



УДК 661.183.2:628.3

Особенности доочистки сточных вод гальванических производств от дизельного топлива современными активными углями

Нистратов А.В.¹, Клушин В.Н.¹, Мухин В.М.²,
Колесников А.В.¹, Беккерова Ю.В.¹

¹ ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва
2 ОАО «ЭНПО «Неорганика», Электросталь

Поступила в редакцию 18.10.2013 г.

Аннотация

В статье представлены результаты сравнительных испытаний современных порошковых активных углей в процессе очистки сточных вод от дизельного топлива в присутствии гидроксидов Fe(III), Cu(II), Ni(II), Zn(II). Исследовано влияние состава сточных вод, вида и дозы активного угля на эффективность удаления загрязнения. Активный уголь ОУ-Б рекомендуется как адсорбент, обеспечивающий степень очистки от дизельного топлива 80-100 % для большинства составов сточных вод при дозе 1 г/л и времени перемешивания 30 мин.

Ключевые слова: очистка, сточные воды, дизельное топливо, активные угли

The article presents the results of comparative tests of modern powdered active carbons in the process of purification of waste water from diesel fuel in presence of Fe(III), Cu(II), Ni(II), Zn(II) hydroxides. The influence of wastewater composition, active carbon type and dose on the efficiency of pollution removal is explored. Active carbon OU-B is recommended as an adsorbent, providing 80-100 % degree of purification from diesel fuel for most of the wastewater compositions at the dose 1 g/l and mixing time 30 minutes.

Keywords: purification, waste water, diesel fuel, active carbons

Введение

Образование сточных вод, загрязнённых тяжёлыми металлами (ТМ), поверхностно-активными веществами и нефтепродуктами (НП), характерно для предприятий горно-обогатительного комплекса, гидро- и электрометаллургических, а также гальванических производств [1]. Эти стоки обычно представлены гетерогенными системами, содержащими НП как в растворённом, так и в эмульгированном состоянии. Для удаления эмульгированных органических примесей успешно применяют механические (отстаивание, фильтрование) и физико-химические (экстракция, флотация, сорбция) методы. Электрофлотационная технология, в частности, нашла свою нишу в очистке сточных вод гальванических производств от взвешенных веществ, НП и ПАВ [2,3]. Авторами работы [4] предложено использовать комплексные электрофлотомембранные технологии для очистки стоков электрометаллургических производств, обеспечивающие возврат очищенной воды в технологический процесс.

Однако эффективность извлечения НП перечисленными методами ограничена, а удаление их растворённой части представляет достаточно серьёзную проблему. Решение задач глубокого извлечения из воды загрязняющих её органических примесей обычно реализуют с привлечением метода адсорбции с использованием активных углей. Их высокоразвитая микропористость резюмируется большой удельной поверхностью, что [5] делает их практически незаменимыми средствами глубокой очистки воды от нефтяных углеводородов. Анализ литературных данных свидетельствует, что адсорбенты этого класса поглощают растворенные НП всем своим объёмом под действием как адсорбционных, так и капиллярных сил, причём ведущая роль в таких процессах принадлежит микропорам используемых поглотителей.

Известно [6], что активные угли из древесного сырья способны эффективно удалять из стоков растворённые нефтепродукты, особенно ароматические углеводороды; альтернативой им служат адсорбенты на каменноугольной основе с повышенной прочностью. В отечественной практике для адсорбционного извлечения нефтепродуктов используют главным образом гранулированные активные угли промышленного производства: АГ-3, АГ-5, БАУ (ОАО «Сорбент») [5,7], КАД, ДАК [8]. Активный уголь марки АГ-3 из каменноугольного сырья и ряд его аналогов [9] благодаря высокой эффективности и наибольшей доступности нашли применение в нашей стране для удаления нефтепродуктов при водоподготовке. Среди импортных активных углей для решения подобных задач применяются такие марки, как и 207С (Sutcliffe Carbons) [7], F-300, ВL и РНОМ (ChemvironCarbon) [10].

