

ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ СБРОСОВ В ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ И ПЕРЕРАБОТКА ФЕРРОЦИАНИДНЫХ КЛЕЕВЫХ ОТХОДОВ ВИНОДЕЛИЯ

**В.Э.Ненно, В.В.Ковалев, В.В.Слюсаренко,
О.В.Ковалева, Г.В. Полещук**

*Институт исследований и инноваций
Государственного университета Молдовы
Ул. А.Матеевич, 60, Кишинев, МД 2009*

Тел. (+373) 799 80 920; e-mail: nenno49@gmail.com

Производственная компания BT.EST&Co SRL, г.Комрат, Молдова

Резюме. Проведен анализ состояния производства, хранения и пути предотвращения несанкционированных сбросов загрязняющих токсичных отходов виноделия в окружающую водную среду, предложены пути решения актуальных экологических и технико-экономических проблем. На основе комплексных исследований найдены новые эффективные технологические решения по переработке накопленных в республике многотонных ферроцианидных отходов, для реализации которых требуются экстенные решения правительства и экологических структур республики.

На более чем на 100 винодельческих предприятиях Молдовы за последние 50 лет накоплено по разным данным от 5,0 до 12,0 тысяч тонн токсичных осадков, содержащих от 0,5 до 10% ферроцианидов в жидком и суспендированном состоянии. Соответственно, можно ожидать, что общее количество содержащихся в их составе ферроцианидных соединений составляет порядка 250,0-500,0 тонн, которые при несанкционированных сбросах представляют большую экологическую угрозу, так как не поддаются традиционным методам биологической очистки. Хранящиеся на винзаводах, они занимают большие объемы технологического оборудования и производственных площадей, являясь «экологической бомбой замедленного действия» из-за возможностей разлива в окружающую среду. и требуют значительных материальных затрат для их хранения. Известны множество случаев, когда предприятия, при попустительности экологической инспекции постепенно освобождаются от таких нежелательных отходов, несанкционированно сбрасывая их в водоемы и малые реки, достигая Днестра.

Для утилизации таких осадков специалистами Госуниверситета, и при участии Опытного завода АНМ и производственной компании BT.EST&Co SRL, разработан и построен специализированный цех, создано специальное технологическое оборудование, произведены большие финансовые затраты. Разработана и прошла опытно-технологические испытания уникальная технология обезвреживания таких особо опасных техногенных отходов. Однако, несмотря на усилия разработчиков и ученых, из-за бездействия бывшего Министерства экологии, нерешительности Министерства сельского хозяйства и некомпетентности чиновников, проблема не решается уже более 10 лет (!). Причем Министерство экологии исправно берет штрафы с винодельческих предприятий за хранение таких опасных отходов, не предпринимая никаких мер по их обезвреживанию и утилизации.

Эта проблема имеет не только технологическую и экологическую значимость, но может перерасти в политическую за несоблюдение европейских и республиканских норм экологической безопасности, когда станет достоянием широкой общественности и прессы, и выйдет за пределы республики. Это может явиться причиной для наложения санкций по прекращению сбыта винодельческой продукции на западные и российские рынки.

Необходимо отметить, что ранее институтом виноделия предпринимались попытки обезвреживания ферроцианидных отходов методом сжигания, технология которой оказалась оказалась тупиковой из-за большой энергоемкости и, главное, экологической опасности из-за вторичного выделения весьма опасного газообразного дициана $(CN)_2$ в атмосферу. Затем был предложен метод селективного выщелачивания ферроцианидов [2], который, однако, явился материалоемким, связанным с большим расходом кислот и щелочных реагентов, и трудоемким из-за длительности процесса разделения фаз отстаиванием и фильтрованием. В то же время, по нашей оценке, этот метод недостаточно обеспечивал конечных результатов экологической чистоты технологии и образующихся продуктов обработки при их сбросах. Так, несколько лет тому назад на Кишиневском заводе шампанских вин «Арома» более 1000 тонн недостаточно обезвреженных таких осадков несанкционированно были сброшены в горколлектор городских очистных сооружений, и далее – в реку Бык. В то же время, эффективность электрофлотационной технологии обезвреживания таких осадков и ее стоимость обошлись бы в 10 раз меньше по сравнению примененной там сложной технологией выщелачивания.

Ранее нами был сделан подробный анализ ситуации, проведены комплексные испытания различных

технических решений [3], результатом которых явился новый комплексный организационно-технический подход, включающий решение «узких» мест. Разработана оптимальная технология, приобретено стандартное и создано нестандартное оборудование для переработки таких отходов. Инновационным подходом к решению этих проблем явилась возможность получения новых товарных препаратов на базе практически полной утилизации образующихся продуктов переработки клеевых винодельческих отходов. Разработанная технология обеспечивает полностью замкнутую систему водопотребления с предотвращением сброса в окружающую среду (рис.1).

