

Гибридная технология очистки сточных вод красильно-отделочных производств

Светлана Семеновна Тимофеева¹, Мария Сергеевна Тепина¹,
Семен Сергеевич Тимофеев¹, Дмитрий Владимирович Ульрих²

¹ Иркутский национальный исследовательский технический университет (ИРНИТУ); г. Иркутск, Россия;

² Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет) (ЮУрГУ (НИУ)); г. Челябинск, Россия

АННОТАЦИЯ

Введение. Современные люди стремятся следовать веяниям моды и использовать одежду из ярко окрашенных тканей и мехов. Для их производства используют большой набор химических реагентов, среди которых красители, дубители, поверхностно-активные вещества и т.д. После завершения цикла окрашивания и обработки материалов образуются многокомпонентные и непостоянного состава сточные воды, дальнейшая обработка которых требует применения современных инновационных подходов, прежде всего комплексных. Рассмотрены технологии очистки сточных вод красильно-отделочных производств. Представлены результаты лабораторных исследований по разработке комбинированной технологии очистки сточных вод от красителей с использованием композитного сорбента, полученного окомкованием пылевых отходов металлургической промышленности, и фитотехнологического доизвлечения красителей в биопрудах.

Материалы и методы. Исследования проведены в лабораторных условиях с использованием композитного пористого материала на основе техногенного сырья кремниевого и алюминиевого производств, полученного по методике окомкования, предложенной авторами. Представлена методика получения сорбентов, их характеристики и результаты оценки их сорбционных свойств. Фитосорбционные свойства водной растительности испытывали в условиях лабораторного эксперимента. В работе использовали водные растения, произрастающие в р. Ангара. Растения собирали тралом, освобождали от грунта, промывали и культивировали в лаборатории в аквариумах с дехлорированной водой при умеренном освещении и температуре 14–16 °С. Объектами исследований были: элодея канадская (*Elodea canadensis*), уруть мутовчатая (*Myriophyllum spicatum*), роголистник темно-зеленый (*Ceratophyllum demersum*). В качестве исследуемой жидкости использовали модельные сточные воды — растворы красителей: кислотный желтый светопрозрачный (С.И. Acid Yellow 11), кислотный синий К (С.И. Acid Blue 120), кислотный ярко-красный (С.И. Acid Red 1), (С.И. Basic Orange 21).

Результаты. Описана разработанная методика получения композитного сорбента на основе отходов и приведены данные по эффективности очистки от испытанных красителей. Получены экспериментальные значения фиторемедиационного потенциала водных растений. Предложена гибридная технология локальной очистки сточных вод, включающая сорбционную и фитотехнологическую обработку с использованием габионов и биологических прудов. Сточные воды направляются на фильтрацию через габионы, заполненные композитным сорбентом, а затем в биопруды с водными растениями.

Выводы. Полученные результаты позволяют наметить направления дальнейшего исследования по оптимизации работы комплексных сооружений для локальной очистки сточных вод красильно-отделочных производств.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: очистка сточных вод, красители, композитный сорбент, отходы кремниевого производства, фиторемедиация, комплексные сооружения

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Тимофеева С.С., Тепина М.С., Тимофеев С.С., Ульрих Д.В. Гибридная технология очистки сточных вод красильно-отделочных производств // Строительство: наука и образование. 2022. Т. 12. Вып. 2. Ст. 7. URL: <http://nso-journal.ru>. DOI: 10.22227/2305-5502.2022.2.7

Автор, ответственный за переписку: Дмитрий Владимирович Ульрих, ulrikhdv@susu.ru.

A hybrid technology for wastewater treatment at dyeing and finishing facilities

Svetlana S. Timofeeva¹, Maria S. Tepina¹, Semen S. Timofeev¹, Dmitrii V. Ulrikh²

¹ Irkutsk National Research Technical University (INRTU); Irkutsk, Russian Federation;

² South Ural State University (National Research University) (SUSU NRU); Chelyabinsk, Russian Federation

ABSTRACT

Introduction. Nowadays people tend to follow fashion trends and wear clothes made of brightly coloured fabrics and furs. Their production requires a large set of chemical reagents, including dyes, tanning agents, surfactants, etc. Multicomponent

wastewater with changeable composition is generated following the completion of the dyeing cycle and the treatment of materials. Their further processing requires advanced innovative approaches, most of which are integrative. Wastewater treatment technologies, used by dyeing and finishing facilities, are analyzed in the article. The authors present the results of the laboratory research into the development of an integrative technology for dye extraction from wastewater using a composite sorbent obtained by pelletizing dust wastes of the metallurgical industry and supplementary phytoextraction of dyes in bio-ponds.

Materials and methods. The research was conducted in the laboratory environment. The technology entails the use of a composite porous material, made of man-made raw materials used in the production of silicon and aluminum. A pelletizing technique, proposed by the authors, is employed to make this composite material. The sorbent production technique, its characteristics and evaluation of sorption properties are presented. The phyto-sorption properties of aquatic plants were tested in the laboratory environment. Aquatic plants, growing in the Angara river, were used in the research. Plants were collected by trawl, freed from soil, washed, and grown in the laboratory aquariums filled with dechlorinated water in conditions of moderate lighting and at the temperature of 14–16 °C. They are *Elodea canadensis*, *Myriophyllum spicatum*, and *Ceratophyllum demersum*. The model wastewater was represented by dye solutions, such as C.I. Acid Yellow 11, C.I. Acid Blue 120, C.I. Acid Red 1, C.I. Basic Orange 21.

Results. The newly developed technology of making a composite sorbent from waste is described; its treatment efficiency is analyzed. Experimental values of the phytoremediation potential of aquatic plants are obtained. A hybrid technology for local wastewater treatment, including sorption and phyto-treatment, involving gabions and biological ponds, is proposed. Wastewater is treated in gabions filled with composite sorbent and then poured into bio-ponds with aquatic plants.

Conclusions. The findings enable researchers to outline areas of further research on optimization of integrated facilities, designated for the local treatment of wastewater, generated by dyeing and finishing facilities.

KEYWORDS: wastewater treatment, dyes, composite sorbent, silicon production waste, phytoremediation, integrated facilities

FOR CITATION: Timofeeva S.S., Tepina M.S., Timofeev S.S., Ulrikh D.V. A hybrid technology for wastewater treatment at dyeing and finishing facilities. *Stroitel'stvo: nauka i obrazovanie* [Construction: Science and Education]. 2022; 12(2):7. URL: <http://ns-o-journal.ru>. DOI: 10.22227/2305-5502.2022.2.7

Corresponding author: Dmitrii V. Ulrikh, ulrikhdv@susu.ru.

ВВЕДЕНИЕ

Современные люди стремятся следовать веяниям моды и использовать одежду из ярко окрашенных тканей и мехов. Для их производства используют большой набор химических реагентов, среди которых красители, дубители, поверхностно-активные вещества и т.д. После завершения цикла окрашивания и обработки материалов образуются многокомпонентные и непостоянного состава сточные воды, дальнейшая обработка которых требует применения современных инновационных подходов, прежде всего комплексных. Если не создавать локальные очистные сооружения, экологические последствия загрязнения водных объектов будут весьма серьезными, так как большинство синтетических красителей в своем составе содержат ароматические циклы, что обеспечивает их токсичность и высокую устойчивость к химическому и биологическому разложению, и, как правило, эти вещества транзитом проходят биологические сооружения.

Компоненты сточных вод красильно-отделочных производств относятся к числу токсичных и при поступлении в водоемы изменяют цветность, придают воде специфический запах и вкус, нарушают условия жизнедеятельности гидробионтов и процессы детоксикации, препятствуют реализации существующего миллиона лет на земле экологического метаболизма, в том числе циклов круговорота азота, фосфора и других биогенов [1].

При производстве качественных меховых изделий в процессах выделки шкур используется большое количество воды и реагентов, при этом расход воды достигает 300 м³ на выделку 1000 овчин, а в составе сточных вод присутствуют хромосодер-

жащие, красильные стоки и стоки отмочно-моечно-обезжиривающих операций с высоким содержанием экологически опасных веществ, которые нейтрализуются обесцвечиванием и сбрасываются в канализацию [2].

Несмотря на внедрение технологий водосбережения в текстильном производстве на отдельных предприятиях объемы сточных вод могут достигать 1000 м³/сутки. Расходы воды и состав сточных вод варьируются в зависимости от стадии технологического процесса, типа окрашиваемой ткани, химических характеристик красителя, условий окрашивания (рН, температура), вспомогательных веществ, прежде всего поверхностно-активных веществ, пероксидов и других. Остаточное содержание таких экологически опасных веществ как поверхностно-активные в сточной воде может варьироваться от 5 до 150, а красителей до 200 мг/л [3].

