

В. В. Ульянова, Н. А. Собгайда, С. В. Степанова

АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДА МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОГО ПРЕДПРИЯТИЯ

Ключевые слова: адсорбенты, очистка сточных вод, ионы тяжелых металлов.

В работе изучен химический состав отходов машиностроительного предприятия. Исследована возможность использования данного отхода в качестве адсорбентов для очистки стоков от ионов тяжелых металлов. Изучена токсичность сточных вод до и после очистки адсорбентами на основе отходов.

Key words: adsorbents, sewage purification, heavy metals ions.

Chemical composition of machine-building enterprise wastes is studied in the paper. Possibility of given waste as adsorbents for sewage purification application is investigated. Toxic properties of sewage before and after purification with adsorbents on the base of waste are researched.

Экологические нормативы, действующие на территории России, диктуют жесткие требования к качеству сточных вод, поступающих в природные водоемы. Допустимые концентрации загрязняющих веществ во многих случаях устанавливаются на уровне ПДК для водоемов рыбохозяйственной категории водопользования. Обеспечение соответствующей глубины очистки стоков требует применения высокоэффективных технологий и оборудования. В настоящее время применяется большое количество методов очистки сточной воды, как наиболее эффективный выделяют адсорбционный метод. К преимуществам адсорбционного метода относятся: возможность удаления загрязнений чрезвычайно широкой природы практически до любой остаточной концентрации независимо от их химической устойчивости, отсутствие вторичных загрязнений и управляемость процессом. Перспективные и экономически выгодные адсорбенты можно изготавливать из вторичного сырья, что позволит одновременно решить сразу две проблемы: очистку воды и утилизацию отходов.

Созданию адсорбентов на основе отходов производств посвящено множество работ российских [1-3] и зарубежных авторов [4,5].

Сотрудниками Казанского национального исследовательского технологического университета (КНИТУ) создан сорбционный композитный материал на основе отходов зерновых культур (шелуха гречихи, риса, подсолнечника) в комплексе с пенополиуретаном. Композиционный материал применяют для сбора нефти, нефтепродуктов и масел. Введение в его состав до 45% шелухи гречихи позволяет получить сорбент с гидрофобными и олеофильными характеристиками [1].

Для извлечения ионов тяжелых металлов (Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) в работе ученых КНИТУ применяется сорбент, изготовленный из отходов валяльно-войлочного производства кнопа и очеса шерсти [2]. Для увеличения сорбционных параметров отходы обрабатывают серной кислотой с последующей термообработкой. Сорбционная емкость кнопа для ионов кобальта 225 мг/г, никеля - 173 мг/г.

Авторы [3] получили высокоэффективные материалы для очистки воды путем нанесения бентонитовых глин на минеральные базальтовые волокна. Полученный сорбент отличался невысокой

механической прочностью. Поэтому в качестве материала каркаса были использованы древесные опилки, на основе которых был синтезирован новый сорбент «Беном». Отмечено, что все металлы на «Беноме» из натриевого бентонита и опилок имеют максимальную обменную емкость в пределах 6-9 мг/г.

Исследователи из Малазийского института химических и биоинженерных технологий предлагают использовать для очистки сточных вод дешевые сорбенты на основе отходов производства чая - чайные листья [4]. Такие сорбенты позволяют извлекать тяжелые металлы: никель, кадмий, хром, цинк и свинец, а также пригодны для устранения мутности воды. Наряду с листьями кофе и чая, в Пакистане широко используются листья фикуса как сорбента для очистки сточной воды. Данное растение проявляет хорошие сорбирующие свойства для органических и неорганических соединений, благодаря своему составу (целлюлоза, гемицеллюлоза, пектин и лигнин). Листья также содержат хлорофилл, каротин, антоцианин, танин, функциональные группы которых (карбоксильные, карбонильные, амино- и нитрогруппы) хемосорбируют тяжелые металлы. Листья содержат ионы кальция, магния, натрия, которые обмениваются на ионы свинца в процессе сорбции.

Известен способ получения сорбционного материала из почерневшей кожуры банана. Для изготовления требуется отделить кожуру от мездры, а затем обработать кислотой, промыть и высушить. Полученный сорбент применяют для очистки стоков от ИТМ [5].