Задача удаления нефтепродуктов, ориентированная на переработку стоков гальванических производств, требует испытания наряду с уже известными новыми образцами активных углей, предназначенных для водоочистки. Присутствующие в стоках после электрофлотационной очистки эмульсии нефтепродуктов и суспензии гидроксидов металлов обуславливают применение адсорбентов в порошковой форме. Авторами настоящей работы выполнена сопоставительная оценка эффективности использования ряда образцов современных активных углей промышленного и опытного производства для доочистки указанных сточных вод от дизельного топлива.

Эксперимент

В качестве объектов очистки использованы моделирующие гальванические стоки щелочные системы ($\text{pH} = 9,5-10,5$), приготовленные на водопроводной воде и содержащие комбинации зимнего дизельного топлива (ДТ) производства «Лукойл» (в дозах 1-10 мл/л) и гидроксида одного из четырех металлов (железа, меди, никеля, цинка) в концентрациях 1-10 мг/л на фоне сульфата натрия (1 г/л). Такие составы в ряде гальванических производств соответствуют сточным водам операций обезжиривания и промывки деталей, подвергнутым коррекции рН и электрофлотации [3]. Испытуемые адсорбенты представлены порошками фракции $\leq 0,1$ мм промышленных активных углей (АУ) российских и зарубежных марок на основе каменноугольного и растительного сырья, в том числе новых, предназначенных для эффективной водоочистки образцов, созданных в ЭНПО «Неорганика», а также таковыми высокопористых АУ на основе полиуретана (ПУ) и полиизоцианурата (ПИР), разработанных в РХТУ им. Д.И. Менделеева (табл. 1).

Таблица 1. Основные характеристики образцов промышленных и опытных активных углей для водоочистки

Показатель	Активные угли							
	ВЛ (США)	Карбо- лин	ОУ-Б	МеКС	УАФ	РНМ 200 (Вели- кобри- тания)	ПУ	ПИР
Сырьё	камен- ный уголь	опил- ки	берё- зовая древе- сина	абрико- совые косточки	камен- ный уголь	коко- совая скор- лупа	полимерные материалы	
1. Активность по йоду, %	82	118	65	110	70	103	94	99
2. Активность по метиленовому голубому, мг/г	95	363	210	310	225	246	270	390
3. Суммарный объём пор по воде, см ³ /г	0.72	0.56	0.80	1.10	0.75	0.71	-	-
4. Содержание общей золы, % масс.	6.9	2.3	5.8	3.1	11.0	2.6	17	-
5. рН водной вытяжки	7	3	2-4	-	8-9	9-11	-	-

«-» – показатель не определён стандартным методом

Высокие скорость адсорбции ДТ и полноту использования ёмкости адсорбентов обеспечивали интенсивным перемешиванием (критерий Рейнольдса $5 \cdot 10^5$) твердой и жидкой фаз. Предварительные опыты с активным углём ОУ-Б выявили рациональные условия обеспечения достижения равновесной адсорбции дизельного топлива: доза адсорбента 1 г/л и время перемешивания 30 мин при температурах 20-25 °С, которые фиксированы в последующих испытаниях.

Оценочным показателем содержания дизельного топлива в обрабатываемой воде служила концентрация общего углерода (ОУ), определяемая экспресс-методом термоокисления примесей насыщенным раствором персульфата калия при 250 °С в течение 3 мин с хроматографическим детектированием образующегося диоксида углерода. Для расчёта величин адсорбции дизельного топлива образцами АУ, продемонстрировавшими лучшие поглотительные свойства, использован селективный метод экстракции его тетрачлорметаном и измерения светопоглощения экстракта в УФ области.

Анализ дисперсности компонентов обрабатываемой воды осуществлён методом динамического рассеяния оптического излучения (лазерный диод с длиной волны 780 нм) на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Определяемый интервал размеров частиц составлял 0,001-6,5 мкм – от крупных молекул до мелкодисперсных частиц.