Анализируя современное состояние методов обезвреживания сточных вод красильно-отделочных производств, следует отметить, что наиболее рациональная схема канализования красильно-отделочных производств предусматривает разделение промышленных сточных вод на потоки и локальную их очистку. Для предприятий с небольшими расходами сточных вод (до 1000 куб. м в сутки) разделение канализации может оказаться нерациональным. Поэтому необходимо предварительно производить технико-экономическое обоснование.

Все известные методы очистки сточных вод красильно-отделочных производств можно разделить на три основные группы [1–4].

1. Методы реагентной обработки, основанные на извлечении загрязнений в осадок на хлопьях гидроксидов металлов — коагуляция, электрокоагу-

ляция, напорная флотация. В этих методах необходимо эмпирически подбирать реагенты и их дозы, решать вопросы утилизации и обезвреживания или складирования флотошамов [5, 6].

2. Сепаративные методы, такие как сорбция, на активных углях и макропористых ионитах, обратный осмос, ультрафильтрация, пенная сепарация, электрофлотация. Технологии эффективны, но требуют предварительную механохимическую обработку для удаления нерастворимых примесей, сложны в аппаратном оформлении и экономически затратны [7–10].

3. Деструктивные методы, основанные на глубоких превращениях органических молекул в результате редокс-процессов. Эти методы технологичны, эффективны, не дают осадков, не вносят дополнительные загрязнения. Из деструктивных наиболее широко применяется очистка стоков окислителями, реагентное восстановление, электрохимическая и электрокаталитическая деструкция. К деструктивным же методам относится и биохимическая очистка [11–13].

Применительно к конкретному производству отрабатываются условия очистки и, как правило, используется совокупность методов, такая технология называется комбинированной [14, 15]. В литературе описаны различные комбинации методов, в частности использования широкого набора сорбционных материалов, таких как различные угли, полученные из отходов сельскохозяйственного производства, и непосредственно сами отходы: рисовая шелуха, хлопковые отходы, опилки, шелуха орехов, а также минеральные сорбенты, в частности глинистые минералы: бентониты, доломиты, монтмориллониты, перлиты, шлаки от котельных и тепловых электростанций и другие. Лучшими сорбентами для извлечения поверхностно-активных веществ (ПАВ) и красителей являются активированные угли, при выборе которых необходимо учитывать ряд требований. Прежде всего такие угли должны быть крупнопористыми, чтобы их внутренняя поверхность была доступна для диффузии больших ионов и ионных ассоциатов ПАВ.

Установлено, что слоистые силикаты, в частности монтмориллониты, являются эффективными сорбентами для удаления катионных красителей, а после их модификации и анионных красителей [5]. В Байкальском регионе имеются значительные запасы монтмориллонитовых глин, в частности Тулдонское месторождение в республике Бурятия. Содержание монтмориллонита в горной породе составляет около 65 %, каолинита 5 %. Установлено, что данный сорбент может быть рекомендован для использования в качестве сорбента после предварительной модификации солями железа, обработки ультразвуком.

Образующиеся при очистке осадки могут быть утилизированы как непосредственным использова-

нием в качестве добавки при изготовлении грунтов и шпатлевок, применяемых для выравнивания металлических поверхностей, так и методами вермикомпостирования [4].

Таким образом, в настоящее время предложено огромное множество технологий локальной очистки сточных вод красильно-отделочных производств, однако их применение не всегда рентабельно, особенно для малых предприятий. Поэтому предприятия предпочитают направлять сточные воды после предварительного разбавления на биологические очистные сооружения.

Биологическая очистка имеет ряд важнейших преимуществ. Микроорганизмы осуществляют полную деструкцию загрязнений до газообразных продуктов и воды, обеспечивая тем самым круговорот элементов в природе. В процессе биологической очистки участвуют аэробные и анаэробные бактерии. В аэробных системах акцептором электронов выступает кислород, а в анаэробных — само органическое вещество. Конечным продуктом окисления в аэробных системах являются углекислый газ, вода и новые клетки, а в анаэробных системах (без кислорода) конечные продукты — метан, углекислый газ и новые клетки [16]. В литературе имеется много данных о способности микроорганизмов обесцвечивать красители [17–20]. В частности, штаммы дрожжей *Candida parapsilosis*, *Yarrowia lipolytica* и *Candida pseudoglebosa*, выделенные с очистных сооружений, были протестированы на их способность обесцвечивать текстильные красители. Как коммерческие текстильные синтетические красители (реактивные, дисперсные, прямые, кислотные и основные), так и искусственные текстильные стоки (всего 32 раствора) добавляли в среду для обесцвечивания вместе с дрожжами (отдельные штаммы и консорциумы), и обесцвечивание оценивали спектрофотометрически в течение 48–72 ч. Установлено, что дрожжи были способны проводить обесцвечивание за счет адсорбции и биodeградации 28 красителей и имитируемых сточных вод более чем на 50 %. *Y. lipolytica* и *C. pseudoglebosa* показали наилучшие результаты с истинным обесцвечиванием реакционноспособных красителей, более 90 % при 100 мг/л [20].

Полная эффективность обесцвечивания наблюдалась в среде с минеральной солью, содержащей до 150 мг/л кристаллического фиолетового красителя на инокулятах *Enterobacter* sp. CV-S1, испытанных при 72-часовой инкубации при встряхивании при температуре 35 °C и pH 6,5. Доказано, что идентифицированные бактерии *Enterobacter* sp. CV-S1, подтвержденные секвенированием 16S рибосомной РНК, способны к аэробной деградации кристаллического фиолетового [19] и могут быть использованы в очистке текстильных сточных вод.

Достоинством является и то, что биологическая очистка наиболее экономична. Процесс биологиче-

ской очистки от красителей может осуществляться в различных сооружениях: аэротенках, биофильтрах, биореакторах и прудах.

В настоящее время хорошо себя зарекомендовали фитотехнологии очистки сточных вод как экономически выгодное и экологичное решение. К ним относятся плавающие фитоплощадки (биоплато) и искусственные водно-болотные угодья (СВ) и т.д. Эти технологии основаны на синергизме между растением и его ризосферными или эндофитными микробными сообществами. Применительно к сточным водам текстильных производств построены крупномасштабные СВ и проведены соответствующие испытания, доказана их эффективность [21–24]. В качестве растений, способных метаболизировать или накапливать красители, испытаны *Salvinia molesta* [22], *Typha angustifolia* [23], садовые и другие растения [24].

В частности, нами доказано, что возможно применение фитотехнологий в обезвреживании красителей трифенилметнового ряда. Установлено, что водные растения, обладая пероксидазной активностью при наличии перекиси водорода в природной воде или в самих растениях, способны обезвреживать красители. При этом процесс обезвреживания является комплексным; происходит накопление и метаболизм, при котором преобладающим является ферментативное окисление. Высокие скорости извлечения красителей растениями с повышенной активностью пероксидаз позволяют рекомендовать именно их посадки в специальных прудах для очистки от красителей [3].

Целью настоящей работы является разработка комбинированной технологии очистки сточных вод от красителей с использованием композитного сорбента, полученного окомкованием пылевых отходов металлургической промышленности, и фитотехнологического доизвлечения красителей в биопрудах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования являлись композитные пористые материалы на основе пылевидных отходов кремниевого и алюминиевого производств, полученные по методике окомкования (рис. 1, б), предложенной авторами.

В качестве сырья для получения пористых композитных материалов использовали пыль газоочистки кремниевого производства (АО «Кремний»). Пыль представляет собой пылеунос из горна электропечи и содержит продукты измельчения и химических реакций шихты. Ежегодно ЗАО «Кремний» размещает в шламохранилищах до 2500 т таких отходов. В соответствии с технологией выделение пыли производится в циклонах, сухим способом выделяется крупная фракция до 20 %, и в трубах Вентури путем поглощения тонкой фракции водным раствором кальцинированной соды и направления шлама на шламовые поля. В работе использовали

усредненные пробы пыли непосредственно со шламовых полей АО «Кремний» в г. Шелехов. Химический состав пыли приведен в табл. 1.

Исследования химического состава выполняли на рентгено-флуоресцентном спектрометре ARL-9900 производства США, предназначенном для измерения массовой доли элементов в металлических и неметаллических образцах, находящихся в твердом, жидком и порошкообразном состоянии в аккредитованной лаборатории Центра коллективного пользования «Техносферная безопасность» ИРНИТУ.

