

На правах рукописи

Трусова

ТРУСОВА ВАЛЕНТИНА ВАЛЕРЬЕВНА

**ОЧИСТКА ОБОРОТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ
НЕФТЕПРОДУКТОВ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ БУРЫХ УГЛЕЙ**

Специальность 05.23.04 – Водоснабжение, канализация, строительные системы
охраны водных ресурсов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Пенза 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Иркутский государственный технический университет»

- Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Домрачева Валентина Андреевна
- Официальные оппоненты: **Васильев Алексей Львович**
доктор технических наук, профессор,
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет», зав. кафедрой «Водоснабжение и водоотведение»
- Малюткина Татьяна Викторовна**
кандидат технических наук, доцент,
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», доцент кафедры «Водоснабжение, водоотведение и гидротехника»
- Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Дальневосточный государственный университет путей сообщения»

Защита состоится 23 мая 2014 года в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.184.02, созданного на базе ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», по адресу: 440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28, корп. 1, конференц-зал

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства» и на сайте <http://dissovet.pguas.ru/>.

Автореферат разослан: 2014 года

Ученый секретарь
диссертационного совета



Бикунова Марина Викторовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Загрязнение водоемов нефтью и сопутствующими загрязнителями – острейшая экологическая проблема во многих регионах России. Нефтепродукты (НП) являются одними из наиболее распространенных антропогенных загрязнителей поверхностных водоёмов и водотоков, а в некоторых регионах и подземных источников питьевого водоснабжения. Нефтепродукты попадают в окружающую среду в результате техногенных аварий, сброса неочищенных и недостаточно очищенных нефтесодержащих сточных вод, и в значительном количестве вследствие неорганизованного отвода ливневого и талого стоков с территорий, загрязненных различными нефтепродуктами и маслами.

Задача создания систем оборотного водоснабжения с целью снижения водопотребления, отсутствия сбросов загрязненных стоков и платы за превышение ПДК вредных веществ. Оборотные системы становятся эффективными, когда необходимое качество оборотной воды достигается при использовании простых, но эффективных способов и средств очистки. Поэтому проблема эффективной очистки нефтесодержащих сточных и оборотных вод является одной из наиболее **актуальных**.

Сорбционные методы эффективны для извлечения из сточных вод как тонко эмульгированных в воде несмешивающихся с ней углеводородов, так и ценных растворенных веществ с их последующей утилизацией, и использования очищенных сточных вод в системе оборотного водоснабжения промышленных предприятий

Одним из перспективных направлений использования ископаемых углей является их переработка в углеродные сорбенты различного назначения. Восточная Сибирь располагает богатейшей сырьевой базой для производства сорбентов. В настоящее время получены углеродные сорбенты на основе бурых углей Иркутского угольного бассейна, которые были исследованы для извлечения тяжелых металлов из производственных растворов. Особый интерес представляет их исследование с целью извлечения нефтепродуктов из производственных сточных вод.

Работа выполнялась в рамках научного направления Иркутского государственного технического университета «Разработка эффективных ресурсосберегающих технологий извлечения ценных компонентов из сточных вод и техногенных образований».

Степень разработанности темы исследования. Сведения о сорбционных свойствах сорбентов, полученных на основе ископаемых углей, приводятся в работах Передерий М.А., Тамаркиной Ю.В., Тарнопольской М.Г., Щипко М. Л., Ереминой А. О., Ступина А.Б., Зубковой Ю.Н. Несмотря на данные о сорбционных свойствах сорбентов и об их использовании для извлечения загрязнений неорганической и органической природы, актуальной остается задача получения и использования сорбентов на основе местного

сырья, обладающих высокой сорбционной способностью, простотой утилизации и невысокой стоимостью.

Цель работы: исследование сорбции растворенных и эмульгированных нефтепродуктов и разработка технологии очистки оборотных и сточных вод предприятий от нефтепродуктов сорбентом АБЗ на основе бурых углей Иркутского бассейна.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи:**

1. исследование сорбции растворенных и эмульгированных нефтепродуктов сорбентами на основе ископаемых углей;
2. изучение кинетики сорбции нефтепродуктов углеродными сорбентами;
3. теоретические исследования и установление механизма сорбции растворенных и эмульгированных нефтепродуктов сорбентом АБЗ;
4. разработка эффективной угольно-сорбционной технологии очистки сточных вод от нефтепродуктов с использованием сорбента АБЗ.

Научная новизна:

1. Впервые установлены закономерности сорбции растворенных и эмульгированных нефтепродуктов сорбентом АБЗ. Изотермы сорбции нефтепродуктов имеют вид изотермы Лэнгмюра: изотермы растворенных НП по классификации Гильса принадлежат к L-типу; изотермы сорбции эмульгированных НП по классификации БЭТ – к I типу. Установлено, что с увеличением температуры емкость сорбента АБЗ по растворенным и эмульгированным нефтепродуктам уменьшается.

2. С использованием кинетических показателей выявлено, что для сорбции дизельного топлива характерна активированная сорбция, для моторного масла – неактивированная сорбция. Сорбция нефтепродуктов протекает в переходной от диффузионной к кинетической области.

3. Теоретически определен и экспериментально подтвержден с использованием термодинамических и кинетических показателей механизм сорбции нефтепродуктов сорбентом АБЗ – физическая сорбция, обусловленная действием электростатических сил притяжения. Лимитирующей стадией сорбции является сорбция внутри гранул сорбента.

Практическая значимость работы. На основании выполненных исследований установлены оптимальные режимы сорбции нефтепродуктов сорбентом АБЗ. Проведены испытания сорбента по очистке ливневых и оборотных вод на пилотной установке. Полученные результаты подтверждают эффективность сорбента АБЗ. Разработана угольно-сорбционная технология очистки сточных вод предприятия ОАО «Иркутсккабель» от нефтепродуктов, внедрение которой позволит добиться снижения концентрации нефтепродуктов в очищенной воде до требований кабельного производства и использовать ее в оборотном водоснабжении, а также очистить промышленно-ливневую сточную воду до санитарно-гигиенических норм с дальнейшим выпуском на рельеф или в водоем. Расчетное снижение платы за использование подпиточной питьевой воды составляет 370 тыс. руб./год (в ценах 2013 г.).

Основные результаты исследований используются в учебном процессе на кафедре обогащения полезных ископаемых и инженерной экологии ИрГТУ.

