

*РАЗРАБОТКА ПРАКТИЧЕСКИХ ОСНОВ ПРИРОДООХРАННЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ
СИСТЕМЫ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
СОРБЦИОННЫХ СПОСОБОВ ЛИКВИДАЦИИ ЗАГРЯЗНЕНИЙ И
ПОЛУЧЕНИЯ ВОДЫ ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ*

А.А. МАРЧЕНКО, М.В. НИЖИВЕНКО

*Кубанский государственный технологический университет,
350072, Российская Федерация, г. Краснодар, ул. Московская, 2;
электронная почта: Artemej@mail.ru*

Предложен новый способ получения сорбента, исследована его сорбционная способность по отношению к исследуемым ионам. Определены и исследованы параметры сорбции комплексных загрязнителей из сточных вод пищевых предприятий. Показано, что величина максимально достижимой эффективности концентрирования при извлечении ионов на совместно осажденном сорбенте на порядок превосходит соответствующие значения, характеризующие сорбцию на остальных сорбентах. Выбранный сорбент использован для концентрирования ионов металлов из технологических стоков сложного состава.

Ключевые слова: сточные воды, регенерация, очистные сооружения сорбция, тяжелые металлы, микрофлора, биотестирование, нефтешламы, эколого-токсические свойства, класс опасности, ресурсосбережение.

Разработка научных основ комплексной инновационной технологии мониторинга, прогнозирования и управления системой очистки промышленных сточных вод с использованием предварительной диагностики и современных сорбционных и биохимических способов ликвидации загрязнителей сегодня представляет собой актуальную задачу.

Законодательство экономически развитых стран, в т.ч. и России, настаивает не на простой утилизации отходов промышленной отрасли, а на их переработке, с целью снижения экологической опасности и получения новых товарных продуктов. Мы предложим схему обращения с отходами, позволяющую решать эту актуальную задачу на основе внедрения передовых технологий. В результате выполнения проекта будет разработана методология комплексной оценки экологического состояния водного объекта по совокупности измеряемых биологических показателей и степени загрязнений, а также создана эффективная технология высокой степени очистки

промышленных сточных вод и технология переработки накопленной биологической массы и осадков в востребованный продукт.

Области применения ожидаемых результатов включают экологическую биотехнологию, очистные сооружения промышленных стоков, охрану окружающей среды на территории Краснодарского края и всей России в целом.

Способы использования: для совершенствования комплекса природоохранных мероприятий, экологического нормирования загрязнения водных экосистем и проведения экологических экспертиз; для расширения знаний и опыта по технологии и оборудованию средств и методов охраны окружающей среды [1, 2].

Прикладные исследования и экспериментальные разработки позволят:

- оптимизировать процесс очистки производственных стоков, содержащих также нефтепродукты;

- получить технологию, позволяющую без вложения дополнительных финансовых и материальных средств осуществлять эффективную очистку сточных вод с минимальным образованием биологической массы;

- эффективно исследовать методы использования обработанных отходов и разработать регламенты их применения;

- осуществить правовую охрану результатов интеллектуальной деятельности в виде патентов на изобретение с целью их последующей коммерциализации.

Возможными потребителями полученных разработок могут быть системы очистных сооружений; водопроводно-канализационные хозяйства системы жилищно-коммунальной сферы; системы водоснабжения и водоотведения предприятий, организаций, муниципальных образований и т.д.; службы экологического контроля и мониторинга; нефтяные терминалы и нефтеперерабатывающие предприятия.

Выполнение проекта позволит изменить систему управления качеством вод и водными ресурсами, а также внести изменения в водное

законодательство, так как уже в настоящее время необходимо разрабатывать и внедрять новые способы и технологии очистки сточных вод.

Доведение до потребителя ожидаемых результатов позволит широко внедрить гибкие технологии переработки промышленных сточных вод предприятий мясоперерабатывающей промышленности (мясокомбинаты, скотобойни и пр.); рыбоперерабатывающих предприятий и рыбоконсервных заводов; молокоперерабатывающих предприятий; масложировых производств; предприятий по переработке овощей и фруктов (производство крахмала, концентрированных соков, полуфабрикатов и пр.); предприятий производства спирта; кондитерских и хлебопекарных производств.