В качестве добавки к основному компоненту использовали пыль электрофильтров алюминиевого производства (Иркутский алюминиевый завод). Источниками данной пыли являются частички глинозема, фтористые соли, углерод, образующийся в процессе электрохимического разрушения угольного анода, а также продукты испарения электролита и сам электролит. Пыль электрофильтров состоит в основном из фтористых солей, углерода и оксида алюминия, полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) [26]. Стоит отметить, что использование данного мелкофракционного материала в окомкованных композициях способствует повышению их прочности за счет содержания в составе смолистых веществ (табл. 2) [25, 27–29].

Образцы композитного сорбента готовили методом окомкования. Для получения экспериментальной партии окомкованного сорбента смешивали следующие компоненты, %: пыль газоочистки (23–27 %), пыль электрофильтров алюминиевого производства в соотношении 4:1 и биоуголь, полученные из сельскохозяйственных отходов в количестве 51–53 %, затем добавляли жидкое стекло (рН 11,4 — ГОСТ 13078-81) 14–15 % и мелкокристаллический

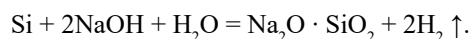
Табл. 1. Химический состав пыли газоочистки кремниевого производства

Компонент	Содержание, % масс.
SiO ₂	86,3
Al ₂ O ₃	0,37
Fe ₂ O ₃	0,30
CaO	1,4
MgO	1,20
C _{св}	5,8
Na ₂ O	0,07
SO ₃	0,14
P ₂ O ₅	0,12
K ₂ O	0,28
TiO ₂	0,02
SiC	4,15

Табл. 2. Химический состав пыли электрофильтров алюминиевого производства

Компонент	Содержание, % масс.
Na_3AlF_6	12,14
$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	11,02
NaF	2,5
AlF_3	0,7
K_2NaAlF_6	2,8
CaF_2	1,5
MgF_2	1,35
Al_2O_3	30,80
Fe_2O_3	2,02
SiO_2	0,5
Na_2SO_4	4,05
C	26,55
Смолистые вещества	4,68

кремний (4–5 %). Данное вещество обладает адгезионными свойствами, кроме того, известно, что взаимодействие NaOH , входящего в состав жидкого стекла, и мелкокристаллического кремния сопровождается активным выделением водорода согласно экзотермической реакции:



Это способствует образованию пористой структуры композитов. Поэтому в качестве реагента использовался еще один отход металлургического производства — мелкофракционный кремний, или так называемый «рот-скрап». Источником образования данного техногенного материала являются осколки, обрезки и другие отходы кремниевого производства, образующиеся с остатками тиглей либо футеровки, со следами окисления, шлаком. После рафинирования данного продукта согласно требованиям ГОСТ 21 38-91 возможно повторное его использование в качестве добавки к оборотному сырью при получении марок кремния с пониженными требованиями к качеству, а также после измельчения «рот-скрап» используют для подсыпки в изложницы (табл. 3).

Сорбционные свойства композитных материалов на основе пылей газоочистки кремниевого и алюминиевого производства оценивали по методике ГОСТ 4453-74. Через композитные материалы пропускали растворы исследованных красителей

и оценивали остаточное их содержание фотокolorиметрическим методом на спектрофотометре ЮНИКО 1201 (Россия). Эффективность очистки рассчитывали по формуле:

$$\Xi = (C_0 - C_p) \cdot 100 \% / C_0, \quad (1)$$

где C_0 — исходная концентрация, г/л; C_p — равновесная концентрация, г/л.

Фитосорбционные свойства водной растительности испытывали в условиях лабораторного эксперимента (рис. 1, а). В работе использовали водные



а



b

Рис. 1. Процесс изучения сорбции из модельных водных растворов на водных растениях (а) и композитном сорбенте (b)

Табл. 3. Химический состав мелкофракционного кремния

Примесь	Si	Fe	Al	Ca	Ti	P
Среднее содержание, % масс.	99	0,45	0,34	0,067	0,0348	0,0025

Табл. 4. Условия максимальной эффективности очистки от красителей пористым композитным сорбентом из модельных растворов

Краситель	Масса сорбента, г/л	Время, мин	Температура, °С	рН среды	Эффективность очистки, %
Кислотный желтый светопрочный	5	45	15–20	6	97
Кислотный синий К	1	15	15–20	5	100
Кислотный ярко-красный	1	10	20	7	100
Катионный оранжевый Ж	2	30	20	7	91

растения, произрастающие в р. Ангара. Растения собирали тралом, освобождали от грунта, промывали и культивировали в лаборатории в аквариумах с дехлорированной водой при умеренном освещении и температуре 14–16 °С. Объектом исследования была элодея канадская (*Elodea canadensis*).

В колбы емкостью 500 мл помещали навески водных растений из расчета 1, 5 и 10 г/л, заполняли водой с заданными концентрациями красителей и экспонировали в термолуностае при освещенности 2–2,5 тыс. лк при температуре от 18 до 20 °С. Через определенные промежутки времени отбирали пробы и анализировали остаточное содержание красителей. Во всех исследованиях параллельно ставили контрольные эксперименты: растворы красителей без растений, с растениями, предварительно термообработанными или стерилизованными 0,1%-ным раствором сулемы (с последующей промывкой дистиллированной водой). Оценивали эффективность очистки, % от исходного.

Исследование сорбционной активности проводили на модельных растворах красителей: кислотный желтый светопрочный (C.I. Acid Yellow 11), кислотный синий К (C.I. Acid Blue 120), кислотный ярко-красный (C.I. Acid Red 1), (C.I. Basic Orange 21). Содержание красителя в водной фазе определяли спектрофотометрически по градуировочным графикам, построенным при соответствующих длинах волн с использованием стандартных

растворов красителей. Содержание на сорбенте рассчитывали по разности между исходной и равновесной концентрацией в водной фазе.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

При изучении сорбционных свойств композитного сорбента на основе пылевых промышленных отходов кремниевого и алюминиевого производства установлено, что скорость процесса адсорбции и степень извлечения красителей зависит от массы сорбента, температуры и рН среды модельных растворов, продолжительности статической обработки и природы исследуемого красителя (табл. 4).

Как следует из приведенных данных, наибольшая эффективность очистки происходит при массе сорбента от 1 до 5 г, времени контакта 30 минут, температуре 15–20 °С и рН среды в диапазоне от 5 до 7.

Форма изотерм позволяет предположить, что адсорбция красителя происходит монослоем и в табл. 5 приведены параметры изотерм, рассчитанные по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха.

Исследуемые композитные сорбенты имеют пористую структуру как внутри, так и снаружи, что четко прослеживается при их визуальном осмотре (рис. 2). Эти сорбенты можно легко уложить в габитонные сооружения как фильтр предочистки.

Табл. 5. Параметры изотерм адсорбции красителей на композитном сорбенте, рассчитанные по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха

Модель	Параметры модели	Кислотный желтый светопрочный	Кислотный синий К	Кислотный ярко-красный	Катионный оранжевый Ж
Ленгмюра	K_L	20,06	19,42	18,33	12,95
	$\Gamma_{\max}$, ммоль/г	0,362	0,560	0,112	0,113
	R_2	0,998	0,991	0,995	0,981
Фрейндлиха	K_F	4,79	14,41	1,87	1,936
	$1/n$	0,632	0,586	0,705	0,700
	R_2	0,914	0,912	0,951	0,961

Табл. 6. Константы скорости элиминирования кислотного желтого светопрочного (К, сут⁻¹) водными растениями для разных исходных концентраций (фитомасса растений 10 г/л; температура 18 ± 2 °С; рН = 6,8)

Условия опыта	Исходная концентрация красителя, мг/л		
	5	10	30
В природной воде без растений	0,109 ± 0,046	0,069 ± 0,024	0,051 ± 0,002
В природной воде с растениями, инактивированными кипячением	0,092 ± 0,052	0,050 ± 0,027	0,031 ± 0,002
С элодеи канадской	0,420 ± 0,038	0,207 ± 0,025	0,442 ± 0,046
С роголистником темно-зеленым	0,320 ± 0,064	0,061 ± 0,031	0,242 ± 0,061
С урутью мутовчатой	0,218 ± 0,094	0,088 ± 0,077	0,235 ± 0,106

Экспериментально установлено, что в присутствии исследуемых водных растений происходит более интенсивное снижение содержания красителей в растворе по сравнению с контролем. Через 5 суток водные растения удаляют до 65–80 % красителей от исходного. В контрольных опытах без растений или в опытах с растениями, предварительно инактивированными кипячением, наблюдается значительно менее интенсивное снижение содержания тетрациклина (на 30–40 % от исходного уровня).