Методология и методы исследования. В работе осуществлено аналитическое обобщение сведений, содержащихся в научно-технической и специальной литературе. Проведены лабораторные исследования, укрупненные лабораторные испытания и обработка экспериментальных данных математическими методами с применением программных пакетов Microsoft Office Excel. Выполнены расчеты эколого-экономической эффективности и предотвращенного экологического ущерба по общепринятым методикам.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. закономерности сорбции растворенных и эмульгированных нефтепродуктов сорбентом АБЗ;

2. кинетические зависимости сорбции нефтепродуктов сорбентом АБЗ, необходимые для определения технологических показателей и обоснования механизма сорбции;

3. обоснованный механизм сорбции растворенных предельных углеводородов линейного и разветвленного строения (с брутто-формулой $C_{16}H_{34} - C_{20}H_{42}$) и эмульгированных нефтепродуктов (дизельного топлива C_{16-20} , моторного масла C_{20-60}) сорбентом АБЗ;

4. разработанная сорбционная технология очистки сточных вод ОАО «Иркутсккабель» от нефтепродуктов с использованием сорбента АБЗ.

Достоверность результатов проведенных исследований подтверждается большим объемом аналитических, лабораторных и экспериментальных исследований; применением апробированных методов и приборов, позволяющих провести эксперименты с допустимой погрешностью; проверкой и подтверждением выводов при апробации сорбента на реальных сточных водах ОАО «Иркутсккабель», г. Шелехов и ливневых сточных водах АЗС № 1 ОАО «АНХК», г. Ангарск, Иркутская область.

Личный вклад автора заключается в выполнении основного объема теоретических и экспериментальных исследований, изложенных в диссертационной работе, включая постановку целей и задач исследования, выборе методик экспериментов, непосредственном участии в их проведении, анализе и обобщении экспериментальных результатов, формулировании обоснованных выводов, при составлении материалов публикаций и докладов.

Апробация. Материалы диссертационной работы докладывались на научно-практической конференции «Перспективы развития технологии, экологии и автоматизации химических, пищевых и металлургических производств» (Иркутск, 2010 г.); Всероссийских научно-практических конференциях «Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов» (Иркутск, 2011–2012 гг.), «Проблемы безопасности. Технологии. Управление. Новые горизонты» (Иркутск, 2011–2012 гг.), «Наука и инновации XXI века» (Сургут, 2012 г.), «Экология и научно-технический прогресс. Урбанистика» (Пермь, 2013 г.); международных научно-практических конференциях «Актуальные проблемы

науки и техники» (Уфа, 2011 г.), «Города России: проблемы строительства, инженерного обеспечения, благоустройства и экологии (Пенза, 2011 г.), «Экология. Химия и химическая технология» (Пшемысль, Польша, 2011 г.), «Актуальные научные разработки» (София, Болгария, 2012 г.); международных конференциях «Современные проблемы адсорбции» (Москва, 2011 г.); «Актуальные проблемы нефтегазовой отрасли Монголии, пути их решения» (Монголия, 2012 г.); Всероссийском симпозиуме «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности (Москва – Клязьма, 2013 г.).

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 19 работ, в том числе 4 статьи в изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией.

Общая структура диссертации. Диссертация изложена на 132 страницах и состоит из введения, 4 глав и основных выводов. Содержит 127 библиографических источников, 29 таблиц, 25 рисунков и 3 приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, основные положения, выносимые на защиту, научная и практическая значимость работы.

В первой главе представлен обзор и анализ научно-технической и патентной информации по сорбентам, используемым для очистки оборотных и сточных вод от нефтепродуктов, их получение, достоинства и недостатки. Отмечено, что для очистки сточных вод от нефтепродуктов используется большое количество сорбентов: ископаемые угли, торф, промышленные и сельскохозяйственные отходы, синтетические сорбенты. Перспективными являются сорбенты на основе ископаемых углей, получение которых имеет наибольший интерес для региона Восточной Сибири, на территории которой находятся большие запасы бурых углей. Бурые угли характеризуются пористой структурой, низкой зольностью, невысоким содержанием серы. Полученные на их основе сорбенты обладают достаточной сорбционной емкостью, экономически выгодны.

Во второй главе дана характеристика объектов и методов исследования. В качестве сорбента исследован углеродный сорбент АБЗ, полученный на основе бурого угля Тулунского месторождения (Азейский и Мугунский разрезы) Иркутского угольного бассейна. Сравнение сорбционных характеристик сорбента АБЗ проводили с промышленным сорбентом КАД-иодный.

Лабораторные исследования проводили на модельных растворах, содержащих нефтепродукты, а также на сточных водах и оборотных водах ОАО «Иркутсккабель», г. Шелехов и ливневых сточных водах АЗС № 1, г. Ангарск, Иркутская область. Водонефтяные эмульсии готовили перемешиванием воды и НП (дизельное топливо, моторное масло) с помощью высокооборотной механической мешалки. Водные растворы нефтепродуктов

получали перемешиванием дизельного топлива с дистиллированной водой, последующим отстаиванием и разделением водной и органической фаз.

В третьей главе представлены результаты лабораторных исследований сорбции нефтепродуктов в статических и динамических условиях с целью оценки сорбционных свойств сорбента АБЗ. С использованием хромато-масс-спектрометрического метода проведен анализ исходного дизельного топлива, экстрактов модельной сточной воды (растворенные НП) и сточной воды ОАО «Иркутсккабель». Анализ спектров показал, что в модельных и сточных водах присутствуют предельные углеводороды линейного и разветвленного строения.

Исследования проводили на сорбентах фракции 0,5–2,5 мм. Сорбционная активность значительно зависит от кислотности среды. Оптимальная область рН сорбции для растворенных НП (дизельное топливо) составляет рН=7,0–8,0; для эмульгированных нефтепродуктов: дизельное топливо – рН=8,5–9,5; моторное масло – рН=5,5–6,5.

При оптимальных значениях рН и времени сорбции проведены исследования сорбции НП в статических условиях. На рисунках 1,2 приведены изотермы сорбции растворенных нефтепродуктов углеродными сорбентами. Молекулярные массы нефтепродуктов (дизельного топлива и моторного масла), использованных в работе, вычислены по формуле Крэга и составляют 200,97 г/моль для дизельного топлива и 306,62 г/моль – для моторного масла.

Максимальная емкость сорбентов АБЗ и КАД-йодный по растворенным НП составляет 0,066 моль/г (13,3 мг/г) и 0,060 моль/г (12,1 мг/г), соответственно. Концентрация растворенных нефтепродуктов в модельном растворе составляет 0,034–0,036 моль/дм³ (7,0–7,2 мг/дм³). Максимальная емкость сорбентов АБЗ и КАД-йодный по эмульгированным НП составляет: дизельное топливо – 0,042 моль/г (8,4 мг/г) и 0,046 моль/г (9,2 мг/г) соответственно; моторное масло – максимальная емкость АБЗ – 0,036 моль/г (10,9 мг/г), КАД-йодный – 0,032 моль/г (9,8 мг/г). Концентрация модельных растворов эмульгированных НП составляет: дизельное топливо – 0,030–0,032 моль/дм³ (6,10–6,14 мг/дм³); моторное масло – 0,013–0,018 моль/дм³ (4,1–5,5 мг/дм³).

