
Углеводы	0,7000		
Белки	0,4000		
Органические кислоты	0,1000		
Липиды	0,1000		
Целлюлоза	90,7534		

Основные сорбционные свойства композитного гранулированного сорбента определяются теплофизическими параметрами процессов активации раствором модификатором и карбонизации (кислотная и температурная обработки, время пребывания активируемого материала в кислоте и печи) полученных гранул из отхода растительного происхождения - ТП экранированной СБГ с содержанием

Продолжение приложения Б

RU 2 644 880 C1

монтмориллонита 35-55% на водной основе. Характерной особенностью промышленных адсорбентов является то, что они обладают большим объемом микропор, на стенках которых сорбируется основное количество поглощаемого вещества, поэтому именно микропоры играют важную роль в адсорбции растворенных веществ.

5 Установлено, что в процессе кислотной и термической обработки происходит карбонизация ТП с последующим обогащением глины углеродом и другими продуктами пиролиза, а также частичная шамотизация глины и преобразование монтмориллонита в метамонтмориллонит в виде дегидроксилированного остатка монтмориллонита. На первом этапе после химической активации полученных гранул серной кислотой и
10 последующей термической обработки при температуре 100-110°C происходит дегидратация и неполная дегидроксилизация монтмориллонита и иллита, разложение целлюлозы, содержащейся в табачной пыли, вследствие чего происходит выделение углекислого газа, органических смол и водяного пара. На втором этапе через час при температуре 750°C происходит выгорание органических веществ, содержащихся в
15 исходных компонентах, выделение горючих веществ (CH₄, CO, H₂), коксообразование, дегидроксилизация слоистых силикатов, образование микромезопористой структуры сорбента. Если процесс проводить ниже 750°C, то наблюдается лишь частичное выгорание углерода, а при нагреве свыше 750°C начинается процесс разрушения пористой структуры сорбента, в результате чего он теряет свою прочность и
20 адсорбционную активность.

Минералы, входящие в состав БГ с содержанием монтмориллонита 35-55%, покрывают частицы карбанизированной табачной пыли, вследствие чего происходит обогащение поверхности кристаллической решетки монтмориллонита углеродом, что приводит к образованию материала с графитоподобной неупорядоченной структурой
25 с повышенной пористостью в сравнении с прототипом, что и обеспечивает повышение сорбционных свойств предлагаемого сорбента. При этом сам процесс карбонизации осуществляется при температуре равной 100-110°C в течение 1 ч с последующей термообработкой при температуре равной 750°C в течение 2 ч. Предлагаемый режим карбонизации позволяет обеспечить структуру сорбента с повышенным содержанием
30 пор, а следовательно, повысить сорбционные свойства заявляемого в изобретении сорбента.

После окончания процесса карбонизации полученный сорбент охлаждают, осуществляют промывку водой и последующую сушку в естественных условиях до остаточной влажности 2-3%.

35 Пример конкретного исполнения

В качестве исходного сырья брали отход растительного происхождения ТП, связующее - СБГ на водной основе в соотношении мас.ч.: БГ:вода, равном 3:5. Состав исходного сырья брали при различном массовом соотношении ТП:СБГ и получали ГКС выше изложенным способом при различных температурных режимах и
40 длительности кислотной обработки и процесса карбонизации.

Пример 1.

Брали исходное сырье при массовом соотношении, мас.%, равном: ТП:СБГ=50:50, затем осуществляли смешивание до образования пластичной массы влажностью не более 48%, сформировавшуюся пластичную массу гранулируют продавливаем через
45 фильтры заданного размера, полученные гранулы диаметром от 1-3 мм и длиной от 4-7 мм сушат при комнатной температуре в течение 24 ч, затем полученный ГКС подвергали кислотной обработке 5% раствором серной кислоты в течение 60 мин, после чего ведут термическую обработку ГКС прокаливанием при температуре 300-500°C в

Продолжение приложения Б

RU 2 644 880 C1

течение 240 мин, полученный сорбент доводят до готовности путем остывания до температуры окружающей среды, после чего осуществляют промывку водой и последующую сушку в естественных условиях до остаточной влажности 2-3%.

