

А. Б. Солодкова, Н. А. Собгайда, И. Г. Шайхиев

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АДсорбЕНТА НА ОСНОВЕ ОТРАБОТАННОГО АКТИВНОГО ИЛА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Ключевые слова: отработанный активный ил, утилизация отходов, очистка сточных вод.

Проведен анализ экологических проблем ОАО «Саратовский нефтеперерабатывающий завод», связанных с утилизацией отработанного активного ила. Исследована возможность использования данного отхода в качестве сырья при изготовлении адсорбента для очистки стоков от нефтепродукта. Предложена технологическая схема изготовления и использования адсорбента на основе отработанного активного ила.

Keywords: waste activated sludge, waste disposal, cleaning waste water.

The analysis of the environmental problems of OJSC "Saratov Oil Refinery" associated with disposal of waste activated sludge. The possibility of using this waste as a raw material in the manufacture of an adsorbent for wastewater from oil products. Flow diagrams for the manufacture and use of the adsorbent based on the waste activated sludge.

Введение

В настоящее время многие экологические проблемы нефтеперерабатывающей промышленности остаются нерешенными. Попадание нефти и ее компонентов в окружающую среду вызывает изменение физических, химических и биологических свойств и характеристик природной среды обитания, нарушает ход естественных биохимических процессов. В ходе трансформации углеводородов нефти могут образоваться более токсичные соединения, чем исходные, обладающие канцерогенными и мутагенными свойствами и стойкие к микробиологическому расщеплению [1].

Проблема снижения воздействия на окружающую природную среду от загрязнения нефтепродуктами, нефтесодержащими отходами, некачественной очисткой сточных вод (СВ), является актуальной и требующей решения проблемы для любого нефтеперерабатывающего завода Российской Федерации.

В настоящее время в Российской Федерации интенсивно развивается направление - использования для ликвидации и локализации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов с поверхности природных вод отходов промышленного и сельскохозяйственного производства [2-5]. Применяются последние и для очистки СВ от различного вида загрязнителей, в том числе и органического происхождения.

Многие предприятия нефтехимии и нефтепереработки содержат на своем балансе сооружения, используемые для очистки не только промышленных, но и коммунальных СВ, вследствие чего на предприятиях (от первичных и вторичных отстойников) накапливается в больших объемах отработанный активный ил (ОАИ), который необходимо утилизировать или перерабатывать.

Активный ил – биомасса микро- и макроорганизмов, главным образом гетеротрофов. Процессы утилизации ОАИ затруднены, т.к. отход имеет разный состав и большую влажность [6].

Для обработки и обезвреживания отработанного активного ила применяют различные технологические процессы (рис. 1).

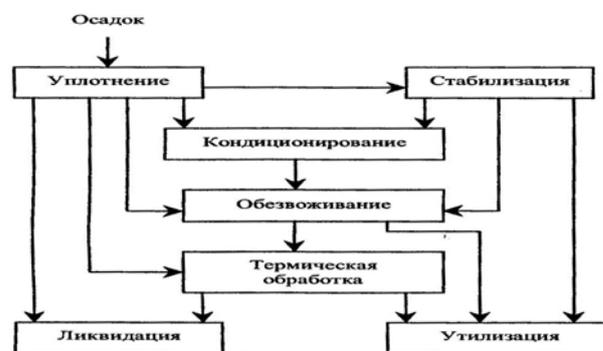


Рис. 1 - Схема процессов обработки осадков [6]

В процессе очистки СВ микроорганизмы активного ила аккумулируют соли тяжелых металлов (ТМ). Концентрации последних в микроорганизмах в десятки и сотни раз превышают их концентрации в водных средах (десятки миллиграммов в одном литре). При биологической очистке СВ промышленных предприятий в ОАИ могут накапливаться ТМ в количествах (не более мг/кг сухого вещества): 2000 - Cu, 5000 - Zn, 1800 - Ni, 1600 - Pb, 20 - Hg. Соли этих металлов снижают скорость очистки СВ [7]. Отсутствие экономических технологий извлечения ТМ из илов приводит к накоплению последних на иловых площадках (депонированию), что влечет за собой отведение новых земель, а также вторичное загрязнение окружающей среды. Если ТМ будут извлечены из отработанных илов, то последние возможно использовать как: ценное удобрение в сельском хозяйстве; белково-витаминную подкормку для животных и птиц; сырье для получения белков и аминокислот; технического витамина В₁₂ для комбикормов, а также использовать при производстве строительных материалов, асфальта, химических продуктов [8-10].