а



b

Рис. 2. Полученные путем окомкования образцы сорбентов на основе смеси пыли газоочистки кремниевого производства и пыли электрофильтров алюминиевого производства

Процесс элиминирования красителей описывается уравнением первого порядка, константы скорости этого процесса на примере кислотного желтого светопрочного приведены в табл. 6. В настоящем сообщении под элиминированием понимается вся совокупность процессов, приводящих к уменьшению содержания красителей во внешнем растворе и включающих как поглощение растениями, так и метаболизм под действием ферментных систем растений и микробных сообществ.

Из всех исследованных растений наибольшая скорость элиминирования характерна для элодеи канадской при всех исходных концентрациях тетрациклина.

Установлено также, что с увеличением фитомассы элодеи при исходной концентрации 10 мг/л начальные скорости элиминирования возрастают. Эта зависимость описывается линейным уравнением $Y = 0,142 X + 0,356$ с коэффициентом корреляции $R = 0,99$.

Биохимическая природа элиминации в случае элодеи канадской подтверждается линейной зависимостью начальных скоростей элиминирования в экспериментах с гомогенатами элодеи и ферментными препаратами, полученными при промывке ацетоном, в частности пероксидазой. Ранее совместно с учеными из Грузии нами были впервые выделены и изучены свойства пероксидазы из элодеи канадской [30]. При изучении методом гель-фильтрации было установлено, что в элодее имеются пероксидазы с молекулярными массами 94 000, 67 000, 56 000 и 48 900. Оптимум рН низкомолекулярной фракции пероксидазы 5,6–6,2, а высокомолекулярной — рН 4,1–5,0. Следовательно, в процессе элиминирования красителей возможно участие пероксидаз в широком диапазоне рН.

На основании экспериментальных данных был рассчитан фиторемедиационный потенциал водных растений по красителям для разных исходных концентраций (табл. 7).

Табл. 7. Фиторемедиационный потенциал элодеи канадской к красителям, мг/г сырого веса при температуре 20 °С, рН 7

Краситель	Время экспозиции, сут	Фиторемедиационный потенциал, мг/г сырого веса
Кислотный желтый светопрочный	3	1,05
	7	1,80
Кислотный синий К	3	0,46
	7	0,71
Кислотный ярко-красный	3	0,81
	7	1,04
Катионный оранжевый Ж	3	1,25
	7	1,86

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основываясь на данных лабораторных исследований, можно предложить гибридную технологию очистки сточных вод от красителей, сочетающую технологии сорбционного и фиторемедиационного извлечения красителей, путем создания габионных сооружений, заполненных

композитным сорбентом, и посадки водных растений.

Одним из существенных преимуществ очистных сооружений с использованием фитотехнологии и габионов является их долговечность. Почти полное отсутствие насосного оборудования, благодаря самотечному движению очищаемой воды, обеспечивает очистным сооружениям на основе фитотехнологии почти неограниченный период эксплуатации. Из множества вариантов инженерных сооружений фитотехнологической очистки можно рекомендовать биооплато в сочетании с габионными конструкциями. Комплекс биооплато для очистки сточных вод может состоять из следующих сооружений: сооружения механической очистки, а для производственных сточных вод еще и сооружения физико-химической очистки; фильтрационные блоки с вертикальным и горизонтальным движением воды; поверхностные блоки.

Габионы прекрасно вписываются в окружающую среду, нередко почти полностью сливаясь с ней. Они не только не умаляют эстетической ценности природы (в отличие, например, от сооружений из железобетона), но даже дополняют ее.

Для реализации данной технологии необходимо изучить механические свойства композитных сорбентов и разработать технический регламент на получение.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Тимофеева С.С. Состояние и перспективы развития методов очистки сточных вод красильно-отделочных производств // Химия и технология воды. 1991. Т. 13. № 6. С. 555–570.
2. Сизых М.Р., Батоева А.А., Тимофеева С.С. Локальная очистка сточных вод красильно-отделочных производств // Водоснабжение и санитарная техника. 2013. № 3–1. С. 28–31.
3. Тимофеева С.С., Черемных Н.В. Извлечение трифенилметановых красителей макрофитами // Водные ресурсы. 1998. № 2. С. 144–149.
4. Тимофеева С.С. Применение комплексной технологии очистки сточных вод красильно-отделочного производства // ВодаMagazine. 2013. № 5 (69). С. 38–41.
5. Батоева А.А., Сизых М.Р., Асеев Д.Г. Комбинированные окислительные технологии для очистки сточных вод красильно-отделочных производств // Вестник ИрГТУ. 2010. № 3. С. 77–80.
6. Yaseen D.A., Scholz M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review // International Journal of Environmental Science and Technology. 2019. Vol. 16. Issue 2. Pp. 1193–1226. DOI: 10.1007/s13762-018-2130-z
7. Меньшова И.И., Сафонов В.В., Булукува И.И. Применение шунгитового сорбента в ад-

сорбционном способе очистки сточных вод, содержащих водорастворимые красители // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2013. № 2. С. 84–87.

8. Пыркова М.В., Меньшова И.И., Фролова Е.А., Чупартинова Э.М. Сорбенты в очистке сточных вод красильно-отделочного производства // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 37. № 2. С. 66–70.

9. Свезгузова С.В., Шайхиев И.Г., Гречина А.С., Шайхиева К.И. Использование отходов от переработки биомассы овса в качестве сорбционных материалов для удаления поллютантов из водных сред (обзор литературы) // Экономика строительства и природопользования. 2018. № 2 (67). С. 51–62. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36489710>

10. Queiroz M.T. A., Queiroz C.A., Alvim L.B., Sabará M.G., Leão M.M. D., De Amorim C.C. Restructuring in the flow of tex-tile wastewater treatment and its relationship with water quality in Doce River, MG, Brazil // Gestão&Produção. 2019. Vol. 26. Issue 1. Pp. 1–14. DOI: 10.1590/0104-530x1149-19

11. Tahir U., Yasmin A., Khan U.H. Phyto-remediation: potential flora for synthetic dyestuff metabolism // Journal of King Saud University Science. 2016. Vol. 28. Issue 2. Pp. 119–130. DOI: 10.1016/j.jksus.2015.05.009

12. Misra M., Akansha K., Sachan A., Sachan S.G. Removal of dyes from industrial effluents by application of combined biological and physico-chemical treatment approaches // Combined Application of Physicochemical & Microbiological Processes for Industrial Effluent Treatment Plant. Singapore, Springer. 2020. 406 p. DOI: 10.1007/978-981-15-0497-6-17
13. Wong S., Ngadi N., Inuwa I.M., Hassan O. Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: a short review // Journal of Cleaner Production. 2018. Vol. 175. Pp. 361–375. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.12.059
14. Джубари М.К., Алексеева Н.В., Базияни Г.И., Таха В.С. Методы удаления пигментов из сточных вод // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2021. Т. 332. № 7. С. 54–64. DOI: 10.18799/24131830/2021/7/3263
15. Касперчик В.П., Яскевич А.Л., Бильдюкевич А.В. Комбинированные схемы для очистки сточных вод красильного производства // Водоочистка. 2018. № 8. С. 11–14.
16. Kumbasar E.A., Korlu A. Textile wastewater treatment. Croatia, InTechOpen. 2016. 124 p. DOI: 10.5772/60627
17. Jamee R., Siddique R. Biodegradation of synthetic dyes of textile effluent by microorganisms: an environmentally and economically sustainable approach // European journal of microbiology & immunology. 2019. Vol. 9. Issue 4. Pp. 114–118. DOI: 10.1556/1886.2019.00018
18. Shi Y., Yang Z., Xing L., Zhang X., Li X., Zhang D. World recent advances in the biodegradation of azo dyes // World Journal of Microbiology and Biotechnology. 2021. Vol. 37. Issue 8. P. 137. DOI: 10.1007/s11274-021-03110-6
19. Roy D.C., Biswas S.K., Saha A.K., Sikdar B., Rahman M., Roy A.K., Prodhan Z.H., Tang S.S. Biodegradation of Crystal Violet dye by bacteria isolated from textile industry effluents // PeerJ. 2018. Vol. 6. P. e5015. DOI: 10.7717/peerj.5015
20. Mendes M., Cassoni A.C., Alves S., Pinto M.E., Castro P.M., Moreira P. Screening for a more sustainable solution for decolorization of dyes and textile effluents using *Candida* and *Yarrowia* spp // Journal of Environmental Management. 2022. Vol. 307. P. 114421. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.114421
21. Prasad R. Phytoremediation for Environmental Sustainability // Wastewater. Springer, Singapore. DOI: 10.1007/978-981-16-5621-7-10
22. Chandanshive V.V., Rane N.R., Gholave A.R. Patil Efficient decolourization and detoxification of textile industry effluent by *Salvinia molesta* in lagoon treatment // Environmental Research. 2016. Vol. 150. Pp. 88–96. DOI: 10.1016/j.envres.2016.05.047
23. Chandanshive V.V., Rane N.R., Tamboli A.S., Gholave A.R. Co-plantation of aquatic macrophytes *Typha angustifolia* and *Paspalum scrobiculatum* for effective treatment of textile industry effluent // Journal of Hazardous Materials. 2017. Vol. 338. Pp. 47–56. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.05.021
24. Chandanshive V.V., Kadam S.K., Khandare R.V., Kurade M.B., Jeon B.-H., Jadhav J.P., Govindwar S.P. In situ phytoremediation of dyes from textile wastewater using garden ornamental plants, effect on soil quality and plant growth // Chemosphere. 2018. Vol. 210. Pp. 968–976. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.07.064
25. Леонова М.С. Разработка технологии подготовки шихты из техногенного сырья для производства кремния : дис. ... канд. техн. наук. Иркутск, 2017. 202 с.
26. Бажин В.Ю., Патрин Р.К. Современные способы переработки отработанной огнеупорной футеровки алюминиевого электролизера // Новые огнеупоры. 2011. № 2. С. 39–42.
27. Седых В.И. Проблемы переработки углеродсодержащих отходов алюминиевого производства // Металлургия легких и тугоплавких металлов : сб. науч. тр. Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2008. С. 143–148.
28. Timofeeva S.S., Leonova M.S., Gorlenko N.V., Chang J.-H., Cheng S.-F. Composite sorbents based on waste from the crystalline silicon production and biochar // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2020. Vol. 408. Issue 1. P. 012039. DOI: 10.1088/1755-1315/408/1/012039
29. Леонова М.С. Окомкование пылевых отходов шламохранилищ кремниевого производства как способ снижения экологических рисков // XXI век. Техносферная безопасность. 2019. Вып. 4. № 2. Pp. 142–149. DOI: 10.21285/2500-1582-2019-2-142-149
30. Пруидзе Г.Н., Чачуа Л.Ш., Тимофеева С.С. Свойства пероксидазы элодеи // Сообщения Академии наук грузинской ССР. 1988. Т. 131. № 3. С. 609–612.

