

## **ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ ИОНОВ МЕДИ ЗОЛОЙ ОТХОДОВ ПОТРЕБЛЕНИЯ**

**Л. А. Николаева, А. А. Аджигитова**

*ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», г. Казань, Россия*

*Рецензент д-р техн. наук, доцент И. Г. Шайхиев*

**Ключевые слова:** гальваническое производство; ионы тяжелых металлов; органические отходы; отходы потребления; сорбционный материал; сточные воды.

**Аннотация:** Показана необходимость исследований органических отходов в качестве вторичного энергетического ресурса для котла-утилизатора с дальнейшим использованием полученной золы для адсорбции ионов тяжелых металлов. Рассмотрена адсорбционная очистка сточных вод от ионов меди золой органических отходов.

Определены химический состав и технологические характеристики органической биомассы, характеристики котла и токсичность образовавшейся золы. Получен химический состав золы. Построены изотерма адсорбции в статических и выходная кривая адсорбции в динамических условиях катионов меди золой органических отходов.

Представлена технологическая схема очистки сточных вод гальванического производства. Сделан вывод о том, что применение адсорбционного метода позволяет обеспечить высокую степень очистки сточной воды и возможность ее повторного использования для технологических нужд предприятия.

В последние годы в большинстве развитых стран особое внимание уделяется утилизации органической фракции городских отходов. Пищевые отходы составляют значительную долю органического материала

---

Николаева Лариса Андреевна – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «Технология воды и топлива»; Аджигитова Айгуль Айдаровна – аспирант кафедры «Технология воды и топлива», e-mail: aigul-83@mail.ru, ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», г. Казань, Россия.

(около 40 %), содержащегося в муниципальных отходах, которые образуются в жилом секторе, больницах, учебных и дошкольных заведениях, на объектах общественного питания и торговли [1].

В «Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года» (распоряжение Правительства РФ от 25 января 2018 г. № 84-р) отмечено, что несанкционированное размещение отходов, в том числе пищевых, на полигонах коммунальных и промышленных отходов существенно увеличивает экологическую и санитарно-эпидемиологическую опасность территорий в зоне расположения данных объектов. Данная опасность вызвана неконтролируемыми аэробными и анаэробными процессами при биологическом разложении органических веществ, сопровождаемом выделением в окружающую среду токсичных соединений и парниковых газов.

Повсеместно возникающие стихийные свалки таких отходов создают высокий уровень негативного воздействия на компоненты природной среды в результате загрязнения почв и грунтовых вод патогенной микрофлорой, органическими, азотосодержащими веществами и тяжелыми металлами.

Некоторые исследования последних десяти лет показали, что содержащиеся в продуктах растительного происхождения (злаках, овощах, фруктах, ягодах, водорослях, мхах, грибах, древесных опилках, коре деревьев, пшеничных отрубях, льняном волокне и др.) пищевые волокна, как нерастворимые (целлюлоза, хитин), так и растворимые (пектины, инулин), способны эффективно связывать ионы тяжелых металлов [2 – 4]. Данное обстоятельство побуждает к разработке сорбционных методов очистки водных сред различной природы с применением полисахаридных биополимеров [5].

Сегодня большое количество отходов органического происхождения образуется не только на стадии производства, но и на стадии реализации пищевых продуктов. На рынках, в магазинах, компаниях по доставке продуктов питания ежемесячно образуются тонны отходов из продуктов, потерявших потребительские свойства. Такие отходы, как правило, вывозятся на свалки и полигоны что, естественно, сопровождается как экологическим ухудшением окружающей среды, так и существенными экономическими потерями от упущенных возможностей переработки вторичных материальных ресурсов, извлекаемых из отходов [1].

Дилерская компания ООО «Глобал Групп» специализируется на доставке продуктов питания в столовые, кафе, рестораны и другие предприятия общественного питания. Это, как правило, продукты, которые используются в приготовлении пищи для посетителей. В процессе деятельности компании ежемесячно образуется около 25 тонн отходов органического происхождения – продукты, потерявшие товарный вид и потребительские качества (поврежденные микроорганизмами).

Анализ состава отходов ООО «Глобал Групп» показал, что основную массу отходов (92,5 %) составляют зелень, овощи и фрукты (табл. 1). Данный материал называют органической биомассой.