Пример 2.

5 Брали исходное сырье при массовом соотношении, мас.%, равном: ТП:СБГ=60:40, затем осуществляли смешивание до образования пластичной массы влажностью не более 48%, сформировавшуюся пластичную массу гранулируют продавливаем через
10 фильтры заданного размера, полученные гранулы диаметром от 1-3 мм и длиной от 4-7 мм сушат при комнатной температуре в течение 24 ч, затем полученный ГКС подвергали кислотной обработке 15% раствором серной кислоты в течение 50 мин, после чего ведут термическую обработку ГКС прокаливанием при температуре 400-650°C в течение 240 мин, полученный сорбент доводят до готовности путем остывания до температуры окружающей среды, после чего осуществляют промывку водой и последующую сушку в естественных условиях до остаточной влажности 2-3%.

15 Пример 3.

Брали исходное сырье при массовом соотношении, мас.%, равном: ТП:СБГ=70:30, затем осуществляли смешивание до образования пластичной массы влажностью не более 48%, сформировавшуюся пластичную массу гранулируют продавливаем через
20 фильтры заданного размера, полученные гранулы диаметром от 1-3 мм и длиной от 4-7 мм сушат при комнатной температуре в течение 24 ч, затем полученный ГКС подвергали кислотной обработке 25% раствором серной кислоты в течение 45 мин, после чего ведут термическую обработку ГКС прокаливанием при температуре 500-750°C в течение 210 мин, полученный сорбент доводят до готовности путем остывания до температуры окружающей среды, после чего осуществляют промывку водой и
25 последующую сушку в естественных условиях до остаточной влажности 2-3%.

Настоящее изобретение не ограничено описанными выше примерами, приводимых лишь в качестве иллюстрирования конкретных вариантов его осуществления.

Готовый ГКС во всех способах его конкретного получения представляет собой механически твердые гранулы - темно-коричневого цвета.

30 Структурные характеристики предлагаемого ГКС (величина удельной площади поверхности, пористая структура, распределение пор по размерам) определяли методом «молекулярного щупа» с помощью различных пикнометрических жидкостей. Основные характеристики пористой структуры заявленного в изобретение ГКС в зависимости от способа конкретного получения приведены в таблице 2.

35

40

45

Продолжение приложения Б

RU 2 644 880 C1

Таблица 2

Основные характеристики пористой структуры ГКС

Примеры	1	2	3		
Соотношение исходных компонентов ТП:СБГ, %	50:50	60:40	70:30		
Концентрация серной кислоты (H ₂ SO ₄), %	5	15	25		
Длительность кислотной обработки, мин	60	50	45		
Температура прокаливания, °С	300-500	400-650	500-750		
Длительность термообработки, мин	240	240	210		
Характеристика пористой структуры	Удельная площадь поверхности, S _{уд.} , м ² /г	37	51	67	
	Пикнометрическая жидкость	Диаметр молекул адсорбента, нм	Объем пористого пространства адсорбента, V _{пор.} , см ³ /г		
	Вода	0,33	0,9792	0,1551	0,1887
	Этанол	0,54	0,1962	0,0011	0,0026
	Бензол	0,62	0,0067	0,0138	0,0069

Как видно из таблицы, полученный ГКС обладает достаточно развитой структурой микропор. Наибольший объем пористого пространства приходится на образец, полученный по примеру 2, что эффективно сказывается на адсорбции из водных растворов органических и неорганических поллютантов. Для подтверждения эффективности очистки стоков с использованием ГКС проводили исследования по выявлению остаточного содержания загрязнений в фильтрате. С этой целью сточные воды количеством 8 л с реакцией среды pH 5,3 пропускали нисходящим потоком через фильтровальную колонку с загрузкой ГКС объемом 100 см³ со скоростью 5 л/ч·дм³. При этом очищаемые сточные воды до фильтрования содержали следующие виды загрязнений (по концентрации), мг/л: взвешенные вещества - 58,7, нефтепродукты - 5,2, фенол - 41,2, жиры - 7,51, синтетическое поверхностно - активные вещества (СПАВ) - 18,4, в коллоидно-растворенной форме соли тяжелых металлов - Zn - 0,5 мг/л, Cu - 1,4, растворы солей в ионной форме - Fe_{общ.} - 3,1, Cu - 4,3.