Поступила в редакцию 17 июня 2022 г.

Принята в доработанном виде 30 июня 2022 г.

Одобрена для публикации 30 июня 2022 г.

ОБ АВТОРАХ: Светлана Семеновна Тимофеева — доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой промышленной экологии и безопасности жизнедеятельности; Иркутский национальный исследова-

тельский технический университет (ИРНИТУ); 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д. 83; РИНЦ ID: 79973; sstimofeeva@mail.ru;

Мария Сергеевна Тепина — кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии и безопасности жизнедеятельности; **Иркутский национальный исследовательский технический университет (ИРНИТУ)**; 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д. 83; РИНЦ ID: 735984; sstimofeeva@mail.ru;

Семен Сергеевич Тимофеев — старший преподаватель кафедры промышленной экологии и безопасности жизнедеятельности; **Иркутский национальный исследовательский технический университет (ИРНИТУ)**; 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д. 83; РИНЦ ID: 537294; sstimofeeva@mail.ru;

Дмитрий Владимирович Ульрих — доктор технических наук, доцент, директор архитектурно-строительного института; **Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет) (ЮУрГУ (НИУ))**; 454080, г. Челябинск, пр-т В.И. Ленина, д. 76; РИНЦ ID: 562874; ulrikhdy@susu.ru.

Вклад авторов:

Тимофеева С.С. — научное руководство, идея, концепция исследования, написание статьи.

Тепина М.С. — идея, сбор материала, написание статьи.

Тимофеев С.С. — идея, сбор материала, написание исходного текста.

Ульрих Д.В. — написание статьи, обобщение материала, доработка текста.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

INTRODUCTION

Nowadays people tend to follow fashion trends and wear clothes made of brightly coloured fabrics and furs. A large set of chemical reagents are used for their production, including dyes, tanning agents, surfactants, etc. Multicomponent wastewater with changeable composition is generated following the dyeing cycle and treatment of materials. Their further processing needs advanced integrated innovative approaches. If local treatment facilities are not installed, environmental consequences of water body pollution will be severe, since most synthetic dyes contain aromatic cycles in their composition, which are toxic and highly resistant to chemical and biological degradation. As a rule, these substances pass through biological facilities.

The components of wastewater from dyeing and finishing production facilities are toxic, and when they enter water bodies, they change colour, change the smell and taste of their water, deteriorate the living conditions of hydro-bionts and detoxification processes, prevent the ecological metabolism that has been implemented on earth for millions of years, including cycles of nitrogen, phosphorus and other biogenes [1].

A large amount of water and reagents is consumed to make high-quality fur products, namely to dress the skins. It takes 300 m³ of water to dress 1,000 sheepskins, and the wastewater contains chromic wastewater, and washing and degreasing wastes with high content of environmentally hazardous substances, neutralized by bleaching and discharged into the sewer system [2].

Despite the introduction of water-saving technologies at textile production facilities, the amount of wastewater can reach 1,000 m³/day. Water consumption and composition of wastewater vary depending on the stage of the production technology, the type of fabric to be dyed, chemical characteristics of the dye, the dyeing environment (pH, temperature), auxiliary substances,

primary surfactants, peroxides and other substances. The residual content of such environmentally hazardous substances as surfactants can vary from 5 to 150, and dyes up to 200 mg/l of wastewater [3].

Having analyzed the currently used methods of neutralization of wastewater from dyeing and finishing production facilities, the authors believe that the most rational sewerage system for dyeing and finishing production facilities involves the division of industrial wastewater into streams and their local treatment. For enterprises with small wastewater flow rates (up to 1,000 cubic meters a day) the division of sewerage can be irrational. Therefore, it is necessary to make a feasibility study in advance.

All currently known methods of wastewater treatment, used by dyeing and finishing production facilities, can be divided into the following three main groups [1–4].

1. Reagent treatment methods, based on the extraction of contaminants from the sediment, using the flakes of metal hydroxides. They include coagulation, electrocoagulation, and pressure flotation. Here it is necessary to select reagents and their doses empirically, solve the problem of utilization and neutralization or storage of the flotation sludge [5, 6].

2. Separation, including sorption, using active carbons and macro-porous ionites, reverse osmosis, ultrafiltration, foam separation, electric flotation. These technologies are effective, but they require mechanochemical pretreatment to remove insoluble impurities; their hardware design is complex, and they are expensive [7–10].

3. Destructive methods based on deep transformations of organic molecules as a result of redox processes. These methods are technologically simple, efficient; they neither generate any sediments, nor additional pollution. Among destructive methods, the most widely

used are wastewater treatment using oxidants, reagent reduction, electromechanical and electrocatalytic destruction. Biochemical treatment also belongs to destructive methods [11–13].

Purification conditions are designed for a particular production facility, and, as a rule, a set of methods is used; therefore, such a technology is called an integrated one [14, 15]. Various combinations of methods are described in the literature, in particular, the use of a wide range of sorption materials, such as various coals, obtained from agricultural waste and the waste itself, including rice hulls, cotton waste, sawdust, husks of nuts, as well as mineral sorbents, in particular, clay minerals, including bentonites, dolomites, montmorillonites, pearlites, slag from boiler and thermal power plants and others. The best sorbents for extracting surfactants and dyes are activated carbons which should be selected according to a number of requirements. First of all, such coals must have large pores, so that their inner surface can diffuse large ions and ionic associates of surfactants.

Layered silicates, in particular montmorillonites, have been found to be effective sorbents for removing cationic dyes and, after their modification, anionic dyes as well [5]. There are significant reserves of montmorillonite clays in the Baikal region, in particular, the Tuldon deposit in the Republic of Buryatia. The content of montmorillonite in the rock is about 65 %, while the kaolinite content is 5 %. It's been found out that this sorbent can be recommended for use after preliminary modification by iron salts and processing by ultrasound.

The sludge formed during treatment can be utilized both directly as an additive in the manufacture of primers and fillers used for leveling metal surfaces, and by vermicomposting methods [4].

Therefore, at present, a great number of technologies for local treatment of wastewater from dyeing and finishing plants have been proposed, but their application is not always cost-effective, especially by small enterprises. Therefore, enterprises prefer to send wastewater to biological treatment facilities after pre-dilution.

