

Использование отходов производства в качестве вторичного сырья является одной из основных задач современной экологии. Изготовление сорбентов из отходов и применение их для очистки сточных вод от загрязнителей решает сразу две важные экологические проблемы: рекуперацию отходов и очистку стоков. Использование отходов в качестве вторичного сырья, значительно снижает себестоимость изготавливаемого продукта, что позволяет решить ряд экономических проблем. На современном этапе широко развивается направление получения сорбентов из отходов переработки сельскохозяйственного сырья. В настоящее время большая часть последних утилизируется некачественно, путем складирования на открытых площадках, что способствует загрязнению объектов окружающей среды и отчуждению земельных площадей из оборота. В связи с вышеизложенным, предлагаются различные способы вторичного использования отходов. Особое место занимают разработки технологий получения сорбентов из отходов сельхоз- переработки в качестве сорбентов. Сорбенты на основе растительных отходов переработки сельскохозяйственного сырья широко применяются, в частности, как для ликвидации последствий аварийных разливов нефтепродуктов (НП), так и при очистке сточных вод (СВ) [1-4]. Лузга риса рядом авторов исследовалась в качестве СМ для удаления растворенных и эмульгированных НП в статических условиях из водных объектов. В работе [5] исследовалась сорбционная емкость рисовой лузги и ее нерастворимых остатков после экстракции 0,5 Н растворами NaOH и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ по отношению к дизельному топливу и толуолу. Показано, что исходная рисовая лузга более эффективно удаляет эмульгированные (дизельное топливо) НП, чем растворенные (толуол) в воде. Модификаты рисовой лузги, наоборот, более эффективно сорбируют толуол. Тем не менее, сорбционная емкость рисовой лузги по отношению к НП весьма низкая, что делает ее малоприменимой для использования в качестве сорбента органических соединений. Однако, химический состав лузги риса [6] способствует получению эффективных сорбентов после термической обработки. Специалистами научно-производственной группы «Ренари» разработана термическая установка для сжигания лузги риса с целью получения сорбента [7-10] при температурах 200-1000 °С производительностью 500 т/г. Показано, что температура пиролиза сырья влияет на его структуру и химическую активность. Определено, что после термообработки при 450 °С термолизат шелухи риса представляет собой аморфный кремнезем, увеличение температуры до 1000 °С приводит к упорядочению структуры SiO_2 и появлению участков со структурой кристобалита [11]. Продукт пиролиза рисовой лузги (экосорбент РС) представляет собой чешуйки черного цвета размером 1-5 мм, состоящую из органической матрицы пористой структуры с распределенной в ней кремнеоксидной минеральной составляющей при весовом соотношении $\text{Si}:\text{C} =$