Обсуждение результатов

Результаты адсорбционной очистки свежеприготовленных моделей сточных вод от дизельного топлива с использованием охарактеризованных АУ в вышеперечисленных условиях представлены в табл. 2. Критерием выбора наиболее эффективного адсорбента для каждой группы модельных стоков, содержащих ТМ, установлена степень очистки по общему углероду в интервале 80-100 % для большинства составов данной группы.

Таблица 2. Эффективность очистки модельных сточных вод от дизельного топлива

Концентрация ДТ / ТМ (мл/л) / (мг/л)	Степень очистки по общему углероду, %, для АУ:							
	ВЛ	Карболин	ОУ-Б	МеКС	УАФ	РНОМ 200	ПУ	ПИР
1/0	67	88	87	96	70	73	81	91
ТМ = Fe(III)								
1/1	67	59	80	47	57	43	100	59
5/5	36	76	82	80	76	76	65	71
10/10	71	51	97	69	63	86	100	100
ТМ = Cu(II)								
1/1	31	43	76	81	79	87	50	84
5/5	60	9	34	0	73	77	77	89
10/10	30	47	59	27	53	56	60	27
ТМ = Ni(II)								
1/1	86	100	82	76	55	47	96	33
5/5	37	94	26	40	91	77	71	86
10/10	59	71	59	38	80	80	81	90
ТМ = Zn(II)								
1/1	0	0	82	95	55	91	3	73
5/5	93	27	100	47	67	100	67	73
10/10	66	19	61	51	81	54	71	59

Результаты очистки воды, содержащей железо (III), свидетельствуют, что наиболее эффективен для удаления ДТ активный уголь ОУ-Б, обладающий большой удельной поверхностью и развитой внутренней пористостью с широким диапазоном размеров пор. Примечательно, что с увеличением концентрации ДТ и ТМ степень очистки воды этим адсорбентом возрастает. Для других промышленных адсорбентов (кроме ВЛ и РНОМ 200) наибольшая степень очистки характерна для воды с соотношением ДТ/ТМ = (5 мл/л)/(5 мг/л). Среди АУ лабораторного изготовления максимальную очистку (до 100 %) обеспечивает образец ПУ, отличающийся высокой общей пористостью (75 об. %).

При обработке воды, содержащей медь (II), наиболее эффективен активный уголь РНОМ 200, для него с увеличением концентрации ДТ и ТМ степень очистки уменьшается. Для большинства испытанных адсорбентов зависимость степени очистки от концентраций ДТ и ТМ аналогична таковой для РНОМ 200, что ограничивает их применение для очистки сильно загрязнённых сточных вод. Эта особенность объясняется заполнением макропор адсорбентов агрегатами частиц нефтепродукта и гидроксида металла, которое препятствует поглощению

растворённых загрязнений. Среди образцов АУ, полученных в лабораторных условиях, глубокую очистку обеспечивает образец ПИР, обладающий наивысшей адсорбционной ёмкостью по метиленовому голубому (390 мг/г).

При очистке воды, содержащей никель (II), максимальные результаты демонстрирует Карболин, хотя с увеличением концентрации ДТ и ТМ степень очистки с его использованием уменьшается. Для других промышленных адсорбентов одинаковые закономерности изменения степени очистки с концентрацией загрязнений не наблюдаются. Оба лабораторных АУ в этих испытаниях демонстрируют сравнительно высокую эффективность.

Для воды, содержащей цинк (II), наиболее высокие результаты удаления ДТ свойственны промышленным АУ марок ОУ-Б и РНОМ 200. Эти угли обеспечивают максимальную степень очистки воды, характеризуемой отношением ДТ/ТМ = (5 мг/л)/(5 мг/л). Для других промышленных адсорбентов закономерности изменения эффективности очистки с повышением концентрации в воде загрязнений имеют различный характер. Среди АУ лабораторного изготовления наибольшую степень очистки, не превышающую однако 73 %, обеспечивает образец ПИР.