Цель настоящей работы заключалась в изучении адсорбционных свойств отхода образующегося на предприятии ОАО "Роберт Бош Саратов" при очистке стоков (г. Энгельс, Саратовской области).

В связи с этим потребовалось решить следующие задачи:

- провести экологический мониторинг, очистки сточных вод на предприятии ОАО "Роберт Бош Саратов";
- изучить химический состав и адсорбционные свойства отхода, образующегося на предприятии ОАО "Роберт Бош Саратов" при очистке стоков;

- разработать технологическую схему очистки сточных вод на предприятии ОАО "Роберт Бош Саратов».

ОАО «Роберт Бош Саратов» г. Энгельс Саратовской области зарегистрировано в сентябре 2004 г. на базе завода «Запальных Автономных Свечей» и специализируется на производстве автотракторных запальных свечей, товарных изоляторов, сердечников и элементов электронного впрыска. На предприятии ОАО «Роберт Бош Саратов» при промывке оборудования для обработки керамических деталей (керамический цех) образуются сточные воды, загрязнённые большим количеством взвешенных веществ, превышающих ПДК. Плата за утилизацию этой воды очень высока, вследствие чего предприятие несёт убыток. А сброс этой воды без очистки оказывает отрицательное воздействие на окружающую среду.

Ранее до 2010 года воды, после промывки оборудования поступают в емкость для сбора промывных вод, затем вода вывозилась в МУП «Энгельс-Водоканал» с помощью ассенизаторской машины. Результаты анализа состава сточных вод предприятия ОАО «Роберт Бош Саратов», проводимые ежеквартально в рамках программы производственного экологического контроля представлены в табл.1.

Таблица 1 - Состав сточных вод без очистки ОАО «Роберт Бош Саратов» и после фильтр прессы

Наименование ингредиентов	Результат анализа, мг/дм ³	ПДК, мг/дм ³	ВСК, мг/дм ³	НТД на методику исследования
pH	8,85±0,2	6,5 – 9,0	6,5 -9,0	ПНДФ14.12.34121-97
Взвешенные вещества	150945	71	260	ПНДФ 14.12.110-97
Сухой остаток	1549±139	790	790	ПНДФ14.12.114-97
Фосфаты	0,815±0,082	0,43	1,87	ПНДФ14.12.112-97
Хлориды	124,1±11,2	21,0	223,8	ПНДФ14.12.96-97
Сульфаты	273,7±21,9	65,9	205,1	ПНДФ14.12.108-97
Состав сточных вод после фильтр-пресса				
Наименование ингредиентов	Результат анализа, мг/дм ³	ПДК, мг/дм ³	ВСК, мг/дм ³	НТД на методику исследования
pH	8,85±0,2	6,5 – 9,0	6,5 -9,0	ПНДФ14.12.34121-97
Взвешенные вещества	5003,0	71	260	ПНДФ 14.12.110-97
Сухой остаток	1549±139	790	790	ПНДФ14.12.114-97
Фосфаты	0,815±0,082	0,43	1,87	ПНДФ14.12.112-97
Хлориды	124,1±11,2	21,0	223,8	ПНДФ14.12.96-97
Сульфаты	273,7±21,9	65,9	205,1	ПНДФ14.12.108-97

Из таблицы видно, что после промывки оборудования сточные воды содержат большое количество взвешенных веществ - 150945 мг/дм³.

В 2010 году экологическим отделом предприятия и сотрудниками кафедры «ЭКОС» Энгельсского технологического института (филиал) Саратовского государственного университета была предложена двухэтапная система очистки сточных вод для удаления взвешенных веществ [6]. На первом этапе - промывная вода, содержащая большое количество взвешенных веществ, сразу поступает на рамный фильтр – пресс, а на втором - промывная вода, с меньшим содержанием взвешенных веществ, поступает в отстойник. Затем осадок, образующийся в отстойнике, также очищается на фильтр – прессе. Осветлённая вода из отстойника повторно используется в технологическом процессе. Вода, прошедшая через фильтр – пресс очищается от взвешенных веществ и вывозится в МУП «Энгельс - Водоканал». Состав сточных вод после очистки на фильтр - прессе представлен в табл.1.