Таблица 1

## Состав отходов ООО «Глобал Групп» за июнь 2019 г.

Состав	Количество, кг	Несъедобная часть, %	Белки, г	Жиры, г	Углеводы, г	Минеральные вещества, мг						Витамины, мг					Энергетическая ценность		
						Натрий	Калий	Кальций	Магний	Фосфор	Железо	Каротин	А, мкг	В1	В2	РР	С	ккал	кДж
Капуста	0,440	20	1,8		5,4	13	185	48	16	31	1	0		0,06	0,1	0,4	50	28	117
Перец	5,260	25	1,3	0	4,7	7	139	6	10	25	0,8	1	–	0,06	0,1	0,6	150	23	96
Томаты	25,500	5	0,6		2,9	15	243	8	0	35	0,5	0,5		0,04	0	0,5	20	14	59
Авокадо	1,000	–	2	14,7	1,8	7	485	12	29	52	0,55	0,1	7	0,07	0,1	1,7	10	160	
Апельсины	182,900	30	1		8,4	13	197	34	13	23	0	0		0,04	0	0,2	60	38	159
Баклажаны	255,785	10	1		5,5	6	238	15	9	34	0	0		0,04	0,1	0,6	5	24	100
Грейпфрут	32,720	35	1		7,3	13	184	23	10	18	1	0		0,04	0	0,2	60	35	146
Капуста краснокочанная	152,600	15	1,8		6,1	4	302	53	16	32	0,6	0,1		0,05	0,1	0,4	60	31	130
Лук зеленый	135,130	20	1,3	0	4,3	57	259	121	18	26	1	2		0,02	0,1	0,3	30	22	92
Мандарины	249,440	26	1		8,6	12	155	35	11	17	0	0	–	0,06	0	0,2	38	38	159
Огурцы	681,520	7	0,7		1,8	7	196	17	0	42	0,5	0		0,03	0	0	7	10	42
Перец	222,046	25	1,3		4,7	7	139	6	10	25	0,8	1		0,06	0,1	0,6	150	23	96
Петрушка	115,250	20	3,7		8,1	79	340	245	85	95	1,9	1,7		0,05	0,1	0,7	150	45	18
Шпинат	85,090	26	2,9		2,3	62	774	106	82	83	3	4,5		0,1	0,3	0,6	55	21	88
Щавель	55,100	20	1,5		5,3	15	500	47	85	90	2	2,5		0,19	0,1	0,3	43	28	117

Технологические характеристики и химический состав органической биомассы (по данным зарубежных и отечественных авторов [6]):

Влажность, %.....	47,1
Зольность, %.....	2,35
Углерод, %.....	32,4
Водород, %.....	3,01
Сера, %.....	1,04
Азот, %.....	1,5
Кислород, %.....	12,6
Теплота сгорания, МДж/кг.....	22,0

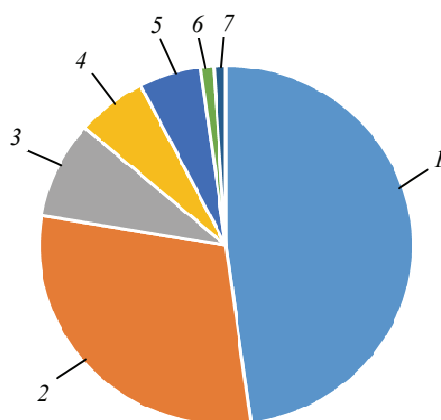
Для проведения экспериментальных исследований взяты овощи, фрукты, зелень, потерявшие потребительские свойства (частично пораженные грибом плесени). Материал измельчался и выдерживался при температуре +25° С в течение двух недель, далее высушивался при температуре 105...110 °С до постоянной массы. Эксперимент проводился с сорбционным материалом фракцией 0,01...0,09 мм.

