

Бузаева Мария Владимировна

**СНИЖЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ СТОЧНЫХ ВОД,
СОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТЫ РАЗЛОЖЕНИЯ СМАЗОЧНО-
ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ, ПУТЕМ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИАТОМИТА**

03.00.16 – Экология

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Самара - 2006

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Ульяновский государственный технический университет»

Научный руководитель:

доктор сельскохозяйственных наук, профессор, Заслуженный работник высшей школы РФ Костин Владимир Ильич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор, Заслуженный деятель науки и техники РФ
Пурыгин Петр Петрович
доктор химических наук, профессор Васильченко Лидия Михайловна

Ведущая организация:

ОАО «Средневожский НИИ по нефтепереработке», г. Новокуйбышевск

Защита диссертации состоится « 5 » декабря 2006 г. в 13.00 часов на заседании диссертационного совета К 212.218.02 при ГОУ ВПО «Самарский государственный университет» по адресу: 443011, г. Самара, ул. Академика Павлова, 1, зал заседаний

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО «Самарский государственный университет» по адресу: 443011, г. Самара, ул. Академика Павлова, 1.

Автореферат разослан « 1 » ноября 2006 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета _____

Ведясова О. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Заметный вклад в экологическое неблагополучие городов вносят механообработывающие цеха машиностроительных и других предприятий. Большинство современных технологических процессов обработки металлов выполняются с применением смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ). В процессе эксплуатации СОЖ загрязняются механическими и другими примесями, подвергаются микробиологическому поражению и постепенно утрачивают свои технологические свойства. В результате предприятия вынуждены 1-2 раза в месяц направлять на разложение отработанные СОЖ, заменяя их свежеприготовленными. Доля так называемых нефтесодержащих вод (отработанные водосмешиваемые СОЖ, утечки из смазочных систем) составляет 40-60% общезаводского стока. Водная фаза после разложения СОЖ без надлежащей очистки содержит различные органические и неорганические загрязняющие вещества. При попадании в систему городской канализации они наносят значительный ущерб биоценозу активного ила городских очистных сооружений. При сбросе таких сточных вод в природные водные объекты оказывается отрицательное воздействие на экосистемы водоемов.

Удаление продуктов разложения СОЖ из воды до значений предельно допустимых сбросов возможно с использованием деструктивных методов или сорбции. С этой целью применяется извлечение растворенных веществ на природных или синтетических сорбентах. Применение природных материалов в очистке сточных вод более приемлемо с экономической точки зрения, но зачастую такие материалы не обладают необходимыми сорбционными и фильтрационными свойствами. Химическое модифицирование растворами солей металлов различных природных материалов позволяет получать сорбенты, имеющие высокую сорбционную емкость по органическим и неорганическим веществам, в том числе и образующимся в процессе разложения СОЖ. В результате модифицирования получают сорбенты с отличными от исходного минерала природой поверхности и пористой структурой и сочетающие в себе полезные свойства исходного материала и синтетических сорбентов.

Таким образом, изучение закономерностей процесса химического модифицирования природных сорбентов и разработка на их основе технических решений процессов очистки сточных вод от продуктов разложения смазочно-охлаждающих жидкостей является актуальной задачей.

Цель работы – оптимизация способа модифицирования поверхности диатомита для использования в очистке экологически опасных сточных вод, содержащих продукты разложения СОЖ.

В связи с этим были поставлены следующие задачи:

1. Определить параметры процесса модифицирования, обеспечивающие максимальную степень извлечения продуктов разложения СОЖ из воды.
2. Исследовать сорбционные и фильтрационные свойства модифицированного сорбента, влияние на них регенерации и гранулирования.

3. Изучить возможность применения полученного сорбента для очистки сточных вод от продуктов разложения СОЖ и снижения их экологической опасности.

4. Провести оценку экологической безопасности отработанного сорбента.

Исследования проводили в соответствии с тематическими планами и программами министерства образования и науки (номер государственной регистрации № 600101 «Исследования научных основ и прикладных задач безопасности и экологичности технобиосистем»). Они являются составной частью планов научной работы Ульяновского государственного технического университета и Ульяновской ГСХА.

Научная новизна.

Развит теоретический подход к оптимизации процесса модифицирования сорбентов, используемых для снижения экологической опасности сточных вод.