1:4-5, и размером пор 5-30 мкм [9]. Экосорбент РС показал высокую сорбционную емкость по отношению к нефти и продуктам ее переработки (3-10 г/г) [10]. Степень удаления НП с водной поверхности превышает 96 %; в динамических условиях – более 99 %. Отходы переработки гречихи также можно использовать в качестве сорбентов НП [5], однако, указывается, что максимальная степень очистки растворенных и эмульгированных НП, в частности, лузгой гречихи мала и не превышает 70 % [12]. Специалистами НПГ «Ренари» также разработана термическая установка для сжигания лузги гречихи с целью получения сорбента [6, 7, 13] при температурах до 1000 0С производительностью 5 т/г. Показано, что температура пиролиза сырья влияет на выход целевого продукта и сорбционную активность. Продукт пиролиза шелухи гречихи (сорбент ГС) представляет собой чешуйки черного цвета размером 1-5 мм, не растворимые в воде, не горючи и взрывоопасны, плотностью 0,08-0,12 г/см³. Сорбент ГС показал высокую сорбционную емкость по отношению к НП (5-10 г/г) [14]. Степень удаления с водной поверхности дизельного топлива превышает 90 %, нефти – более 99 %. В свете вышеизложенного [15,16], изучалось влияние температуры обработки отходов переработки сельскохозяйственного сырья (шелуха пшеницы, шелуха подсолнечника, обмолот проса) на эффективность очистки СВ от ионов тяжелых металлов (ИТМ) и НП. Проведенный термогравиметрический анализ изучаемых отходов показал, что разложение веществ происходит с экзотермическим эффектом (кривые ДТГ идут вверх), который характеризуется выделением тепла в области температур выше 100 0С [8]. Поэтому для увеличения удельной поверхности и сорбционной емкости термообработка отходов проводилась при температурах от 100 до 400 0С (шаг 1000С) в течение 20 мин. в муфельной печи в условиях коксования. Полученные материалы использовались для очистки модельных стоков от ИТМ. Для этого в 100 мл модельного раствора с содержанием ИТМ 80·10⁻³ мг/л (кадмия, цинка, свинца и меди) добавляли 1 г сорбента и выдерживали в течение 20 минут. Рассчитывались значения эффективности очистки СВ от ИТМ (табл. 1.). Анализ полученных данных показал, что максимальный эффект удаления ИТМ достигается отходами, подвергнутыми термообработке при T = 300 0С в течение 20 мин. Для полученных материалов построены изотермы адсорбции и найдены величины сорбционной емкости, которые составили АИТМ ≈ 17-20 мг/г. Адсорбенты, полученные при данных условиях термической активации из отходов (лузга пшеницы, проса, подсолнечника) исследовались на способность извлекать НП из СВ. В качестве НП использовалось машинное масло. Результаты исследований показали, что полная нефтеемкость (А, г/г) снижаются в ряду: обмолот проса (А= 8,6) > лузга пшеницы (А=3,5) > лузга подсолнечника (А=3,1). Таблица 1 - Конечная концентрация ИТМ (Ск) и эффективность после очистки (Э,%) СВ термообработанными отходами (Снач=80·10⁻³ мг/л) ИТМ Источник обр-я отхода Цинк Свинец Медь Ск· 10³мг/л Э,% Ск·10³ мг/л Э,% С·10³ мг/л Э,% 100 0 С Просо

57,8 27,6 4,0 94,9 27,9 65,1 Пшеница 3,1 76,8 0,7 99,0 69,8 12,7 подсолнечник 0,1 99,9 2,4 96,9 58,9 26,3 200 0 С Просо 34,0 57,5 5,37 93,2 8,3 89,6 Пшеница 0,1 99,8 6,1 92,3 37,3 53,3 Подсолнечник 0,1 99,9 9,2 88,5 35,2 56,0 300 0 С Просо 8,9 88,8 0,0 99,9 12,8 83,9 Пшеница 3,3 95,8 0,8 98,9 21,4 73,2 Подсолнечник 0,1 99,9 2,6 96,6 21,3 73,3 400 0 С Просо 37,7 52,8 7,4 90,6 20,0 75,0 Пшеница 0,1 99,8 1,6 97,9 11,6 85,4 Подсолнечник 0,1 99,8 9,0 88,7 9,8 87,6

Данный факт можно объяснить свойствами и структурой исследуемых отходов. Более тонкая структура лузги проса легче разлагается при температуре, чем прочная, плотная лузга подсолнечника. Проведенный рентгенографический анализ термообработанных отходов показал, что рентгенограммы всех образцов имеют идентичные углы отражения, это позволило предположить о схожести состава отходов после термообработки. На рентгенограммах для всех образцов были обнаружены углы отражения (3,175; 3,23; 3,370; 3,7; 4,201 и др.) характерные для аморфного углерода, которого образуется около 80%. Более подробно изучались адсорбционные свойства материала, полученного при термической обработке шелухи пшеницы. Для данного адсорбента была определена сорбционная емкость по йоду, которая характеризует количество микропор с размером $d = 1$ нм. До термической обработки она составила 63,5 %, а после обработки 15,2 %. Так как после термообработки названная величина снижается, то данное обстоятельство свидетельствует об образовании пор других размеров. Сорбционная емкость по метиленовому голубому, характеризующая наличие мезопор (1,5-1,7 нм), была близка к нулю. Следовательно, количество пор с таким размером в структуре полученного материала минимально и наш адсорбент в своей основе – микропористый или полипористый.