Для проведения исследований в экспериментальной работе применялись независимые и взаимодополняющие методы современного инструментального анализа: гравиметрические, рентгеноструктурные, газовой хроматографии, микроскопии, калориметрии и другие, а также методы и способы технических и технологических решений, отличающиеся научно-технической новизной. Проблема сохранения и реабилитации окружающей среды, обеспечения снижения антропогенной нагрузки остается крупномасштабной задачей, актуальность которой возрастает с каждым годом.

Анализ применяемых технологий утилизации отходов позволяет констатировать: не существует комплексного решения проблемы утилизации отходов переработки промышленных предприятий.

Обзор состояния проблемы, законодательных актов позволяют сделать вывод, что решение проблемы обращения с отходами, в том числе и нефтепереработки, является важной экологической и экономической задачей, для решения которой требуется разработка нового стратегического подхода и технологических решений.

Установление более строгих требований к качеству воды, сбрасываемой в канализацию и водоемы ведет к постоянному совершенствованию технологии очистки. В сложившихся условиях очистка сточных вод может быть осуществлена только путем применения новых сорбционных материалов.

Расширение областей применения сорбционных материалов сдерживается отсутствием достаточно широкого ассортимента сорбента, что является следствием недостаточной изученности их физико-химических свойств.

Таким образом, актуальным является разработка методов синтеза и изучение свойств новых сорбентов, а также совершенствование существующих технологий путем внедрения сорбционных процессов, способных обеспечить повышение эффекта очистки природных и техногенных вод от комплексных загрязнителей.

Например, в северной промышленной зоне г. Краснодара сосредоточен промышленный комплекс, ежегодно сбрасывающий более 3 млн. м³ ненормативно очищенных сточных вод, содержащих высокотоксичные вещества. Основными источниками загрязнения водоемов в Краснодарском крае являются предприятия агропромышленного комплекса, предприятия химической, нефтехимической и строительной индустрии. Актуальную проблему городских биологических очистных сооружений составляют залповые сбросы высокотоксичных веществ (нефтепродуктов, хлорированных углеводов, фенолов, тяжелых металлов), которые приводят к сбоям работы очистных сооружений, что обусловлено высокой продолжительностью процессов восстановления окислительной функции микробиоценозов активного ила.

Особую актуальность данная проблема приобрела в связи с очевидной несостоятельностью использования для целей комплексного экологического прогнозирования таких критериев оценки, как предельно допустимые концентрации (ПДК) и предельно допустимые воздействия (ПДВ). Несмотря на острую потребность введения экологических норм антропогенных нагрузок в сфере управления, современная нормативная база и разработка экологически обоснованных норм не представляют единой системы, показатели сильно разобщены и противоречивы.

Таким образом, создание эффективной системы очистки сточных вод, прежде всего, должно предусматривать комплексное применение сорбционных

и биохимических методов для оценки качества поступающих и отводимых вод. В целом, в сложившейся ситуации необходима разработка новых или модернизация существующих технологий очистки стоков. Одним из перспективных методов очистки сточных вод является метод сорбции с использованием эффективных материалов.

Анализ научно-технической литературы показал, что гидроксиды металлов могут являться основой неорганических сорбентов. Разработан новый метод получения сорбентов на основе совместно осажденных гидроксидов алюминия и магния с последовательным модифицированием полигексаметиленгуанидином и органическими комплексообразующими реагентами. Установлено что при содержании ионов тяжелых металлов (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+}) в растворе от 1 до 20 мг/л возможно полное извлечение металлов из обрабатываемой воды, при увеличении концентрации ионов металлов степень извлечения составляет 93 %. Показано, что максимальное извлечение ионов металлов достигается в диапазоне pH 4-9.

