

ОЧИСТКА НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД АВТОПРЕДПРИЯТИЙ ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ И ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫМ СОРБЕНТОМ, ПОЛУЧЕННЫМ ИЗ ОТХОДОВ САХАРНЫХ ЗАВОДОВ

Машиналар паркынан, машина оңдоочу мастерскойлордон чыккан май калдыктары менен булганган сууларды жаратылыш сорбентери жана кант чыгаруучу заводдун калдыктарынан пиролиз методу менен алынган сорбент менен тазалоо иштеринин ийгиликтүү натыйжалары изилденген.

Исследованы эффективность природных сорбентов и сорбента, полученного пиролизным способом из фильтрационного осадка сахарных заводов в процессе очистки нефтесодержащих сточных вод, образованных из автопарков, автомастерских.

Investigated the efficiency of natural sorbents and sorbent obtained pyrolysis method of filtration the sediment sugar factories in the process of cleaning oily waste water generated from vehicle fleets, garages.

Существует множество способов очистки нефтесодержащих сточных вод. Однако, физико-химические методы очистки сточных вод, т.е. с помощью сорбента по сравнению с остальными имеют ряд существенных преимуществ: например, возможность удаления из сточных вод токсичных, биохимически неокисляемых органических загрязнений; достигается более глубокая и стабильная степень очистки; возможность рекуперации различных веществ [1].

Основным сырьем для производства сорбента могут служить и органические и неорганические материалы. Многие природные материалы, такие как глины, известняк, древесные материалы, некоторые отходы производства после соответствующей обработки будут иметь большую сорбционную поверхность, развитую пористость [2].

Например, природный сорбент, т.е. глинистые частички в водной среде при $\text{pH}=7$ в целом заряжены отрицательно. На их поверхности имеются и положительно заряженные участки, обусловленные диссоциацией групп $= \text{Al-OH}$; $-\text{Fe-OH}$; $-\text{Mg-OH}$ по основному типу /3/.

Длинно цепочные органические ионы масел своими активными группами вступают в кулоновскую или иную связь с неорганическими коллоидами, обладающими противоположным зарядом. Это явление описывается в рамках разработанной Б.В. Дерягинским теории коагуляции (при различном размере частиц осаждаемого вещества и осадителя) /4/.

Если активных групп у одной молекулы масла несколько, то эффект коагулирования выше. Разветвленные углеводородные цепи, одновременное присутствие анионных и катионных групп также увеличивает эффект коагуляции. С этой целью в лабораторных условиях опыты проводили на искусственно приготовленных эмульсиях из водопроводной воды и смеси отработанных масел (автола) в различных соотношениях, а так же на реальных стоках проведены на пилотной установке УОСВ-1. Технические характеристики лабораторной установки приведены в таблице 1. В полупроизводственной установке очистки сточных вод вначале проводили с глинами. Подтверждением эффективности использования глин природных алюмосиликатов как адсорбентов-коагулянтов сточных вод служат экспериментальные результаты, полученные при полужаводской очистке промышленных и городских стоков на сконструированной и изготовленной нами опытно-промышленной установке. Полупроизводственная установка по

адсорбционной очистке сточных вод (УОСВ-1) непрерывного действия предназначена для очистки сточных вод от различных органических веществ, нефтепродуктов, красителей, хрома, моющих веществ, нефтепродуктов, ионов тяжелых металлов и других загрязнений с помощью природных и модифицированных сорбентов (например, полученного сорбента пиролизным способом из фильтрационного осадка (ФО) сахарных заводов).