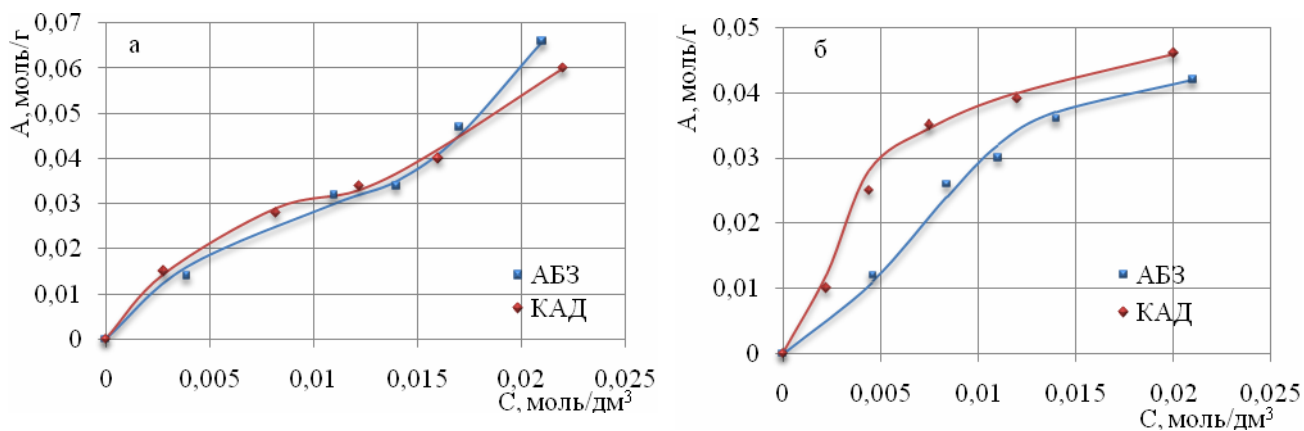


Рисунок 1 – Изотермы сорбции НП (дизельное топливо) углеродными сорбентами:
а – растворенные; б – эмульгированные

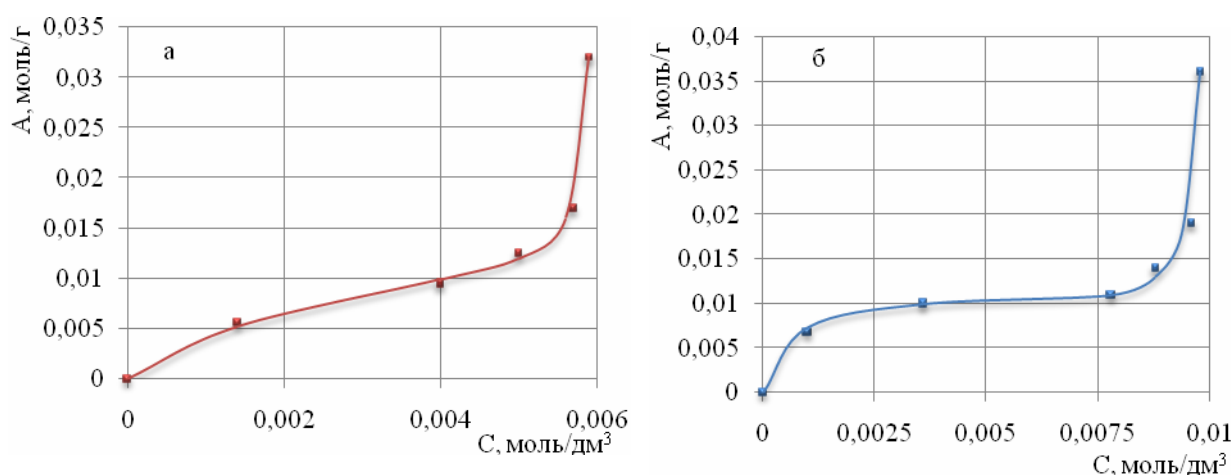


Рисунок 2 – Изотермы сорбции эмульгированных НП (моторное масло) сорбентами: а – КАД; б – АБЗ

Полученные изотермы сорбции растворенных и эмульгированных НП принадлежат к мономолекулярным изотермам Лэнгмюра. Изотермы сорбции растворенных НП по классификации Гильса принадлежат к изотермам L-типа. Изотермы сорбции эмульгированных НП (дизельное топливо и моторное масло) по классификации БЭТ принадлежат к I типу изотерм.

Для анализа изотерм адсорбции и расчета адсорбционных параметров использованы теория мономолекулярной адсорбции, уравнения Лэнгмюра и Фрейндлиха.

Экспериментальные результаты по определению изотермы адсорбции НП рассчитывали с помощью уравнения Лэнгмюра:

$$A = A_m \cdot \frac{K_L \cdot C_p}{1 + K_L \cdot C_p}, \quad (1)$$

где A – сорбционная емкость, моль/г, A_m – предельная сорбционная емкость монослоя, моль/г, K_L – константа сорбционного равновесия, C_p – равновесная концентрация, моль/дм³. Результаты расчета констант Лэнгмюра приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Постоянные уравнения Лэнгмюра

Постоянные Лэнгмюра	Растворенные НП (дизельное топливо)	Эмульгированные нефтепродукты	
		дизельное топливо	моторное масло
АБЗ			
$A_m \cdot 10^3$, моль/г	3,53	4,54	2,31
$K_L \cdot 10^{-3}$	2,48	1,54	1,73
КАД-йодный			
$A_m \cdot 10^3$, моль/г	3,02	2,77	2,69
$K_L \cdot 10^{-3}$	1,69	1,30	1,35

Чем больше константа сорбционного равновесия K_L , тем сильнее взаимодействие системы адсорбент-адсорбат. В соответствии с данными, приведенными в таблице 1, сорбент АБЗ имеет наибольшую сорбционную активность по отношению к растворенным нефтепродуктам.

В таблице 2 приведены константы уравнения Фрейндлиха (K и n), позволяющие сравнивать сорбционную активность разных сорбентов по отношению к НП. Уравнение Фрейндлиха имеет следующий вид:

$$A = K \cdot C^{1/n}, \quad (2)$$

где A – сорбционная емкость, моль/г; C – равновесная концентрация, моль/дм³; K – константа, численно равная емкости сорбента при остаточной концентрации нефтепродуктов в растворе равной единице; n – константа, характеризующая кривизну изотермы в начальной области концентраций.

Таблица 2 – Константы уравнения Фрейндлиха

Сорбент	Растворенные НП (дизельное топливо)		Эмульгированные НП (дизельное топливо)		Эмульгированные НП (моторное масло)	
	K	n	K	n	K	n
АБЗ	0,78	1,6	0,33	2,2	0,35	1,8
КАД	0,73	1,4	0,30	1,9	0,32	1,7

Из таблицы 2 следует, что сорбент АБЗ по отношению к растворенным и эмульгированным нефтепродуктам более активен, чем сорбент КАД-йодный.