С экономической точки зрения и экологической безопасности для глубокой очистки от органических веществ наиболее актуально использование сорбентов на основе отходов переработки растительного сырья. В качестве сорбента нами предложен фитосорбент на основе некарбонизированных стержней початков кукурузы. Предлагаемый сорбент обеспечивает высокую степень очистки сточных вод как по отношению к жиру ($\text{Э}=75\%$), так и по отношению к белку ($\text{Э}=84\%$). Результаты эксперимента показали, что сорбционная емкость по органическим веществам составляет 212,5 мг/г. Применение двухстадийной очистки модельных растворов с использованием на первой стадии процесса коагуляции, на второй стадии - процесса сорбции, позволяет увеличить эффективность очистки до 90%.

При выборе сорбента учитывались технические требования, к которым относятся: определенный фракционный состав, механическая прочность, химическая стойкость материала по отношению к фильтруемой воде.

Механическая прочность фильтрующих материалов характеризуется их

истираемостью и измельчаемостью. Материал, измельчаемость которого не превышает 4%, а истираемость 0,5 %, считается механически прочным. Установлено, что измельчаемость синтезированного сорбента составляет 1,42 %, а истираемость – 0,31 %. Исследована устойчивость сорбента в различных реакционных средах [1].

Таким образом, полученный материал по всем параметрам удовлетворяет нормативным требованиям.

Наиболее общей характеристикой сорбента является величина его удельной поверхности, определяемая суммарным объемом и размерами пор. Величину удельной поверхности определяли по низкотемпературной адсорбции азота хроматографическим методом анализа, с последующей обработкой полученных данных по уравнению БЭТ. Адсорбционно-структурные характеристики образца при температуре 120 °С приведены в таблице 1.

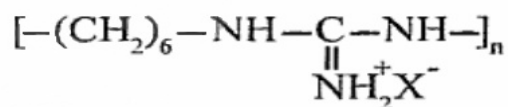
Таблица 1 - Адсорбционно-структурные характеристики образцов

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г		Эффективный радиус пор, А ⁰
		Общий	Мелких	
сорбент	160	0,83	0,100	50-75, 1150-1400

Полученные данные говорят о том, что исследуемый образец отвечает требованиям, предъявляемым к сорбционным материалам.

В связи с тем, что в последнее время для эффективного извлечения ионов металлов все чаще применяются сорбенты, содержащие комплексообразующие группировки с активными N и S – донорными центрами нами исследован процесс иммобилизации сорбента на основе СОГ алюминия, железа и магния органическими реагентами.

В качестве полимерного полиамина выбран полигесксаметиленгуанидин (ПГМГ) линейного строения:



где: X - анион неорганической или органической кислоты; n = 30-90.

Основным критерием выбора ИГМГ для создания промежуточного слоя между поверхностью неорганического сорбента и комплексообразующим реагентом является удобное пространственное расположение первичных аминогрупп в гуанидиновой группировке, создающие благоприятные условия для образования водородных связей и позволяющее иметь первичные аминогруппы, не связанные с поверхностными гидроксильными группами $pK_a \sim 13,5$ полигесксаметиленгуанидина позволяет предположить, что в широком диапазоне pH растворов аминогруппы в ПГМГ протонированы, что способствует образованию водородных связей с гидроксильными группами поверхности СОГ, а также электростатическому взаимодействию с сульфогруппами реагентов. ПГМГ хорошо растворим в воде, относится к 4-ой группы токсичности, следовательно, он безопасен в работе [3].

Разработанный подход к синтезу сорбентов отличается в лучшую сторону по сравнению с сорбентами с импрегнированными органическими реагентами на поверхности твердых тел, а также с сорбентами с химически закрепленными группами, что позволяет закрепить на поверхности разное количество групп при равномерном закреплении.

Изменение величины адсорбции в зависимости от исходной концентрации ионов металлов в растворе приведено в таблице 2.

Анализируя полученные данные можно сделать вывод, что для сорбента характерна высокая сорбционная емкость по отношению к ионам меди, цинку и несколько меньшая к никелю и свинцу [2].