Таблица 1 - Техническая характеристика установки

Производительность установки (регулируемая), м ³ /ч	3,0
Емкость, м ³ :	
Радиального отстойника	0,6
Первого контактного резервуара (смесителя)	0,9
Второго контактного резервуара	0,9
Резервуара для приготовления глиняной пульпы и модифицирования глин	0,17
Число оборотов лопастной мешалки контактных смесителей в минуту	50
Установленная мощность установки, кВт	10,2
Масса установки, кг	2000
Габаритные размеры, мм	3100x2200x3000

Установка состоит из двух металлических контактных смесителей, радиального отстойника, узла регулировки скорости подачи сточных вод в отстойник, резервуара для приготовления глиняной пульпы и электролизера с пультом управления.

Принцип действия установки основан на постоянном принудительном перемешивании сточной воды с сорбентом (либо порошкообразной, либо в виде суспензии) в контактных смесителях с последующей непрерывной подачей смеси сорбента со сточной водой в радиальный отстойник, где осаждаются отработанная в качестве адсорбента глина, которая в виде осадка собирается скребковым механизмом в приямок, затем под воздействием гидростатического давления удаляется по трубопроводу из отстойника. Очищаемые сточные воды в резервуары контактных смесителей закачивают насосом. В контактные смесители сорбент вводят путем либо непосредственной подачи отдозированного количества порошкообразной глины или ФО, либо предварительного приготовления глиняной пульпы определенной концентрации. Приготовление глиняной пульпы и процесс модифицирования глин или ФО осуществляется в резервуаре глиняной пульпы путем смешивания воды или раствора модификатора с известным количеством глины. Все рабочие органы выполнены отдельными узлами с индивидуальными приводами, что позволяет производить как отдельный, так и совместный пуск всех механизмов. Установка питается от четырех проводной сети переменного тока напряжением 380 В.

Процесс безотходной очистки сточной воды с помощью применения глинистых адсорбентов производился по прилагаемой принципиальной технологической схеме (рис 1.) .

Для проведения опытов брали литературные данные глины Аскангеля, Саригюха и глины из месторождений Науката, Кызыл-Яра, Супа-Арыпа, (6535), Кана (а-5044) с определенной степенью измельчения. Экспериментально предварительно установили, что оптимальные дозы глины составляет 5 г/л, время перемешивания 30 мин. Глина или ФО вводилась в промсток в виде суспензии, время отстаивания 12 ч. Анализы очищенной воды и исходного промстока проводили, применяя общепринятую методику /5/.