В настоящее время существуют три способа извлечения ТМ из осадков [7]:

- термический (автоклавный гидролиз, сжигание);
- ионообменный с последующей сильнокислотной обработкой;
- химическое выщелачивание концентрированными кислотами и щелочами.

Результаты и обсуждение эксперимента

Проблемы обезвреживания и дальнейшей утилизации ОАИ существуют и на ОАО «Саратовский нефтеперерабатывающий завод» («СарНПЗ»), который расположен в Заводском районе г. Саратова на правом берегу р. Волга. Предприятие функционирует с 1934 г, перерабатывая в настоящее время 6 млн. т сырой нефти в год и выпуская следующие виды продукции: бензин класса «Евро-3, 4», керосин, мазут, дизельное топливо, битум, серу, вакуумный газойль.

На «СарНПЗ» имеются очистные сооружения биологической очистки СВ, в результате чего образуется ОАИ, который направляется на илоуплотнители, затем на аэробную стабилизацию и насосом откачивается на иловые площадки. ОАИ относится к многотоннажным отходам, утилизация которого затруднена из-за высокого содержания в нем нефтепродуктов, ТМ и других токсичных примесей. В среднем образуется 3,2-3,5 м³ ОАИ на каждые 1000 м³ очищенных стоков. Отходы ОАИ «складируются» уже в течение 39 лет на девяти иловых площадках, не подвергаясь утилизации, что не отвечает современным экологическим требованиям.

Первоначально проведен химический анализ ОАИ с иловых карт и определен валовый состав элементов, содержащихся в отходе на рентгенофлуоресцентном спектрометре «Спектроскан». Анализ показал, что образцы ОАИ характеризуется высокой токсичностью из-за наличия примесей ТМ (табл.1).

Таблица 1 - Усредненный химический состав образцов ОАИ (в пересчете на сухое вещество)

Элемент	Концентрация, мг/г	Элемент	Концентрация, мг/г
Al	1,29	Cr	0,14
Si	2,74	Mn	3,97
P	3,46	Fe	27,80
S	4,58	Ni	0,14
Cl	0,70	Cu	1,04
K	1,09	Zn	1,01
Ca	8,97	Sr	0,34
Ti	0,40	Ba	0,57

Проведенный термогравиметрический анализ ОАИ (рис.2) на дериватографе, при скорости нагрева 10 град/мин показал, что процесс их разложения протекает в три этапа:

- на первом этапе 20-150 °С происходит удаление воды и легко летучих органических веществ;
- на втором этапе 150-500 °С протекает разложение органических веществ;
- на третьем этапе при температуре выше 500°С происходит неконтролируемое горение образцов и образование коксового остатка.

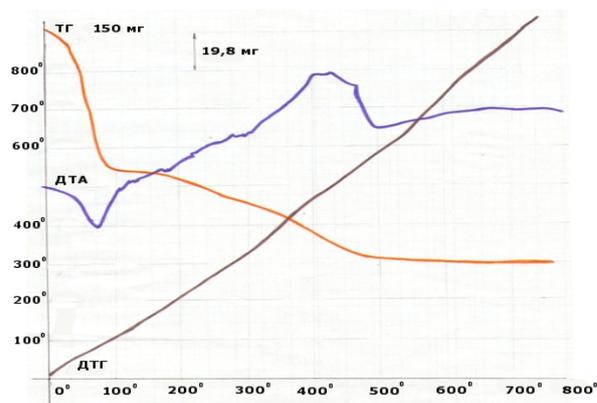


Рис. 2 -Термогравиметрический анализ ОАИ

Предложены технологические рекомендации [11] по обезвреживанию ОАИ влажностью 97% с иловых карт «СарНПЗ». Технология обезвреживания отходов состоит из следующих стадий:

- обезвоживание ОАИ влажностью 97% в муфельной печи при температуре 105°С до постоянной массы;
- механическое измельчение ОАИ до тонкодисперсного состояния. После измельчения пробы образца представляли собой порошок темно коричневого цвета с размером частиц крупностью 1-2 мм, насыпной плотностью 0,54 г/см³;
- детоксикация для удаления ионов тяжелых металлов из ОАИ путем обработки отходов малорастворимыми кальцийсодержащими реагентами (хлорная известь) в количестве 1,0 % от общей массы ОАИ.
- термическая деструкция для удаления токсичных компонентов ОАИ при 500±50°С после реагентной обработки.