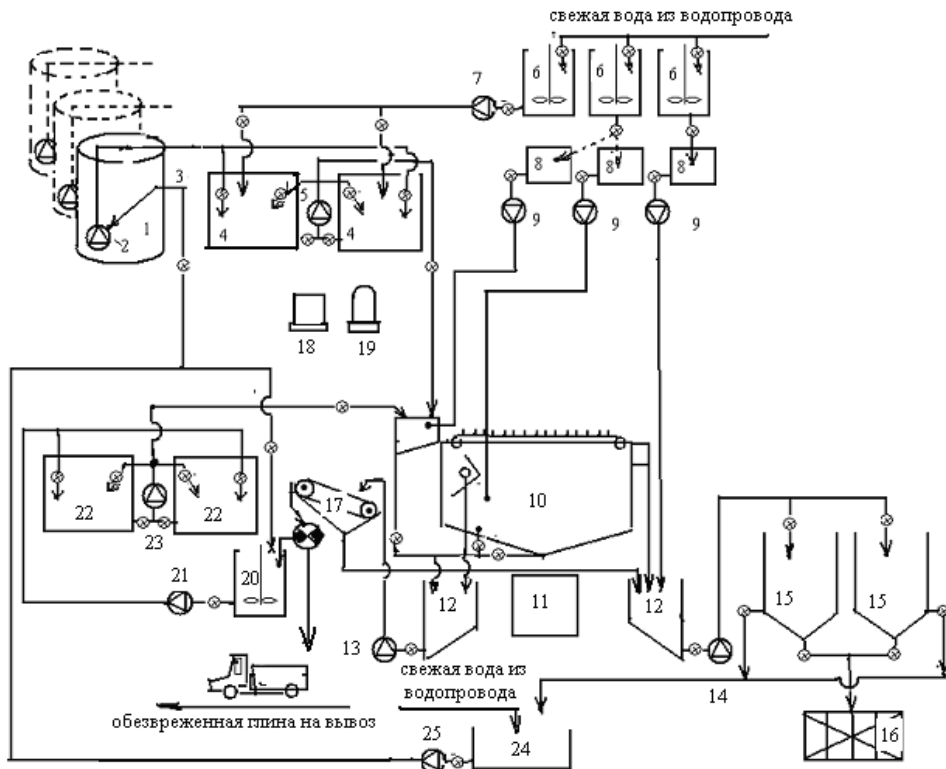


Рис. 1. Технологическая схема обезвреживания ферроцианид содержащих виноделия: 1 - емкости хранения ферроцианидсодержащих осадков; 2 - погружной насос центробежный фекальный типа ГНОМ; 3 - гидрант для размыва осадка; 4 – мкости выщелачивания осадка; 5 – центробежный перемешивающий насос; 6 – ёмкость с мешалкой для приготовления реагентов; 7 – насос для подачи известкового молока; 8 – ёмкости для хранения реагентов; 9 – насос-дозатор; 10 – электрофлотационный аппарат; 11 – выпрямитель постоянного тока ТЕР-400/12; 12 – зумпф; 13 – насос шнековый (спиральный); 14 – насос центробежный; 15 – отстойники; 16 – контейнеры для хранения осадка; 17 – вакуум-фильтр; 18 – компрессор; 19 – ресивер; 20 – мешалка; 21 – насос диспергатор; 22 – ёмкости промывки осадка; 23 – центробежный перемешивающий насос; 24 – ёмкость оборотной воды; 25 - центробежный насос оборотной воды.

В основе этой технологии лежит эффект электрофлотационного разделения дисперсных систем, осуществляемый наложением постоянного тока на электроды, и связанным с этим выделением газообразного водорода как наиболее эффективного флотоагента. В подборе материалов электродов играет роль не только устойчивость их в анодных процессах электролиза, но и величина перенапряжения выделения водорода на катоде, обуславливающего возможность снижения энергетических затрат. В процессе электролиза на катоде происходит быстрый рост и отрыв мелких газовой пузырьков водорода, которые за счет избытка ионов OH^- в прикатодном слое приобретают отрицательный заряд, отталкиваются и легко отделяются от поверхности. Увеличение их объемного количества в обрабатываемых дисперсных системах позволяет повысить газонаполнение обрабатываемой жидкости, увеличить эффективность и селективность процесса электрофлотационного разделения фаз и одновременно снизить удельные энергетические затраты на проведение этого процесса [4].