Biological treatment has a number of important advantages. Microorganisms perform complete destruction of pollutants to gaseous products and water, thus, ensuring a cycle of elements in nature. Aerobic and anaerobic bacteria are involved in the biological treatment process. In aerobic systems, oxygen is the electron acceptor, while in anaerobic systems the organic matter itself is the electron acceptor. The end products of oxidation in aerobic systems are carbon dioxide, water, and new cells, while in anaerobic systems (without oxygen) the end products are methane, carbon dioxide, and new cells [16]. The research literature has much data on the ability of microorganisms to decolorize dyes [17–20]. In particular, yeast strains *Candida parapsilosis*, *Yarrowia lipolytica*, and *Candida pseudoglabrosa*, isolated from wastewater treatment plants, were tested for their ability to decolorize textile dyes. Both

commercial textile synthetic dyes (reactive, dispersed, direct, acidic, and basic ones) and artificial textile effluents (32 solutions in total) were added to the decolorization medium together with yeast (individual strains and consortia), and decolorization was assessed spectrophotometrically for 48–72 hours. It was found that yeast was able to conduct decolorization by adsorption and biodegradation of 28 dyes and simulated wastewater by more than 50 %. *Y. lipolytica* and *C. pseudoglabrosa* showed the best results with true decolorization of reactive dyes, more than 90 % at 100 mg/l [20].

Complete decolorization efficiency was observed in the medium with mineral salt. The medium had up to 150 mg/l of crystal violet dye subjected to *Enterobacter* sp. CV-S1 inoculums, tested following the 72-hour incubation with shaking at 35 °C and pH 6.5. The identified *Enterobacter* sp. CV-S1 bacteria, confirmed by 16S ribosomal RNA sequencing, were shown to be capable of aerobic degradation of crystal violet [19] and could be used in the treatment of textile wastewater.

Another advantage is that biological purification is the most economical method. The process of biological treatment of dyes can be carried out in various facilities, such as aerotanks, biofilters, bioreactors and ponds.

Currently, phyto-technologies of wastewater treatment have proven to be a cost-effective and environmentally friendly solution. These include floating bio-plateaus and artificial wetlands (CW), etc. These technologies are based on synergies between the plant and its rhizospheric or endophytic microbial communities. Large-scale CWs have been constructed and tested for textile wastewater, and their effectiveness has been proven [21–24]. *Salvinia molesta* [22], *Typha angustifolia* [23], garden and other plants have been tested as plants capable of metabolizing or accumulating dyes [24].

In particular, we have proved that it is possible to use phytotechnology in the deactivation of dyes of the triphenylmethane series. It has been found that aquatic plants, featuring peroxidase activity in the presence of hydrogen peroxide in natural water or in the plants themselves, are capable of neutralizing dyes. The detoxification process is complex; accumulation and metabolism occur, with enzymatic oxidation predominating. High rates of dye extraction by plants with increased peroxidase activity allow us to recommend their planting in special ponds for dye detoxification [3].

The purpose of this work is to develop an integrated technology for wastewater treatment and extraction of dyes using a composite sorbent obtained by pelletizing the dust waste, generated by the metal production facilities and additional phyto-extraction of dyes in bio-ponds.

MATERIALS AND METHODS

The objects of the study were composite porous materials, containing dust-like wastes of silicon and aluminum production facilities, obtained using the pelletizing technique (Fig. 1, b), proposed by the authors.

Gas cleaning dust of a silicon production facility (JSC “Silicon”) was used as a raw material to obtain porous composite materials. Dust is a flue dust from the throat of an electric furnace; it contains products of grinding and chemical reactions of charge. Silicon JSC places up to 2,500 tons of such waste in sludge pits every year. In accordance with the technology, dust is separated in cyclones, coarse fraction, up to 20 %, is separated by the dry method, and fine fraction is extracted in Venturi tubes by absorption of soda ash in the aqueous solution, thereafter, the sludge is sent to the sludge fields. Averaged dust specimens, taken from the sludge fields of JSC “Silicon” were used in Shelekhov. The chemical composition of the dust is provided in Table 1.

The chemical composition was studied using X-ray fluorescent spectrometer ARL-9900 (USA) designed to measure the mass fraction of elements in metallic and nonmetallic specimens in solid, liquid and powder form in the accredited laboratory of the Technosphere Safety Resource Sharing Centre of INRTU.

Electrical filter dust from an aluminum production facility (Irkutsk aluminum plant) was used as an additive to the main component. The sources of this dust are particles of alumina, fluoride salts, carbon formed in the process of electrochemical destruction of carbon anode, as well as evaporation products of the electrolyte and the electrolyte itself. The dust of electrostatic filters consists mainly of fluoride salts, carbon and aluminum oxide, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [26]. It should be noted that the use of this fine fractional material in pelletized compositions contributes to increasing their strength due to the content of resinous substances in their composition (Table 2) [25, 27–29].

Specimens of composite sorbent were prepared by pelletizing. To obtain the experimental batch of the pelletized sorbent the following components were mixed, in %: gas cleaning dust (23–27 %), dust of electrostatic filters, installed at aluminum production facilities, in the 4:1 ratio, and biochar, obtained from agricultural waste in the amount of 51–53 %, then liquid glass (pH 11.4, GOST 13078-81) in the amount of 14–15 % and fine-crystalline silicon (4–5 %) were added. This

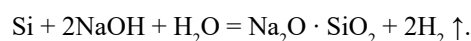
Table 1. Chemical composition of dust from the gas cleaning of a silicon production facility

Component	Content, % wt	Component	Content, % wt
SiO ₂	86.3	Na ₂ O	0.07
Al ₂ O ₃	0.37	SO ₃	0.14
Fe ₂ O ₃	0.30	P ₂ O ₅	0.12
CaO	1.4	K ₂ O	0.28
MgO	1.20	TiO ₂	0.02
C _{free}	5.8	SiC	4.15

Table 2. Chemical composition of dust from electrostatic filters of aluminum production facilities

Component	Content, % wt.	Component	Content, % wt.
Na ₃ AlF ₆	12.14	Al ₂ O ₃	30.80
Na ₅ Al ₃ F ₁₄	11.02	Fe ₂ O ₃	2.02
NaF	2.5	SiO ₂	0.5
AlF ₃	0.7	Na ₂ SO ₄	4.05
K ₂ NaAlF ₆	2.8	C	26.55
CaF ₂	1.5	Resinous substances	4.68
MgF ₂	1.35	—	—

substance has adhesive properties; in addition, it is known that the interaction of NaOH, which is part of the liquid glass, and fine crystalline silicon is accompanied by active release of hydrogen according to the exothermic reaction:



This promotes the formation of a porous composite structure. Therefore, fine-grained silicon or so-called “pot scrap”, which is another waste product of metallurgical production, was used as a reagent. Sources of this man-made material are fragments, scrap and other wastes of silicon production, formed with the remains of crucibles or linings, having traces of oxidation, slag. After refining, in accordance with the requirements of GOST 21 38-91 this product can be used again as an additive to recycled raw materials in the process of obtaining silicon grades with lower quality requirements. Besides, after grinding “pot scrap” is used to fill molds (Table 3).

The sorption properties of composite materials, made of gas purification dusts of silicon and aluminum production facilities, were evaluated according to the GOST 4453-74 procedure. Solutions of the studied dyes were passed through composite materials, and their residual content was estimated by photo-colorimetric method using spectrophotometer UNIKO 1201 (Russia). The purification efficiency was calculated by the formula:

$$E = (C_0 - C_e) \cdot 100 \% / C_0, \quad (1)$$

where C_0 is initial concentration, g/l; C_e is equilibrium concentration, g/l.

The phyto-sorption properties of aquatic vegetation were tested in a laboratory experiment (Fig. 1,a). Aquatic plants, growing in the Angara River, were used in this project. Plants were collected by trawl, freed from soil, washed, and cultured in the laboratory aquariums with dechlorinated water in conditions of moderate lighting and at the temperature of 14–16 °C. The object of the study was *Elodea canadensis*.

Table 3. Chemical composition of fine-fraction silicon

Impurity	Si	Fe	Al	Ca	Ti	P
Average content, % wt.	99	0.45	0.34	0.067	0.0348	0.0025

Suspensions of water plants were placed in 500 ml flasks (1, 5 and 10 g/l), filled with water with the pre-set concentrations of dyes and exposed to the illumination, having the intensity of 2–2.5 thousand lux at 18 to 20°C in a thermoluminostat. At certain intervals, samples were collected and the residual content of dyes was analyzed. In all studies, control experiments were performed in parallel: dye solutions without plants, with plants pre-treated or sterilized with 0.1% mercury solution (followed by rinsing with

distilled water). The purification efficiency was evaluated in % of the initial one.

The study of sorption activity was performed using the following model dye solutions: C.I. Acid Yellow 11, C.I. Acid Blue 120, C.I. Acid Red 1, C.I. Basic Orange 21. The dye content in the aqueous phase was identified spectrophotometrically, using calibration graphs constructed at appropriate wavelengths and standard dye solutions. The content on the sorbent was calculated using the difference between the initial and equilibrium concentration in the aqueous phase.

