

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

**Е.С. Дремичева**

**Казанский государственный энергетический университет**

Рассмотрена возможность использования отходов сельского хозяйства – свекловичного жома – в альтернативном направлении: очистка сточных вод от нефтепродуктов и тяжелых металлов. Приведены результаты исследований по оценке нефтеемкости, сорбционной емкости по ионам железа(III), а также теплового эффекта при утилизации свекловичного жома термическим способом. В качестве объекта исследования взят свекловичный жом – побочный продукт переработки сахарной свеклы ООО "Буинского сахарного завода". Эксперименты проведены в соответствии с ГОСТ. Нефтеемкость определялась весовым методом. Измерения концентрации ионов железа(III) проводились фотокolorиметрическим методом. Показано, что использование жома для очистки сточных вод промышленных предприятий в связи ограничениями по сезонности с бюджет возможно в составе сорбционных композиций.

*Ключевые слова: очистка сточных вод, нефтепродукты, тяжелые металлы, свекловичный жом, теплота сгорания, сорбционные композиции*

## Use of Agricultural Waste for Wastewater Treatment of Industrial Enterprises

**E.S. Dremicheva**

**Kazan State Power Engineering University, 420066 Kazan, Russia**

The possibility of using agricultural waste – beet chips – in an alternative direction: wastewater treatment from petroleum products and heavy metals. The results of studies on the assessment of oil capacity, sorption capacity for iron(III) ions, as well as the thermal effect when disposing of beet chips thermally are given. The object of the study was beet chips – a by-product of sugar beet processing by Buinsky Sugar Plant LLC. The experiments were carried out in accordance with GOST. Oil capacity was determined by the gravimetric method. The concentration of iron(III) ions was measured by the photocolourimetric method. It is shown that the use of beet chips for wastewater treatment of industrial enterprises due to seasonality restrictions will be possible in the composition of sorption blends.

*Keywords: wastewater treatment, oil products, heavy metals, beet chips, heat of combustion, sorption blends*

DOI: 10.18412/1816-0395-2019-04-16-19

В последние годы в России наблюдается рост промышленного производства, который, с одной стороны, приводит к оживлению работы предприятий металлургической, металлообрабатывающей, текстильной, лакокрасочной промышленности и сельского хозяйства, но, с другой стороны, сдерживается его высокой экологической опасностью.

В связи с увеличением объемов и темпов роста промышленного производства возрастает степень техногенного воздействия на водные объекты как за счет забора воды и планового сброса сточных вод, так и за счет

аварийных ситуаций на промышленных предприятиях и водных объектах.

Особую остроту вопросы сохранения, охраны и использования водных ресурсов приобретают в таких крупных промышленных регионах, как Республика Татарстан (РТ). Несмотря на внедрение ресурсосберегающих мероприятий и усиление контроля качества очистки сточных вод, по данным Министерства экологии и природных ресурсов РТ, происходит неуклонное загрязнение поверхностных и подземных вод. Таким образом, изменение состава природных вод и увеличение содержания в них

техногенных примесей уже нельзя игнорировать [1].

Анализ сложившейся ситуации позволяет вычленить единую неразрывную цепочку взаимосвязанных проблем: водоподготовка — использование воды для производственных и бытовых целей — очистка сточных вод — воздействие сбрасываемых сточных вод на природные водоёмы — забор природных вод и их водоподготовка. Следовательно, решение вопросов ресурсосбережения и снижения техногенного воздействия промышленных объектов на окружающую среду необходимо рассматривать в едином контексте.

Главными загрязнителями сточных вод промышленных предприятий являются нефтепродукты, а также ионы тяжелых металлов, к числу которых относят ионы железа, хрома, меди, никеля, цинка, кадмия и алюминия.

Одним из перспективных способов очистки как природных, так и сточных вод является метод сорбции. Этот метод характеризуется высокой степенью очистки, эксплуатационной надежностью, относительной простотой аппаратного оформления и применяется, как правило, на завершающих стадиях очистки, обеспечивая очищение до низких концентраций загрязнителя, позволяя использовать очищенную воду повторно в замкнутых системах водооборота [2].