Данные по эффективности очистки сточных вод с применением ГКС в зависимости от примера конкретного получения представлены в таблице 3.

Таблица 3

Эффективность очистки воды

Показатели	Примеры			
	1	2	3	
	Эффективность очистки, %			
Взвешенные вещества	45	76	69	
Нефтепродукты	70	99	95	
Фенол	68	98	96	
Жиры	73	87	91	
СПАВ	55	99	95	
Катионы в коллоидно-растворимой форме	Zn ²⁺	88	83	62
	Cu ²⁺	87	90	59
Катионы в ионной форме	Fe _{общ.}	95	92	72
	Cu ²⁺	97	94	58

Таким образом, предлагаемый сорбент и способ его получения позволяют создать

Продолжение приложения Б

RU 2 644 880 C1

качественно новый гранулированный сорбционно-фильтрующий композитный материал, который эффективно сорбирует как органические, так и неорганические поллютанты. Особенностью способа получения является его высокая энергоэффективность в сравнении с прототипом за счет предварительной химической активации раствором модификатором, что приводит к снижению температуры термической обработки на 250-300°C по сравнению с прототипом, а использование в качестве исходного сырья отходов производства и природных материалов позволяет в целом снизить затраты на его получение.

10 (57) Формула изобретения

Способ получения гранулированного композитного сорбента для очистки многокомпонентных сточных вод, включающий смешение исходных компонентов до образования пластичной массы, гранулирование массы, сушку, химическую и термическую обработку, охлаждение, промывку водой и повторную сушку в естественных условиях, отличающийся тем, что в качестве исходного мелкодисперсного сорбционного наполнителя используют целлюлозосодержащие отходы табачно-махорочного производства растительного происхождения в виде табачной пыли, которые смешивают с суспензией бентонитовой глины на водной основе, имеющей соотношение (мас.ч.): бентонитовая глина:вода, равное 3:5, смешивание осуществляют до образования пластичной массы, имеющей соотношение компонентов (мас.%): сорбционный наполнитель - 50-70, суспензия - 30-50, гранулы, полученные из пластичной массы, подвергают химической обработке в течение 45-60 мин в растворе серной кислоты и термической обработке при температуре 300-750°C в течение 210-240 мин.

25

30

35

40

45

ПРИЛОЖЕНИЕ В

«обязательное»

Патент на полезную модель

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ
НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 178983

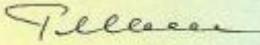
**УСТРОЙСТВО ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
"Волгоградский государственный технический университет"
(ВолГТУ) (RU)*

Авторы: *Игнаткина Дарья Олеговна (RU), Войтюк Александр
Андреевич (RU), Москвичева Анастасия Владимировна (RU),
Москвичева Елена Викторовна (RU), Селиверстов Игорь
Вячеславович (RU)*

Заявка № **2017139298**
Приоритет полезной модели **13 ноября 2017 г.**
Дата государственной регистрации в
Государственном реестре полезных
моделей Российской Федерации **24 апреля 2018 г.**
Срок действия исключительного права
на полезную модель истекает **13 ноября 2027 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

 **Г.П. Излиев**



Продолжение приложения В

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ(19) **RU** (11) **178 983** (13) **U1**(51) МПК
[C02F 9/06 \(2006.01\)](#)
[C02F 1/465 \(2006.01\)](#)
[C02F 1/28 \(2006.01\)](#)

(12) ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

Статус: действует (последнее изменение статуса: 24.04.2018)

(21)(22) Заявка: [2017139298](#), 13.11.2017(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.11.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.11.2017

(45) Опубликовано: [24.04.2018](#) Бюл. № [12](#)(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: SU 1033146 A, 07.08.1983. RU
2129529 C1, 27.04.1999. CN 104118956 B,
03.02.2016. JP 2002159971 A, 04.06.2002.