Предложен способ модифицирования отечественных сорбентов солями металлов, обеспечивающий оптимальную сорбционную активность для удаления продуктов разложения СОЖ из сточных вод.

Исследованы сорбционные свойства диатомитового порошка, модифицированного солями металлов

Практическая значимость работы.

Получен новый сорбент на основе диатомитового порошка для очистки сточных вод от продуктов разложения СОЖ.

Проведены производственные испытания технологического процесса очистки оборотной воды охлаждения оборудования, содержащей примеси масла и механические примеси, с использованием химически модифицированного диатомита. Технологические испытания показали, что предложенный сорбент позволяет проводить очистку воды от загрязняющих веществ до требуемых нормативов.

Рассчитана величина предотвращенного экологического ущерба при использовании модифицированного диатомита в очистке стоков.

На защиту выносятся:

уравнение для определения параметров процесса модифицирования диатомитового порошка при извлечении продуктов разложения СОЖ из сточных вод;

способ модифицирования отечественных сорбентов солями металлов, обеспечивающий оптимальную емкость диатомитового порошка;

параметры, характеризующие предотвращенный экологический ущерб при использовании модифицированного сорбента для очистки сточных вод.

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на ежегодных научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава УГТУ (2001-2006); на 2-й Международной научно-технической конференции «Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов 2005» (Тольятти, 2005); на VII Международной научно-практической конференции «Города России: проблемы строительства, инженерного обеспечения, благоустройства и экологии» (Пенза, 2005), на Международной научно-практической конференции «Молодежь и

наука XXI века», (Ульяновск, 2006), на научных конференциях профессорско-преподавательского состава УГСХА (2005-2006гг.)

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 13 печатных работ.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация изложена на 117 страницах машинописного текста, состоит из введения, 4 глав, заключения и библиографического списка, включающего 122 работ отечественных и зарубежных авторов; содержит 8 рисунков, 18 таблиц, приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы, а также основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Современное состояние проблемы очистки сточных вод от продуктов разложения СОЖ (обзор литературы). В этой главе рассмотрены существующие в настоящее время виды СОЖ, методы и средства их разложения, утилизации и очистки сточных вод от продуктов их разложения (механическая, физико-химическая, биологическая очистка). Рассмотрено отрицательное воздействие на окружающую среду соединений, образующихся при разложении СОЖ.

Особое внимание уделено использованию природных материалов в очистке и доочистке сточных вод, содержащих органические и неорганические примеси, не извлекаемые из водной фазы в процессе разложения СОЖ. Описаны существующие техника и технология приготовления сорбентов. Рассмотрены различные модификаторы и способы активирования сорбентов. Показана необходимость поиска новых эффективных модификаторов для оптимизации свойств недорогих природных сорбентов, повышающих их сорбционную способность и улучшающих фильтрационные свойства.

Глава 2. Объекты и методы исследования. Объектами исследования служили фильтропорошок, получаемый из природного диатомита Инзенского диатомового комбината (Ульяновская область) и сточные воды предприятия «Гидроаппарат», образованные водной фазой после разложения СОЖ с добавлением отработанных моющих растворов. Технология получения порошка заключается в предварительной сушке при 400⁰С, последующем обжиге при 800⁰С, размоле и разделении на фракции по крупности полученного материала. Загрязняющими веществами этих сточных являются углеводороды нефти (алканы, нафены, ароматические углеводороды). Основную их часть составляют углеводороды C₈ – C₁₇, концентрация которых может достигать десятков миллиграмм на литр, при значении предельно допустимых сбросов 1,2мг/л. Определение этой группы загрязняющих веществ осуществляли методом инфракрасной спектроскопии в диапазоне 3000-3200 см⁻¹. Кроме того в водной фазе в небольших концентрациях содержится широкий спектр разнообразных органических веществ (полярных и неполярных, азот- и кислородсодержащих), о суммарном содержании которых можно судить по величине ХПК(химического потребления кислорода) с учетом углеводов. Из-за колебания состава стоков

этого типа исследование сорбционных и фильтрационных свойств изучаемых материалов проводили на модельных смесях. Содержание масла в модельной сточной воде (дистиллированная вода с добавлением масла индустриального И-8А, используемого в процессе приготовления СОЖ) для определения степени извлечения составляло 50 мг/л.

