



О.А. БЕЛЫЙ, БГПА,  
 А.И. РАТЬКО, ИОНХ НАН БЕЛАРУСИ,  
 А.С. ПАНАСЮГИН, БГПА, Г.В. БОНДАРЕВА, ИОНХ НАН БЕЛАРУСИ,  
 Н.В. КИТИКОВА, МИНИСТЕРСТВО ЖИЛИЩНО-КОММУНАЛЬНОГО ХОЗЯЙСТВА,  
 А.Е. ЦВЕТКОВ, БГПА

*It is shown that mineral sorbents of high activity on the basis of aluminosilicates suitable for water purification from oil products are manufactured by thermal activation of clay minerals containing organic matters.*

## ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ В МАШИНОСТРОЕНИИ И МЕТАЛЛУРГИИ

УДК 541.183.5:661.184.23

Большое число промышленных процессов связано с использованием нефтепродуктов. В результате чего их значительное количество попадает как в воды технического назначения, так и в результате аварий, утечек и халатности в сточные, а затем и в грунтовые воды и открытые водоемы. Основными источниками загрязнения вод нефте- и маслопродуктами служат протечки из гидравлических систем в технологическом оборудовании, из закалочных сред при механической обработке и прокатке металла. Для удаления указанных загрязнений используются различные методы.

В настоящее время наиболее эффективным методом, позволяющим очищать сточные воды от нефте- и маслопродуктов до уровня ПДК независимо от их химической устойчивости и без внесения в воду каких-либо вторичных загрязнений, является сорбция. Этот безынерционный равновесный процесс успешно используется как в условиях нормальной эксплуатации, так и при ликвидации аварий. В связи с этим весьма актуальным является правильный выбор сорбционного материала для решения конкретных производственных задач.

Наибольший интерес представляют активные угли (АУ), обладающие максимальным сродством к органическим молекулам. Однако, несмотря на высокие сорбционные свойства, стоимость промышленных АУ достаточно высока, что стимулирует поиск более дешевых сорбентов среди минеральных материалов и создание новых технологий их модифицирования.

Высокоактивные минеральные сорбенты на основе алюмосиликатов, пригодные для очистки воды от нефтепродуктов, получают термической активацией глинистых минералов, содержащих органические вещества. Основой для них могут выступать смешанные с органическими веществами (сапропели, целлюлоза, льняная костра и др.), которые термически обрабатывают при отсутствии кислорода с последующим прокаливанием на воздухе.

В качестве объектов исследований были выбраны активированный уголь марки КАД-иодный

(КАД) и алюмосиликатный сорбент (табл. 1), полученный на основе природной суббентонитовой глины (САГ).

Адсорбенты оценивали по ряду стандартных показателей: прочности на истирание (истирание и измельчение) и раздавливание, сорбционной емкости по метиленовому синему (эта характеристика важна при осветлении воды и удалении СПАВ и нефтепродуктов), сорбционной емкости по иоду (иодное число), бензолу (имеет значение при глубокой очистке воды от ароматических и хлорорганических соединений, нефтепродуктов, доочистке биохимически очищенных сточных вод). При оценке сорбционной емкости материалов по отношению к нефтепродуктам в качестве загрязняющих веществ использовали дизельное топливо, минеральное масло и топочный мазут.

Изучение сорбции паров бензола показало, что изотермы сорбции, измеренные на образцах КАД и САГ, имеют принципиально разную форму. Такие различия отражают преобладание микропор в пористой структуре КАД, в то время как пористая структура САГ представлена в основном мезопорами и количество микропор минимально (рис. 1, 2).