Адрес для переписки:

400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, Отдел
интеллектуальной собственности ВолгГТУ

(72) Автор(ы):

**Игнаткина Дарья Олеговна (RU),
Войтюк Александр Андреевич (RU),
Москвичева Анастасия Владимировна
(RU),
Москвичева Елена Викторовна (RU),
Селиверстов Игорь Вячеславович (RU)**

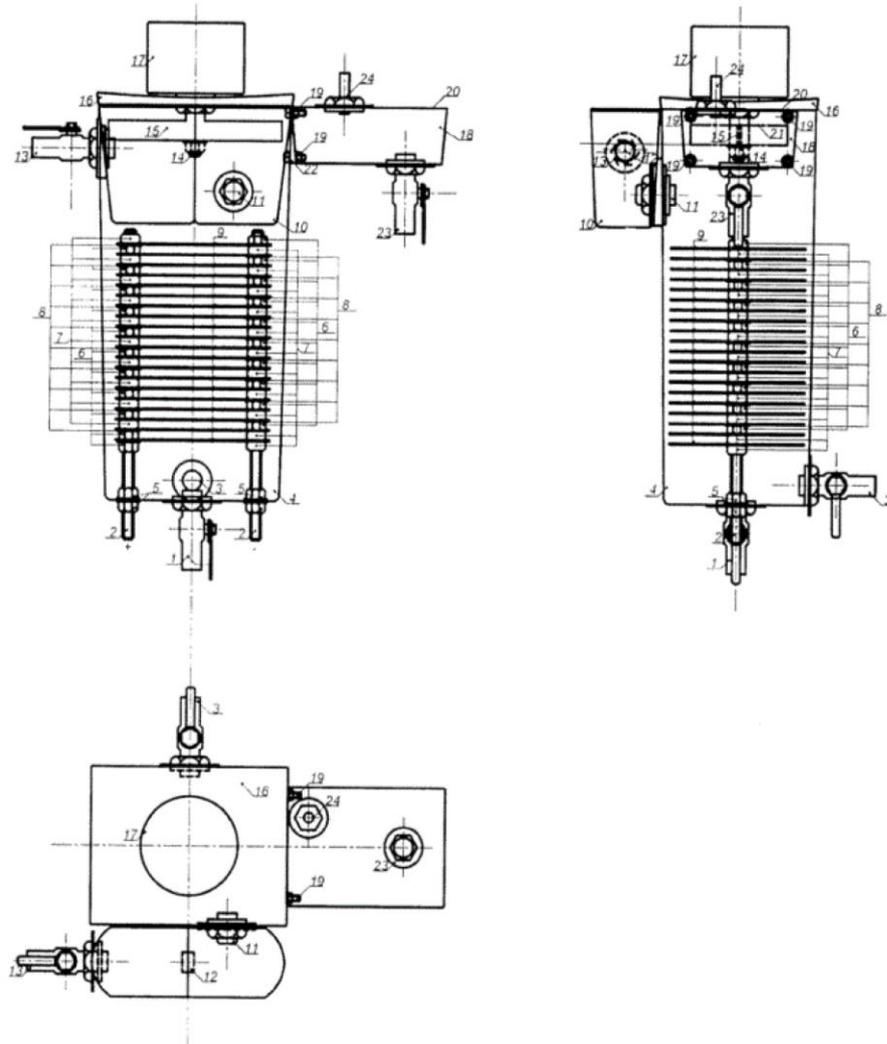
(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Волгоградский
государственный технический
университет" (ВолгГТУ) (RU)**(54) УСТРОЙСТВО ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
ЗАГРЯЗНЕНИЙ

(57) Реферат:

Полезная модель относится к области очистки промышленных сточных вод от многокомпонентных загрязнений (взвешенных веществ, эмульгированных жировых компонентов, нефтепродуктов, тяжелых металлов, коллоидно-диспергированных растворенных органических соединений и проч.), в частности к устройствам для физико-химической очистки сточных вод и может быть использована на предприятиях нефтеперерабатывающей, машиностроительной, легкой, пищевой промышленности и для очистки близких к указанному по составу сточных вод малых расходов при ограниченных площадях под очистные сооружения. Устройство для очистки многокомпонентных сточных вод содержит поливинилхлоридный корпус со встроенным пакетом горизонтально чередующихся перфорированных пластинчатых электродов равным 20 имеющих толщину 0,0015 м, которые установлены на контактных направляющих шпильках. Электроды и контактные направляющие шпильки изготовлены из нержавеющей стали. Электроотрицательные и электроположительные электроды разделены между собой диалектическими прокладками и гайками, выполненными из фторопласта. Расстояние между электроотрицательными и электроположительными электродами составляет 3,5 мм. В состав устройства входят встраиваемые адсорбер и сборный приемник флотошлама. Скорость движения жидкости в устройстве составляет не менее 0,3 м/ч. В качестве сорбционного материала используется активированный уголь марки АГ-3. Техническим результатом является повышение эффективности очистки сточных вод от органических загрязнений и тяжелых металлов. 7 з.п. ф-лы, 1 ил., 3 пр.

Продолжение приложения В



Фиг. 1

Полезная модель относится к области очистки многокомпонентных промышленных сточных вод, загрязненных взвешенными веществами, эмульгированными жировыми компонентами, нефтепродуктами, ионами тяжелых металлов, коллоидно-диспергированными растворенными органическими соединениями и проч., в частности к устройствам для физико-химической очистки и может быть использована на предприятиях нефтеперерабатывающей, машиностроительной, легкой, пищевой промышленности, а также для сточных вод близких по составу к указанным стокам, при их малых расходах и ограниченных производственных площадях, отведенных под очистные сооружения.

Сточные воды промышленных предприятий, зачастую многокомпонентны, и содержат загрязнители различной природы - нефтепродукты, красители, фенолы, жиры, поверхностно-активные вещества, ионы тяжелых металлов. В настоящее время методы электрообработки получили развитие как эффективные и прогрессивные технологии в области очистки воды. Сооружения для очистки сточных вод указанными методами просты в эксплуатации, процесс обработки легко поддается управлению и автоматизации, и, кроме того, применение их позволяет без дополнительных затрат химических реагентов эффективно очищать производственные сточные воды, загрязненные одновременно органическими и неорганическими веществами. При разработке, заявленного устройства за основу был взят метод электрохимического окисления, отличающийся тем, что находящиеся в сточных водах органические вещества, под воздействием постоянного электрического тока, окисляются до более простых и нетоксичных, или полностью распадаются с образованием CO_2 , NH_3 и H_2O , а ионы тяжелых металлов восстанавливаются на поверхности катода, или образуют нерастворимые в воде вещества, взаимодействуя с продуктами электролиза в объеме обрабатываемой жидкости.

Известен аппарат, содержащий камеру флотации с размещенным в ее нижней части блоком электродов, камеру отстаивания, скребковое устройство, устройство

Продолжение приложения В

для подачи и отвода воды (см. описание изобретения РФ 2051117 С1, МПК С02F 1/24, С02F 1/465 опубл. 21.12.1995 г.).

Известно устройство для электрохимической очистки воды, содержащее флотационную камеру, электролизер с пакетом растворимых электродов, установленный под флотационной камерой и фильтр, размещенный вдоль стенок флотационной камеры, образуя с ее стенками полость для сбора очищенной воды и ее вывода через отверстие в флотационной камере (см. описание изобретения РФ 2203226, С02F 1/463, опубл. 27.04.2003 г.).

Недостатком указанных аналогов является недостаточная степень очистки сточных вод от эмульгированных жировых загрязнений, коллоидно-диспергированных растворенных органических соединений, нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является электролизер колонного типа, содержащий перфорированные электроды, выполненные из нерастворимого при электролизе материала, разделенный изолирующими прокладками, патрубки ввода и вывода очищаемой воды, дополнительно содержит камеру с насадкой, размещенной в верхней части электролизера, а электроды расположены горизонтально над патрубком ввода очищаемой воды (см. описание авторского свидетельства СССР 1033446, МПК С02F 1/46, опубл. 07.08.1983 г.).