Химическое модифицирование проводилось растворами солей железа, кальция, гидроксидами магния и кальция. При обработке порошка FeCl_3 , CaCl_2 , CaO , MgO 20 г порошка обрабатывали при перемешивании с 200 мл растворов (суспензий) с концентрацией 0,3 - 3% в течение 15 минут, центрифугировали и высушивали при 200°C .

Термохимическое модифицирование исходного порошкового сорбента раствором сульфата алюминия проводили следующим образом. К навеске порошка (Т) добавляли раствор (Ж) технического сульфата алюминия соотношении Т: Ж = 1:10, затем перемешивали 15 минут и доводили рН до определенного значения раствором аммиака. Избыток воды из полученной суспензии отделяли на центрифуге (600 об/с), а затем порошок подвергали термообработке при температуре 120 – 800°C в течение 1-3ч.

Адсорбционные характеристики исследуемых образцов определялись на лабораторной установке проточного типа. В соответствии с имеющимися литературными данными извлечения из воды углеводов в небольших концентрациях в статических условиях непригодно. Фильтрацию проводили под вакуумом (0,8 – 1 атм.). Определяли степень извлечения загрязняющих веществ из воды: $\alpha = (C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}})100\% / C_{\text{исх}}$ (где: $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация загрязняющих веществ в воде, мг/л; $C_{\text{кон}}$ – их концентрация в очищенной воде, мг/л) и полную динамическую емкость.

Глава 3 Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение. В главе приведены результаты экспериментальных исследований использования различных модификаторов для обработки фильтропорошка, определены сорбционные характеристики полученных модифицированных сорбентов.

Анализ результатов очистки сточных вод, содержащих продукты разложения СОЖ, с использованием порошков, полученных разными способами химического модифицирования, показал, что максимальное извлечение из воды как неполярных и малополярных углеводов, так и других органических веществ (более 98%), происходит на сорбенте, полученном в результате обработки диатомитового порошка раствором сульфата алюминия. Так как углеводороды – компоненты масла индустриального и попадающие в стоки с моющими растворами смазочные масла находятся в воде частично в растворенном, частично в виде прямой эмульсии, то можно предположить, что механизм извлечения загрязняющих веществ их воды комплексный: их удаление из воды происходит по принципу фильтрации и адсорбции одновременно. Неполярные углеводороды удаляются из воды фильтрацией - именно этот модификатор обеспечивает образование пор, размер которых позволяет задерживать капельки эмульсии. Дополнительные гидроксильные группы, образующиеся в

результате модифицирования, увеличивают сорбционную способность диатомитового порошка по отношению к полярным веществам.

Поэтому, объектами дальнейшего исследования явились образцы порошка, обработанные сульфатом алюминия. В ходе проведенных исследований были определены и оптимизированы основные параметры процесса модифицирования.

Для определения оптимальной температуры обработки порошок нагревали при различных температурах в диапазоне от 120 до 800⁰С в течение 2 часов.

Анализируя экспериментальные данные по исследованию сорбционных свойств порошка при разной термообработке, можно сделать вывод, что максимальная степень извлечения углеводов достигается при температуре обработки 200⁰С и составляет 98,2% (см. табл. 1).

Таблица 1

Зависимость степени извлечения углеводов из водной эмульсии от температуры обработки

($\omega(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 1\%$, рН при осаждении аммиаком равно 7, время термообработки 2ч)

Температура обработки порошка	120	150	200	300-400	400-500	700-800
Степень извлечения углеводов из воды, %	89,3	95,5	98,2	97,2	95,5	89

При добавлении раствора аммиака к порошку сорбента, обработанного раствором сульфата алюминия, образуется гидроксид алюминия. При его нагревании происходит потеря воды, приводящая к образованию различных форм оксида алюминия. Основные катионы алюминия, находящиеся в порах минерала переходят в окристаллизованный бемит $[\text{AlO}(\text{OH})]$ - мелкокристаллический оксигидроксид алюминия. Процесс его обезвоживания и кристаллизации во вторичных порах минерала сопровождается упорядочиванием структуры самого порошка диатомита. Этот процесс происходит при нагревании до 200–400⁰С.

Анализ результатов исследования влияния времени термообработки на свойства модифицированного порошка показал, что необходимая степень извлечения загрязняющих веществ (более 99%) достигается при обработке порошка (после осаждения гидроксида алюминия раствором аммиака) в течение 2 часов при 200⁰С. При последующем увеличении времени обработки степень извлечения загрязняющих веществ не повышается.