Рамный фильтр – пресс (рис.1) предназначен для фильтрации жидкостей и суспензий под давлением с одновременным достижением максимально возможной сухости фильтрующего коржа, т.е. оставшихся твердых частиц, уловленных внутри камеры фильтр-пресса. Суспензия подается диафрагменным насосом под давлением в межплитное пространство камер фильтр - пресса. Фильтрация осуществляется в камерах фильтр - пресса, при этом на фильтровальных салфетках из полипропиленовой ткани оседают взвешенные вещества, присутствующие в обезвоживаемом шламe, или осадке, перекачиваемом из отстойника. Осветленная вода по стокам фильтровальных плит поступает в накопительную емкость для дальнейшей очистки.

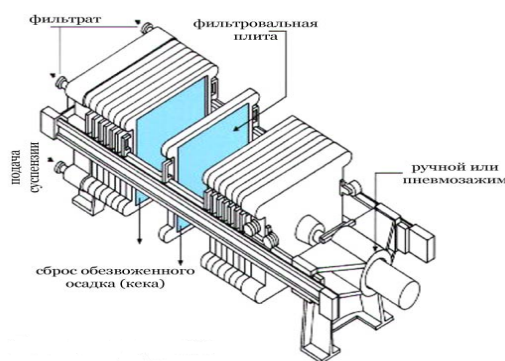


Рис. 1 - Принципиальная схема рамного фильтр – пресса

Основным элементом рамного пресс - фильтра является набор фильтровальных плит из полипропилена (рис. 1.) (химически стойкого и износостойкого пластика), установленных на опорах из нержавеющей стали между прижимной и впускной системами. На первой фильтровальной плите закреплен отъезжающий гидроцилиндр со стопорной гайкой на его поршневом штоке. На несущей раме фильтр - пресса смонтирован ручной либо автоматический (пневматический привод) гидравлический привод.

ский упор для гидравлического цилиндра, зажимающий фильтровальные плиты. Отвод фильтрата закрытый.

Проходя через фильтр-пресс количество взвешенных веществ в сточной воде уменьшается до 5003 мг/дм³, эффективность очистки составляет более 75% (табл. 2). Удаленный осадок является отходом и у предприятия возникает проблема его утилизации. Отход представляет собой сыпучий порошок белого цвета. При изучении химического состава данного отхода оказалось, что основная массовая доля (более 90%) это оксид алюминия, который, как известно из литературы, проявляет высокие адсорбционные свойства [7].

Сотрудниками кафедры «ЭКОС» была изучена возможность использования данного отхода в качестве адсорбента для очистки стоков от ионов тяжелых металлов (ИТМ). Для этого изготавливали модельные сточные воды, содержащие катионы меди (Cu^{2+}), никеля (Ni^{2+}), железа (Fe^{2+}). Выбор ИТМ обусловлен тем, что на предприятии ОАО «Роберт Бош Саратов» в гальваническом цехе образуются стоки с содержанием именно этих ионов металлов.

Были установлены время сорбционного равновесия, которое составило 30 мин, и оптимальное соотношение массы адсорбента к объему сточных вод, которое составило 20г/л. Начальная и конечная концентрация катионов металлов фиксировалась фотоколориметрическим методом, с помощью КФК – 03, с применением гостированных методик. Адсорбцию проводили в статических условиях, при постоянном перемешивании, затем растворы профильтровали через фильтровальную бумагу, измерили оптическую плотность и конечную концентрацию катиона металла. Данные по эффективности очистки сточных вод от ИТМ (табл. 4.) показали возможность использования отхода, цеха обработки корпуса деталей для очистки стоков гальванического цеха предприятия ОАО «Роберт Бош Саратов».

Таблица 3 - Таблица эффективности очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов

ИТМ	Начальная концентрация, $C_{\text{нач}}$, мг/л	Конечная концентрация, $C_{\text{кон}}$, мг/л	Эффективность очистки, Э%
Cu^{2+}	2,5	0,6	76
Ni^{2+}	2,5	0,5	80
Fe^{2+}	2,5	0,4	84

Была проведена оценка острой токсичности стоков до и после очистки от ИТМ, согласно методике ПНД Ф Т 14.1:2.4.12-06. В качестве тест – объектов использовались ракообразные (*Daphnia magna straus*). Кратность безвредного разбавления не очищенных стоков равна 9, а после очистки разбавление стоков не требовалось, что подтверждает возможность снижения токсичности стоков за счет применения в качестве адсорбента отходов предприятия ОАО «Роберт Бош Саратов».