Полученный материал исследовался на способность извлекать нефтепродукты из СВ «СарНПЗ». Сорбцию проводили в течение 1 часа в статических условиях в соотношении 10 г сорбента на 1 литр СВ с начальной концентрацией нефтепродуктов 32,6 мг/л. По окончании контактирования сорбент извлекался и определялась конечная концентрация нефтепродуктов методом ИК-спектрометрии на фотометре АН-1 в аккредитованной санитарной лаборатории «СарНПЗ». Проведенными экспериментами найдено, что эффективность очистки стоков от нефтепродуктов достигала 75%.

Микроструктура поверхности обезвоженного ОАИ при температуре 105 °С показала наличие микропористой поверхности (рис. 3а). Детоксикация хлорной известью приводит к образованию структур трубчатой формы, дополнительная термическая деструкция при T=500±50°С приводит к спеканию верхнего слоя (рис. 3в). Использование полученного материала в качестве адсорбента требует дополнительного измельчения.

На основании проведенных исследований предложена технологическая схема (рис. 4) по изготовлению и использованию адсорбента на основе ОАИ. Отработанный реагент рекомендуется утилизировать в качестве заполнителя с применением в строительстве, в дорожном хозяйстве и при изготовлении пеностекла.

В процессе термической обработки из ОАИ выделяются легколетучие нефтепродукты, которые рекомендуется использовать в качестве топлива или улавливать, чтобы не допустить загрязнения атмосферного воздуха.

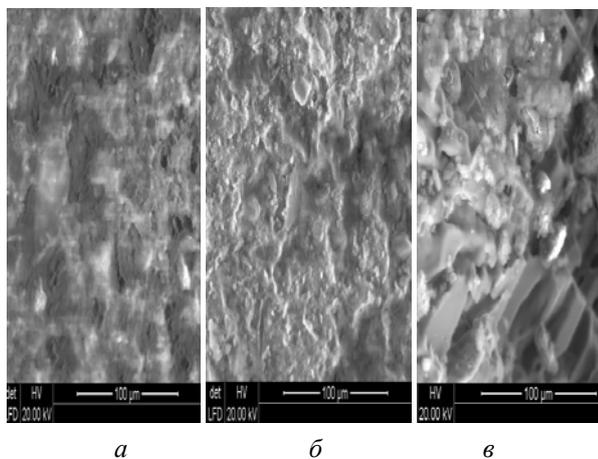


Рис. 3 - Микроструктура поверхности обезвоженного ОАИ: а) при температуре 105 °С; б) после детоксикация хлорной известью; в) после детоксикация хлорной известью и термической деструкции при 500± 50°С

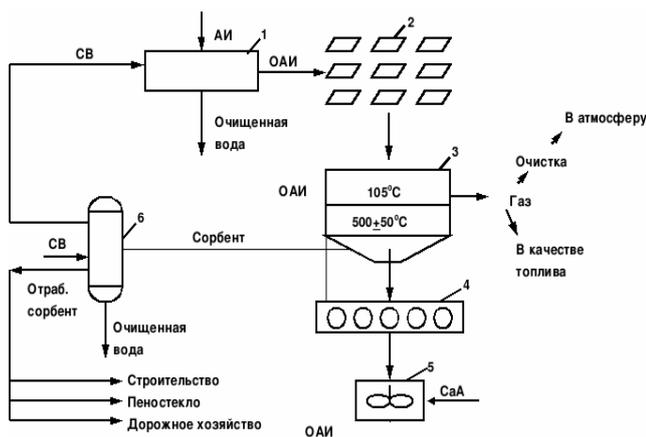


Рис. 4 - Технологическая схема изготовления и использования адсорбента из ОАИ: 1 – аэротенк; 2 – иловые площадки; 3 – муфельная печь; 4 – шаровая мельница; 5 – камера смешения реагентов; 6 – адсорбер

Проведенные сравнительные характеристики отечественных и зарубежных аналогов (табл. 2), показали, что разработанный нами сорбент **ИОТ-1** не уступает мировым аналогам, и процесс его получения характеризуется меньшими экономическими затратами.

