

УДК 628.316.12

UDC 628.316.12

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ
НОВЫХ СОРБЕНТОВ В ПРАКТИКЕ
ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД
МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ ЗАВОДОВ**

*Б. Г. Куасси, А. С. Смоляниченко,
Е. В. Яковлева*

Донской государственный технический
университет, Ростов-на-Дону, Российская
Федерация

guillaumekb@yahoo.fr

arpis-2006@mail.ru

yakovleva.el.v@yandex.ru

Проведено исследование сорбционной способности материалов — ореховой скорлупы *анакарда* (республика Кот-д'Ивуар) и *шихты*, отхода электродного завода г.Новочеркаска — по отношению к тяжелым металлам. Показана перспективность использования этих материалов в качестве сорбентов для очистки сточных вод машиностроительных заводов. Приведена сравнительная оценка эффективности исследуемых сорбентов по извлечению общего железа, цинка, алюминия.

Ключевые слова: сорбция, сорбенты, сточные воды, эффективность очистки, тяжелые металлы.

Введение. В настоящее время сорбенты встречаются практически во всех областях промышленности, в сельском хозяйстве и в медицине. Их применение, в первую очередь, обусловлено очисткой природных и техногенных сред от различных загрязняющих веществ и тесно связано с охраной окружающей среды. Сорбенты применяются для ликвидации последствий аварийных разливов нефти, нефтепродуктов и химических веществ. Также они используются в качестве штатного средства экологической безопасности на нефтеперерабатывающих заводах, нефтяных терминалах, на автозаправочных станциях, на станциях очистки природных и сточных вод [1].

При получении сорбентов (активных углей) их свойства можно регулировать, при этом на рабочие характеристики угля влияют природа сырья, метод активирования, условия и продолжительность процесса. Пиролиз с последующей активацией паром дает продукт с низкой зольностью и микропористой структурой; химическим активированием получают уголь с микро- и мезопорами, но при этом возрастают затраты на очистку угля от используемых реагентов. Выгорание наименее плотных слоёв аморфного углерода в процессе пиролиза приводит к снижению выхода сорбента [2].

**THE STUDY OF NEW SORBENTS
INTRODUCTION IN WASTEWATER
TREATMENT AT MACHINE-BUILDING
PLANTS**

*Kouassi B.G., Smolyanichenko A.S.,
Yakovleva E.V.*

Don State Technical University, Rostov-on-Don,
Russian Federation

guillaumekb@yahoo.fr

arpis-2006@mail.ru

yakovleva.el.v@yandex.ru

This work is devoted to the research of sorption ability of materials (walnut shell anacard (resp. Côte d'Ivoire) and charge stock of waste electrode plant in Novocherkassk in relation to heavy metals. It shows the promising use of these materials as sorbents for wastewater treatment of machine-building plants. The paper provides the comparative evaluation of the efficiency of the investigated sorbents for extraction of total iron, zinc, aluminum.

Keywords: sorption, sorbents, wastewater, cleaning efficiency, heavy metals.

В настоящей работе используются два вида сорбента: сорбент из ореховой скорлупы *анакарда* (республика Кот-д'Ивуар) и углеродсодержащий сорбент из *шихты* (УСО), полученные следующими методами.

Сорбент из ореховой скорлупы анакарда. Произведено дробление 300 г ореховой скорлупы анакарда до фракции 3–6 мм. Поскольку исходный продукт содержит большое количество маслянистых веществ, то для извлечения последних скорлупа орехов предварительно обрабатывалась в кипящей водопроводной воде до их полного извлечения (около 2,5–3 часов). После варки была проведена щелочная активация карбонизата: ореховую скорлупу анакарда заливали раствором КОН ($\text{pH} = 10$) и выдерживали в нем в течение суток. Затем карбонизат подвергался термической обработке без доступа воздуха при температуре до 800°C , выдерживался при этой температуре в течение 10 минут и быстро охлаждался. После карбонизации полученный материал отмывали дистиллированной водой до $\text{pH} = 7$. Сушили карбонизат в течение трех часов при 105°C , после чего полученный материал дополнительно измельчали и выделяли фракцию 0, 315 мм [3].