Для установления закономерности сорбции НП сорбентом АБЗ проводили сорбцию в статических условиях при разных температурах: 293, 313 и 333 К. На рисунках 3–5 показаны изотермы сорбции НП сорбентом АБЗ и изостеры сорбции $\ln C = f(1/T)$.

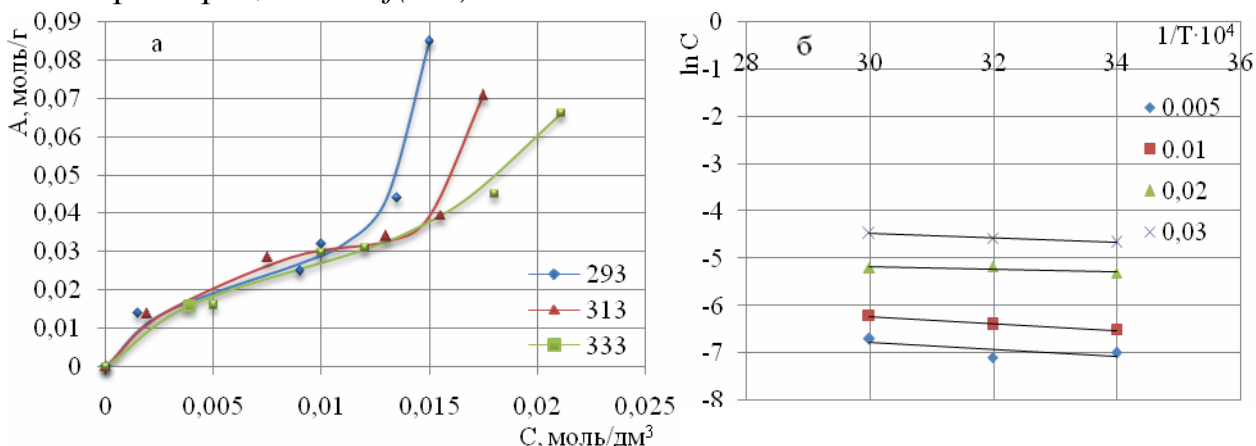


Рисунок 3 – Влияние температуры на равновесие сорбции растворенных НП: а – изотермы при температуре, К; б – изостеры: емкость, моль/г

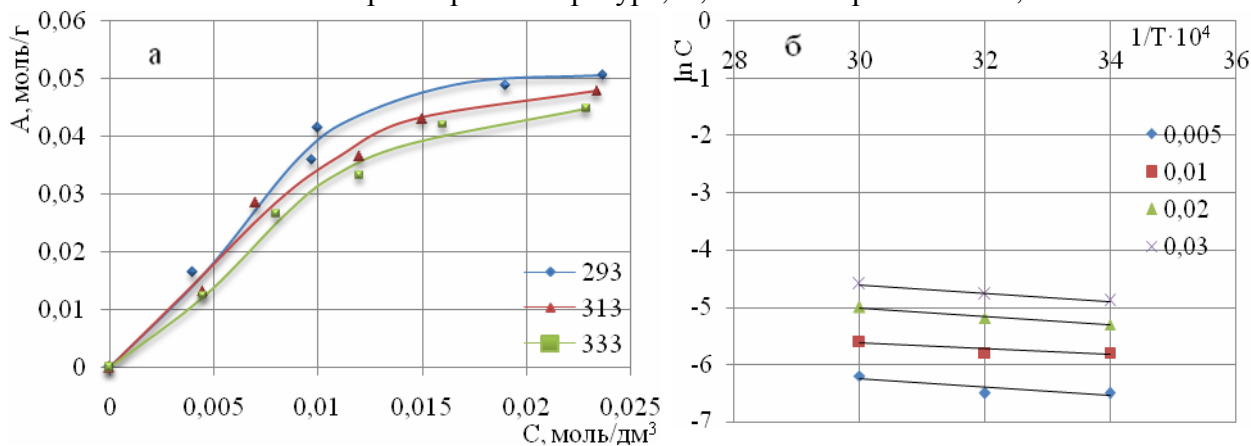


Рисунок 4 – Влияние температуры на равновесие сорбции эмульгированных НП (дизельное топливо): а – изотермы при температуре, К; б – изостеры: емкость, моль/г

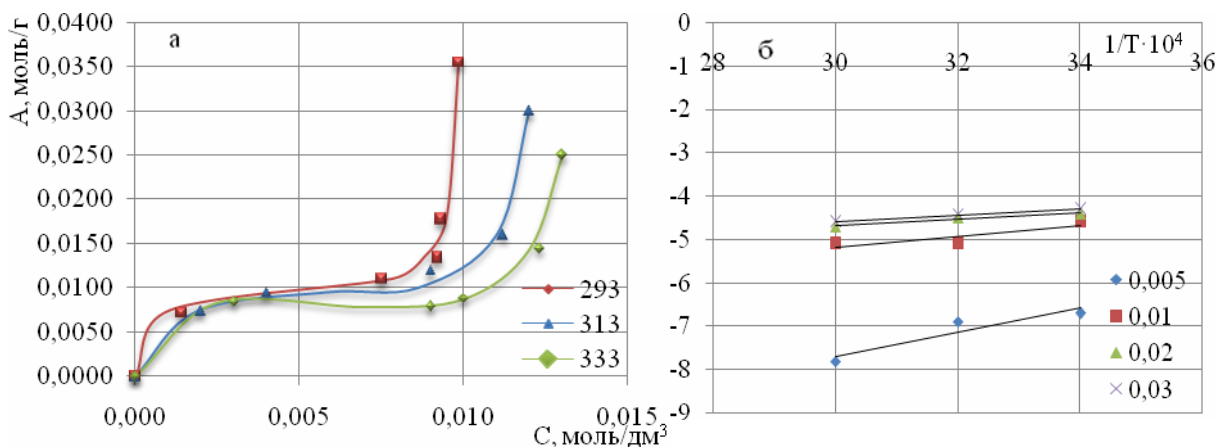


Рисунок 5 – Влияние температуры на равновесие сорбции эмульгированных НП (моторное масло): а – изотермы при температуре, К; б – изостеры: емкость, моль/г

Повышение температуры приводит к уменьшению сорбции растворенных и эмульгированных нефтепродуктов, что характерно для экзотермического процесса сорбции

Изучены кинетические закономерности сорбции нефтепродуктов сорбентом АБЗ: определены время установления сорбционного равновесия, константы скорости сорбции, энергия активации. Кинетические кривые представлены на рисунке 6. Исходная концентрация модельных растворов составляет: растворенные (дизельное топливо) нефтепродукты 0,13-0,014 моль/дм³ (26,7–28,7 мг/дм³); эмульгированные (дизельное топливо) – 0,080-0,094 моль/дм³ (16,0–19,0 мг/дм³); эмульгированные (моторное масло) – 0,041-0,045 моль/дм³ (12,7–13,9 мг/дм³).