Полученные органические отходы предложено использовать в качестве вторичного энергетического ресурса для котла-утилизатора ДКВр-10-13, работающего на твердых отходах Елабужской ТЭЦ. Далее приведены характеристики расчета котла-утилизатора и токсичность образовавшейся золы:

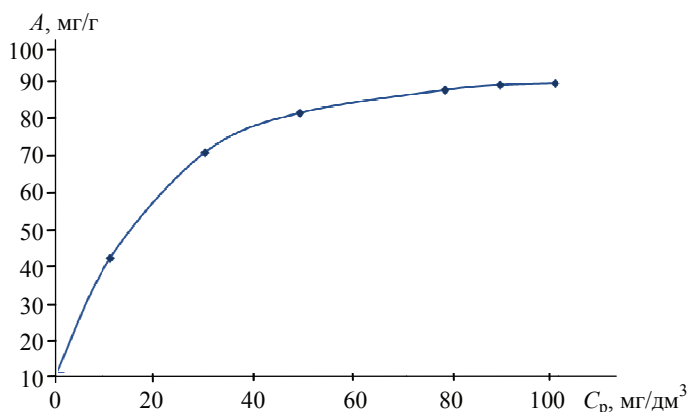
Влажность топлива, % .....	3
Объем теоретически необходимого воздуха для сжигания 1 кг органических отходов, м <sup>3</sup> /кг .....	3,67
Действительный расход воздуха на 1 кг органических отходов, м <sup>3</sup> /кг .....	4,037
Массовый расход воздуха, кг/кг.....	4,74
Теоретический объем продуктов сгорания, м <sup>3</sup> /кг.....	4,27
Объем дымовых газов, выбрасываемых в атмосферу, м <sup>3</sup> .....	1,32
Выбросы твердых частиц в дымовых газах, т/год (г/с).....	24,44 (77,5)
Выброс оксидов углерода, т/год (г/с) .....	424,51 (1346,11)
Валовый выброс оксидов азота в пересчете на диоксид азота, т/год (г/с) .....	21,44 (67,99)
Валовый выброс оксидов серы в пересчете на диоксид серы, т/год (г/с).....	2049,11 (6497,69)
КПД брутто котла, %.....	84,1
Общий расход топлива, кг/с .....	0,341
Расчетный расход топлива с учетом потери тепла от механической неполноты горения, кг/с.....	0,321
Степень опасности золы для окружающей среды.....	93,59 (класс опасности IV)

Химический состав золы, полученной после сжигания в котле-утилизаторе, представлен на рис 1.

Для оценки адсорбционной способности золы по отношению к катионам меди проведены исследования на модельных растворах  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  концентрацией 100 мг/дм<sup>3</sup>. Исследования адсорбции ионов меди велись в статическом режиме. Оценка адсорбционной способности сорбента по отношению к растворенным ионам меди осуществлялась с помощью изотермы адсорбции (рис. 2). Выпуклая форма изотермы относится к I типу по классификации Брунауэра, Демина и Теллера, соответствует изотерме Ленгмюра L-типа.



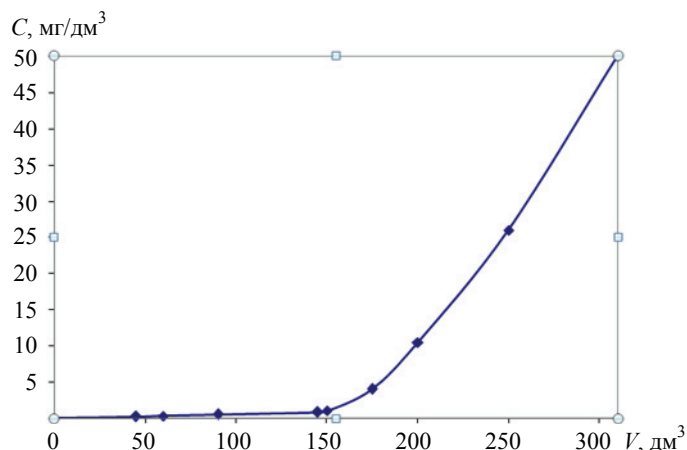
**Рис. 1. Химический состав золы органических отходов, %:**  
 1 – CaO – 47,85; 2 – SiO<sub>2</sub> – 29,78; 3 – MgO – 8,73; 4 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 6,10;  
 5 – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5,38; 6 – TiO<sub>2</sub> – 1,12; 7 – SO<sub>3</sub> – 1,04



**Рис. 2. Изотерма адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  золой органических отходов**

Для производственных процессов большое значение имеет изучение адсорбции ионов тяжелых металлов в динамических условиях. По сравнению с адсорбцией в статических условиях адсорбция в динамических условиях имеет технологические, эксплуатационные и экономические преимущества. Адсорбция в динамических условиях позволяет более полно использовать емкость сорбента. Процесс адсорбции ионов меди исследован на фракции золы размером 0,5...2,5 мм на лабораторной установке, которая представляет собой фильтровальную стеклянную колонку диаметром 25 мм. Концентрация ионов меди в модельном растворе равна 50 мг/дм<sup>3</sup> и является средней на входе в адсорбционный фильтр. Высота слоя загрузки – 20 см, масса – 58 г, скорость фильтрации – 3,3 м/ч. Проскок ионов меди фиксируется при концентрации 1 мг/дм<sup>3</sup>. На рисунке 3 показана кривая адсорбции катионов меди золой органических отходов в динамических условиях.