RESEARCH RESULTS

Having studied the sorption properties of the composite sorbent, containing industrial dust wastes of silicon and aluminum production facilities, it was found that the adsorption process rate and the degree of dye extraction depend on the sorbent mass, temperature and pH of the model solutions, duration of static treatment and nature of the studied dye (Table 4).

As follows from the above data, the highest purification efficiency occurs when the sorbent weight is from 1 to 5 g, the contact time is 30 min, the temperature is 15–20 °C, and pH of the medium is in the range of 5 to 7.

The shape of the isotherms suggests that dye adsorption occurs in a monolayer, and Table 5 shows the parameters of isotherms calculated using the Langmuir and Freundlich models.

Composite sorbents under study have a porous structure both inside and outside, which can be clearly seen in the course of visual inspection (Fig. 2). These sorbents can be easily placed in gabion structures as a pre-treatment filter.

It was found experimentally that the presence of the studied aqueous plants intensifies the removal of the dye content from the solution compared to the reference one. After 5 days, aqueous plants remove up to 65–80 % of dyes from the initial solution. In the course of the control experiments without plants or in experiments with plants previously inactivated by boiling, a much less intense decrease in tetracycline content is observed (30–40 % of the initial level).

The dye elimination process is described by a first-order equation; velocity-related constant values of this process are provided in Table 6 where C.I. Acid Yellow 11 is used as an example. In this article, elimination is understood as the entire set of processes leading to a decrease in the content of dyes in the external solution and including both adsorption by plants and metabolism

*a**b*

Figure 1. The process of studying sorption using model water solutions containing aquatic plants (*a*) and composite sorbent (*b*)

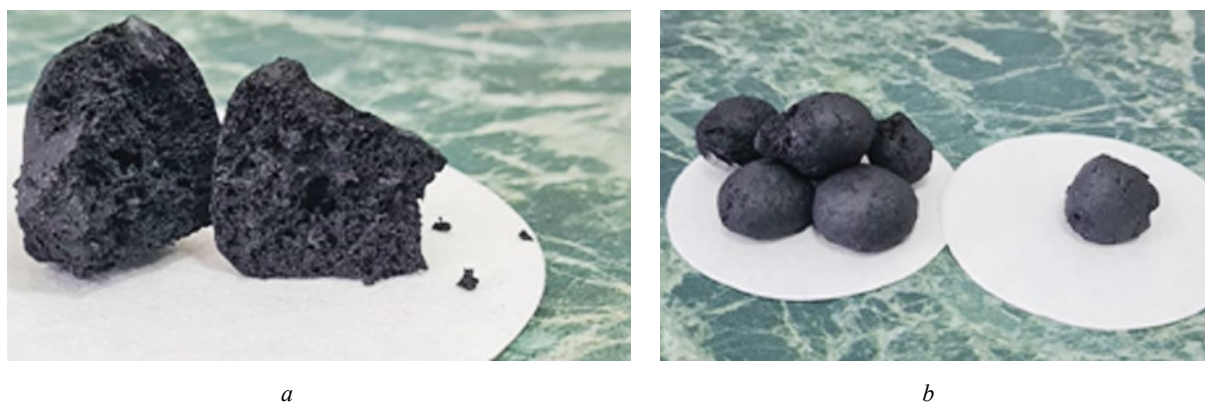


Fig. 2. Specimens of sorbents obtained using the balling technique, based on the mixture of dust from the gas cleaning of silicon production facilities and dust from electrostatic cleaning plants of aluminum production facilities

Table 4. Conditions for the maximum effectiveness of treatment of model solutions aimed at removal of dyes using porous composite sorbent

Dye	Sorbent weight, g/l	Time, min	Temperature, °C	pH of the medium	Treatment efficiency, %
C.I. Acid Yellow 11	5	45	15–20	6	97
C.I. Acid Blue 120	1	15	15–20	5	100
C.I. Acid Red 1	1	10	20	7	100
C.I. Basic Orange 21	2	30	20	7	91

Table 5. Parameters of dye adsorption isotherms on the composite sorbent calculated using the Langmuir and Freundlich models

Model	Model parameters	C.I. Acid Yellow 11	C.I. Acid Blue 120	C.I. Acid Red 1	C.I. Basic Orange 21
Langmuir	K_L	20.06	19.42	18.33	12.95
	$G_{\max}$, mmol/g	0.362	0.560	0.112	0.113
	R_2	0.998	0.991	0.995	0.981
Freundlich	K_F	4.79	14.41	1.87	1.936
	$1/n$	0.632	0.586	0.705	0.700
	R_2	0.914	0.912	0.951	0.961

Table 6. Elimination rate constants of C.I. Acid Yellow 11 (K , day⁻¹) by aquatic plants for different initial concentrations (phytomass of plants = 10 g/l; temperature = 18 ± 2 °C; pH = 6.8)

Experiment conditions	Initial dye concentration, mg/l		
	5	10	30
In natural water without plants	0.109 ± 0.046	0.069 ± 0.024	0.051 ± 0.002
In natural water with plants inactivated by boiling	0.092 ± 0.052	0.050 ± 0.027	0.031 ± 0.002
Using <i>Elodea canadensis</i>	0.420 ± 0.038	0.207 ± 0.025	0.442 ± 0.046
Using <i>Ceratophyllum demersum</i>	0.320 ± 0.064	0.061 ± 0.031	0.242 ± 0.061
Using <i>Myriophyllum spicatum</i>	0.218 ± 0.094	0.088 ± 0.077	0.235 ± 0.106

triggered by the enzyme systems of plants and microbial communities.

Of all the plants studied, the highest elimination rate is characteristic of *Elodea canadensis* at all initial concentrations of tetracycline.

It was also found that as the phytomass of *Elodea canadensis* increases at the initial concentration of 10 mg/l, the initial elimination rates increase, as well. This relationship is described by the linear equation $W = 0.142 X + 0.356$ with a correlation coefficient $R = 0.99$.

The biochemical nature of elimination in the case of *Elodea canadensis* is confirmed by the linear dependence of the initial elimination rates in experiments with *Elodea canadensis* homogenates and enzyme preparations, in particular peroxidase, obtained

by acetone washing. Earlier, together with researchers from Georgia, we first isolated and studied the properties of peroxidase from *Elodea canadensis* [30]. When studied using the gel filtration method, it was found that *Elodea canadensis* contains peroxidases with molecular masses of 94,000, 67,000, 56,000 and 48,900. The optimum pH of the low molecular weight peroxidase fraction was 5.6–6.2 and that of the high molecular weight fraction was 4.1–5.0. Consequently, peroxidases in a wide pH range can be involved in the elimination of tetracycline.

Based on the experimental data, the phytoremediation potential of aquatic plants in terms was calculated for different initial concentrations in terms of dyes (Table 7).

Table 7. Phytoremediation potential of *Elodea canadensis* in terms of dyes, mg/g of green weight at the temperature of 20 °C, pH 7

Dye	Exposure time, days	Phytoremediation potential, mg/g of green weight
C.I. Acid Yellow 11	3	1.05
	7	1.80
C.I. Acid Blue 120	3	0.46
	7	0.71
C.I. Acid Red 1	3	0.81
	7	1.04
C.I. Basic Orange 21	3	1.25
	7	1.86

CONCLUSION AND DISCUSSION

A hybrid technology for wastewater treatment from dyes can be proposed on the basis of the findings of laboratory studies. The proposed technology consolidates the technologies of sorption and phyto-extraction of dyes by creating gabion structures filled with a composite sorbent and planting aquatic plants.

Durability is one of substantial advantages of treatment facilities, made using phytotechnology and gabions. Due to the gravity flow of treated water, the near absence of pumping equipment ensures an almost unlimited period of operation of phytotechnology treatment facilities. Of the many options of engineering structures, designated for phyto-treatment

purposes, one can recommend a bio-plateau to be used in combination with gabion structures. The bio-plateau wastewater treatment facility may contain mechanical treatment facilities, and also physical and chemical treatment facilities for industrial wastewater treatment; filtration blocks with vertical and horizontal waterflow; surface blocks.

Gabions fit perfectly into the environment, often almost completely merging with it. They do not diminish the aesthetic value of nature (unlike, for example, reinforced concrete structures), but even complement it.

It is necessary to study the mechanical properties of composite sorbents and develop respective technical regulations to implement this technology.