а Рис. 1 - Микроструктурные исследования сорбентов (увеличение 500 раз); а - шелуха пшеницы; б - термообработанная шелуха пшеницы при $T = 300$ 0С в течение 20 мин

Проведенные исследования на растровом электронном микроскопе подтвердили предположение об увеличении пористости и образовании пор с различными размерами после термообработки. На рис. 1 четко просматриваются размеры микропор $\sim 0,8-1$ нм и макропор $\sim 4-5$ нм, следовательно, полученный адсорбент полипористый. Так же определены суммарный объем пор по воде ($V_{пор} = 0,3$ см³/г) и удельная поверхность ($S_{уд} = 188$ м²/г) адсорбента, полученного при термообработке шелухи пшеницы. Получение адсорбентов проводилось в специальной герметичной форме (рис. 2), позволяющей ограничить доступ кислорода из воздуха для устранения сгорания органической составляющей. Герметичная форма диаметром 5 см, высотой 2 см, рабочим объемом $V = 39$ см³ из стали создавалась для лабораторных исследований. Рис. 2 - Лабораторная стальная форма для термообработки отходов: 1-болт для фиксации формы; 2 - отверстия для удаления выделяющихся газов; 3 - пространство для загрузки отходов

Рис. 3 - Схема для получения сыпучих адсорбентов из отходов сельхоз переработки: 1 - камера для термической

обработки отходов; 2 -нагревательный элемент; 3 - изоляция; 4 - шнек; 5 - мотор; 6 - бункер для подачи отходов; 7 - крышка для выгрузки адсорбента; 8 - транспортер отходов; 9 – емкость для хранения отходов; 10-емкость для хранения адсорбентов; 11 - клапан регулятор, для регулировки подачи сырья на ленту; 12 редуктор, для одновременного вращения шнека и транспортера

Для масштабирования лабораторных образцов разработана полупромышленная установка по получению адсорбционных материалов из отходов сельхозпереработки. Схема установки для получения сыпучих адсорбентов из отходов переработки сельскохозяйственного сырья представлена на рис. 3. По данной схеме отходы из емкости для хранения 9 поступают на транспортер 8, а затем через бункер 6 попадают в рабочую камеру для термической обработки отходов 1. Объем подачи сырья на ленту регулируется клапаном – регулятором 11. Необходимая температура - 300 0С обеспечивается нагревательным элементом 2, перемешивание отходов обеспечивается движением шнека 4 за счет работы мотора 5 и редуктора 12, который обеспечивает и движение ленты транспортера 8. Скорость вращения шнека обеспечивает необходимое время термообработки (20 мин.), которое можно регулировать. Готовый продукт поступает в емкость для хранения адсорбентов 10 путем удаления крышки для выгрузки адсорбента 7. Использование разработанной схемы позволит получать в непрерывном режиме адсорбционные материалы. Последние могут применяться для очистки СВ промышленных предприятий и на городских очистных сооружениях. Стоимость установки для получения адсорбентов из отходов производительностью 6 кг/час составляет 300 тыс. рублей. Потребляемая мощность установки 3 кВт/ч. При 8 часовой работы установки суточная производительность составит 48 кг/сутки. С учетом выходных дней производительность в месяц составит 1152 кг. Годовая производительность составит 13 824 кг/год. При себестоимости продукции 10 руб/кг и конкурентно способной рыночной цене 50 руб/кг. годовая прибыль составит 552 тыс. 960 рублей. Срок окупаемости установки составит около 6 месяцев.