В ходе эксперимента определены динамическая обменная емкость ДОЕ = 145,3 мг/г (объем пропущенной воды – 170 дм<sup>3</sup>) и полная обменная емкость ПОЕ = 284,9 мг/г (объем пропущенной воды – 315 дм<sup>3</sup>) по отношению к катионам меди.



**Рис. 3. Кривая адсорбции катионов меди золой органических отходов в динамических условиях**

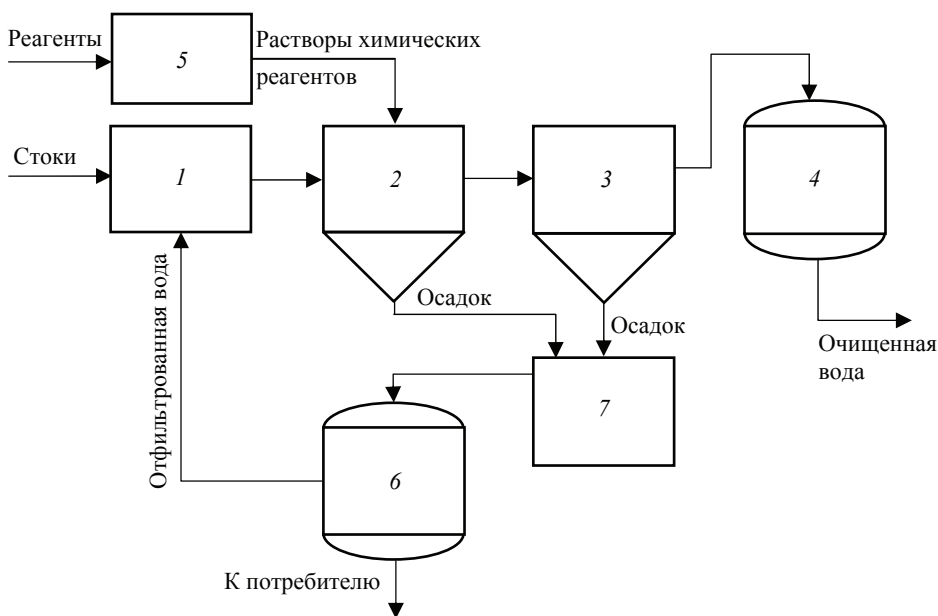
Полученную после сжигания золу планируется использовать в качестве адсорбента тяжелых металлов при очистке сточных вод гальванического производства.

Гальваническое производство является одним из наиболее опасных источников загрязнения поверхностных вод ввиду образования большого объема высокотоксичных сточных вод. Со сточной водой в водоемы попадают ионы тяжелых металлов (ИТМ), которые являются ядами кумулятивного, канцерогенного и мутагенного действия. В сточных водах гальванических цехов данные ионы присутствуют в значительных концентрациях и различных формах, поэтому многие локальные очистные сооружения часто не справляются со своей задачей, и концентрация ИТМ на выходе превышает установленные нормы предельно допустимого сброса (ПДС) [7].

Сточные воды гальванических цехов и травильных отделений могут быть концентрированными (отработанные растворы и электролиты) и разбавленными (промывные воды после различных технологических операций). В электролитах концентрация загрязнений составляет 200...250 г/л, в промывных водах – 100...200 мг/дм<sup>3</sup> [8]. Сточные воды содержат кислоты, щелочи и соли металлов [9].

Существующие реагентные, биологические, электрохимические методы очистки сточных вод не всегда позволяют производить снижение концентрации до норм ПДС, поэтому применение адсорбционных технологий, основанных на использовании отходов производства в качестве сорбционных материалов на ступенях доочистки является актуальным перспективным направлением. Простота аппаратного оформления, глубокая степень извлечения, экономическая целесообразность способствуют применению адсорбционного метода очистки сточных вод от ИТМ в промышленных масштабах. Промышленно-выпускаемые сорбенты характеризуются высокой стоимостью, достигающей нескольких сотен тысяч рублей за тонну. Разработка дешевых сорбционных материалов, получаемых из отходов производства, для очистки сточных вод имеет практическое значение.