Таким образом, предлагаемые нами технологии обезвреживания и использования ОАИ решают две основные задачи в экологии: уменьшение массы отходов отработанного активного ила и получение адсорбционного материала на его основе.

Таблица 2 - Сравнительные характеристики сорбентов

Характеристика	Сорбент	
	гидрофобизированный	полимерный
Основа сорбента	алюмосиликат	полимерные гранулы
Внешний вид	гранулы 2-35 мм	гранулы 3-10 мм
Плотность	0,07–0,75 г/см ³	0,05–0,65 г/см ³
Нефтеемкость	до 70% от веса материала	60-80% от веса материала
Водопоглощение	отсутствует	нет данных
Рабочий диапазон	5,5–8,5 рН	6–7,5 рН
Токсичность	нетоксичен	нетоксичен
Способ утилизации	практически неограниченная регенерация	органическая регенерация
Упаковка	россыпь, мешок	-
Производитель	Россия	Украина, Япония
Цена (на 2011г.)	15 000 руб/м ³	5000–10000 руб/м ³
Цена (на 2011г.)	88 у.е/т	-
Характеристика	Сорбент	
	алюмо-силикатный	торфяной
Основа сорбента	слоистый алюмосиликат	торф
Внешний вид	гранулы 8,0-0,35 мм	крошка
Плотность	0,08–0,12 г/см ³	0,06–0,3 г/см ³
Нефтеемкость	0,35–0,59 г/см ³	0,40–2,4 г/см ³
Водопоглощение	0,17-0,23 г/г	1,64–5,21 г/г
Рабочий диапазон	нет данных	нет данных
Токсичность	нетоксичен	нетоксичен
Способ утилизации	захоронение, сжигание	сжигание, захоронение
Упаковка	мешок	мешок
Производитель	Россия, США	Франция, Канада, Россия
Цена (на 2011г.)	1060– 6500 руб/т	2800–7000 руб/т
Цена (на 2011г.)	180-2350 у.е/т	350–1750 у.е/т

Микроструктурные исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки России, в рамках проекта №14.А18.21.0135 "Функциональные наноматериалы: получение, структура, свойства" (ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013г) с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Диагностика структуры и свойств наноматериалов" НИУ "БелГУ".

Литература

1. А.И. Мазур, *Экология нефтегазового комплекса*. Недра, Москва, 2003.
2. И.Г.Шайхиев, С.В.Степанова, В.А.Доможиров, И.Ш.Абдуллин, *Вестник Казанского технологического университета*, № 12, 110-117 (2011).
3. И.Г.Шайхиев, С.В.Степанова, С.М.Трушков, И.Ш.Абдуллин, *Вестник Казанского технологического университета*, № 13, 129-135 (2011).
4. И.Г.Шайхиев, С.В.Степанова, О.А.Кондаленко, И.Ш.Абдуллин, *Вестник Казанского технологического университета*, № 15, 144-150 (2011).
5. И.Г.Шайхиев, З.Т.Фазуллина, И.Ш.Абдуллин, И.Г.Гафаров, *Вестник Казанского технологического университета*, № 5, 107-110 (2012).
6. А.И. Родионов, В.Н. Клушин, В.Г. Систеер. *Технологические процессы экологической безопасности (Основы энвайронменталистики)*: Издательство Н. Бочкаревой, Калуга, 2000. – 800 с.
7. И.В. Зыкова, В.П. Панов, *Экология и промышленность России*, № 12, 29-30 (2001).
8. С.В. Храменков, В.А. Загорский, А.Н. Пахомов, А.В. Ганин, *Экология и промышленность России*, № 11, 1-3 (2002).
9. Авт. св-во СССР 882957 (1981).
10. Пат. Российская Федерация 2133231 (1999).
11. Н.А. Собгайда, Л.Н. Ольшанская, А.Б. Солодкова, *Химическое и нефтегазовое машиностроение*, №3, 32-35 (2011).

© **А. Б. Солодкова** – асп. каф. экологии и охраны окружающей среды Энгельского технол. института (филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.»; **Н. А. Собгайда** – д-р техн. наук, доц. той же кафедры, Sonata07@list.ru; **И. Г. Шайхиев** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. инженерной экологии КНИТУ.