В результате проделанной работы была предложена технологическая схема очистки сточных вод керамического и гальванического цехов предприятия ОАО «Роберт Бош Саратов» (рис.2). По данной схеме сточные воды керамического цеха очищаются с помощью отстойника (3) и рамного фильтр - пресса (4), выделенный осадок в качестве адсорбента поступает в адсорбер (5). Сточные воды гальванического цеха, проходят адсорбционную очистку. Все очищенные воды по данной схеме не достигают значения ПДК, поэтому поступают на очистку МУП «Энгельс Водоканал» или используются в технологических процессах на данном предприятии. Отработанный адсорбент поступает в шламонакопитель (6), а затем используется при изготовлении керамических изделий, применяемых на данном предприятии (керамический корпус запальных свечей).

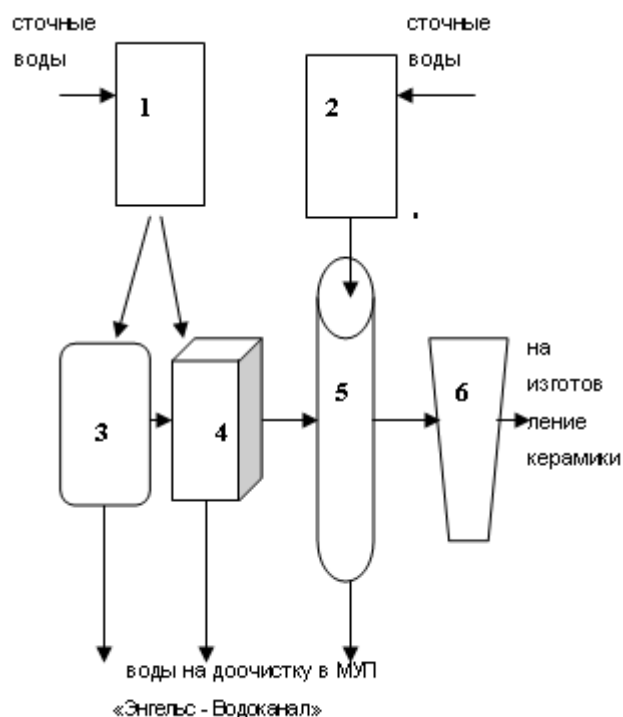


Рис. 2 - Схема очистки сточных вод различных цехов предприятия ОАО "Роберт Бош Саратов": 1,2-усреднители; 3- отстойник; 4- фильтр-пресс; 5 – адсорбер; 6 - шламонакопитель

В результате проделанной работы была показана принципиальная возможность использования отхода керамического цеха предприятия ОАО «Роберт Бош Саратов», в качестве адсорбента для очистки стоков цеха гальваники данного предприятия.

Литература

1. Н.С. Чикина, А.В. Мухамедшина, Л.А. Зенитова, А.С. Сироткин и др., Вестник Казанского технологического университета, 6,184 – 192 (2011);

2. Г.Р. Нагимуллина, И.Г. Шайхиев, А.И. Шмыков, С.В. Фридланд, Безопасность жизнедеятельности, **12**, 32 – 36 (2008);
3. В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова, Экология и промышленность России, **9**, 2 – 5 (2009).
4. K. Sabrina// International Conference on Environmental Research and Technology ICERT, 2008. P. 32 - 35.
5. Salatul, Md. Islam Mozumder /Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2008. P. 452 – 455.
6. Н.И. Метальникова, Е.А. Татаринцева, О.О. Киселева, в сб. Материалы Всероссийского научно- практической конференции, Изд-во СГТУ, Саратов, 2010г. С. 257-258.
7. Пат. 2026733, Российская Федерация Рачковская Л.Н.; Бородин Ю.И.; Асташова Т.А.; Рачковский Э.Э.; Никитин А.Н.; Блохин А.И.; Саркисян А.Т.; опубл. 20.02.1999.

© **В. В. Ульянова** – асп. каф. экологии и охраны окружающей среды Энгельсского государственного технологического института, devikamail@rambler.ru; **Н. А. Собгайда** – д-р техн. наук, доц. той же кафедры, sonata07@list.ru; **С. В. Степанова** – канд. техн. наук, доц. каф. инженерной экологии КНИТУ, ssvkan@yandex.ru.