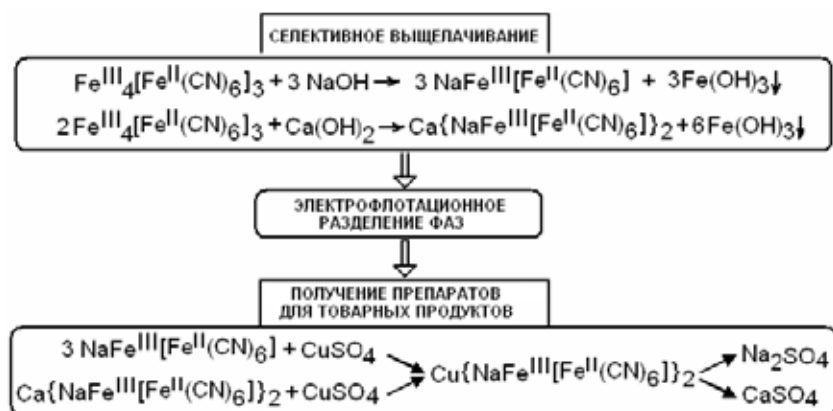


Рис. 2. Общий вид основного технологического оборудования на производственном участке по переработке, обезвреживанию и утилизации ферроцианидных осадков виноделия на предприятии ВТЕСТ (бывш. завод «Алиментармаш»)

Для повышения эффективности электрофлотационного разделения жидкой и твердых фаз вводится флокулянт в количестве 0,01 % от объема обрабатываемого осадка. При электрофлотации бентонитово-дрожжевая масса выводится в виде флотошлама, а раствор выщелачивания используется для производства различных препаратов. Процесс вторичного выделения ферроцианидов из раствора выщелачивания эффективно осуществляется в широких пределах pH солями d-металлов (меди, цинка или других). Образующиеся осадки легко отделяются отстаиванием или вторичной электрофлотацией. Разработанная технология обладает гибкостью технических решений, в зависимости от свойств исходных клеевых осадков и количественного содержания в них ферроцианидов.

Вместе с тем, применение солей железа для этих целей, предложенные ранее другими авторами, как оказалось, недостаточно неэффективно, поскольку связано с необходимостью проведения непроектируемых операций кислотной обработки раствора выщелачивания до pH 3-3,5 с целью обработки его солями железа для перевода растворимой Берлинской лазури в ее нерастворимое состояние, отделения осадка отстаиванием и фильтрованием, и последующей щелочной нейтрализации воды перед ее повторным использованием или сбросом в канализацию.

В основе химических процессов селективного выщелачивания и последующего вторичного осаждения ферроцианидов ионами меди лежат относительно простые реакции, протекающие согласно следующей схемы:



Вместе с тем, клеевые осадки заводов первичного виноделия в процессе длительного хранения имеют более сложный фазово-дисперсный состав, вследствие чего требуют экстракционного выщелачивания. Использование солей меди вместо железа для перевода водорастворимой Берлинской лазури в осадок

упрощает этот процесс, повышает экологическую безопасность технологии, не допускает загрязнений окружающей среды, позволяет обеспечить бессточную технологию с замкнутым циклом водопотребления и позволяет более эффективно утилизировать образующиеся ферроцианидные осадки и флотошлам в безопасные товарные продукты различного назначения (рис.3).

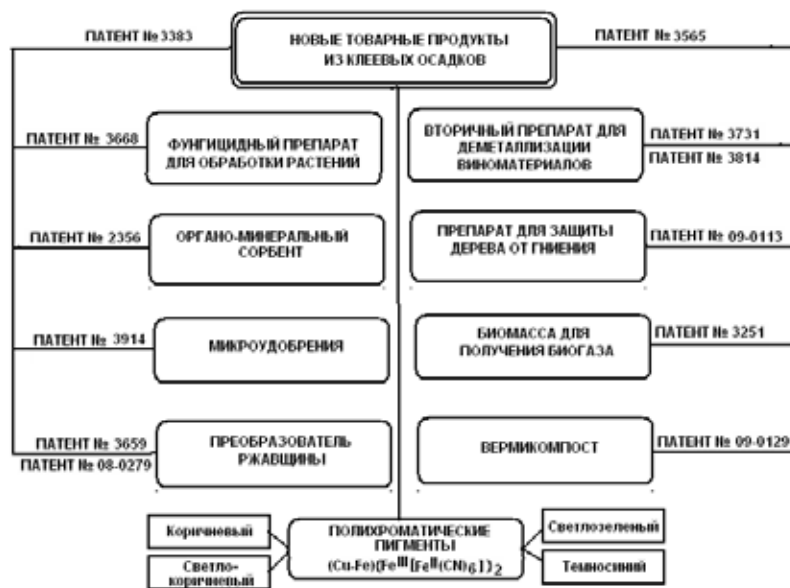


Рис.3. Пути утилизации продуктов переработки ферроцианидных клеевых осадков виноделия и флотошлама, [5-12]

Разработанная технология является конкурентноспособной, на которую получено более 10 патентов Молдовы. Однако недалновидность, безграмотность и чиновничий подход на различных уровнях экологических структур республики, функции и должностные обязанности которых требуют немедленного принятия мер к недопущению несанкционированных сбросов токсичных и загрязнения водных объектов малых рек бассейна реки Днестр.