Свидетельством практической востребованности этого метода является стремительное развитие рынка промышленных сорбентов. За последнее время ассортимент продаваемых сорбентов вырос с 25 до порядка 200 наименований. Такой широкий спектр разнообразных по природе и качеству сорбентов свидетельствует, с одной стороны, о сложности адаптированного подбора сорбента, а, с другой стороны, позволяет проводить индивидуальный его выбор в зависимости от природы удаляемых примесей, источника очищаемых вод, местных природных условий и возможностей предприятия в плане регенерации или утилизации отработанного сорбента.

Рациональным решением проблемы глубокой очистки сточных вод, содержащих нефтепродукты и тяжелые металлы, является использование отечественных сорбентов растительного происхождения и отходов производств, которые отличаются дешевизной и доступностью.

Ранее были исследованы сорбционные свойства различных отходов лесной, деревообрабатывающей, целлюлозно-бумажной и других отраслей промышленности по отношению к нефти и нефтепродуктам, а также по отношению к ионам тяжелых металлов [3–5].

В данной работе в качестве сорбента нефтепродуктов и

ионов железа(III) был использован свекловичный жом.

Свекловичный жом является побочным продуктом процесса производства свекловичного сахара и представляет собой обессахаренную свекловичную стружку (80–82 % массы переработанной сахарной свеклы с содержанием сухих веществ около 6,5–7,0 %).

Химический состав свежего свекловичного жома содержит (в сухом веществе), %: 45–47 целлюлозы; 50 пектиновых веществ; 2 белка; 0,6–0,7 сахара и около 1 минеральных веществ, также присутствуют витамины и органические кислоты.

Различают следующие разновидности жома:

- свежий (так называют жом, вышедший из диффузионного аппарата и хранившийся не более суток);
- кислый (после того как сырой жом пролежит в хранилище более трех суток, он приобретает кислый вкус, при этом значительно снижается его кормовая ценность);
- отжатый (продукт этого вида содержит 10–12 % сухих веществ);
- прессованный (в таком жоме содержится более 12 % сухих веществ).

Основным направлением использования свекловичного жома является скормливание крупному рогатому скоту, особенно популярное в регионах, где размещены крупные сахарные заводы (например, Краснодарский край, Воронежская, Белгородская, Тамбовская, Курская, Липецкая и Пензенская области, Республика Татарстан).

В свежем виде жом используется для нужд животноводства в радиусе 100 км от сахарного завода. Доставка его потребителям на большее расстояние становится экономически невыгодной из-за высокой стоимости транспортировки. Кроме того, свежий свекловичный жом скормливают сельскохозяйственным животным в течение 1–2 дней после выработки либо консервируют в специальных жомовых ямах или в полиэтиленовых "рукавах". Это связано с его быстрой порчей из-за развития гнилостной микрофлоры, начала маслянокислого брожения и плесневения. Также производителями выпускает-

ся гранулированный свекловичный жом, однако его получение требует затрат энергии, а также, как и большинство других видов сушеных кормов, этот продукт относится к группе капиллярно-пористых гигроскопичных и требует особых условий хранения [6].

Поэтому была рассмотрена возможность использования данного материала в альтернативном направлении — в качестве сорбента вредных примесей.

В качестве объекта исследования был взят побочный продукт переработки сахарной свеклы ООО "Буинского сахарного завода" со следующими характеристиками: влажность 38,6 %; зольность 3,88 %; содержание органического вещества 96,12 %; выход летучих 6,5 %; рН водной вытяжки 6,87 и окисляемость водной вытяжки 63,6 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>.

Сорбционная емкость определялась при контакте навески жома с токсичными веществами (нефтепродукты, раствор соли железа(III)) через определенный интервал времени (0–60 мин).

Оценка нефтеемкости проводилась гравиметрическим методом согласно ТУ-214-10942238-03-95 [7]. В качестве нефтепродуктов использовалось отработанное моторное масло с плотностью 0,9 г/см<sup>3</sup>, которое представляет повышенную опасность для окружающей среды и относится к категории опасных отходов.