Для выяснения значения рН, обеспечивающего максимальную степень извлечения, осаждение гидроксида алюминия проводили в интервале рН от 5 до 9. Полученные результаты показывают, что наибольшая степень извлечения углеводов из воды достигается при доведении рН раствора аммиаком до 7-8 и составляет 98% (см. табл. 2). При дальнейшем увеличении рН часть алюми-

ния переходит в раствор в виде алюминатов, и, как следствие, уменьшается количество оксида алюминия на поверхности частиц диатомитового порошка.

Таблица 2

Зависимость степени извлечения углеводов из воды от pH осаждения гидроксида алюминия

($\omega(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 1\%$, время термообработки – 2ч, $t = 200^\circ\text{C}$)

Значение pH при осаждении	5	6	7	8	9
Степень извлечения углеводов из воды, %	96,8	96,8	98,0	97,8	96,4

Для определения оптимального количества сульфата алюминия, необходимого для модифицирования порошка, исходный диатомитовый сорбент (Т) обрабатывали раствором (Ж) соли с концентрацией $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,05 – 5% в соотношении Т : Ж = 1 : 10, что соответствует содержанию сульфата алюминия 5-500мг на грамм порошка. Результаты определения сорбционных и фильтрационных свойств представлены в таблице 3.

Таблица 3

Сорбционные и фильтрационные свойства порошков при обработке раствором $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ различной концентрации

Массовая доля сульфата алюминия в растворе, %	Расчетное содержание сульфата алюминия, мг/г порошка	Динамическая емкость по углеводам, мг/г порошка	Степень извлечения углеводов из воды, %	Линейная скорость фильтрации, мм/мин
0,05	5		95,2	0,21
0,1	10	183	98,	0,18
0,3	30	172	99,	0,17
0,5	50	253	99,4	0,15
0,7	70	242	99	0,22
1	100	145	98	0,29
2	200	138	96	0,23
5	500		98	0,1

Как следует из экспериментальных данных изменение степени извлечения неполярных углеводов из воды (α) зависит от содержания сульфата алюминия в сорбенте (x) и на основании изучения литературных источников, определили, что уравнение зависимости имеет вид:

$$\alpha = \alpha_0 + Cxe^{kx},$$

где α_0 – степень извлечения неполярных углеводов из воды немодифицированным диатомитовым порошком, С и к – коэффициенты. Используя результаты экспериментальных исследований, рассчитали числовые значения неизвестных коэффициентов.

$$\alpha = 95 + 0,088xe^{1-0,02x}$$

На рис. 1 представлен график этой функции и результаты экспериментальных исследований.

Таким образом, определили, что лучшими сорбционными свойствами обладает сорбент с содержанием осаждаемого $Al_2(SO_4)_3$ равным 50 мг/г порошка

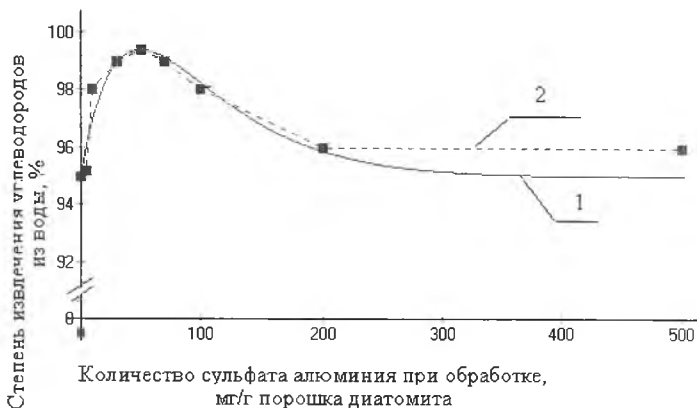


Рис. 1 Степень извлечения углеводородов из водной эмульсии в зависимости от количества сульфата алюминия, применяемого при модифицировании сорбента. 1- кривая теоретической зависимости, 2- экспериментальная кривая

Результаты исследований показывают, что максимальное значение динамической емкости (253,0 мг углеводородов на грамм сорбента) также соответствует содержанию $Al_2(SO_4)_3$, равному 50мг/г (см. табл. 3).