Согласно испытаниям эффективности доочистки промышленных нефтесодержащих сточных вод активными углями марок АГ-3, КАД и БАУ [9] наиболее эффективным адсорбентом оказался последний: при его использовании достигалась степень очистки не менее 97,5 %. Активный уголь КАД также обеспечивал степень удаления нефтепродуктов из сточных вод 95 %: при концентрации нефти в исходной воде до 40 мг/л содержание её в очищенной воде составляло 2 мг/л. Сопоставление показателей эффективности очистки систем только от ДТ испытанными адсорбентами из растительного сырья (Карболин – 88 %, ОУ-Б – 87 %, МеКС – 96 %) с вышеприведёнными свидетельствует о конкурентоспособности их в решении задачи очистки сточной воды от НП, которая осложняется присутствием эмульсии ДТ и суспензии гидроксидов металлов.

Из данных табл. 2 следует, что влияние выбранных металлов на процесс очистки воды названными углями разнонаправленное, в большинстве случаев отрицательное. Имеющее место улучшение очистки воды от ДТ в присутствии в ней гидроксидов тяжелых металлов гипотетически связано с их собственной коагуляционной и сорбционной способностью по отношению к нефтяным углеводородам, упоминаемой в [9]. Обратный эффект объясняется блокированием поверхности частиц активных углей гидроксидами металлов при их агрегации, подтверждаемой результатами анализа дисперсности компонентов систем (рис. 2). Активный уголь ОУ-Б демонстрирует примерно одинаковые степени очистки от ДТ в присутствии разных металлов, что делает его использование универсальным для очистки воды указанных составов.

С практической точки зрения важна доказываемая этими результатами возможность удаления большинством исследованных порошковых адсорбентов углеводородов на 70-100% из гетерогенных систем, содержащих жидкие и твёрдые частицы, какими являются охарактеризованные гальванические стоки.

С целью выявления возможности повышения эффективности очистки воды от загрязнения дизельным топливом в указанных выше условиях контакта фаз проведены эксперименты с её составами, характеризуемыми отношениями ДТ/Fe(III) = 10 (мг/л)/(10 мг/л) и ДТ/Cu(II) = 5 (мг/л)/(5 мг/л), с варьированием доз наилучшим образом зарекомендовавших себя адсорбентов ОУ-Б и ПИР в пределах 1-20 г/л. Анализ концентрации ДТ в воде до и после её адсорбционной обработки позволил констатировать, что с увеличением дозы этих поглотителей свыше 5-7 г/л степень очистки остается на уровне 70-80 %, а их адсорбционная ёмкость монотонно

снижается (рис. 1). Её максимальные значения составляют 810 и 322 мг/г для углей ОУ-Б и ПИР соответственно. По величинам этого показателя данные угли сопоставимы с промышленным адсорбентом АГ-3, для которого максимальная ёмкость по моторному маслу составила 1100 мг/г [9].

Ценную информацию о взаимодействии порошка активного угля с обрабатываемой системой даёт анализ размеров её частиц, выполненный до и после контакта фаз в указанных выше условиях на примере активного угля ОУ-Б и воды, имеющей состав ДТ/Fe(III) = 10 (мл/л)/(10 мг/л). Функции пропускания излучения и распределения частиц данной системы по размерам изображены на рис. 2 гладкими и ступенчатыми линиями соответственно, причём максимумы последних отвечают наибольшему содержанию частиц.