Для получения насыщенных нефтепродуктами образцов навеску жома помещали в колбу, содержащую нефтепродукты. Для удобства проведения эксперимента сорбенты выкладывали в специальную металлическую сетку с ячейками величиной 0,5 мм. Через определенные интервалы времени сетку с сорбентом извлекали из стакана и взвешивали, предварительно давая стечь избытку нефтепродукта.

Массу сетки замеряли до эксперимента. Также был проведен холостой опыт для определения нефтеемкости самой сетки.

Сорбционная емкость (нефтеемкость) сорбентов вычислялась как отношение массы поглощенного нефтепродукта к массе сорбента  $a = m_{\text{погл}}/m_{\text{сорб}}$ , где  $m_{\text{погл}}$  — масса поглощенного неф-

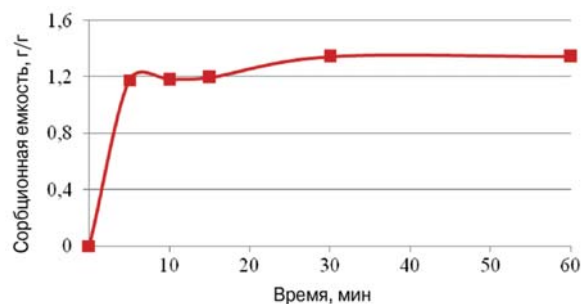


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости по нефтепродуктам от времени

Fig. 1. Dependence of the sorption capacity for petroleum products on time

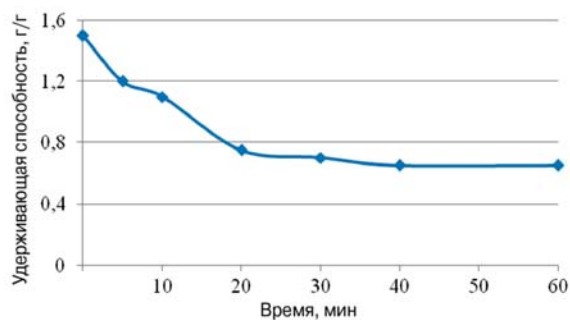


Рис. 2. Зависимость удерживающей способности от времени

Fig. 2. The dependence of the holding capacity on time

тепродукта, г;  $m_{сорб}$  — масса сорбента, г.

Результаты исследования представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, жом обладает нефтеемкостью по отношению к нефтепродукту, которая проявляется с первых минут контакта, к 25 мин достигается равновесие, при котором нефтеемкость составила около 1,5 г/г.

Также была определена удерживающая способность жома (способность к десорбции нефтепродуктов). При низких значениях удерживающей способности нефтенасыщенный сорбент легко будет отдавать нефтепродукты при регенерации. При высоких значениях удерживающей способности нефтенасыщенный сорбент прочно удерживает поглощенную нефть (нефтепродукт), не создавая вторичного загрязнения. Определение данного свойства обусловлено тем, что отсутствие десорбции нефти существенно повышает эффективность очистки акватории нефтезагрязнения. Ввиду того, что нефтешлам может плавать неопределенно длительное время, его можно собирать при благоприятных погодных условиях. Поглощенная сорбентом нефть не будет пачкать перья водоплавающих птиц, кожный

и волосяной покров морских животных и рыб.

Удерживающая способность определялась гравиметрическим методом  $y = m_{дес}/m_{погл}$ , где  $m_{дес}$  — масса нефтепродуктов после десорбции, г (рис. 2).

Результаты исследования удерживающей способности показывают, что на начальной стадии высвобождения, происходящей в течение первых минут, скорость выхода нефтепродуктов очень высока, в переходной зоне высвобождения длительностью 1–5 мин скорость высвобождения снижается, а на стадии устойчивого состояния количество десорбированных нефтепродуктов незначительно.

В рамках данной работы в лабораториях по топливу и маслу Казанской ТЭЦ-1 были проведены экспериментальные исследования по определению теплоты сгорания  $Q_{н.р}$  жома, насыщенного отработанным маслом. Результаты приведены в таблице.