Недостатком прототипа является невысокая эффективность очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, существенные затраты электроэнергии и безвозвратные потери большого количества катализатора.

Технической задачей является создание конструктивно простого в исполнении и надежно работающего устройства, занимающего малую площадь, надежного в эксплуатации и обеспечивающего высокую степень очистки сточных вод от многокомпонентных загрязнений.

Технический результат, который может быть получен при использовании заявленного устройства, заключается в повышении эффективности очистки сточных вод до требуемых значений концентраций загрязнений в соответствии с действующими нормативами конкретного предприятия.

Указанный технический результат достигается также тем, что устройство для очистки многокомпонентных сточных вод включает: поливинилхлоридный корпус со встроенным пакетом горизонтально чередующихся перфорированных пластинчатых электродов, количестве 20 штук, имеющих толщину 0,0015 м, которые установлены на контактных направляющих шпильках. Электроды и контактные направляющие шпильки выполнены из нержавеющей стали. Электроотрицательные и электроположительные электроды разделены между собой диэлектрическими прокладками и гайками, выполненными из фторопласта. Расстояние между электроотрицательными и электроположительными электродами составляет 3,5 мм. В состав устройства также входят встраиваемые: адсорбер, заполняемый сорбционным материалом, и сборный приемник флотошлама. Скорость движения жидкости в устройстве составляет не менее 0,3 м/ч. В качестве сорбционного материала используется активированный уголь марки АГ-3.

Заявленная полезная модель поясняется чертежом (фиг. 1), на котором представлено устройство для очистки сточных вод от многокомпонентных загрязнений.

Устройство содержит: кран для промывки устройства 1, направляющие контактные шпильки 2, штуцер подачи сточной воды 3, корпус устройства 4, гайки крепления контактных направляющих шпилек в корпусе установки 5, контактные гайки крепления пластин электродов 6, диэлектрические гайки крепления пластин электродов 7, диэлектрические прокладки 8, пластины электродов электролизера 9, адсорбер 10, штуцер для подачи в адсорбер сточной воды прошедшей электрохимическую обработку 11, переливное отверстие адсорбера 12, кран слива очищенной воды 13, вал скребкового механизма 14, скребковый механизм выполненный в виде лопастной мешалки 15, крышку корпуса электролизера-адсорбера 16, редуктор скребкового механизма 17, приемник флотошлама 18, болты крепления к электролизеру-адсорберу приемника флотошлама 19, крышку приемника флотошлама 20, отверстие для подачи флотошлама с помощью скребкового механизма, выполненного в виде лопастной мешалки, расположенной над поверхностью обрабатываемой жидкости, в приемник флотошлама 21, соединительную прокладку 22, кран для перекачки флотошлама 23, газоотводный патрубок 24.

Принцип работы устройства заключается в следующем. После предварительной механической очистки загрязненная жидкость из бака накопителя подается через штуцер 3 в электролизер-адсорбер, в зависимости от производительности устройства, насосом задается скорость подъема водяного столба через перфорированные пластины электродов 9, где происходит электрохимическая обработка сточной воды. При достижении сточными водами, прошедшими электрохимическую очистку, заданного уровня, последние через штуцер 11 поступают в первую камеру двухкамерного адсорбера 10 заполненного сорбционным материалом (активированный уголь) затем через приливное отверстие 12 вода поступает во вторую камеру, где при достижении заданного уровня она сливается через кран слива

Продолжение приложения В

очищенной воды 13. Флотационная пена с помощью скребкового механизма 15 отводится в приемник флотошлама. Флотационный шлам перекачивается на обработку через кран для перекачки флотошлама 23. В процессе эксплуатации установки неизбежно происходит выделение газообразных и мелкокристаллических видов осадков. Скопившиеся газы отводятся через расположенный в крышке электролизера газоотводный патрубок 24, а накопившийся осадок удаляется путем промывки устройства с помощью крана 1.