Углеродсодержащий сорбент из шихты. Отходы электродных производств представляют собой продукт термической обработки кокса, используемого в печах графитации в качестве термоизоляционной и токопроводящей прослойки. По окончании процесса графитации отработанный кокс сортируют и фракции размером менее 10 мм направляют в отвалы. Целью данной работы является исследование физико-химических свойств сорбентов из ореховой скорлупы анакарда и шихты и возможности их применения для удаления тяжелых металлов (железо, цинк и алюминий) в практике очистки сточных вод машиностроительных заводов.

На Новочеркасском электродном заводе используют кокс с коксохимических заводов Донецкого бассейна. По элементному, химическому составу, физико-механическим характеристикам углеродсодержащие отходы (УСО) имеют показатели, близкие к промышленным сорбентам, и могут быть использованы в качестве исходного сырья для получения сорбционного материала. Однако исходные УСО обладают низкой сорбционной способностью, для повторного использования многотоннажных отходов требуется разработка оптимальной технологии их активации [4,5].

Таблица 1

Результаты испытания термически обработанного антрацита — шихты [6]

Иодное число, мг/г	Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г	Химическая стойкость в модельном растворе 0,017% соляной кислоты, мг/дм ³				Истираемость, % (соляная кислота)	Измельчаемость, % (соляная кислота)
		Прирост окисляемости	Прирост массовой конц-ии H_2SiO_3 в пересчете на Si	Прирост сухого остатка	Прирост суммарной массовой конц-ии Al и Fe в пересчете на оксиды (III)		
88	22	2,1	7,2	15	1,8	0,3	2

Обозначим сорбент из ореховой скорлупы анакарда маркировкой С1 и сорбент из шихты — С2.

Экспериментальная часть проведена в аккредитованной лаборатории очистных сооружений машиностроительного завода ООО «Ростсельмаш» г. Ростова-на-Дону производительностью $Q = 980 \text{ м}^3/\text{ч}$. Место отбора пробы сточных вод — приемная камера.

Для проведения лабораторных опытов использовались 4 цилиндра объемом $V = 0,5 \text{ л}$, лабораторный флокулятор (марки ПЭ-8800, Экрос), лабораторные весы, бумажные фильтры, рН-метр.

Для исследования эффективности применения сорбентов С1 и С2 были проведены один эксперимент для сорбента С1, 2 эксперимента для сорбента С2 (14, 20, 28 февраля 2017 г.) с различными показателями качества проб сточных вод.

В ходе эксперимента были отобраны 4 пробы сточных вод по 0,5 л, в каждую из которых добавлено 0,5 г сорбента С1. Далее полученный раствор перемешивался с помощью флокулятора в режиме 45 об./мин. в течение 20 минут. Затем пробы отстаивались с различным периодом: 10, 60, 90, 120 мин. После отстаивания растворы были профильтрованы через бумажный фильтр, после чего были определены железо (Fe), цинк (Zn), алюминий (Al) и рН.

Аналогичная методика проведения эксперимента применялась и для сорбента С2. Масса навески была принята 0,5 г и 1,0 г. Время отстаивания в данном случае составило 1, 10, 20, 90 мин.

По полученным результатам определена эффективность (%) удаления Fe, Zn, Al (табл. 2) и построены графики для каждого эксперимента (рис. 1–3).

Таблица 2

Результаты экспериментальных данных по исследованию эффективности сорбентов С1 и С2

Виды сорбентов	Концентрация сорбента, г/л	Время сорбции, мин.	Концентрация загрязняющих веществ, мг/л						Эффективность очистки, %		
			Исходные СВ			Очищенные СВ					
			Fe	Zn	Al	Fe	Zn	Al	Fe	Zn	Al
С1	0,5	10	1,05	<0,05	0,1	0,41	<0,05	0,05	61,0	-	50,0
		60				0,53		0,09	49,5	-	10,0
		90				0,26		0,08	75,2	-	20
		120				0,24		0,06	77,1	-	40
С2	0,5	1	5,05	0,87	0,55	3,83	0,75	0,53	24,2	13,8	3,63
		10				2,50	0,50	0,45	50,5	42,5	18,2
		20				2,38	0,38	0,38	52,9	56,3	30,9
		90				2,00	0,25	0,38	60,4	71,3	30,9
	1,0	1	2,7	<0,05	0,16	2,03	<0,05	0,15	24,8	-	6,25
		10				1,26		0,11	53,3	-	31,3
		20				1,23		0,11	54,4	-	31,3
		90				0,88		0,11	67,4	-	31,3

Примечание. Фракция сорбента С1 — 0,315 мм, сорбента С2 — 0,1–0,2; ПДК веществ для сброса в горсть канализации, мг/л: Fe = 0,9; Zn = 0,1; Al = 0,2. рН исходных и обработанных сточных вод находился в пределах 8,37–11,3.