Также было проведено исследование по водопоглощению жома гравиметрическим методом, которое показало, что жом способен поглотить до 200 % воды в течение 30 мин контакта.

Изучение сорбции ионов железа(III) проводилось на модельном растворе, представляющем собой раствор соли  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  с концентрацией

ионов  $Fe^{+3}$  10 мг/дм<sup>3</sup> и pH=2,26, в статических условиях при массовом соотношении сорбент:модельный раствор = 1:100 после предварительного набухания сорбента в течение 3 ч. Растворы соли железа(III) выдерживались с жомом от 0 до 60 мин с шагом 20 мин. Отбор пробы раствора и подготовка к анализу осуществлялись в соответствии с ПНД Ф 12.15.1-08 "Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод" [8]. Очистка растворов от мелких частичек сорбента проводилась при помощи бумажных фильтров "синяя лента" ТУ 6-09-1678-95.

Остаточное содержание ионов в фильтрате определяли спектрофотометрически на приборе ПЭ-5400УФ с сульфосалициловой кислотой [9].

Эффективность процесса очистки от катионов металлов определялась как отношение остаточного содержания ионов в фильтрате к исходной концентрации раствора, принятой за 100 %:

$$\mathcal{E} = [(C_1 - C_2)/C_1] \cdot 100,$$

где  $C_1$  и  $C_2$  — концентрация ионов металлов в растворе до и после процесса очистки соответственно, мг/дм<sup>3</sup> (рис. 3).

Как видно из представленных результатов, в случае сорбции ионов железа(III) равновесие достигается на 20-й минуте контакта, а эффективность очистки составляет ~80 %.

Достоинствами жома как сорбента вредных примесей являются доступность и безреагентная технология его получения вследствие того, что он является отходом сельского хозяйства, а также возможность его утилизации после отработки путем сжигания, что позволяет получить дополнительное количество теплоты.

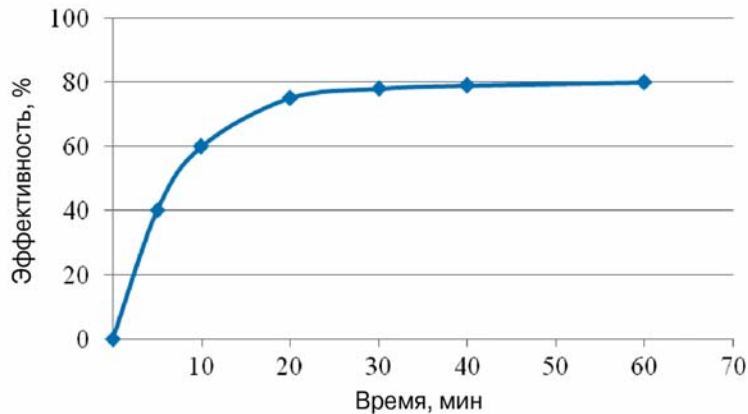
**Теплота сгорания жома при разном количестве поглощенного отработанного моторного масла**

The heat of combustion of beet pulp with different amounts of absorbed spent engine oil

Материал	Содержание нефтепродукта, %	Теплота сгорания, МДж/кг
Жом	–	17,218
Жом+ моторное масло	46,8	24,692
Масло	100	42,138

На основании полученных результатов видно, что свекловичный жом обладает некоторыми сорбционными свойствами по отношению к вредным примесям — нефтепродуктам и ионам тяжелых металлов (железа(III)) и может быть использован в качестве сорбента.

Однако требованиям сезонности данный материал удовлетворяет не всегда: период выработки свекловичного жома август — февраль с пиком выработки в сентябре — ноябре. Поэтому полученные положительные результаты позволяют рекомендовать жом как сорбент при создании сорбционных композиций органической природы для глубокой очистки сточных вод промышленных предприятий от нефтепродуктов и тяжелых металлов с перспективой увеличения доли оборотных и замкнутых систем водоснабжения, что способствует повышению в этой области эф-



**Рис. 3. Зависимость эффективности сорбционной очистки от ионов железа(III) от времени**

**Fig. 3. Dependence of the efficiency of sorption purification on iron(III) ions on time**

фективности водопользования и соответственно ресурсо- и энергосбережению. В дальнейшем предполагается проведение работ по изучению сорбционной емкости жома относительно растворенных в воде нефтепродуктов, ионообменных свойств данного материала относительно

других ионов тяжелых металлов, например меди(II) и хрома(VI), а также при их совместном присутствии с нефтепродуктами, а также сорбционных свойств жома в составе сорбционных композиций на сточных водах реальных промышленных предприятий.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности №13.6384.2017/БЧ" (This study was carried out as a component of the basic part of the state assignment in the sphere of scientific activity (no. 13.6384.2017/BCh)).