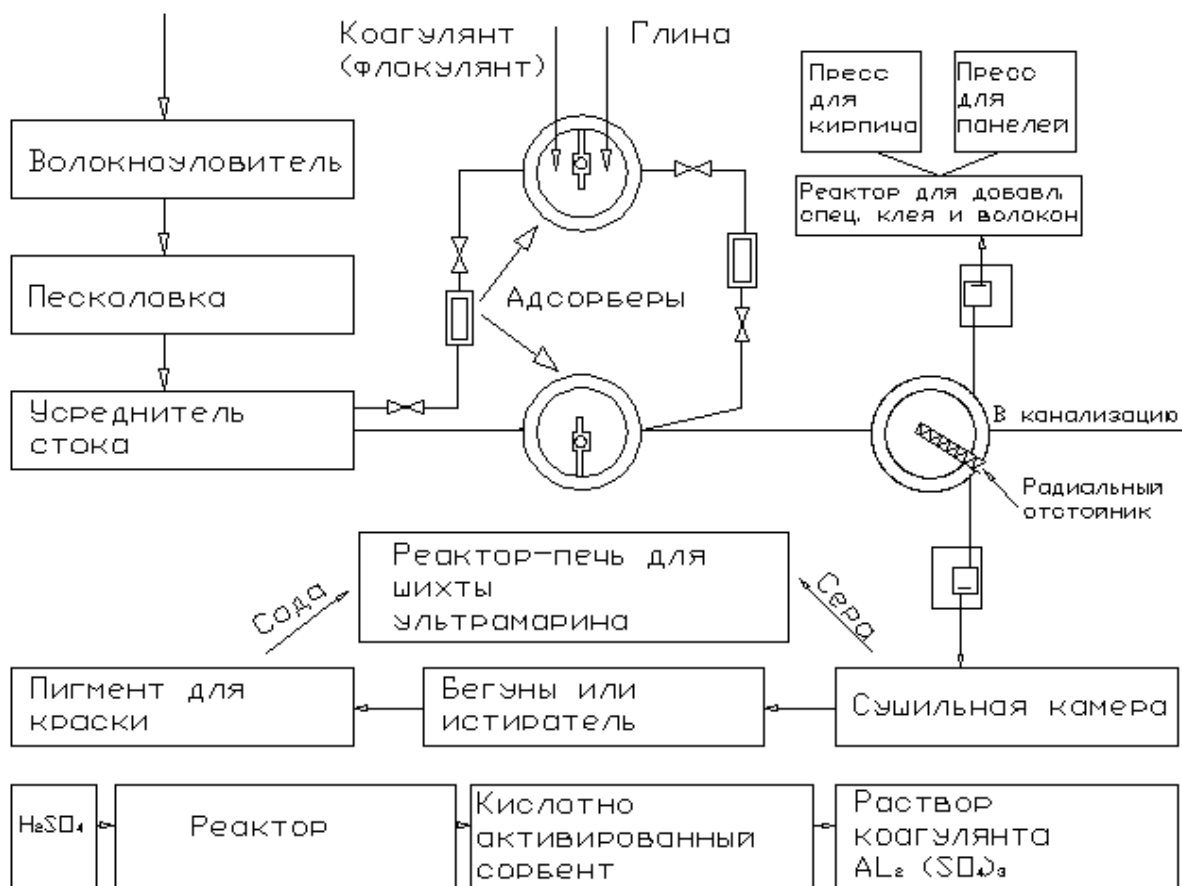


Рис. 1. Безотходная схема очистки сточных вод природными и модифицированными сорбентами

В таблице 2 представлены средние результаты анализа исходной и очищенной воды.

Таблица 2 - Доочистки стока глинами и сорбентом полученный из ФО (5,0 г/л)

Сорбент	Содержание масел, мг/л		
	Исх. вода	Очищенные сорбентом воды	
		Хлороформо экстрагируемые	Гексано экстрагируемые
Аскангельский (природный)	25	9,8	0,8
Саригюхский (прир.)	32,5	4,7	0,1
Наукатский (прир.)	25	14,4	1,6
Кызылярский (прир.)	25	14,0	0,8
Иныльчекский (прир.)	25	13,0	0,7
Асхангельск.+ фильтр (керамзит)	27,6	0,4	не обнаружено
Саригюхск.+ фильтр (керамзит)	27,6	0,4	не обнаружено
Кызылярск.+ фильтр (керамзит)	26	7,2	не обнаружено
Супаарыпский (6535)	319,2	23,6	17,3
Канский (А-5044)	319,2	71,3	64,8
Супаарыпск.(6535)+фильтр (керамзит)	319,2	10,1	7,4
Канский (А-5044)+фильтр (керамзит)	319,2	25,7	19,2
Модифицир. сорбент из ФО	27	1,4	не обнаружено

Из таблицы видно, что лучшие результаты при очистке промстока дали применения модифицированного сорбента ФО, бентонитов Аскангеля и Саригюха, а так же палыгорскитов Супа-Арыпа (6535), Кана (А5044) и глины Иньльчека. Несмотря на значительные улучшения нормируемых показателей качества промстока после обработки глинами, концентрация нефтепродуктов, загрязняющих воду, превышает ПДК, установленные на воду для сброса в открытые водоемы. Поэтому для более эффективной очистки в технологическую схему был введен фильтр с загрузкой из керамзита, т.е. осветленную воду после обработки глинами подали на фильтр.

Использование бентонита или палигорскита в комплексе с фильтром из керамзита позволяет достигнуть более высокой степени очистки сточной воды, что создает предпосылки для создания оборотного водоснабжения на авторемонтном предприятии (см. табл. 3).