На рисунке 4 представлена схема очистки сточных вод гальванического производства ООО «ЕЛТОНС» (г. Елабуга).



**Рис. 4. Схема очистки сточных вод ООО «ЕЛТОНС»:**

1 – приемные емкости промывных сточных вод; 2 – реакторы нейтрализации сточных вод; 3 – электрофлотаторы; 4 – фильтры тонкой очистки; 5 – емкости приготовления и хранения растворов химических реагентов; 6 – гравитационные фильтры; 7 – емкость осадка

Приемные емкости промывных сточных вод 1 предназначены для сглаживания пиков их поступления, а также усреднения качественного и количественного состава. Реакторы нейтрализации 2 предназначены для нейтрализации кислот, щелочей, концентрированных растворов, а также для перевода ионов тяжелых металлов в нерастворимые соединения и формирование осадка. Электрофлотатор 3 предназначен для осветления сточных вод, то есть удаления осадка нерастворимых соединений тяжелых металлов из воды. Образующийся на поверхности воды осадок (фотошлам) в автоматическом режиме собирается пеносборным устройством в специальный карман. Осадок, оседающий на дне электрофлотатора, периодически сливается в емкость осадка 7. Фильтры тонкой доочистки 4 удаляют следовые количества осадка соединений тяжелых металлов. Гравитационные фильтры 6 предназначены для обезвоживания и кондиционирования осадка очистных сооружений, придания ему товарного вида и подготовки к утилизации или захоронению.

*Выводы.* В работе показана необходимость исследований органических отходов в качестве вторичного энергетического ресурса для котла-утилизатора с дальнейшим использованием полученной золы в качестве адсорбента ионов тяжелых металлов.

Определены химический состав и технологические характеристики органической биомассы, характеристики расчета котла и токсичность образовавшейся золы. Получен химический состав золы.

Построены изотерма адсорбции в статических и выходная кривая адсорбции в динамических условиях катионов меди золой органических отходов. Изотерма адсорбции относится к I типу по классификации Брунауэра, Демина и Теллера, соответствует изотерме Ленгмюра L-типа.

Синтезирована технологическая схема очистки сточных вод гальванического производства. Существующая схема очистки сточных вод не позволяет проводить снижение концентрации тяжелых металлов до норм ПДС, поэтому применение адсорбции, основанной на использовании золы органических отходов в качестве сорбционного материала на этапе доочистки, является актуальным и перспективным направлением. Применение адсорбционного метода способствует обеспечению высокой степени очистки сточной воды и возможности ее повторного использования для технологических нужд предприятия.

#### Список литературы

1. Соломин, И. А. Организация системы управления муниципальными органическими отходами / И. А. Соломин // *Природообустройство*. – 2019. – № 2. – С. 60 – 65.
2. Сорбционные свойства ферментативно модифицированного льняного волокна / Т. Е. Никифорова, В. А. Козлов, Н. А. Багровская, М. В. Родионова // *Журнал прикладной химии*. – 2007. – Т. 80, № 2. – С. 236 – 241.
3. Сорбционные свойства «пищевых волокон» во вторичных продуктах переработки растительного сырья / С. С. Ставицкая, Т. И. Миронюк, Н. Т. Картель, В. В. Стрелко // *Журнал прикладной химии*. – 2001. – Т. 74, № 4. – С. 575 – 578.
4. Removal of Cu and Pb by Tartaric Acid Modified Rise Hask from Aqueous Solutions / K. K. Wong, C. K. Lee, K. S. Low, M. J. Haron // *Chemosphere*. – 2003. – Vol. 50, No. 1. – P. 23 – 28.
5. Никифорова, Т. Е. Сольватационно-координационный механизм сорбции ионов тяжелых металлов целлюлозосодержащим сорбентом из водных сред / Т. Е. Никифорова, В. А. Козлов, Е. А. Модина // *Химия растительного сырья*. – 2010. – № 4. – С. 23 – 30.
6. Осьмак, А. А. Растительная биомасса как органическое топливо / А. А. Осьмак, А. А. Серёгин // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2014. – Т. 2, № 8 (68). – С. 57 – 61.
7. Минлигулова, Г. А. Исследование очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, стоками нефтехимических производств / Г. А. Минлигулова, И. Г. Шайхиев // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2011. – № 6. – С. 166 – 171.
8. Лупейко, Т. Г. Исследование техногенного карбонатосодержащего отхода для очистки водных растворов от ионов никеля (II) / Т. Г. Лупейко, Е. М. Баян, М. О. Горбунов // *Журнал прикладной химии*. – 2004. – Т. 77, № 1. – С. 87 – 91.
9. Мур, Д. В. Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния / Д. В. Мур, С. Рамамурти ; пер. с англ. Д. В. Гричука и др.; под ред. Ю. Е. Саета. – М. : Мир, 1987. – 285 с.