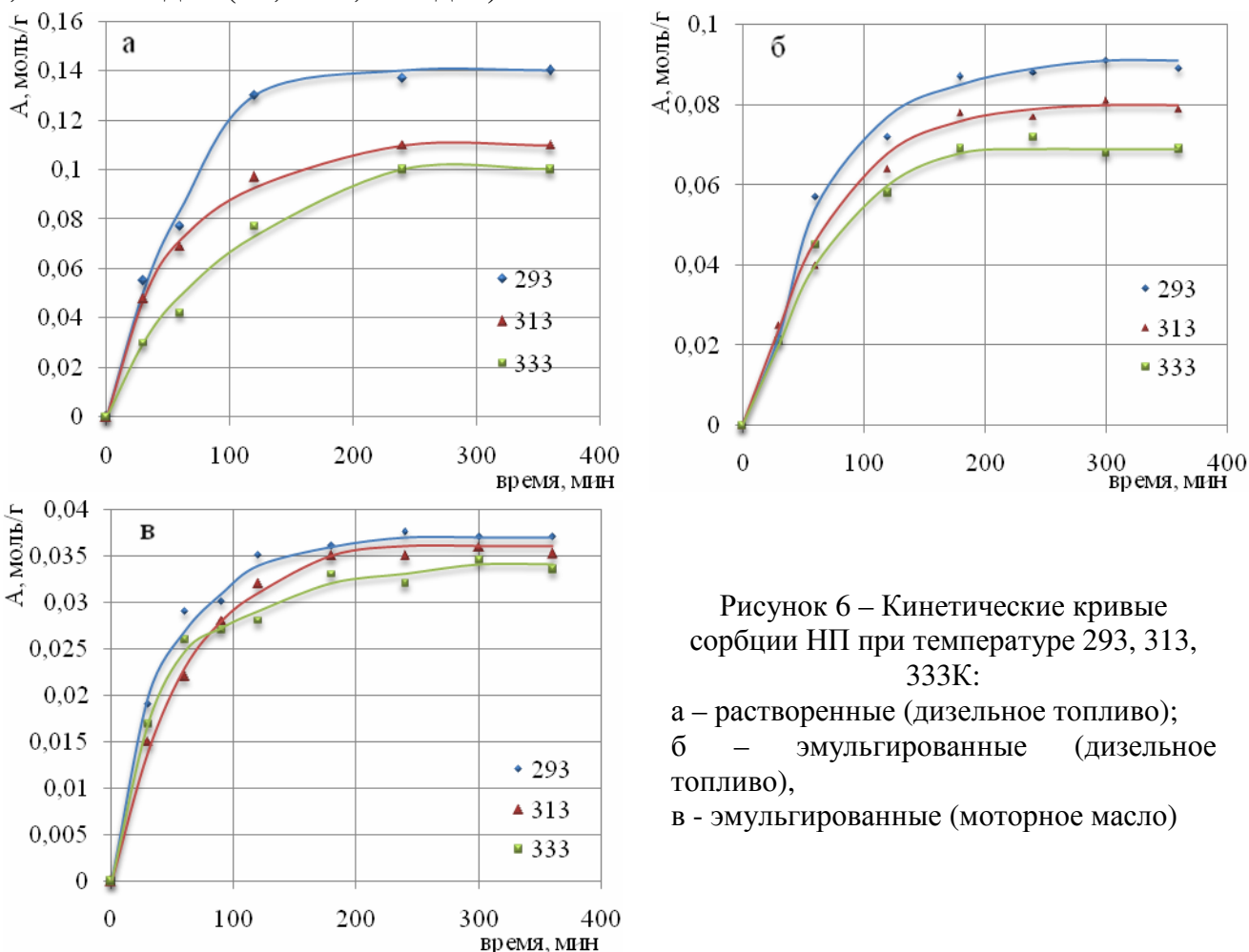


Рисунок 6 – Кинетические кривые сорбции НП при температуре 293, 313, 333К:

а – растворенные (дизельное топливо);
 б – эмульгированные (дизельное топливо),
 в - эмульгированные (моторное масло)

Как показал анализ рисунков, сорбционное равновесие в системе «адсорбент-адсорбат» устанавливается при сорбции эмульгированных нефтепродуктов в течение 3 часов, растворенных нефтепродуктов – 4 часов.

На разных участках кривых (рисунок 6) скорость сорбции будет различна. На восходящем участке скорость сорбции максимальна, на горизонтальном – равна нулю. Как правило, процесс сорбции рассматривается как псевдохимическая реакция, протекающая на поверхности раздела фаз. Для расчета константы скорости сорбции использовали кинетическое уравнение реакции 1-го порядка. Были построены графические зависимости $\ln C = f(t)$. Уравнение скорости сорбции в начальный период времени имеет следующий вид:

в дифференциальной форме

$$\frac{dC}{dt} = k \cdot (C_0 - C)$$

в интегральной форме

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C}{C_0}, \quad (3)$$

где k – константа скорости сорбции, c^{-1} ; C_0 – исходная концентрация НП, mg/dm^3 ; C – текущая концентрация НП, mg/dm^3 , t – время сорбции, s .

При образовании мономолекулярного слоя степень заполнения поверхности (доля занятых адсорбированными молекулами центров) $\theta \rightarrow 1$, следовательно, доля свободной поверхности θ_0 равна $\theta_0 = 1 - \theta$ ($\theta = A/A_m$). Расчет константы скорости сорбции проводили по уравнению:

$$k + k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1 - \theta}, \quad (4)$$

где k – константа скорости сорбции, c^{-1} , k_1 – константа скорости десорбции, c^{-1} .

Константу скорости сорбции k определяли из соотношения $K_n = k/k_1$. Результаты расчета констант скорости сорбции на восходящем участке кинетической кривой представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Влияние температуры на емкость и константы скорости сорбции нефтепродуктов сорбентом АБЗ

Нефтепродукты		Температура, К					
		293		313		333	
		$A, mg/g$	$k \cdot 10^3, c^{-1}$	$A, mg/g$	$k \cdot 10^3, c^{-1}$	$A, mg/g$	$k \cdot 10^3, c^{-1}$
растворенные (дизельное топливо)		27,41	0,41	23,05	0,45	20,50	0,63
эмульгированные	дизельное топливо	18,26	0,40	16,12	0,47	14,18	0,69
	моторное масло	11,37	0,37	11,00	0,27	10,49	0,16

Полученные результаты по сорбции растворенных и эмульгированных НП (дизельное топливо) свидетельствуют об увеличении константы скорости адсорбции с повышением температуры, что характерно для активированной сорбции. Константа скорости эмульгированных НП (моторное масло)

уменьшается с повышением температуры, что характерно для неактивированной сорбции.