Таблица 3 - Характеристика исходной и очищенной глинами воды Ошского авторемонтного предприятия

Сорбент	Содержание нефтепродуктов, мг/л		СПАВ, мг/л		Прозрачность, см		БПК-5, мг/л		
	Исходная вода	Очищенные воды		Исходная	Очищенная	Исходная	Очищенная	Исходная	Очищенная
		Хроформорастворимые	Гексанорастворимые						
Аскангельский	25,0	9,8	0,8	5,0	1,6	0,5	14,2	16,3	1,8
Саригюхский бетонит	25,0	1,2	0,6	5,0	1,5	0,5	12,4	16,3	1,7
Аскангельск.+керамзит	27,6	0,4	Не обнаруж	5,0	0,9	0,3	30,0	19,0	2,0
Саригюхск.+керамзит	27,6	0,4	Не обнаруж	57,0	1,0	0,3	30,0	19,0	2,3

Нами изучена также адсорбционная способность глинистых минералов и сорбента, полученного из ФО на модельных растворах с высоким (до 100мг/л) содержанием масел. Эффект очистки по отдельным образцам составлял 70-80% (керамзитовый фильтр не применяли, табл.4).

Предварительное прокалывание при температурах 400,500,600⁰С пробы кызылярского палыгорскита показали следующую зависимость. При термообработке палыгорскита до температуры 500⁰С его адсорбционная способность несколько повышается, а свыше 500⁰С падает.

Очистка маслосодержащих модельных растворов глинистыми минералами и модифицированным сорбентом, полученном из ФО /6/ приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Очистка маслосодержащих модельных растворов глинистыми минералами и ФО

Глинистые минералы и ФО	Содержание масел, мг/л			
	хлороформоэкстрагируемые	Степень очистки, %	гексаноэкстрагируемые	Степень очистки, %
<i>Исходная проба</i>	28,0	-	23,0	-
Алфатунский перлит	5,7	79,6	5,0	78,3
Ортотокойский сиенит	6,4	77,0	0,7	97,0
Алаарчинский кварцевый порфир	7,4	73,6	2,2	90,0
Канский серпентинит	6,0	78,6	0,8	96,5
Кварцевый песчаник	21,8	22,1	14,7	36,0
Мурманский нефелинсиенит	7,4	73,5	13,6	41,0
Углисто-глинистый сланец м.Теректы	15,0	46,4	7,7	67,0
«Тонсил»	22,5	21,1	12,4	46,0
ФО	4,3	84,6	0,5	97,8
<i>Исходная проба</i>	100,0	-	75,9	-
Инылчекск. глина	18,8	81,2	8,3	89,1
Черкасский монтмориллонит	52,5	47,5	39,5	48,2
Кызылярск. палыгорск.	50,5	49,5	40,6	46,5
Кызылярск. палыгорск. +600 ⁰ С	52,1	47,9	38,6	49,1
Кызылярск. палыгорск. +500 ⁰ С	17,9	82,1	16,7	78,0
Кызылярск. палыгорск.+400 ⁰ С	40,0	60,0	32,0	58,0
Сарафимовская (природная)	7,5	92,5	7,4	90,0
ФО	5,4	94,6	5,1	93,2
<i>Исходная проба</i>	109,0	-	100,6	-
Кызылярск. палыгорск.+4г синтефикса	48,3	56,0	44,3	56,3
Таганский бентонит Кызылярск.палыгорскит +2г/л синтефикса	33,6	69,0	29,9	71,0
Аскангельск.+10г/л синтефикса	54,4	50,0	50,3	50,0
Бешкентск.бентонит	19,7	81,0	30,7	69,5
ФО	7,4	93,2	5,5	94,5

Применение органоглины (природная глина обработана катионоактивным ПАВ) менее эффективна, чем сорбция нефтепродуктов на природных алюмосиликатах. Сравнительно высокие адсорбционные свойства по очистке нефтесодержащих модельных растворов показали природные алюмосиликаты. Степень извлечения нефтепродуктов из сточных вод для канского серпентинита составила 96,5%, ортотокойского сиенита 97%, алаарчинского кварцевого порфира 90% по гексаноэкстрагируемым веществам. Степень

очистки их по хлороформэкстрагируемым веществам соответственно составляет 78,6; 77,0 и 73,6%.