Таким образом, экспериментально установлено, чтобы достичь максимальных значений степени извлечения продуктов разложения СОЖ и полной динамической емкости сорбента, необходимо обрабатывать исходный сорбент 0,5 %-ным раствором сульфата алюминия в соотношении Т : Ж = 1 : 10, осаждение аммиаком проводить до рН=7, термообработку проводить при температуре 200°С в течение 2 часов. Достижение такой степени извлечения растворенной и тонкоэмульгированной части углеводородов из сточных вод значительно снижает их экологическую опасность.

При промышленном применении полученных сорбентов необходимо знать изотерму адсорбции, ориентировочную продолжительность периода работы адсорбционного слоя до проскока.

По результатам исследований адсорбции красителя метиленового голубого из водных растворов исходной и модифицированной формами сорбентов были построены изотермы адсорбции

Для полной оценки адсорбционных свойств полученных порошков изотермы адсорбции были проанализированы в соответствующих координатах линеаризации эмпирического уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра.

Предварительный графический анализ изотерм адсорбции красителя на модифицированных сорбентах и расчет значений адсорбционных параметров

свидетельствуют о лучших сорбционных свойствах диатомитового порошка с содержанием $Al_2(SO_4)_3$ равным 50 мг/г.

Определив по изотерме сорбции метиленового голубого (метиленовой сини) максимальную адсорбцию (емкость монослоя) Γ_m в уравнении Ленгмюра и, зная размер площадки, приходящейся на одну молекулу красителя, рассчитали удельную поверхность сорбентов (табл. 4)

Таблица 4

Результаты расчета удельной поверхности модифицированных сорбентов (по изотермам сорбции метиленового голубого)

Массовая доля $Al_2(SO_4)_3$ в растворе при обработке, %	0	0,1	0,5	1,0	2,0
Удельная поверхность, m^2/g	$65,8 \pm 6,9$	$118,9 \pm 9,5$	$295,4 \pm 29,1$	$264,7 \pm 23,6$	$271,6 \pm 27,6$

Анализируя экспериментально полученные значения степеней очистки воды с различным содержанием масла индустриального при температуре $10^\circ C$ и $20^\circ C$ модифицированным сорбентом, можно сделать вывод, что сорбент более эффективно извлекает углеводороды в широком диапазоне концентраций при температуре $20^\circ C$. Степень извлечения при этом достигает 99,9% (см. табл. 5).

Таблица 5

Степень извлечения масла индустриального при температуре $10^\circ C$, $20^\circ C$ в зависимости от исходной концентрации углеводородов

Содержание масла в воде до очистки, мг/л		25	50	100	250	500	1000
Извлечение при $10^\circ C$	Содержание масла в воде после очистки, мг/л	$0,35 \pm 0,09$	$0,91 \pm 0,07$	$1,90 \pm 0,38$	$13,67 \pm 0,60$	$23,37 \pm 0,29$	$112,00 \pm 2,02$
	Степень извлечения, %	98,6	98,2	98,1	94,5	95,3	88,8
Извлечение при $20^\circ C$	Содержание масла в воде после очистки, мг/л	$0,083 \pm 0,017$	$0,167 \pm 0,033$	$0,333 \pm 0,017$	$0,35 \pm 0,05$	$0,48 \pm 0,06$	$3,27 \pm 0,19$
	Степень очистки, %	99,7	99,7	99,7	99,9	99,9	99,7

По данным многочисленных исследований алюмосиликатная составляющая природных минералов, при кислой реакции среды становится источником подвижных форм алюминия, которые могут оказывать прямое токсичное воздействие на растения и способствуют дальнейшему снижению рН почвенного раствора. Трансформации кристаллической решетки под действием среды подвергаются как природный диатомит, так и подвергшийся термообработке при 800⁰С, т.е. исходный фильтровальный порошок, использующийся для модифицирования. В 100г диатомита в среднем содержится 2,5 – 3,0г Al, который в виде ионов вымывается из природного диатомита при рН<4,5, и из термически обработанного при рН<3,5.

Так как модифицирование исходного сорбента проводилось солью алюминия, то при попадании отработанного сорбента в почву при захоронении или утилизации возможно вымывание ионов алюминия под действием кислой реакции среды. В исходном диатомитовом порошке содержание окиси алюминия 7,5%, следовательно, содержание алюминия -3,97г на 100г. В процессе модифицирования содержание алюминия увеличивается до 4,76г на 100г.