Таблица 2 - Обменная емкость сорбента по ионам меди, кадмия и цинка

Со> мг/л	Медь			Кадмий			Цинк		
	Срав., мг/л	рН	А, мг/г	Срав, мг/л	рН	А, мг/г	Срав., мг/л	рН	А, мг/г
1	0,02	7,79	7,74	0,07	7,33	7,35	0,27	7,68	5,66
5	0,05	7,76	39,48	0,89	6,39	32,79	1,62	7,32	26,86
10	0,95	7,27	72,31	2,99	5,17	55,00	4,49	7,18	44,01
20	2,91	6,40	136,63	6,01	4,24	111,00	10,58	7,00	75,19
50	12,49	5,81	299,0	20,01	4,04	239,00	32,00	6,81	135,00
100	38,01	5,67	495,00	50,02	3,81	398,00	73,50	6,73	203,00

Анализ извлечения показывает, что при содержании элементов в растворе от 1 до 10 мг/л возможно полное извлечение металлов (100 %) из обрабатываемой воды.

Таким образом, в ходе проведенных исследований:

- Разработан новый метод получения сорбентов на основе СОГ алюминия, железа (III) и магния последовательным модифицированием полигексаметиленгуанидином и органическим комплексобразующим реагентом: 8-окихиналин-5-сульфо кислотой. Показано, что соотношение двух- и трехзарядных катионов равное 50:50 % позволяет успешно применять данный сорбент для количественной сорбции катионов.

- Определены адсорбционно-структурные характеристики СОГ (удельная поверхность - $160\text{ м}^2/\text{г}$, общий объем пор - $0.83\text{ см}^3/\text{г}$), позволяющие предложить синтезированный сорбент в качестве матрицы неорганических ионообменников [2].

- Показано, что эффективное закрепление полигексамстиленгуанидина на поверхности неорганической матрицы и последующее закрепление органических реагентов достигается в диапазоне рН 2-9.

- Определены оптимальные условия сорбционного концентрирования Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) , Ni(II) и Zn(II) на СОГ, модифицированными комплексообразующими органическими реагентами. Показано, что максимальное извлечение ионов металлов достигается в диапазоне рН 4-9.

- Установлено, что при взаимодействии сорбента с ионами Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} имеет место замещение ионов магния на катионы извлекаемых металлов, разрыв химических связей на поверхности сорбента, образование на поверхности сорбента аква- и гидроксокомплексов, а также комплексов с органическими модификаторами.

- Проведенные исследования позволили предложить синтезированный сорбент для извлечения и концентрирования ионов тяжелых металлов из сточных вод. Эффективность использования сорбента для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов подтверждена испытаниями, проведенными на реальных сточных водах.

Совместно осажденные гидроксиды алюминия, железа (III) и магния получали непрерывным способом, сливая одновременно в пятикратный объем воды из трех бюреток растворы нитратов алюминия, магния и гидроксида натрия, раствор интенсивно перемешивался магнитной мешалкой, скорость сливания реагентов 2-3 мл в минуту, контролируя рН осаждения, рН 8,9. Гранулирование материалов проводили методом высушивания при 20-25°C. Основную фракцию гранулированных материалов составляли частицы с размером 2,5-3 мм. Ионы 3-х валентных металлов внедряется в межслоевые пространства бруситовой структуры, расширяют ее и стабилизируется в таком состоянии. При соотношениях трех- и двухвалентных металлов равном 50 : 50 в межслоевых пространствах остается место для сорбируемых ионов [3].

Полученный СОГ обрабатывали 20 мл 0,1%-ного раствора полигескаметиленгуанидина (ПГМГ) при рН = 2,5, при этом достигается полное покрытие поверхности СОГ макромолекулами ПГМГ. Сорбент высушивали при температуре 60 С, а затем обрабатывали 8-оксихинолин-5-сульфокислотой. Промежуточный слой – ПГМГ – посредством которого

происходит закрепление на поверхности комплексообразующего органического реагента, препятствует его жесткому взаимодействию с поверхностью неорганической матрицы, что позволяет сохранить его комплексообразующие свойства. В ходе последовательной обработки СОГ на поверхности образуется супрамолекулярная сетка из 3-х реагентов, связанных между собой межмолекулярными силами. Оптимальные условия сорбции комплексообразующих реагентов на поверхности неорганических оксидов, модифицированных ПГМГ приведены в таблице 3. Из таблицы 3 следует, что максимальное извлечение реагента устанавливается в диапазоне pH 2-3 и совпадает с диапазоном pH извлечения ПГМГ.