Расчет кажущейся энергии активации проводили в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (5)$$

где k – константа скорости адсорбции, с^{-1} ; E_a – энергия активации, Дж/моль; k_0 – предэкспоненциальный множитель; R – молярная газовая постоянная, Дж/моль·К; T – температура, К.

Из графической зависимости $\ln k = f(1/T)$ определяли энергию активации $E_a = R \cdot \text{tg } \alpha$. Кинетические характеристики представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Кинетические показатели сорбции НП сорбентом АБЗ

Нефтепродукты		A , моль/г	E_a , кДж/моль	$k \cdot 10^3$, с^{-1}
растворенные (дизельное топливо)		0,14	34,1	0,41
эмульгированные	дизельное топливо	0,09	33,2	0,40
	моторное масло	0,04	31,4	0,37

Вычисленные значения кажущейся энергии активации процесса сорбции НП сорбентом АБЗ свидетельствуют о протекании процесса сорбции в переходной от диффузионной к кинетической области.

Для расчета дифференциальной теплоты сорбции использовали уравнение Клаузиуса–Клапейрона. Величина изостерической теплоты сорбции нефтепродуктов составляет 1,2–9,2 кДж/моль. Невысокие значения изостерической теплоты сорбции НП позволяют говорить о физической сорбции.

Вычисленные значения энергии Гиббса (-17,9–(-25,3) кДж/моль), подтверждают возможность самопроизвольного протекания процесса сорбции нефтепродуктов на сорбенте АБЗ.

Для производственных процессов наибольшее значение имеет сорбция в динамических условиях. Сорбцию проводили на модельных растворах, содержащих растворенные НП ($C_{\text{исх}} = 6,72 \text{ мг/дм}^3$), в колонке с внутренним диаметром 16 мм, масса сорбента АБЗ – 13 г, масса сорбента КАД-йодный – 10 г, сорбционный объем – 26 см^3 . Оптимальная скорость фильтрования для данных условий составляет 1,3–1,6 м/ч, что соответствует удельной нагрузке – $УН = 20\text{--}25 \text{ ч}^{-1}$. На рисунке 7 приведены выходные кривые сорбции нефтепродуктов сорбентами АБЗ и КАД-йодный.

«Проскок» НП происходит при 110 пропущенных объемах для сорбента АБЗ и 120 – для сорбента КАД-йодный, что соответствует времени сорбции 5,5 и 6,0 часов соответственно. Полное насыщение сорбентов нефтепродуктами происходит в течение 36 часов. Сорбцию прекращали, когда концентрация нефтепродуктов в элюате достигнет значения концентрации НП в элюенте. Результаты расчета динамической обменной емкости (ДОЕ) и полной обменной емкости (ПОЕ) приведены в таблице 5.

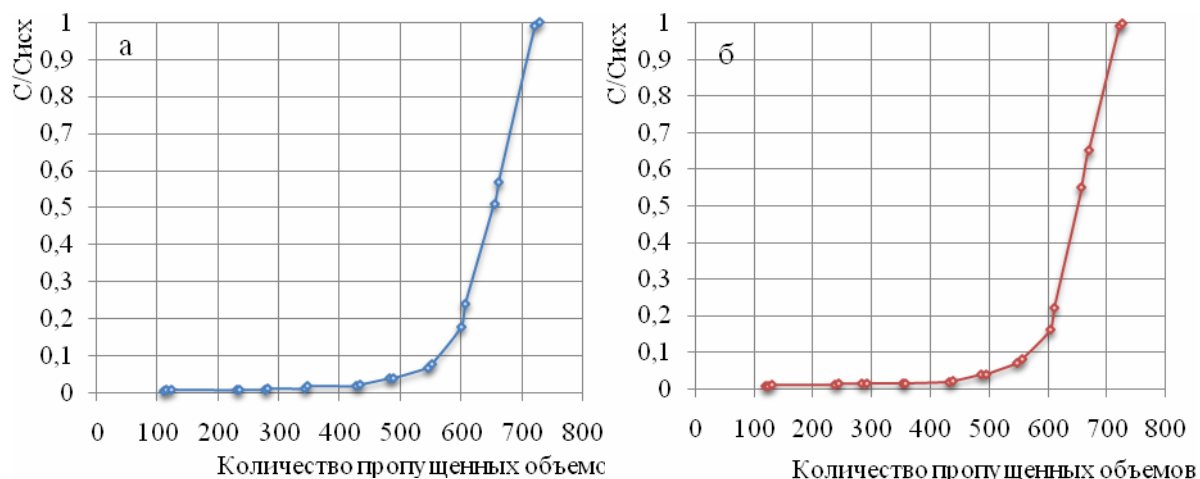


Рисунок 7 – Выходные кривые сорбции нефтепродуктов сорбентами:
а – АБЗ, б – КАД-йодный

Таблица 5 – Результаты определения динамической емкости

Сорбент	$C_{исх}$, мг/дм ³	Пропущенный объем, дм ³	ДОЕ, мг/г	Пропущенный объем, дм ³	ПОЕ, мг/г
АБЗ	6,72	7,81	4,3	18,9	9,8
КАД-йодный	6,72	6,90	5,0	15,5	10,4

Из приведенных в таблице 5 результатов следует, что ДОЕ составляет от статической емкости 30–40 %. Сравнение сорбционной активности сорбентов показывает, что сорбент АБЗ сопоставим по сорбционным характеристикам с сорбентом КАД-йодный.

Определение механизма сорбции НП сорбентом АБЗ

Наличие развитой пористой структуры оказывает максимальное влияние на адсорбцию углеводородов. Поровая структура углеродных сорбентов обеспечивает извлечение из воды высокомолекулярных соединений, в том числе нефтепродуктов. Наибольший эффект извлечения НП обеспечивают поры диаметром от 1,5 до 4,5 нм. В основном структура АБЗ представлена микропорами и мезопорами размером от 0,5 до 5 нм. Полагаем, что мезопористая структура сорбента АБЗ отвечает за сорбцию нефтепродуктов.

Изотермы сорбции растворенных НП по классификации Гильса принадлежат к изотермам L-типа Лэнгмюра. Согласно данным хромато-масс-спектрометрического анализа растворенные НП представлены предельными углеводородами линейного и разветвленного строения. Предельные углеводороды представляют собой сравнительно инертные вещества, следовательно, при сорбции НП имеет место физическая сорбция, обусловленная электростатическими силами притяжения.

Изотермы сорбции эмульгированных НП (дизельное топливо) принадлежат к изотермам адсорбции I типа по классификации БЭТ, имеют форму изотермы Лэнгмюра. С увеличением температуры константа скорости сорбции растворенных и эмульгированных НП (дизельное топливо) возрастает, что характерно для активированной сорбции.