Для определения экологической безопасности полученного сорбента при его утилизации, было проведено исследование выщелачивания ионов алюминия в зависимости от рН раствора извлечения. Результаты исследования представлены в таблице 6.

Анализ полученных данных свидетельствует, что выщелачивание ионов алюминия из модифицированного диатомитового порошка при низких значениях рН незначительное (1,83 – 12,5 мг/100 г сорбента) в сравнении общим содержанием алюминия в почве. Небольшое количество вымываемых ионов алюминия может быть связано с тем, что в результате термообработки почти все количество алюминия, вносимого в процессе модифицирования в сорбент, находится в виде оксигидроксида или оксида.

Таким образом, при низких значениях рН из диатомита, в том числе и модифицированного, происходит выщелачивание ионов алюминия в количестве незначительном по сравнению с его фоновым содержанием в почве.

Таблица 6

Выщелачивание ионов алюминия из модифицированного сорбента в зависимости от значения рН раствора извлечения

Исходное значение рН раствора извлечения	1	2	3	4	5	6	7-10
Конечная концентрация алюминия в растворе мкг/см ³	24,67± 0,89	10,66± 0,33	3,66±0, 88	0,67± 0,33	0,00	0,00	0,00
Выщелачивание ионов алюминия мг/100 г порошка	12,50	5,50	1,83	0,34	0,00	0,00	0,00

Для восстановления сорбционных свойств модифицированного фильтро-порошка и повторного использования его в процессе очистки воды исследовали возможность его регенерации. Химическую регенерацию проводили растворами соды, кислоты, обработкой водой при кипячении, толуолом. Термическая регенерация отработанного сорбента осуществлялась нагреванием влажного порошка течение 1 часа. Интервал значений температуры при термической регенерации 200-800 °С.

Изучение влияния различных способов регенерации сорбента на восстановление его сорбционных свойств показало, что термическая регенерация дает наилучший результат – незначительно снижается степень извлечения углеводов и сорбционная емкость. При различных способах химической регенерации степень извлечения углеводов снижается (см. табл. 7).

Таблица 7

Влияние различных способов регенерации отработанного модифицированного сорбента на его свойства

Термическая регенерация		
Температура регенерации	Степень извлечения углеводов из воды, %	Полная динамическая емкость, мг/г порошка
1. 200°С	68	105
2. 250-350 °С	77	125
3. 350-450 °С	97	165
4. 450-550 °С	77	70
5. 800 °С	45	
Химическая регенерация		
Способ регенерации сорбента		Степень извлечения углеводов из воды, %
1.	Обработка водой при 100°С	46
2.	Обработка раствором соды (1%)	68
3.	Обработка раствором H ₂ SO ₄ (0,1м)	52
4.	Обработка ацетоном при перемешивании	60
5.	Обработка ацетоном на фильтре	74

Было проведено три цикла «накопление-регенерация» с последующей оценкой сорбционных и фильтрационных свойств регенерированного порошка, результаты представлены в таблице 8

Таблица 8

Результаты низкотемпературной регенерации ($t=350-450^{\circ}\text{C}$, $\tau=1\text{ч.}$)

Этапы регенерации	Степень извлечения углеводородов из воды, %	Полная динамическая емкость регенерированного сорбента, мг/г	Восстановление сорбционной емкости, %
I регенерация	97	165	68
II регенерация	95	120	72
III регенерация	83	30	25

Таким образом, при анализе полученных экспериментальных данных можно предложить трехкратное использование модифицированного сорбента в цикле «накопление - регенерация при $350-450^{\circ}\text{C}$ в течение 1ч».

Гранулированные материалы имеют преимущества перед мелкодисперсными в условиях очистки воды фильтрованием через слой сорбента. Были проведены исследования сорбционных свойств гранулированных сорбентов. Свойства восьми образцов гранулированных сорбентов (№1 – гранулы, полученные из модифицированного диатомитового порошка; №2 – сорбент, полученный из диатомитового порошка и модифицированный после гранулирования; №3 – модифицированные гранулы, полученные из природного диатомита; №4 – модифицированные гранулы, полученные из природного диатомита с добавлением крахмала) представлены в таблице 11. Для каждого типа сорбента размер гранул: диаметр 0,5мм и 1мм, длина 5-7мм.