Заявленное устройство для очистки многокомпонентных промышленных сточных вод иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Производилась очистка отработанной воды текстильного производства в количестве 1 м^3 , предварительно прошедшей механическую очистку. Сточная вода характеризовалась следующими показателями: начальная концентрация взвешенных веществ - 95 мг/дм^3 ; БПК_{полн.} - $450 \text{ мг} \cdot \text{O}_2/\text{дм}^3$; ХПК_{полн.} - $1000 \text{ мг} \cdot \text{O}_2/\text{дм}^3$; азота аммонийный - 30 мг/дм^3 ; хлоридов - 420 мг/дм^3 ; сульфатов - 170 мг/дм^3 ; ПАВ - $30,5 \text{ мг/дм}^3$; фосфатов - 14 мг/дм^3 ; меди - $3,9 \text{ мг/дм}^3$; красителей - $11,3 \text{ мг/дм}^3$; pH - 11; температура - 20°C . Сначала очищаемую жидкость предварительно нейтрализовали раствором HCl до pH 7, а затем для интенсификации процесса электрохимической обработки воды добавляли раствор NaCl в количестве $2,5 \text{ г/м}^3$ и пропускали через комбинированное устройство с перфорированными электродами из нержавеющей стали совмещенное с адсорбером. Плотность тока составляла $3,5 \text{ А/дм}^2$. Скорость движения воды в устройстве не менее $0,3 \text{ м/ч}$. Для интенсификации процесса электрохимической обработки воды в очищаемую сточную жидкость предварительно вводили раствор NaCl в количестве $2,5 \text{ г/м}^3$. Заполнение адсорбера осуществлялось активированным углем марки АГ - 3. Время работы устройства - 3 часа. На выходе из заявленного устройства показатели очищенной воды соответствовали допустимым нормам рыбохозяйственного водоема 1 категории и были следующими: концентрация взвешенных веществ - 8 мг/дм^3 ; БПК_{полн.} - $2,8 \text{ мг} \cdot \text{O}_2/\text{дм}^3$; ХПК_{полн.} - $27 \text{ мг} \cdot \text{O}_2/\text{дм}^3$; азота аммонийный - $0,35 \text{ мг/дм}^3$; хлоридов - 92 мг/дм^3 ; сульфатов - 71 мг/дм^3 ; СПАВ - $0,44 \text{ мг/дм}^3$; фосфатов - $1,8 \text{ мг/дм}^3$; меди - $0,001 \text{ мг/дм}^3$; красителей - менее $0,005$; pH - 7,5; температура - 18°C .

Пример 2. Производилась очистка отработанной воды гальванического производства в количестве 1 м^3 , предварительно прошедшей механическую очистку. Сточная вода характеризовалась следующими показателями: начальная концентрация тяжелых металлов - 350 мг/дм^3 ; нефтепродуктов - 35 мг/дм^3 ; pH - 3,5; температура - 35°C . Очищаемую жидкость сначала предварительно нейтрализовали раствором CaCO_3 до pH 7, а затем для интенсификации процесса электрохимической обработки воды добавляли раствор NaCl в количестве $2,5 \text{ г/м}^3$ и пропускали через комбинированное устройство с перфорированными электродами из нержавеющей стали совмещенное с адсорбером. Плотность тока составляла $3,5 \text{ А/м}^2$. Скорость движения воды в устройстве не менее $0,3 \text{ м/ч}$. Заполнение адсорбера осуществлялось активированным углем марки АГ - 3. Время работы устройства - 2 часа. В результате на выходе из заявленного устройства показатели очищенной воды значительно улучшились: концентрация тяжелых металлов - 45 мг/дм^3 ; нефтепродуктов - 20 мг/дм^3 ; pH - 8,5; температура - 23°C .