#### References

1. Solomin I.A. [Organization of the management system for municipal organic waste], *Prirodoobustroystvo* [Environmental management], 2019, no. 2, pp. 60-65. (In Russ., abstract in Eng.)
2. Nikiforova T.Ye., Kozlov V.A., Bagrovskaya N.A., Rodionova M.V. [Sorption properties of enzymatically modified flax fiber], *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2007, vol. 80, no. 2, pp. 236-241. (In Russ., abstract in Eng.)
3. Stavitskaya S.S., Mironyuk T.I., Kartel' N.T., Strelko V.V. [Sorption properties of “food fibers” in secondary products of processing plant raw materials], *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2001, vol. 74, no. 4, pp. 575-578. (In Russ., abstract in Eng.)



4. Wong K.K., Lee C.K., Low K.S., Haron M.J. Removal of Cu and Pb by Tartaric Acid Modified Rise Hask from Aqueous Solutions, *Chemosphere*, 2003, vol. 50, no. 1, pp. 23-28.

5. Nikiforova T.Ye., Kozlov V.A., Modina Ye.A. [Solvation-coordination mechanism of sorption of heavy metal ions by cellulose-containing sorbent from aqueous media], *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of vegetable raw materials], 2010, no. 4, pp. 23-30. (In Russ.)

6. Os'mak A.A., Serogin A.A. [Vegetable biomass as organic fuel], *Vostochno-Yevropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy* [Eastern European Journal of Advanced Technologies], 2014, vol. 2, no. 8 (68), pp. 57-61. (In Russ., abstract in Eng.)

7. Minligulova G.A., Shaykhiyev I.G. [Research of wastewater treatment containing heavy metal ions by wastewaters of petrochemical industries], *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2011, no. 6, pp. 166-171. (In Russ., abstract in Eng.)

8. Lupeyko T.G., Bayan Ye.M., Gorbunov M.O. [Study of technogenic carbonate-containing waste for purification of aqueous solutions from nickel (II) ions], *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2004, vol. 77, no. 1, pp. 87-91. (In Russ., abstract in Eng.)

9. Mur D.V., Ramamurti S., Sayeta Yu.Ye. [Ed.] *Tyazhelyye metally v prirodnykh vodakh: Kontrol' i otsenka vliyaniya* [Heavy metals in natural waters: Control and assessment of the impact], Moscow: Mir, 1987, 285 p. (In Russ.)

---

## **Purification of Industrial Waste Water from Copper Ions Using Ash Waste**

**L. A. Nikolaeva, A. A. Adzhigitova**

*Kazan State Energy University, Kazan, Russia*

**Keywords:** galvanic production; heavy metal ions; organic waste; consumption waste; sorption material; wastewater.

**Abstract:** The necessity of studying organic waste as a secondary energy resource for a waste-heat boiler with further use of the resulting ash for the adsorption of heavy metal ions is shown. The adsorptive purification of waste water from copper ions by ash of organic waste is considered.

The chemical composition and technological characteristics of organic biomass, the characteristics of the boiler and the toxicity of the resulting ash have been determined. The chemical composition of the ash was obtained. The isotherm of adsorption in static conditions and the output curve of adsorption in dynamic conditions of copper cations by ash of organic waste were constructed.

The process of wastewater treatment of galvanic production is presented. It is concluded that the use of the adsorption method allows for a high degree of wastewater purification and its possible reuse for the technological needs of the enterprise.

---

© Л. А. Николаева, А. А. Аджигова, 2021