Изотермы сорбции эмульгированных НП (моторное масло) принадлежат к изотермам I типа по классификации БЭТ. С увеличением температуры емкость сорбента по отношению к эмульгированным нефтепродуктам (моторное масло) уменьшается. Константы скорости сорбции эмульгированных НП (моторного масла) уменьшаются с увеличением температуры, что характерно для неактивированной сорбции.

Как для сорбции дизельного топлива, так и для моторного масла небольшие значения теплоты сорбции и энергии активации подтверждают физическую сорбцию нефтепродуктов.

Значения энергии активации сорбции НП свидетельствуют о протекании процесса сорбции в переходной от диффузионной к кинетической области. Методом прерывания процесса сорбции растворенных НП выявлена лимитирующая стадия процесса - диффузия внутри гранул сорбента (гелевая диффузия).

В четвертой главе представлены результаты испытаний сорбента АБЗ по очистке промышленно-ливневых сточных вод и оборотных вод ОАО «Иркутсккабель» и ливневых сточных вод АЗС № 1 ОАО «АНХК», разработанная эффективная угольно-сорбционная технология очистки сточных вод от НП, расчет эколого-экономического эффекта предлагаемого природоохранного мероприятия.

Концентрация НП промышленно-ливневых сточных вод ОАО «Иркутсккабель» после очистки на очистных сооружениях превышает допустимые нормы в 2,3 раза, концентрация нефтепродуктов, содержащихся в оборотной воде, превышает нормы в 13-25 раз.

Проведены исследования динамической сорбции НП сорбентом АБЗ на пилотных моделях для очистки сточных вод ОАО «Иркутсккабель». Динамическая емкость сорбента АБЗ при доочистке промышленно-ливневой сточной воды составила 4,0 мг/г, при очистке оборотной воды – 4,1 мг/г.

С использованием хромато-масс-спектрометрического метода проведен анализ сточной воды. Данные анализа свидетельствуют об отсутствии нефтепродуктов в очищенной воде и, следовательно, о высокой эффективности сорбента АБЗ для доочистки сточных вод от нефтепродуктов.

Результаты проведенных исследований сорбента АБЗ позволили разработать эффективную сорбционную технологию очистки оборотных вод в цехе № 2 ОАО «Иркутсккабель». Предлагаемая технологическая схема очистки оборотной воды приведена на рисунке 8.

Из накопительной емкости вода подается в адсорбер со следующими параметрами: диаметр колонны – 1,8 м; высота – 2,4 м; высота загрузки адсорбера – 1,8 м. Площадь фильтрующей поверхности для выбранного фильтра составляет 2,5 м², скорость фильтрования 1,8 м/ч. Фильтрация происходит через неподвижный слой сорбента, подача воды осуществляется сверху вниз.

Загрузка адсорбера – 2,3 т, годовой расход сорбента составляет 25,2 тонн, крупность сорбционной загрузки 0,5-2,5 мм. Фильтроцикл - 532 часа (33 дня).

Промывка загрузки от грубодисперсных фракций-загрязнений проводится один раз в 3 дня с интенсивностью 10 л/с м² в течение 10 минут.

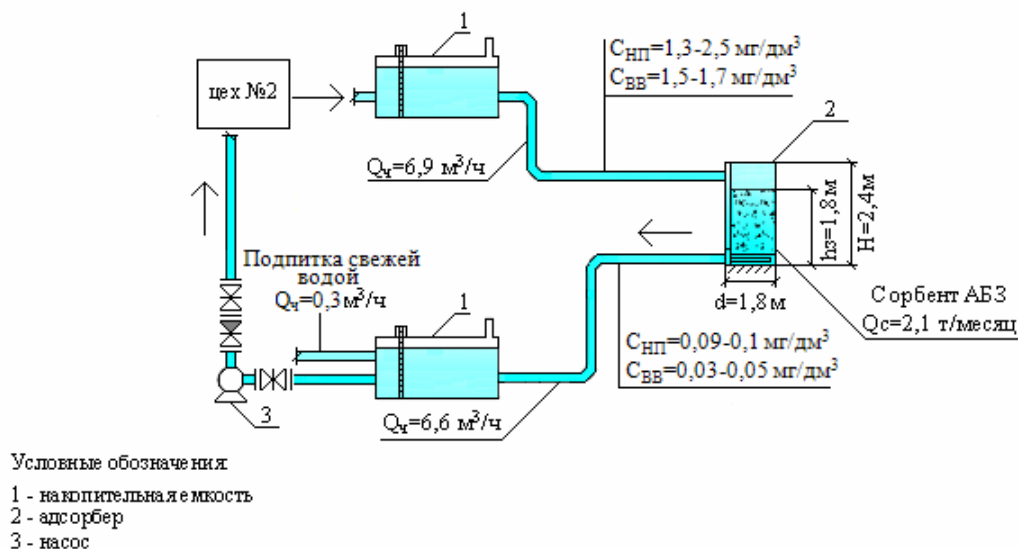


Рисунок 8 – Технологическая схема очистки оборотных вод цеха № 2 ОАО «Иркутсккабель»

После очистки вода поступает в емкость и затем расходуется в системе оборотного водоснабжения для охлаждения пресса. Качество оборотной воды «до» и «после» сорбционной очистки приведено в таблице 6.

Таблица 6 – Качество оборотной воды цеха №2 ОАО «Иркутсккабель»

Показатель	Концентрация до очистки, мг/дм ³	Концентрация после очистки, мг/ дм ³	Норматив, мг/ дм ³
рН	8,3	8,5	6-9
нефтепродукты	1,3-2,5	0,09-0,1	0,1
взвешенные вещества	1,5-1,7	0,03-0,05	0,05
железо	3,2	0,6	1,0
медь	0,62	0,12	1,0

Сорбционная очистка оборотных вод с использованием сорбента АБЗ позволяет достичь требований, предъявляемых к воде, используемой для охлаждения оборудования. Снижение платы за использование питьевой воды составит 370 тыс. руб./год.

Сорбент АБЗ был апробирован на АЗС № 1 ОАО «АНХК» для доочистки ливневых вод от НП. Ливневая вода АЗС, прошедшая локальные очистные сооружения, содержит НП, концентрация которых находится в пределах 4,0-6,5 мг/дм³. Использование сорбента для доочистки ливневых вод позволит добиться снижения концентрации НП до соответствующих требований (0,6 мг/дм³) и снижения платы за сброс загрязняющих веществ в городской коллектор.

Отработанный сорбент АБЗ рекомендовано утилизировать путем сжигания в энергетических установках в качестве обогащенного топлива.

Основные выводы

Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная задача очистки сточных и оборотных вод от растворенных и эмульгированных нефтепродуктов с использованием сорбента на основе бурых углей Иркутского месторождения.