Пример 3. Производилась очистка отработанной воды табачно-махорочного производства в количестве 1 м^3 , предварительно прошедшей механическую очистку. Сточная вода характеризовалась следующими показателями: начальная концентрация взвешенных веществ - 90 мг/дм^3 ; БПК_{полн.} - $1405 \text{ мг} \cdot \text{O}_2/\text{дм}^3$; ХПК_{полн.} - $2445 \text{ мг} \cdot \text{O}_2/\text{дм}^3$; жиров - 8 мг/дм^3 ; нефтепродуктов - $0,6 \text{ мг/дм}^3$; аммоний - 44 мг/дм^3 ; хлоридов - 55 мг/дм^3 ; фосфатов - $0,05 \text{ мг/дм}^3$; АПАВ - 25 мг/дм^3 ; железа общ. - $0,25 \text{ мг/дм}^3$; pH - 7,3; температура - 25°C . Для интенсификации процесса электрохимической обработки воды в очищаемую сточную жидкость предварительно вводили раствор NaCl в количестве $2,5 \text{ г/м}^3$ и пропускали через комбинированное устройство с перфорированными электродами из нержавеющей стали совмещенное с адсорбером. Плотность тока составляла $3,5 \text{ А/дм}^2$. Скорость движения воды в устройстве не менее $0,3 \text{ м/ч}$. Заполнение адсорбера осуществлялось активированным углем марки АГ - 3. Время работы устройства - 4,5 часа. На выходе очищенной воды из заявленного устройства концентрация взвешенных веществ - 40 мг/дм^3 ; БПК_{полн.} - $21 \text{ мг} \cdot \text{O}_2/\text{дм}^3$; ХПК_{полн.} - $45 \text{ мг} \cdot \text{O}_2/\text{дм}^3$; жиров - $0,5 \text{ мг/дм}^3$; нефтепродуктов - $0,1 \text{ мг/дм}^3$; азота аммонийного - $2,5 \text{ мг/дм}^3$; хлоридов - 10 мг/дм^3 ; фосфатов - 0 мг/дм^3 ; АПАВ - $0,2 \text{ мг/дм}^3$; железа общ. - $0,05 \text{ мг/дм}^3$; pH - 6,7; температура - 20°C , что соответствует действующим нормативам для сброса в систему городской канализации (на примере г. Волгограда).

Область применения настоящей полезной модели не ограничена описанными выше

Продолжение приложения В

примерами, приведенными лишь в качестве иллюстрирования конкретных вариантов, подтверждающих эффективность работы заявленного устройства.

Таким образом, заявленные конструктивные особенности устройства обеспечивают при очистке многокомпонентных сточных вод с различной степенью загрязнения, высокий эффект очистки по конкретным показателям, которые соответствуют требуемым нормативам.

Формула полезной модели

1. Устройство для очистки многокомпонентных сточных вод, включающее поливинилхлоридный корпус со встроенным пакетом горизонтально чередующихся перфорированных пластинчатых электродов, установленных на контактных направляющих шпильках, отличающееся тем, что электроды и контактные направляющие шпильки изготовлены из нержавеющей стали, при этом электроотрицательные и электроположительные электроды разделены между собой диалектическими прокладками и гайками, выполненными из фторопласта, а также входят в состав устройства адсорбер, заполняемый сорбционным материалом, и сборный приемник флотошлама.

2. Устройство по п. 1, отличающееся тем, что количество горизонтально чередующихся перфорированных пластинчатых электродов равно 20.

3. Устройство по п. 1, отличающееся тем, что толщина перфорированных пластинчатых электродов равна 0,0015 м.

4. Устройство по п. 1, отличающееся тем, что расстояние между электроотрицательными и электроположительными электродами составляет 3,5 мм.

5. Устройство по п. 1, отличающееся тем, что поливинилхлоридный корпус со встроенным пакетом горизонтально чередующихся перфорированных пластинчатых электродов конструктивно совмещен с адсорбером.

6. Устройство по п. 1, отличающееся тем, что поливинилхлоридный корпус со встроенным пакетом горизонтально чередующихся перфорированных пластинчатых электродов конструктивно совмещен со сборным приемником флотошлама.

7. Устройство по п. 1, отличающееся тем, что скорость движения жидкости в устройстве составляет не менее 0,3 м/ч.

8. Устройство по п. 1, отличающееся тем, что в качестве сорбционного материала используют активированный уголь марки АГ-3.