В целом величина извлечения загрязняющих веществ всеми гранулированными сорбентами невысокая (см. табл. 9). Минимальная степень извлечения отмечена у сорбента, полученного из природного диатомита. Это можно объяснить тем, что с ростом температуры обработки происходит спекание частиц кремнезема, в результате уменьшается удельная поверхность, и ухудшаются сорбционные свойства.

Таблица 9

Адсорбция углеводородов из водной эмульсии гранулированными сорбентами в динамическом режиме
(высота слоя сорбента - 40см, скорость фильтрации – 6м/ч, исходная концентрация углеводородов 50мг/л).

Номер сорбента	1		2		3		4	
	0,5	1	0,5	1	0,5	1	0,5	1
Диаметр гранул, мм	0,5	1	0,5	1	0,5	1	0,5	1
Степень извлечения углеводородов из воды, %	52-54	46-49	32-33	28-31	28-30	23-26	31-33	30-31

Полученные результаты свидетельствуют, что гранулирование ухудшает сорбционные свойства модифицированного порошка. Таким образом, полученный сорбент целесообразно использовать в мелкодисперсном состоянии, про-

пускающая очищаемую воду через небольшой слой порошка из-за больших потерь напора при фильтрации жидкостей.

Оценка экологической безопасности химически модифицированного сорбента в процессе его использования и утилизации. Использование модифицированного сорбента в очистке сточных вод ОАО «Гидроаппарат» приводит к снижению количества углеводов (контроль на предприятии ведется по их суммарному содержанию, которое носит название – содержание нефтепродуктов) и взвешенных веществ, поступающих со стоками предприятия в систему коммунально-бытовой канализации г. Ульяновска. В результате при их сбросе в канализацию уменьшается нагрузка на экосистемы активного ила на городских очистных сооружениях.

Был проведен расчет величины предотвращенного экологического ущерба на предприятии ОАО «Гидроаппарат» при условии очистки нефтесодержащих сточных вод модифицированным сорбентом. Расчет проводится в соответствии с методикой, предназначенной для получения укрупненной эколого-экономической оценки ущерба, предотвращенного в результате осуществления реализации природоохранных мероприятий и экологических программ. При оценке учитывается масса загрязняющих веществ, не допущенных к попаданию в окружающую среду. На участке разложения СОЖ и моющих растворов, образуется $2835\text{ м}^3/\text{год}$ нефтесодержащих сточных вод.

Следовательно, при использовании очистки нефтесодержащих сточных вод с использованием химически модифицированного диатомитового порошка предотвращенный экологический ущерб составит примерно 29 тыс. руб. (только на участке разложения СОЖ).

Глава 4 . Предложения по промышленному использованию модифицированного диатомитового порошка для очистки сточных вод от продуктов разложения СОЖ и других масло – и нефтесодержащих сточных вод.

Использование модифицированного диатомитового сорбента для доочистки сточных вод от продуктов разложения СОЖ может быть реализовано в намывных фильтрах. На территории ОАО «Строймаш» (г. Ульяновск) были проведены промышленные испытания процесса очистки оборотной воды, содержащей примеси масла и механические примеси, с использованием модифицированного диатомитового порошка. Результаты испытаний могут быть использованы для внедрения модифицированного диатомита в производственный цикл ОАО «Строймаш», а также в определенной степени для его реализации на других предприятиях.

Выводы

1. Проведены исследования сорбентов, полученных модифицированными диатомитовых порошков различными неорганическими веществами, для извлечения из сточных вод продуктов разложения СОЖ, Показано, что максимальную степень извлечения из сточных вод продуктов разложения СОЖ обеспечивает сорбент, модифицированный сульфатом алюминия.

2. Определены оптимальные параметры процесса модифицирования, обеспечивающие максимальную степень извлечения продуктов разложения

СОЖ: содержание сульфата алюминия в растворе составляет 50 мг на 1 г обрабатываемого порошка, при осаждении гидроксида алюминия аммиаком $pH = 7$, температура обработки влажного порошка $\sim 200^{\circ}C$, продолжительность термообработки - 2 ч.

3. Результаты исследования различных способов регенерации отработанного сорбента показали, что термическая регенерация обеспечивает максимальное восстановление его сорбционных и фильтрационных свойств.

4. Установлено, что отработанный сорбент не оказывает отрицательного воздействия на почву, так как выщелачивание ионов алюминия из него не превышает содержание ионов алюминия в почве и составляет, в зависимости от pH , 0,33 – 12,5 мг Al^{3+} на 100 г порошка.