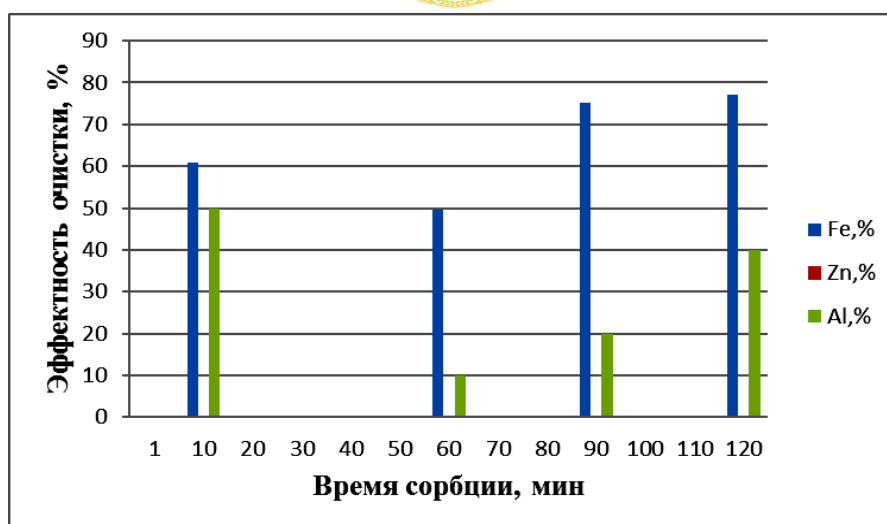


Рис. 1. Зависимость эффективности очистки (%) сорбента из ореховой скорлупы от времени сорбции (мин.) при концентрации и фракции сорбента: 0,5 г/л; 0,315 мм

Интерпретация данных рис. 1. В интервале времени сорбции 10–90 мин. эффективность удаления железа не менее 50%, в интервале 90–120 мин. незначительно варьируется (75,2 и 77,1 %). Средняя эффективность удаления железа в данном интервале — 76,15 %. Можно также констатировать, что интервал времени 90–120 мин. является пределом действия сорбента из ореховой скорлупы (С1), и величина удельной адсорбции железа из химически загрязненных ПСВ изменяется в пределах 1,04–1,61 мг/г.

На рис. 1 не приведена эффективность удаления цинка, т.к. в исходных пробах сточных вод была низкая его концентрации (меньше 0,05 мг/л).

В интервале времени сорбции 10–120 мин. эффективность удаления алюминия варьируется: минимальная эффективность удаления алюминия — 10 % при 60 мин. сорбции и максимальная — 50% при 10 мин. Величина удельной адсорбции алюминия — 0,02–0,1 мг/г.

В интервале времени сорбции 10–120 мин. после применения сорбента С1 концентрации железа (0,41; 0,53; 0,26; 0,24 мг/л), цинка (<0,05 мг/л) и алюминия (0,05; 0,09; 0,08; 0,06 мг/л) соответствуют ПДК железа (0,9 мг/л); цинка (0,1 мг/л); алюминия (0,2 мг/л).