Хороший эффект очистки маслосодержащих модельных растворов дают афлатунский перлит (78,3и 79,6%) и углисто-глинистый сланец месторождения Теректы (67,0 и 46,4%) при исходном содержании нефтепродукта в модельном растворе, равном 23,0 и 28,0 мг/л по гексано- и хлороформэкстрагируемым веществам. Взятая для сравнения импортная ионообменная смола «Тонсил» имеет неудовлетворительную степень извлечения нефтепродуктов из стоков (46,0 и 21,1 %).

Из приведенных опытных данных следует, что природные алюмосиликатные материалы Сарыджаза могут вполне быть использованы для очистки нефтесодержащих сточных вод автопредприятий при соответствующих положительных опытно-промышленных испытаниях непосредственно на стоках Инылчекской автобазы (табл.5).

Таблица 5 - Характеристика сточной и очищенной глинами и ФО воды Ошского автопредприятия

Сорбент	рН	БПК-5, мг О ₂ /л	Щелочно сть, мг-экв/л	СПАВ, мг/л	Содержание нефтепродуктов, мг/л	
					Хлороформо- экстрагируем ые	Гексано- экстрагируем ые
Исходная сточная	8,3	5,16	4,5	5,0	25	5,2
Инылчекский	8,3	2,18	4,0	1,5	10,0	0,6
Кызылярский	8,35	1,48	4,0	1,0	13,1	0,8
Куршабский	8,4	2,18	4,0	1,0	12,2	0,9
Инылчекск.+керамз ит					6,3	Не обнаруж.
Кызылярск.+керамз ит					8,22	“-“
Куршабск.+керамз ит					6,4	“-“
ФО	8,9	1,52	4,9	1,1	3,9	“-“
ПДК воды	Не более 3	6,5-8,5	0,5	Не более 10	-	Не более 3

Доочистка вод от нефтепродуктов эффективна, изучалась путем фильтрации нефтесодержащих сточных вод через естественные и искусственные материалы, которыми служили песок, керамзит / 7,8 /. Эффект очистки при фильтрации эмульсий через указанные фильтрующие материалы составляет 75-80%. Для повышения эффекта очистки можно дополнительно использовать волокнистые добавки: асбест и отходы асбестоцементной промышленности. Для проверки этого предположения нами проведены опыты различным количеством тонковолокнистых добавок и скоростью фильтрации (5-10м/ч). Диаметр частиц исследуемой загрузки составлял 1-2 мм во всех опытах. Результаты опытов приведены в таблице 6.

Таблица 6 - Доочистка стоков от нефтепродуктов на фильтрах с различной загрузкой

Фильтрующие материалы	Добавка волокнистых веществ	Скорость фильтрации, м/ч	Количество нефтепродуктов, мг/л		Эффект очистки, %
			исходные	после очистки	
Керамзит	10% асбестоцементной стружки	5	54,4	0,62	98,8
		7,5	53,4	0,75	98,6
		10	45,9	1,07	97,7
Песок	10% асбестоцементной стружки	5	47,4	0,14	99,7
		7,5	45,9	0,53	98,8
		10	45,9	0,9	98,0
Керамзит	20% асбестоцементной стружки	5	49,6	0,15	99,7
		7,5	49,6	0,13	99,7
		10	49,6	0,14	99,7
Керамзит	20% асбеста	5	47,2	0,14	99,7
		7,5	47,2	0,14	99,7
		10	47,2	0,15	99,7

