Шунгитовый сорбционный материал для очистки сточных и оборотных вод.

С. И. Ануфриева В.И Исаев, Ю.Н. Лосев, И.О. Крылов (ВИМС), Конышев (ГЕОТЕХВИМС).

Увеличивающиеся масштабы производства и повышение требований к качеству воды диктуют поиск все более эффективных способов удаления загрязнений из природных и сточных вод, возврата очищенных стоков для повторного использования. Среди методов, успешно применяющихся для решения этой задачи сорбционная очистка воды является одним из наиболее эффективных. К преимуществам сорбционного метода относятся: возможность удаления загрязнений чрезвычайно широкой природы практически до любой остаточной концентрации независимо от их химической устойчивости, отсутствие вторичных загрязнений и управляемость процессом. Под сорбционной очисткой воды обычно понимают сорбцию (концентрирование) веществ на поверхности или в объеме пор твердого материала.

Наиболее характерные и широко распространенные загрязнители сточных вод промышленных предприятий — нефтепродукта. По данным ЮНЕСКО, нефтепродукты принадлежат к числу десяти наиболее опасных загрязнителей окружающей среды вследствие их высокой токсичности. Под понятием «нефтепродукты» подразумевается неидентифицированная группа углеводородов нефти, мазута, керосина, масел и их смесей. Эти соединения могут находиться в растворах в эмульгированном или растворенном виде или образовывать на поверхности водной фазы плавающий слой. В зависимости от агрегатного состояния нефтепродуктов очистку промышленных сточных вод производят различными способами в каждом конкретном случае.

Для очистки низкоконцентрированных растворов сточных вод от нефтепродуктов перспективен сорбционный метод с использованием разнообразных искусственных и естественных сорбентов. Учитывая дороговизну *и* дефицитность уже зарекомендовавших себя актированных углей, в настоящее время проводят исследования по применению в качестве сорбентов других углеродных материалов: природных термоуглей, торфов, высокозольных сланцев, коксов и полукоксов. С эгой точки зрения целесообразной и полезной является оценка возможностей применения в качестве адсорбентов углеродсодержащих шунгитовых пород, широко распространенных в Карелии, которые сочетают в себе свойства минеральных и синтетических сорбентов.

Нами были проведены исследования по возможности применения шунгитовой породы, содержащей 20 — 35% углерода, прошедшей соответствующую модификацию, в качестве сорбционного материала для доочистки нефтесодержащих сточных и оборотных вод. Химический состав сорбционного материала приведен в табл. 1 .

Таблица 1.

Химический состав шунгита, используемого в качестве сорбента.

№	Элемент, компонент		Содержание % массы
1	Оксид алюминия	$Al_2 O_3$	4,05
2	Оксид железа (III)	$Fe_2 O_3$	1,01
3	Оксид железа (II)	$Fe_2 O$	0,32
4	Оксид калия	$K_2 O$	1,23
5	Оксид кальция	Ca O	0,12
6	Оксид кремния	$Si O_2$	36,46
7	Оксид магния	Mg O	0,56
8	Оксид марганца	Mn O	0,12
9	Оксид натрия	$Na_2 O$	0,36
10	Оксид титана	$Ti O_2$	0,24
11	Оксид фосфора	$P_2 O_3$	0,03
12	Барий	Ba	0,32
13	Бор	B	0,004
14	Ванадий	V	0,015

15	Кобальт	Co	0,00014
16	Медь	Cu	0,0037
17	Молибден	Mo	0,0031
18	Мышьяк	As	0,00035
19	Никель	Ni	0,0085
20	Свинец	Pb	0,0225
21	Сера	S	0,37
22	Стронций	St	0,001
23	Углерод	C	26,26
24	Хром	Cr	0,0072
25	Цинк	Zn	0,0067
26	Влажность	H_2O	0,78
27		H_2O	1,40
28	Потеря при прокаливании	ППП	32,78

В статических и динамических режимах изучена сорбция различных классов нефтепродуктов из модельных и реальных; сточных вод и зависимости от параметров процессов (скорость фильтрации, фракционный состав, величина загрузки н др.). Лабораторные исследования по оценке эффективности использования шунгита как сорбента для очистки сточных вод проводились в сопоставлении с активным углем, полученным способом пиролиза бурого угля на Жидевской обогатительной фабрике. В качестве отдельных загрязняющих веществ были использованы керосин, дизельное топливо (дт) к отработанное моторное масло (омм) , частично имитирующее загрязнение в ливневой воде.

Результаты очистки сточных вод от нефтепродуктов на шунгите свидетельствуют о его высоких сорбционных свойствах, не уступающих аналогичным показателям , достигаемым на активном угле, являющихся в настоящее время самым распространенным материалом для очистки вод от нефтепродуктов. Сорбционная емкость шунгита по дг составляет -3,7г/л, а по омм 12 Ог/н. Обладая алюмосиликатным каркасом и более высоким удельным весом, шунгит может быть использован в фильтре двойного назначения для очистки вод, содержащих свободно плавающие нефтепродукты {> 2мг/п) — как насыпной фильтр, заменяющий кварцевый песок, в как сорбционный для извлечения истинно-растворенных.