Таблица 3 - Оптимальные условия сорбции комплексообразующих реагентов на поверхности неорганических оксидов, модифицированных ПГМГ

Реагент	Матрица	pH	Время сорбции, мин	Сорбционная емкость, мМ/г
8-оксихинолин-5-сульфо кислотой	СОГ	2-3	8	0,029

Для получения сорбента в объеме, применимом к промышленным установкам, необходимо и достаточно помещения до 10 м². Сорбент будет подвергаться регенерации [4].

Области применения ожидаемых результатов включают экологию, биотехнологию, очистные сооружения промышленных стоков, охрану окружающей среды, микробиологию, образование.

Планируется получение патентоспособных научно-технических результатов. В целом научно-технические результаты планируемой работы будут выражены в разработке наукоемкой высокоэффективной технологии очистки сточных вод, с надежными эксплуатационными свойствами и низкими энергозатратами.

Способы использования: для совершенствования комплекса природоохранных мероприятий, экологического нормирования загрязнения водных экосистем и проведении экологических экспертиз; для расширения знаний и опыта по технологии и оборудованию средств и методов охраны окружающей среды.

Прикладные исследования и экспериментальные разработки позволят:

- оптимизировать процесс очистки производственных стоков, содержащих нефтепродукты;

- получить технологию, позволяющую без вложения дополнительных финансовых и материальных средств осуществлять эффективную очистку сточных вод с минимальным образованием биологической массы;

- эффективно исследовать методы использования обработанных отходов и разработать регламенты их применения;

- осуществить правовую охрану результатов интеллектуальной деятельности в виде патентов на изобретение с целью их последующей коммерциализации [5].

Проведен патентный поиск по существующим аналогам (прилагается).

Проведен анализ публикаций (в т.ч. зарубежных) ведущих ученых, занимающихся процессами сорбции (прилагается). Все существующие аналоги были тщательно проанализированы, в процессе чего решаемая нами задача по синтезу и изучению сорбционных материалов стала еще более актуальной.

Предлагаемые нами гидроксиды металлов являются перспективными сорбентами в радиохимии, аналитической химии, химической технологии вследствие их высокой устойчивости, простоты изготовления, более низкой стоимости на единицу сорбционной ёмкости, чем синтетические смолы. Использование новых типов модифицированных сорбентов на основе гидроксидов металлов, имеющих слоистую структуру, как с точки зрения селективности, так и кинетики межфазного обмена открывает широкие возможности для поиска новых, более эффективных методов извлечения загрязнителей природных и сточных вод [6, 7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Марченко Л.А., Боковикова Т.Н., Белоголов Е.А., Марченко А.А. Новые пути синтеза сорбентов для решения сложных технологических задач // Сорбционные и хроматографические процессы, 2009. Т. 9. № 6. С. 877-882.
2. Марченко Л.А., Марченко А.А., Шабанов А.С., Гакало А.С. Прикладные проблемы совершенствования сорбционного концентрирования ионов тяжелых металлов сорбентами со структурой брусита // В мире научных открытий, 2010. № 1-4. С. 73-79.
3. Марченко Л.А., Боковикова Т.Н., Марченко А.А., Ниживенко М.В., Пархоменко М.Е. Обоснование процесса сорбции ионов тяжелых металлов из сточных вод // Международный журнал экспериментального образования. 2013. № 11-3. С. 286.
4. Марченко Л.А., Марченко А.А., Боковикова Т.Н., Шпербер Д.Р., Шпербер Е.Р., Ниживенко М.В., Пахомов Р.А., Андрейко Н.Г., Овчинникова Е.И., Пархоменко М.Е. Способ получения модифицированного сорбента для очистки нефтесодержащих и сточных вод // Патент на изобретение RUS 2548440 03.12.2013.
5. Боковикова Т.Н., Марченко Л.А., Марченко А.А., Ниживенко М.В., Пархоменко М.Е., Чиж Д.В., Бугаец О.Н. Испытания лабораторных образцов сорбентов в процессе очистки сточных вод // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2013. № 11-1. С. 56.
6. Марченко Л.А., Ниживенко М.В., Пархоменко М.Е., Марченко А.А. Технологические аспекты концентрирования промышленных стоков // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2013. № 11-2. С. 71.
7. Марченко А.А. Ресурсосберегающие технологии безопасной утилизации загрязнителей из нефтесодержащих сточных вод // Сборник международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Производство. Технология. Экология».- Ижевск, 2010. С. 224-230.