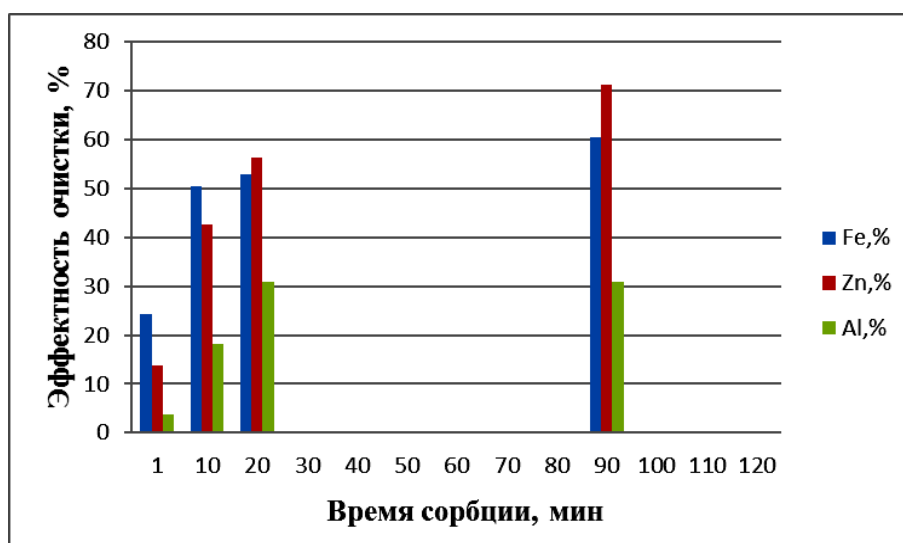


Рис. 2. Зависимость эффективности (%) сорбента из шихты от времени сорбции (мин.) при концентрации и фракции сорбента 0,5 г/л; 0,1–0,2 мм

Интерпретация данных рис. 2. Эффективность удаления железа на сорбенте из шихты возрастает (24,2; 50,5; 52,9; 64,4 %) при увеличении времени сорбции (1, 10, 20, 90 мин.). Величина удельной адсорбции железа из химически загрязненных ПСВ изменяется в пределах 2,43–6,25 мг/г.

Аналогичная тенденция наблюдается при удалении цинка. Эффективность составила 13,8; 42,5; 56,3; 71,3% соответственно при времени отстаивания 1, 10, 20, 90 мин. Величина удельной адсорбции цинка из химически загрязненных ПСВ изменяется в пределах 0,24–1,23 мг/ г.

Эффективность удаления алюминия увеличивается (3,63; 18,2; 30,9%) до

20 мин. сорбции. Однако после 20 мин. сорбции эффективность удаления алюминия не изменяется (30,9 %). Можно отметить, что максимальная эффективность удаления алюминия находится в интервале времени отстаивания 10–90 мин. при концентрации сорбента 0,5 г/л. Величина удельной адсорбции алюминия из химически загрязненных ПСВ изменяется в пределах 0,04–0,34 мг/ г.

В интервале времени сорбции 10–90 мин. после применения сорбента С2 при концентрации сорбента 0,5 г/л, концентрации железа (3,83; 2,50; 2,38; 2,00 мг/л), цинка (0,75; 0,50; 0,38; 0,38 мг/л) и алюминия (0,53; 0,45; 0,38; 0,38 мг/л) не соответствуют ПДК: железа (0,9 мг/л); цинка (0,1 мг/л); алюминия (0,2 мг/л).

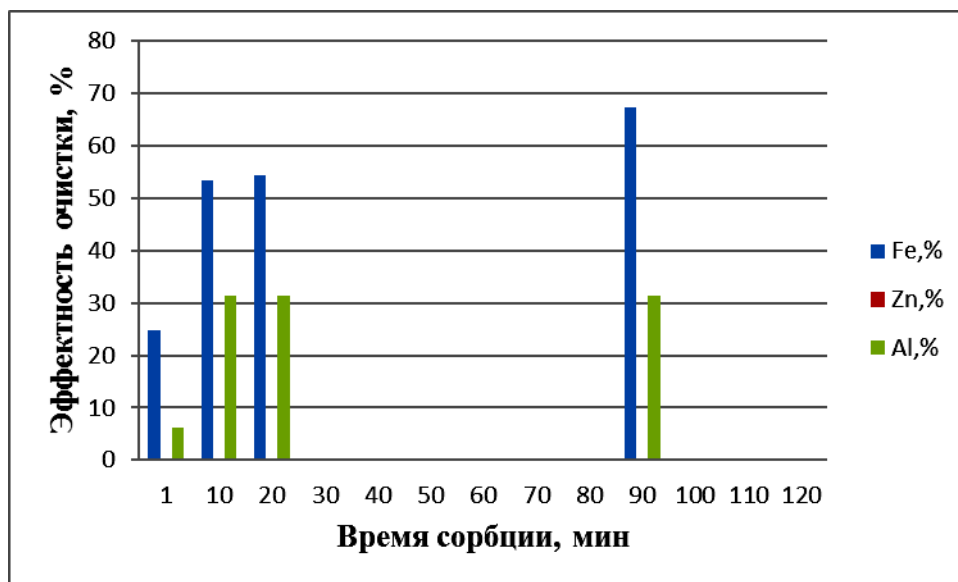


Рис. 3. Зависимость эффективности (%) сорбента из шихты от времени (мин.) сорбции при концентрации и фракции сорбента 1 г/л; 0,1–0,2 мм

Интерпретация данных рис. 3. Эффективность удаления железа возрастает (24,8; 53,3; 54,4; 67,4%) при увеличении времени отстаивания (1, 10, 20, 90 мин). На рис. 3 не указана эффективность удаления цинка, т.к. в пробах сточных вод содержалась низкая его концентрация (меньше 0,05 мг/л).