5. Проведены промышленные испытания модифицированного порошка для очистки оборотной воды. Показано, что сточные воды после очистки содержат загрязняющие вещества в количествах, не превышающих ПДК.

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

I Научные статьи, опубликованные в ведущих периодических изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Бузаева М. В. Повышение качества очистки сточных вод от нефтепродуктов / М. В. Бузаева // Известия Самарского научного центра РАН (спецвыпуск ЕЛРПТ 2005). – Самара. - 2005. – Т.2. - С. 256 – 258.

II Научные статьи, опубликованные в других сборниках:

1. Долгушева М. В. Нефтепродукты и их удаление из сточных вод / М. В. Долгушева, В. М. Николаев // Тез. докл XXXV науч.-техн. конф. – Ульяновск: УлГТУ – 2001. – Ч.3. – С.33.
2. Долгушева М. В. Сорбционные свойства модифицированных фильтропорошков Инзенского завода по отношению к нефтепродуктам / М. В. Долгушева, В. М. Николаев, Е. В. Бойко // Тез. докл XXXV науч.-техн. конф. – Ульяновск: УлГТУ. - 2001. – Ч.3. – С.29.
3. Долгушева М. В. Применение местных природных сорбентов в очистке воды от нефтепродуктов / В. М. Николаев, М. В. Долгушева // Научно-технический калейдоскоп. – Ульяновск. 2001. - №1. – С.24-26.
4. Бузаева* М. В. Сравнение способов модификации фильтропорошков./ В. И. Костин, М. В. Бузаева // Сб. тр. Ульяновского научного центра «Ноосферные знания и технологии». – Ульяновск: Региональный инженерно-экологический центр УлГТУ. - 2002. – Т.5. – Вып. 2. – С.109-112.
5. Бузаева М. В. Влияние гранулирования и регенерации фильтропорошка на сорбцию нефтепродуктов // Ученые записки УлГУ, серия «Экологическая» (выпуск 3). – Ульяновск. - 2002. - С. 34.
6. Бузаева М. В. Использование химически модифицированного диатомового порошка в очистке сточных вод АО «Гидроаппарат» от нефтепродуктов /

* С 10.2001 фамилия Долгушева изменена на Бузаева

- М. В. Бузаева, О. В. Чемаева, Н. М. Мхитарян // Тез. докл XXXIX науч.-техн. конф. – Ульяновск: УлГТУ. - 2005 – Ч. 2 – С.35.
7. Бузаева М.В. Использование химически модифицированных природных сорбентов в процессах очистки сточных вод от нефтепродуктов // М. В. Бузаева, В. В. Савиных, В. И. Костин // Региональный вестник молодых ученых. – Москва. - 2005. - №2. – С. 89-90.
 8. Бузаева М. В. Применение модифицированного сорбента для очистки сточных вод от нефтепродуктов. / М. В. Бузаева // Естествознание и гуманизм.– Томск. - 2004. - №2.- Т.1. – С.90.
 9. Бузаева М. В. Оптимизация параметров химического модифицирования фильтропорошка, применяемого для очистки сточных вод от нефтепродуктов // В. И. Костин, В. В. Савиных, М. В. Бузаева // Сб. материалов VII Межд. научн.-практ. конф. «Города России: проблемы строительства, инженерного обеспечения, благоустройства и экологии». – Пенза.- 2005. – С. 109-111.
 10. Бузаева М. В. Очистка сточных вод от нефтепродуктов с использованием химически модифицированного природного сорбента / В. И. Костин, В. В. Савиных, М. В. Бузаева // Сб. материалов VII Межд. научн.-практ. конф. «Города России: проблемы строительства, инженерного обеспечения, благоустройства и экологии». – Пенза. 2005. – С. 111-113.
 11. Бузаева М. В. Исследование адсорбции нефтепродуктов и красителей из воды модифицированными сорбентами / М. В. Бузаева // Сб. материалов Межд. научн.-техн. конф. «Молодежь и наука XXI века». – Ульяновск. 2006. – С. 147-151.
 12. Бузаева М. В. Теоретические и экспериментальные исследования свойств модифицированных сорбентов / М. В. Бузаева, О. В.Чемаева // Тез.докл XXXIX науч.-техн. конф. – Ульяновск: УлГТУ. - 2006– Ч.2 – С.35.