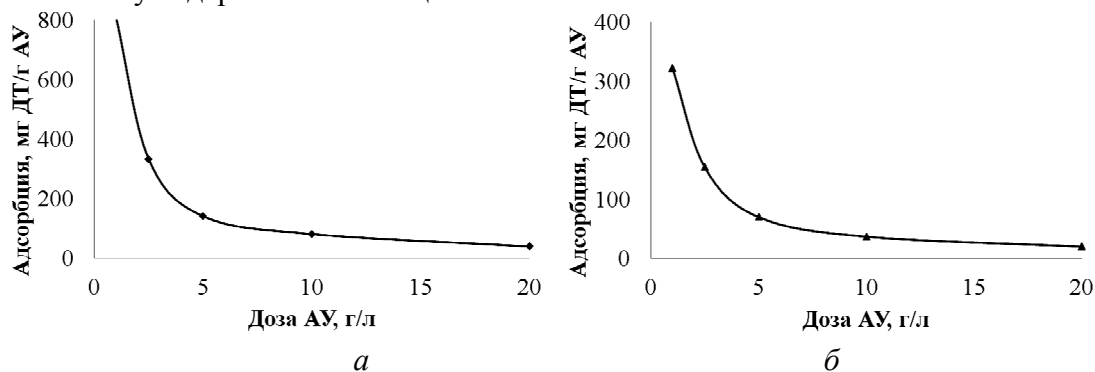


Рис. 1. Зависимости адсорбционной ёмкости по дизельному топливу от дозы активных углей: *а* – ОУ-Б; *б* - ПИР

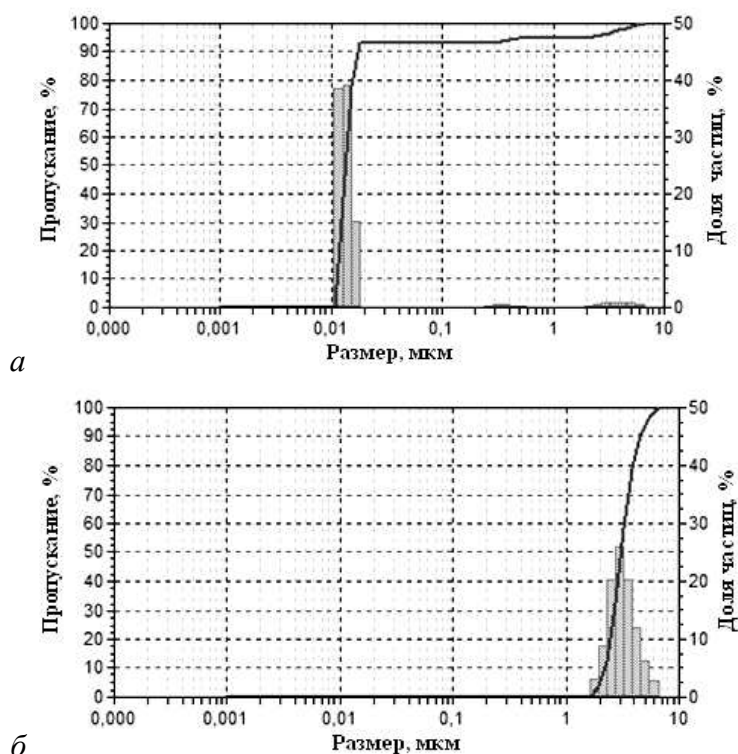


Рис. 2. Распределение частиц по размерам в системе ДТ / Fe(III) = 10 (мл/л) / 10 (мг/л) до (*а*) и после (*б*) её контакта с активным углем

В свежеприготовленной интенсивным перемешиванием фаз системе в результате суспендирования гидроксидов железа и эмульгирования дизельного

топлива образуются мелкодисперсные частицы трёх видов с преобладающим размером 0,013 мкм (рис. 2а). Добавление активного угля резко меняет агрегатное состояние системы: все её компоненты предположительно трансформируются в единые агрегаты с преобладающим размером 3,09 мкм (рис. 2б) и находятся в таком состоянии в течение всего времени обработки. Это обстоятельство благоприятствует последующему удалению из воды загрязнений, фиксированных адсорбентом, путем центрифугирования или отстаивания с последующим фильтрованием.

Регенерация отработанных мелкодисперсных активных углей, насыщенных дизельным топливом и агрегированных с гидроксидами металлов с учётом сложности её реализации представляется нецелесообразной. Напротив, утилизация отработанных адсорбентов в составе шламов гальванических производств или в соответствующих металлургических производствах представляет практический интерес как метод рекуперации удаляемых металлов.