Создается впечатление, что тормозом для реализации этих инновационных решений уже более 10 последних лет является незаинтересованность как экологической инспекции бывшего Министерства экологии, так и Министерства сельского хозяйства в принятии важных государственных решений, поскольку они не имеют коррупционной выгоды. Примером этому ранее являлась проблема с обезвреживанием пестицидов в связи с истечением сроков их хранения, которые по Гранту МВФ с 50%-ной долей оплаты из бюджетного фонда правительства Молдовы (а это составило порядка 5 млн.долл.), вывозились на сжигание, но до конца так и не обезврежены.

Заключение

Представлена новая технология обезвреживания отходов, образующихся в результате деметаллизации виноматериалов при обработке их ферроцианидом калия, многолетнее хранение которых представляет экологическую опасность. Разработана замкнутая бессточная технология их переработки, предотвращающая сброс и загрязнение водных объектов. Показана возможность производства новых препаратов из промышленных отходов. Разработанный процесс включает как селективное выщелачивание ферроцианидов, так и эффективное электрофлотационное разделение фаз для получения безопасных товарных продуктов. На их основе разработаны процессы получения новых препаратов, включая: безкислотный преобразователь продуктов коррозии и ржавчины, фунгицид для защиты деревянных изделий от гниения, микроудобрения, многоцветные пигменты, фунгицид для опрыскивания растений, препарат для деметаллизации виноматериалов взамен желтой кровяной соли, и других, которые могут обеспечить экономическую выгоду от реализации.

Литература

1. А.с. №2065869. Способ термической дезактивации винноклеевого осадка / Э.Руссу, П.Параска, З.Мамакова и др. Опубл. Б.И. №11, 1992
2. А.с. №2068876 (1992). Способ обезвреживания отходов, полученных в результате деметаллизации вин желтой кровяной солью/ Г.И.Козуб и др.
3. Пат. МД № 923. Способ обезвреживания отходов, образованных в результате деметаллизации вин гексацианоферратом (II) калия / Т.Боунегру и др. Опубл. ВОPI, №2, 1998

4. Основы процессов обезвреживания экологически вредных отходов виноделия // В.Ковалев, О.Ковалева, Г.Дука, Б.Гаина. Кишинев, Тип.АНМ, 345с.
5. В.Ковалев, В.Ненно, Эффективное обезвреживание клеевых осадков виноделия.. Chişinău: AGEPI, "Intellectus", nr. 3, 2008. p.106-114
6. Brevet Nr. 3658 MD. Fungiţid pentru stropirea plantelor şi procedeu pentru pregătirea acestuia / V.Covaliov, V.Nenno, O.Covaliova, Gh.Duca, B.Gaina. Publ. BOPI, nr.8, 2008
7. Brevet № 3659,MD. „Soluţie pentru transformarea produselor de coroziune”. Publ.BOPI, 7/2008
8. Brevet Nr. 3731 MD. Procedeu de obţinere a microîngreşemintere / V.Covaliov, V.Nenno, B.Gaina, O.Covaliova, V.Ceobanu, S.Toma. Publ. BOPI, nr.10, 2008
9. Brevet Nr. 3814 MD. Procedeu de demetalizarea a vinului. / V.Covaliov, V.Nenno, O.Covaliova, Gh.Duca, B.Gaina. Publ. BOPI, nr. 1, 2009
10. Brevet Nr. 3914. Procedeu de obţinere a microîngreşemintrelur./ Covaliov V., Nenno O., Covaliova O., Gaina B. Ciobanu V., Toma S. Publ BOPI , nr.5, 2009
11. Brevet nr.4019. Convertizator al ruginii şi procedeu de obţinere a reactivului pentru prepararea acestuia/ V. Covaliov, O.Covaliova, V.Nenno, A.Mereuţa/ Publ. POPI, nr.2, 2010
12. Brevet Nr4068. Procedeu de prelucrare pentru protecţia confecţiilor din lemn. /Covaliov Victor, Covaliova Olga, Nenno Vladimir, Mereuta Aliona, Caraus Veaceslav, Publ. BOPI, nr.4, 2010
13. Переработка клеевых отходов виноделия. Часть.1. Утилизация ферроцианидов. Кишинев, AGEPI, Intellectus, 2010. p.84-100; Там же: Часть 2. 2010. p.97-105.