Таблица 1. Свойства адсорбентов

Характеристика	САГ	КАД
Содержание основной фракции	100	70–80
Влажность, %	1,4	7
Зольность, %	–	12
Насыпная масса, кг/м <sup>3</sup>	915	213
Сорбция по метиленовому голубому, мг/г	25	44
Иодное число	57	478
Сорбционная емкость по бензолу, мг/г	0,33	0,10
Сорбционная емкость по нефтепродуктам, мг/г	78	360
Измельчаемость, %	0,04	1,9
Истираемость, %	0,16	4,4

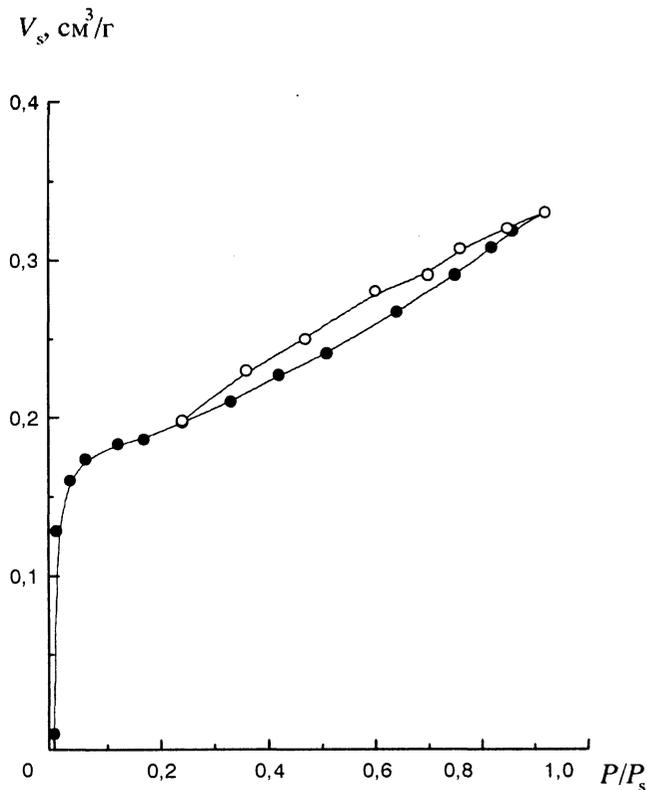


Рис. 1. Изотерма адсорбции — десорбции бензола на угле КАД-иодный

Кривые изменения величины адсорбции нефтепродуктов от его концентрации в воде свидетельствуют о резком увеличении полноты извлечения в области низких концентраций.

Обращает на себя внимание различие в насыпной массе — углеродный сорбент почти в 4,5 раза легче минерального. Следовательно, в сорбционные колонны одинакового объема минерального сорбента будет помещаться в 4,5 раза больше и этим количеством сорбента можно очистить объем воды уже сравнимый с тем, который очищается в случае использования углеродного сорбента. Так, при пропускании со скоростью 7—8 колоночных объемов в час водной эмульсии нефтепродуктов с концентрацией 0,5 г/л до норм ПДК удалось очистить 250