Заключение

Сравнение результатов углеадсорбционной очистки охарактеризованных моделей сточных вод гальванических производств от дизельного топлива в концентрациях 1-10 мг/л свидетельствует, что лучшими адсорбентами среди исследованных активных углей промышленного производства являются таковые, полученные на основе растительного сырья и обладающие развитой микропористой структурой. Конкурентную им степень очистки воды от нефтепродукта обеспечивает лабораторный образец на основе ПИР.

Установлены рациональные условия углеадсорбционной обработки названных вод при интенсивности контакта фаз, соответствующей $Re_m = 5 \cdot 10^5$: доза адсорбента 1 г/л и время перемешивания 30 мин.

Использование активных углей ОУ-Б, Карболин и РНОМ 200 для обработки большинства исследованных систем обеспечивает эффективность очистки от дизельного топлива, составляющую 80-100 %.

Влияние вида металла и концентрации его в смеси с дизельным топливом в исследованных моделях сточных вод на эффективность их адсорбционной очистки имеет сложный характер.

Процесс фиксации нефтепродукта активным углем ОУ-Б в проведенных испытаниях оказался наименее чувствительным к мешающему влиянию металлов, в связи с чем этот поглотитель может быть рекомендован как универсальный адсорбент для доочистки промышленных сточных вод, загрязнённых дизельным топливом.

Список литературы

1. Абрамов А.А. Технология переработки и обогащения руд цветных металлов. М.: Горная книга, 2012. С. 59.
2. Харламова Т.А., Колесников А.В., Бродский В.А., Кондратьева Е.С. Перспективные электрохимические процессы в технологиях очистки сточных вод // Гальванотехника и обработка поверхности. 2013, Т. 21, № 1, С. 54-61.
3. Колесников А.В., Кондратьева Е.С., Гайдукова А.М. Проблемы очистки многокомпонентных стоков от примесей высокотоксичных соединений металлов электрофлотомембранными методами // Химическая промышленность сегодня. 2013, № 5, С. 40-47.

4. Десятов А.В., Колесников А.В. Бессточные системы водоснабжения электрометаллургических производств // Сборник докладов VI Международной конференции «МЕТАЛЛУРГИЯ-ИНТЕХЭКО-2013». Москва, 26-27 марта 2013, С. 109.
5. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе. Под редакцией д.т.н. В.М. Мухина // Номенклатурный каталог. М.: Издат. дом «Руда и металлы», 2003. 280 с.
6. Гарнопольский М.Г. Выбор активированного угля при проектировании сорбционной доочистки сточных вод. М.: ЦИНИС Госстроя СССР, 1976. 165 с.
7. Рябчиков В.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. М.: ДеЛи принт, 2004. 300 с.
8. Когановский А.М., Кульский А. и др. Очистка промышленных сточных вод. Киев: Техника, 1974. 257 с.
9. Передерий М.А., Кураков Ю.И., Маликов И.Н., Молчанов С.В. Сорбция нефтепродуктов углеродными сорбентами // Химия твердого топлива. 2009. № 5. С. 42-46.
10. Каталог Chemviron Carbon. Calgon Carbon Corporation. 23 p.

Нистратов Алексей Викторович – ассистент РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

Клушин Виталий Николаевич – профессор, д.т.н., профессор РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

Мухин Виктор Михайлович – профессор, д.т.н., начальник лаборатории ОАО «ЭНПО «Неорганика», Электросталь

Колесников Артём Владимирович – к.т.н., научный сотрудник РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

Беккерева Юлия Вадимовна – студент РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

Nistratov Alexey V. - assistant of MUCTR, Moscow, alvinist@yandex.ru

Klushin Vitaly N. - professor, doctor of technical sciences, professor of MUCTR, Moscow

Mukhin Viktor M. - professor, doctor of technical sciences, head of laboratory of JSC «ENPO «Neorganika», Elektrostal

Kolesnikov Artem V. - candidate of technical sciences, science researcher of MUCTR, Moscow

Bekkerewa Yulia V. - student of MUCTR, Moscow