Эффективность удаления алюминия увеличивается (6,25; 31,3%) до 10 мин. Однако после 10 мин. эффективность удаления алюминия не изменяется (31,3 %). Можно сказать, что максимальная эффективность для удаления алюминия находится в интервале времени сорбции (10–90 мин.) при концентрации сорбента 1 г/л.

В интервале времени сорбции (1–20 мин.) после применения сорбента С2 при концентрации сорбента 1 г/л концентрации железа (2,03; 1,26; 1,23 мг/л) не соответствуют ПДК (0,9 мг/л). Однако после времени сорбции 90 мин. концентрация железа (0,88 мг/л) достигает ПДК (0,9 мг/л). Величина удельной адсорбции железа — 0,67–1,82 мг/г.

В интервале времени сорбции (1–90 мин.) после применения сорбента С2 при концентрации сорбента 1 г/л концентрации алюминия (0,15; 0,11 мг/л) соответствуют ПДК (0,2 мг/л). Величина удельной адсорбции алюминия — 0,01–0,05 мг/г.

Заключение (выводы). Анализируя рис. 2 и 3, можно отметить, что эффективность удаления железа, цинка и алюминия изменяется незначительно, то есть принятая концентрация сорбента С2 (0,5 г/л и 1 г/л) оказывает одинаковое влияние на процесс удаления тяжелых металлов. Таким образом, с экономической точки зрения целесообразно использовать сорбент С2 с концентрацией 0,5 г/л и оптимальным временем отстаивания (более 90 мин.).

При сравнении эффективности сорбентов С1 и С2 одинаковой концентрации (0,5 г/л) и при равном времени сорбции (90 мин.) установлено преимущество сорбента из скорлупы ореха анакард, однако нужно отметить, что эффективность данного сорбента не находится в прямой зависимости от времени сорбции, вследствие чего необходимо проведение дополнительной серии экспериментов. В свою очередь, данные экспериментов с применением сорбента из шихты подтверждают стабильную корреляционную зависимость эффективности очистки от времени сорбции, что позволяет выбрать оптимальные параметры его применения.

Библиографический список

1. Богаев, А. Н. Изучение закономерностей процесса пиролиза скорлупы кедрового ореха и получение на ее основе активированного угля с заданными свойствами / А. Н. Богаев, О. М. Горелова, Э. С. Курочкин // Ползуновский вестник. — 2014. — № 3. — 217–220 с.
2. Егорова, Е. Ю. Получение сорбента из скорлупы кедрового ореха методом низкотемпературной обработки / Е. Ю. Егорова, Р. Ю. Митрофанов, А. А. Лебедева // Ползуновский вестник. — 2007. — №3. — 35–39 с.
3. Куасси, Б. Г. Получение адсорбентов из ореховой скорлупы анакарда для очистки воды / Б. Г. Куасси // Технологии очистки воды «Техновод»: материалы IX международной научно-практической конференции. — Новочеркасск, 2016. — С. 215–219.
4. Серпокрылов, Н. С. Использование отходов электродных заводов в технологических процессах очистки вод / Н. С. Серпокрылов, Е. В. Веселовская, В. А. Коломиец // Синтез неорганических сорбентов и применение их для очистки сточных вод: тезисы докладов. — Челябинск, 1990. — 48 с.
5. Веселовская, Е. В. Экотехнология получения и применения в водообработке сорбентов из углеродсодержащих отходов : автореф. дис. ...канд. техн. наук / Е. В. Веселовская. — Ростов-на-Дону, 1993. — 19 с.
6. Интенсификация очистки химически загрязненных производственных сточных вод углеванием / Е. В. Яковлева [и др.] // Технология очистки воды «Техновод-2014»: материалы VIII междунар. научн.-практ. конф. — Новочеркасск : Лик, 2014. — С. 158–163.