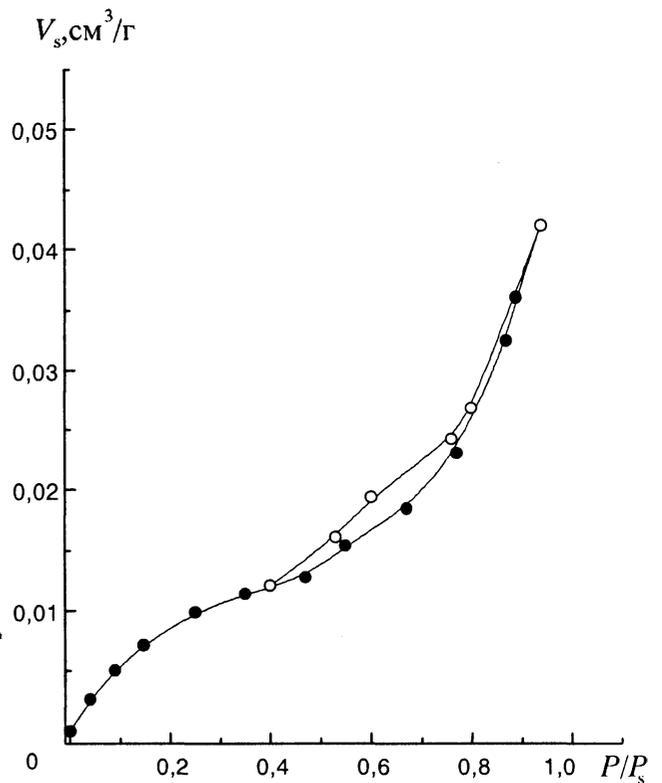


Рис. 2. Изотерма адсорбции — десорбции бензола на алюмосиликатном сорбенте

колоночных объемов при использовании КАД и 175 колоночных объемов при использовании САГ. Кроме того, минеральные сорбенты по сравнению с КАД устойчивы к истиранию и измельчению, что является положительным фактором при многократных загрузках и извлечении сорбента.

Образцы для изучения режимов регенерации готовили путем насыщения их нефтепродуктами из воды в динамических условиях. Регенерацию угольных образцов осуществляли обратной промывкой горячей водой и продувкой смесью воздуха и паров воды при температуре 200—400°C. Минеральные сорбенты, помимо этого, обрабатывали прокаливанием при 500°C и прокаливанием с продувкой воздухом. Эффективность регенерации оценивали по по-

Таблица 2. Зависимость эффективности регенерации от используемого метода

Вид топлива	Степень регенерации после обработки различным способом, %			
	обратная промывка горячей водой (90—96°C)	обработка перегретым паром (паро-воздушная смесь) 280—310°C	прокаливание при 500°C	прокаливание при 500°C с продувкой воздухом
КАД				
Дизельное топливо	60,2	86,12	—	—
Минеральное масло	54,8	77,4	—	—
Топливный мазут	47,3	72,9	—	—
САГ				
Дизельное топливо	57,7 (52,4)*	67,1	86,4 (84,3)	93,6 (88,5)
Минеральное масло	52,6 (41,8)	64,3	83,1 (80,6)	90,9 (83,4)
Топливный мазут	41,9 (35,2)	62,8	82,3 (75,8)	90,2 (82,9)

\*Степень регенерации после трех циклов сорбция — регенерация.

глощению бензола регенерированным образцом относительно емкости исходного образца.

Из табл. 2 видно, что уже после первого цикла обработки АУ воздухом адсорбционная емкость резко снижается и продолжается при последующих циклах регенерации. При этом особенно значительно падение адсорбционной емкости по метиленовому голубому. Следовательно, при регенерации АУ, насыщенного нефтепродуктами, происходит сокращение объема супермикропор. Причина этого обусловлена протеканием процессов коксования сорбированных компонентов нефтепродуктов: известно, что коксуемость нефтепродуктов в зависимости от марки составляет 0,3—12%.

Обогащение воздуха водяным паром позволило увеличить степень очистки пор АУ. Еще больший эффект дает обогащение воздуха водяным паром, при этом полная замена воздуха на водяной пар обеспечивает высокую степень регенерации, которая мало изменяется при повторных циклах. Это говорит о том, что в таких условиях скорость отгонки с водяным паром сорбированных компонентов дизельного топлива превышает скорость его коксо-

вания, что и обеспечивает освобождение заполненных адсорбатором пор.

Необходимо отметить, что обработка активного угля паром заметно сокращает время его регенерации: основная доля сорбированных компонентов отгоняется паром в течение первых 15 мин.

В отличие от КАД обратная промывка горячей водой и продувка смесью воздуха и паров воды в случае минеральных сорбентов не обеспечивает удовлетворительной степени регенерации, но высокая термоустойчивость делает возможным регенерировать их при более высоких температурах. Так, прокаливание при 500°C позволяет регенерировать САГ на 82,3 — 86,4 %, причем, используя дополнительно продувку воздухом, степень регенерации удается увеличить до 90,2 — 93,6%.

На основании сказанного выше нами сделан вывод, что при проведении процессов очистки сточных вод, содержащих нефтепродукты в больших концентрациях, целесообразно использовать мезопористые алюмосиликатные сорбенты, а на стадии доочистки до норм ПДК наиболее эффективно применение активированных углей.