REFERENCES

1. Timofeeva S.S. State and prospects of development of methods of wastewater treatment of dyeing and finishing industries. *Chemistry and Technology of Water*. 1991; 13(6):555-570. (rus.).
2. Sizyh M.R., Batoeva A.A., Timofeeva S.S. Local treatment of dye-finishing works wastewater. *Water Supply and Sanitary Technique*. 2013; 3-1. (rus.).
3. Timofeeva S.S., Cheremnyh N.V. Extraction of triphenylmethane dyes by macrophytes. *Water resources*. 1988; 2:144-149. (rus.).
4. Timofeeva S.S. Application of integrated wastewater treatment technology of dyeing and finishing production. *Vodamagazine*. 2013; 5(69):38-41. (rus.).
5. Batoeva A.A., Sizyh M.R., Aseev D.G. Combined oxidative technologies for sewage treatment from

dyeing and finishing factories. *Proceedings of Irkutsk State Technical University*. 2010; 3:77-80. (rus.).

6. Yaseen D.A., Scholz M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2019; 16(2):1193-1226. DOI: 10.1007/s13762-018-2130-z

7. Men'shova I. I., Safonov V.V., Bululukova I.I. Application of shungite sorbent material in adsorption refining of sewage containing water soluble dyes. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti*. 2013; 2:84-87. (rus.).

8. Pyrkova M.V., Men'shova I. I., Frolova E.A., Chupartinova E.M. Sorbents in wastewater treatment of dyeing and finishing production. *Butlerov Communications*. 2014; 37(2):66-70. (rus.).

9. Sverguzova S.V., Shajhiev I.G., Grechina A.S., Shajhieva K.I. Use of waste from processing biomass of oat as sorption materials for removing pollutants from water media (literature review). *Construction Economic and Environmental Management*. 2018; 2(67):51-62. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36489710> (rus.).

10. Queiroz M.T.A., Queiroz C.A., Alvim L.B., Sabará M.G., Leão M.M.D., De Amorim C.C. Restructuring in the flow of textile wastewater treatment and its relationship with water quality in Doce River, MG, Brazil. *Gestão&Produção*. 2019; 26(1):1-14. DOI: 10.1590/0104-530x1149-19

11. Tahir U., Yasmin A., Khan U.H. Phytoremediation: potential flora for synthetic dyestuff metabolism. *Journal of King Saud University Science*. 2016; 28(2):119-130. DOI: 10.1016/j.jksus.2015.05.009

12. Misra M., Akansha K., Sachan A., Sachan S.G. Removal of dyes from industrial effluents by application of combined biological and physicochemical treatment approaches. *Combined Application of Physicochemical & Microbiological Processes for Industrial Effluent Treatment Plant*. Singapore, Springer, 2020; 406. DOI: 10.1007/978-981-15-0497-6-17

13. Wong S., Ngadi N., Inuwa I.M., Hassan O. Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: a short review. *Journal of Cleaner Production*. 2018; 175:361-375. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.12.059

14. Dzhubari M.K., Alekseeva N.V., Baziyani G.I., Taha V.S. Methods for removing pigments from waste water. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*. 2021; 332(7):54-64. DOI: 10.18799/24131830/2021/7/3263 (rus.).

15. Kasperchik V.P., Yaskevich A.L., Bil'dyukovich A.V. Combined scheme for purification of waste waters of dying manufacture. *Vodoochistka*. 2018; 8:11-14. (rus.).

16. Kumbasar E.A., Korlu A. *Textile wastewater treatment*. Croatia, InTechOpen, 2016; 124. DOI: 10.5772/60627

17. Jamee R., Siddique R. Biodegradation of synthetic dyes of textile effluent by microorganisms: an environmentally and economically sustainable approach. *European journal of microbiology & immunology*. 2019; 9(4):114-118. DOI: 10.1556/1886.2019.00018

18. Shi Y., Yang Z., Xing L., Zhang X., Li X., Zhang D. World Recent advances in the biodegradation of azo dyes. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2021; 37(8):137. DOI: 10.1007/s11274-021-03110-6.

19. Roy D.C., Biswas S.K., Saha A.K., Sikdar B., Rahman M., Roy A.K., Prodhan Z.H., Tang S.S. Biodegradation of Crystal Violet dye by bacteria isolated from textile industry effluents. *PeerJ*. 2018; 6:e5015. DOI: 10.7717/peerj.5015

20. Mendes M., Cassoni A.C., Alves S., Pintado M.E., Castro P.M., Moreira P. Screening for a more sustainable solution for decolorization of dyes and textile effluents using *Candida* and *Yarrowia* spp. *Journal of Environmental Management*. 2022; 307:114421. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.114421

21. Prasad R. Phytoremediation for Environmental Sustainability. *Wastewater*. Springer, Singapore. DOI: 10.1007/978-981-16-5621-7-10

22. Chandanshive V.V., Rane N.R., Gholave A.R. Patil Efficient decolourization and detoxification of textile industry effluent by *Salvinia molesta* in lagoon treatment. *Environmental Research*. 2016; 150:88-96. DOI: 10.1016/j.envres.2016.05.047

23. Chandanshive V.V., Rane N.R., Tamboli A.S., Gholave A.R. Co-plantation of aquatic macrophytes *Typha angustifolia* and *Paspalum scrobiculatum* for effective treatment of textile industry effluent. *Journal of Hazardous Materials*. 2017; 338:47-56. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.05.021

24. Chandanshive V.V., Kadam S.K., Khandare R.V., Kurade M.B., Jeon B.-H., Jadhav J.P., Govindwar S.P. In situ phytoremediation of dyes from textile wastewater using garden ornamental plants, effect on soil quality and plant growth. *Chemosphere*. 2018; 210:968-976. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.07.064

25. Leonova M.S. *Development of technology for the preparation of charge from technogenic raw materials for the production of silicon : dissertation of the Candidate of Technical Sciences*. Irkutsk, 2017; 202. (rus.).

26. Bazhin V.Yu., Patrino R.K. Modern methods of processing spent refractory lining of aluminum electrolyzer. *Novye ognepory/New Refractories*. 2011; 2:39-42. (rus.).

27. Sedyh V.I. Problems of processing carbon-containing waste of aluminum production. *Metallurgy of light and refractory metals : collection of scientific*

papers. Ekaterinburg, UGTU-UI, 2008; 143-148. (rus.).

28. Timofeeva S.S., Leonova M.S., Gorlenko N.V., Chang J.-H., Cheng S.-F. Composite sorbents based on waste from the crystalline silicon production and biochar. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2020; 408(1):012039. DOI: 10.1088/1755-1315/408/1/012039 (rus.).

29. Leonova M.S. Pelletization of silicon production dust waste of as a way to reduce ecological risks. *Technosphere Safety. XXI Century*. 2019; 4(2):142-149. DOI: 10.21285/2500-1582-2019-2-142-149 (rus.).

30. Pruidze G.N., Chachua L.Sh., Timofeeva S.S. Properties of elodea peroxidase. *Reports of the Academy of Sciences of the Georgian SSR*. 1988; 131(3):609-612. (rus.).

Received June 17, 2022.

Adopted in revised form on June 30, 2022.

Approved for publication on June 30, 2022.

B I O N O T E S: **Svetlana S. Timofeeva** — Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Head of the Department of Industrial Ecology and Life Safety; **Irkutsk National Research Technical University (INRTU)**; 83 Lermontova st., Irkutsk, 664074, Russian Federation; ID RISC: 79973; sstimofeeva@mail.ru;

Maria S. Tepina — Candidate of Sciences (Engineering), Associate Professor of the Department of Industrial Ecology and Life Safety; **Irkutsk National Research Technical University (INRTU)**; 83 Lermontova st., Irkutsk, 664074, Russian Federation; ID RISC: 735984; sstimofeeva@mail.ru;

Semen S. Timofeev — Senior lecturer at the Department of Industrial Ecology and Life Safety; **Irkutsk National Research Technical University (INRTU)**; 83 Lermontova st., Irkutsk, 664074, Russian Federation; ID RISC: 537294; sstimofeeva@mail.ru;

Dmitrii V. Ulrikh — Doctor of Sciences (Engineering), Associate Professor, Director of the Institute of Architecture and Construction; **South Ural State University (National Research University) (SUSU NRU)**; 76 Lenin prospekt, Chelyabinsk, 454080, Russian Federation; ID RISC: 562874; ulrikhdv@susu.ru.

Contribution of the authors:

Svetlana S. Timofeeva — academic advising, idea, concept of the research, paper writing.

Maria S. Tepina — idea, materials collecting, paper writing.

Semen S. Timofeev — idea, materials collecting, original text writing.

Dmitrii V. Ulrikh — paper writing, materials consolidating, text revising.

The authors declare that there is no conflict of interest.