REFERENCES

1. Marchenko L.A., Bokovikova T.N., Belogolov E.A., Marchenko A.A. Novye puti sinteza sorbentov dlja reshenija slozhnyh tehnologicheskikh zadach // Sorbcionnye i hromatograficheskie processy, 2009. T. 9. № 6. S. 877-882.
2. Marchenko L.A., Marchenko A.A., Shabanov A.S., Gakalo A.S. Prikladnye problemy sovershenstvovanija sorbcionnogo koncentrirovaniya ionov tjazhelyh metallov sorbentami so strukturoj brusita // V mire nauchnyh otkrytij, 2010. № 1-4. S. 73-79.
3. Marchenko L.A., Bokovikova T.N., Marchenko A.A., Nizhivenko M.V., Parhomenko M.E. Obosnovanie processa sorbcii ionov tjazhelyh metallov iz stochnyh vod // Mezhdunarodnyj zhurnal jeksperimental'nogo obrazovanija. 2013. № 11-3. S. 286.
4. Marchenko L.A., Marchenko A.A., Bokovikova T.N., Shperber D.R., Shperber E.R., Nizhivenko M.V., Pahomov R.A., Andrejko N.G., Ovchinnikova E.I., Parhomenko M.E. Sposob poluchenija modifitsirovannogo sorbenta dlja ochistki neftesoderzhashhij i stochnyh vod // Patent na izobretenie RUS 2548440 03.12.2013.
5. Bokovikova T.N., Marchenko L.A., Marchenko A.A., Nizhivenko M.V., Parhomenko M.E., Chizh D.V., Bugaev O.N. Ispytanija laboratornyh obrazcov sorbentov v processe ochistki stochnyh vod // Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij. 2013. № 11-1. S. 56.
6. Marchenko L.A., Nizhivenko M.V., Parhomenko M.E., Marchenko A.A. Tehnologicheskie aspekty koncentrirovaniya promyshlennyh stokov // Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij. 2013. № 11-2. S. 71.
7. Marchenko A.A. Resursosberegajushhie tehnologii bezopasnoj utilizacii zagrijaznitelej iz neftesoderzhashhij stochnyh vod // Sbornik mezhdunarodnoj konferencii s jelementami nauchnoj shkoly dlja molodezhi «Proizvodstvo. Tehnologija. Jekologija».- Izhevsk, 2010. S. 224-230.

*THE QUESTION OF CALCULATION OF WET BULB TEMPERATURES
ON DRYING GRAINS*

A.A. MARCHENKO, M.V. NIZHIVENKO

*Kuban State Technological University,
2, Moskovskaya str., Krasnodar, Russian Federation, 350072;
e-mail: Artemej@mail.ru*

A new method of obtaining sorbent studied its sorption capacity with respect to the studied ions. Identified and studied the parameters of complex sorption of pollutants from the wastewater of food businesses. It is shown that the value of Makimalno achievable efficiency concentrating the extraction of ions in the co-precipitation of sorbent on the order exceeds the corresponding values that characterize sorption on other sorbents. Selection sorbent used to concentrate metal ions from process effluent complex composition.

Key words: waste water recovery, treatment facilities sorption, heavy metals, microorganisms, biological testing, sludge, eco-toxic properties, hazard class, resource.