#### Литература

1. Дремичева Е.С., Лаптедутьче Н.К. Влияние состава природных вод на коррозию тепломеханического оборудования. Вода: химия, экология. 2013. № 1. С. 134–137.
2. Канализация населенных мест и промышленных предприятий. Справочник проектировщика. Под общ. ред. Самохина В.Н. М., Стройиздат, 1981. 639 с.
3. Сергеева Е.С., Лаптедутьче Н.К., Лаптев А.Г. Поглощающие свойства сорбентов для ликвидации разливов нефтепродуктов. Экология и промышленность России. 2010. Июнь. С. 48–50.
4. Дремичева Е.С. Эффективность сорбционных материалов для сбора нефтепродуктов с поверхности водоемов. Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2017. № 1. С. 35–39.
5. Лаптедутьче Н.К., Дремичева Е.С. Сравнительная оценка эффективности сорбционной очистки сточных вод от тяжелых металлов. Вода: химия и экология. 2014. № 12. С. 81–87.
6. Свекловичный жом [Электронный ресурс] URL: <http://rossahar.ru/By-products/bagasse/> (дата обращения 14.06.2016)
7. Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты. Москва-Ижевск, НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2005. 268 с.
8. ПНД Ф 12.15.1-08 "Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод". Утверждено ФГУ "Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия" 18.04.2008. М., 2015. 34 с.
9. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа. Изд. 2-е исправленное. М., Химия, 1973. 376 с.

#### References

1. Dremicheva E.S., Lapedul'che N.K. Vliyanie sostava prirodnykh vod na korroziyu teplomekhanicheskogo oborudovaniya. Voda: khimiya, ekologiya. 2013. № 1. S. 134–137.
2. Kanalizatsiya naseleennykh mest i promyshlennykh predpriyatii. Spravochnik proektirovshchika. Pod obshch. red. Samokhina V.N. M., Stroiizdat, 1981. 639 s.
3. Sergeeva E.S., Lapedul'che N.K., Laptev A.G. Pogloshchayushchie svoystva sorbentov dlya likvidatsii razlivov nefteproduktov. Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2010. Iyun'. S. 48–50.
4. Dremicheva E.S. Effektivnost' sorbtionnykh materialov dlya sbora nefteproduktov s poverkhnosti vodoemov. Zashchita okruzhayushchei sredy v neftegazovom komplekse. 2017. № 1. S. 35–39.
5. Lapedul'che N.K., Dremicheva E.S. Sravnitel'naya otsenka effektivnosti sorbtionnoi ochistki stochnykh vod ot tyazhelykh metallov. Voda: khimiya i ekologiya. 2014. № 12. S. 81–87.
6. Sveklovichnyi zhom [Elektronnyi resurs] URL: <http://rossahar.ru/By-products/bagasse/> (data obrashcheniya 14.06.2016)
7. Kamenshchikov F.A., Bogomol'nyi E.I. Neftyanye sorbenty. Moskva-Izhevsk, NITs "Regulyarnaya i khaoticheskaya dinamika", 2005. 268 s.
8. PND F 12.15.1-08 "Metodicheskie ukazaniya po otboru prob dlya analiza stochnykh vod". Utverzhdeno FGU "Federal'nyi tsentr analiza i otsenki tekhnogenogo vozdeistviya" 18.04.2008. M., 2015. 34 s.
9. Lur'e Yu.Yu. Unifitsirovannye metody analiza. Izd. 2-e ispravlennoe. M., Khimiya, 1973. 376 s.