По результатам очистки, приведенным в табл.6 можно судить об эффективности применения предлагаемых смешанных фильтров для очистки вод от нефтепродуктов. Лучшие результаты по опытным данным получены для фильтрующих смесей, содержащих в качестве добавки асбест. При добавлении асбеста в количестве 10 и 20% веса к различным фильтрующим материалам эффект очистки был примерно одинаков и составил свыше 98% независимо от скорости фильтрации очищаемого раствора. Количество нефтепродуктов в очищенной воде составляет 0,1-0,15 мг/л. Добавление асбестоцементной стружки в количестве 20% также весьма эффективна.

Для достижения хорошей степени очистки целесообразно проводить фильтрацию со скоростью 5-10 м /ч. По литературным данным известны способы регенерации фильтров горячей водой и паром (время промывки 20мин), а так же обжигом фильтрующих смесей /7/. Лучшие результаты получаются при обжиге фильтрующей смеси в течение 5-10 мин при температуре около 200⁰С. После обжига фильтрующие смеси содержат следы нефтепродуктов, имеют рыхлую структуру и могут быть повторно использованы для очистки сточных вод. При начальной концентрации нефтепродуктов 50 мг/л продолжительность фильтроцикла составляет приблизительно 40 ч.

Исследования керамзитовой загрузки, прошедшей длительную (от 2 до 8 лет) эксплуатацию в производственных фильтрах, показали незначительные изменения ее физико-структурных и гидравлических свойств. Даже после 8 лет эксплуатации они остаются более высокими, чем у кварцевого песка /8/.

Выполненные нами экспериментальные работы по доочистка промстоков от нефтепродуктов фильтрующими материалами с добавкой асбестоцементных веществ свидетельствуют о ее эффективности (степень очистки превышает 98%) и позволяет рекомендовать ее для организации на предприятии оборотного технического водоснабжения.

Из приведенных данных видно, что сорбент, полученный из новообразующего фильтрационного осадка пиролизным способом является экономичным, эффективным и удобным в применении для очистки сточных вод. Это объясняется тем, что сорбционная поверхность сорбента, полученная этим способом намного больше, т.к. в этом случае поверхность частицы самого кальция через поры органических включений также помогает сорбировать. Эффективность сорбции улучшается, соответственно с уменьшением расхода сорбента для очистки воды. Все это в целом обеспечивает положительную технико-экологическую и экономическую эффективность разработанного порошкообразного модифицированного сорбента.

Список литературы

1. Ольшанская Л.Н. Современные методы очистки и контроля сточных вод [Текст] /Л.Н.Ольшанская // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2006. - №14. – с. 103-106.
2. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды [Текст] / А.Д. Смирнов. – Л.: Химия, 1982. -168с.
3. Сартбаев М.К. Очистка сточных вод от красителей и ПАВ глинами [Текст] / М.К. Сартбаев, К.Т. Баканов // Бишкек: КыргНИИНТИ , НТД, 1989. - 152 (4469). – 4 с.
4. Яковлев С.В. и др. Очистка производственных сточных вод [Текст] / С.В.Яковлев, Е.А. Подзорова, А.И. Касперович. – М.: Стройиздат, 1979, -223 с.
5. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод [Текст] / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. - 448с.
6. Чериков С.Т.Получение сорбента способом пиролиза из фильтрационного осадка сахарных заводов [Текст] / С.Т.Чериков, М.Б. Баткибекова, А.Б. Омурзакова // Известия КГТУ им. И. Раззакова. – Бишкек, 2013. - с.169-172.
7. Турский Ю.И. Очистка производственных сточных вод [Текст] / Ю.И. Турский, И.В. Филиппова. - Л.: Химия, 1967. - 331 с.
8. Олейников С.А. Очистка сточных вод от нефтепродуктов [Текст] / С.А. Олейников // Цветная металлургия, 1992. - № 2. - с. 15-17.