1. Изучены закономерности сорбции растворенных и эмульгированных нефтепродуктов. Изотермы сорбции имеют форму изотерм Лэнгмюра. Константы Лэнгмюра показывают наибольшую сорбционную активность сорбента АБЗ по отношению к растворенным нефтепродуктам, чем к эмульгированным. Константы Фрейндлиха подтверждают, что сорбент АБЗ более активен по отношению к нефтепродуктам, чем сорбент КАД-йодный.

2. Установлены кинетические закономерности сорбции НП при разных температурах: активированная сорбция – для дизельного топлива (растворенные и эмульгированные НП); неактивированная сорбция – для моторного масла (эмульгированные НП).

3. Вычислены термодинамические и кинетические показатели сорбции нефтепродуктов: энергия Гиббса (-17,8–(-25,3) кДж/моль); изостерическая теплота сорбции (1,2-9,2 кДж/моль); константы скорости сорбции ($0,16 \cdot 10^{-3}$ – $0,63 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹); кажущаяся энергия активации (31,4-34,1 кДж/моль).

4. Исследована сорбция нефтепродуктов сорбентом АБЗ в динамических условиях. Определены оптимальные параметры сорбции. Сорбционная активность сорбента АБЗ практически не уступает активности сорбента КАД-йодный.

5. Теоретически исследован и экспериментально установлен механизм сорбции нефтепродуктов сорбентом АБЗ. Доказано, что сорбция растворенных и эмульгированных нефтепродуктов осуществляется по физическому механизму под действием электростатических сил притяжения в переходной от диффузионной к кинетической области. Лимитирующей стадией является сорбция внутри гранул сорбента.

6. Проведенные испытания сорбента АБЗ в промышленных условиях ОАО «Иркутсккабель» по очистке производственных сточных вод от нефтепродуктов подтвердили его высокую эффективность. Проведены испытания сорбента АБЗ для доочистки ливневых вод от нефтепродуктов, получены положительные результаты.

7. Разработана эффективная угольно-сорбционная технология очистки оборотных вод от нефтепродуктов с использованием сорбента АБЗ. Снижение платы за использование подпиточной питьевой воды на ОАО «Иркутсккабель» составит 370 тыс. руб./год (в ценах 2013 г.).

Сорбент АБЗ может быть рекомендован предприятиям для доочистки оборотных и сточных вод от нефтепродуктов с исходной концентрацией до 10 мг/дм³.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

Издания, рекомендованные высшей аттестационной комиссией:

1. **Трусова В.В.** Экологическая ситуация Иркутской области, связанная с нефтяным загрязнением водоемов / В.А. Домрачева, В.В. Трусова // Вестник ИрГТУ. Иркутск : Изд-во ИрГТУ, – 2010. – № 5. – С. 176–179.

2. **Трусова В.В.** Исследование сорбции растворенных и эмульгированных нефтепродуктов в статических условиях / В.А. Домрачева, В.В. Трусова // Вестник ИрГТУ. Иркутск : Изд-во ИрГТУ, – 2011. – № 12. – С. 191–196.

3. **Трусова В.В.** Адсорбция нефтепродуктов углеродными сорбентами в динамических условиях / В.А. Домрачева, В.В. Трусова // Вестник ИрГТУ, Иркутск : Изд-во ИрГТУ. – 2012. – № 7. – С. 135–138.

4. **Трусова В.В.** Использование углеродного сорбента АБЗ для очистки сточных вод от нефтепродуктов / В.А. Домрачева, В.В. Трусова // Водоочистка : Издательский дом «Панорама», – 2013. – №3. – С. 22–28.

Другие издания:

5. **Трусова В.В.** Углеродные адсорбенты на основе бурых углей / В.А. Домрачева, В.В. Трусова, Г. Шийрав // Города России: проблемы строительства, инженерного обеспечения, благоустройства и экологии. Пенза : РИО ПГСХА. – 2011. – С. 176–178.

6. **Трусова В.В.** Адсорбция нефтепродуктов буроугольными сорбентами / В.А. Домрачева, В.В. Трусова // Современные проблемы адсорбции. Москва : ООО «Издательская группа «Граница». – 2011. – С. 142–143.

7. **Трусова В.В.** Исследование сорбции нефтепродуктов сорбентом на основе бурого угля в статических условиях // В.А. Домрачева, В.В. Трусова // Динамика научных исследований-2011. Пшемьсль, Польша : Изд-во Nauka i studia. – 2011. – С.23–25.

8. **Трусова В.В.** Исследование сорбции эмульгированных нефтепродуктов буроугольным сорбентом / В.А. Домрачева, В.В. Трусова // Актуальные проблемы науки и техники. Уфа : Изд-во Нефтегазовое дело. – 2011. – С. 30–31.

9. **Трусова В.В.** Исследование сорбции тяжелых металлов и нефтепродуктов углеродными сорбентами на основе бурых углей / В.А. Домрачева, В.В. Трусова, Г. Шийрав // Актуальные научные разработки. София, Болгария : Изд-во «Бял ГРАД-БГ» ООД. – 2012. – С.14–18.

10. **Трусова В.В.** Очистка сточных вод от нефтепродуктов и тяжелых металлов буроугольными сорбентами / В.А. Домрачева, В.В. Трусова, Г. Шийрав // Актуальные проблемы нефтегазовой отрасли Монголии пути их решения. Улан-Батор, Монголия : Изд-во «Улаанбаатар хот». – 2012. – С. 319–325.

11. **Трусова В.В.** Очистка сточных вод от нефтепродуктов сорбентами на основе бурых углей / В.А. Домрачева, В.В. Трусова // Наука и инновации XXI века. Сургут : Издательско-печатный дом «Дефис». – 2012. – С. 69–71.

12. **Трусова В.В.** Очистка сточных вод от нефтепродуктов углеродным сорбентом / В.А. Домрачева, В.В. Трусова // Экология и научно-технический прогресс. Урбанистика. Пермь: Издательство Пермского национального исследовательского политехнического университета. – 2013. – С. 306-309.

13. **Трусова В.В.** Исследование сорбции растворенных и эмульгированных нефтепродуктов углеродным сорбентом на основе бурого угля / В.А. Домрачева, В.В. Трусова // Проблемы освоения минеральной базы Восточной Сибири: сб. науч. тр. Иркутск : Изд-во ИрГТУ. – 2013. – С. 194-198.

Трусова Валентина Валерьевна

**ОЧИСТКА ОБОРОТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ
НЕФТЕПРОДУКТОВ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ БУРЫХ УГЛЕЙ**

05.23.04 Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных ресурсов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 2014 Формат 60x90/16
Бумага офсетная. Печать цифровая. Усл. печ. л. 1,25.
Тираж 100 экз. Зак. поз. плана 10н.

Лицензия ИД № 06506 от 26.12.2001
Иркутский государственный технический университет
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83