В процессе исследовании шунгитовая порода использовалась в качестве сорбционной загрузки вместо активированного угля в блоке доочистки «БДО» нефтесодержащих сточных вод (гигиенический сертификат № 77ФЦ0348П38612С8 от 05.08.98ОШ2СВ от05.08.98).

Установка включала четыре последовательно работающие царги, первая из которых представляет собой песчано-гравийный фильтр, загруженный гравием крупностью 5-15мм. и песком фракции 0,5-1,5 мм. Три следующие царги загружены шунгитом, обладающим сорбционными свойствами. На используемый в качестве загрузки шунгит имеется сертификат соответствия №РОСС RU АЯ02. Ш2759, и получен гигиенический сертификат ЦГСЭН г. Москвы №77.ФЦ04216.П34096П8 от 08.07.98г.

В течение всего периода наблюдений установка работала стабильно, качество очищенной сточной воды удовлетворяло требованиям ПДК для рыбохозяйственных водоемов.

В табл.. приведены средние значения контролируемых показателей и диапазон их колебаний

Таблица 2

Результаты работы установки

Место отбора проб	Взвешенные вещества, мг/л	Нефтепродуктымг/л	БПК,Мг02/л	РН
Исходная сточная вода	20-40/32	1-5/4,2	10-25/20	7,0-7,5
После установки	1-3,5/3	0,05	3	6,5-8,5

Требования к сбросу в водоем	3	0,05	3	6,5-8,5

В процессе доочистке нефтесодержащих сочных вод на установке «БДО» достаточно эффективно извлекались как грубодисперсные примеси, так и нефтепродукты, а также органические примеси, оцениваемые величиной БПК. Замена шунгитовых фильтров и передача их на регенерацию производилась при отработке ресурса фильтра и появления проскока нефтепродуктов.

Для выбора оптимального режима регенерации шунгита был: опробован широко используемый в практике регенерации активных углей термический метод. Опыты проводились на отработанных, т.е. насыщенных нефтепродуктами порциях шунгитового сорбционного материала.

Термический метод восстановления поглотительных свойств замасленного шунгита проводился по двум способам. Первый заключался в обжиге порций шунгита при свободном доступе воздуха и температуре 400, 600, 800 ° С. Второй способ включал в себя обработке шунгита в режиме слоя, взвешенною острой струей смеси водяного пара с диоксидом углерода при диапазоне температур 500-860°С в течение 8-12 минут.

Оценка эффективности испытанных способов регенерации отработанного шунгита состояла в сравнение степени извлечения нефтепродуктов из воды при сорбции на отрегенерированных и исходном образцах шунгита.

Результаты но регенерации шунгита термическими методами приведены в табл. № 3.

Таблица 3

Влияние режима терморегенерации шунгита на степень очистки воды от нефтепродуктов

Регенерация шунгита			Извлечение нефтерподуктов из воды, %	Степень регенерации к исходному шунгиту, %
Способ	Режим			
	Температура, ◦ С	Время, мин		
Обжиг в свободном доступе воздуха	400-600	1010	50,565,0	74,596,2
	800	10	71,0	105,2
Активация острой струей смеси водяного пара и CO_2	300-500	1210	70,280,8	104,0119,7
	860	8	86,8	128,6
	950	6	58,0	85,9

Как видно из табл. 3, извлечение нефтерподуктов на шунгите возрастает с увеличением температуры терморегенерации как в обжигаемом методе, так и в активационном. В оптимальном диапазоне значений температуре (600-860) степень восстановления сорбционных свойств отработанного шунгита составляет 96,2-128,6 % от исходной пробы шунгита. Таким образом, на основания результатов, полученных при изучения режимов регенерации отработанных образцов шунгита, можно говорить о шунгите как о сорбционном материале многократного использования. Подтверждена целесообразность регенерации замасленного шунгита способом парогазовой активации, улучшающие сорбционные характеристики природного сорбента.

На основании изученных, физико — химичеких, технологических и эксплутационных свойств зажогинские шунгиты III разновидности можно отнести к классу природных углеродминеральных сорбентов, способных эффективно конкурировать с активными углями в процессах доочистки нефтесодержащих сточных вод. Большие запасы, дешевизна, приемлемые физико-химические характеристики, возможность утилизации или регенерации могут указывать на целесообразность использования природных шунгитов в качестве сорбентов в процессах очистки нефтесодержащих сточных вод. Практическое же использование в системах очистки они

могут найти только в случае , если будут конкурентоспособны с активированными углями, широко применяемыми в настоящее время.

Выводы:

При обобщении данных лабораторных исследований по изучению применимости шунгитовой породы III разновидности Зажогинского месторождения в качестве сорбционного материала для доочистки нефтесодержащих сточных и оборотных вод и опыта практического использования определены его основные эксплуатационные характеристики в технологических процессах очистки, варианты регенерации шунгита для его повторного использования.

1. Установлены числовые показатели важнейших сорбционных характеристик шунгита: емкость 12,0г/л и время контакта сорбции 16 минут, используемые для расчета оптимальных параметров аппаратурного оформления процесса и не уступающие по этим показателям основным типам активных углей, применяемых в аналогичных целях.
2. Выявлены, наряду с сорбционными окислительные свойства шунгита по отношению к органическим загрязнителям, что в совокупности может привести к дополнительному эффекту очистки промстоков от них.
3. Показана высокая степень извлечения эмульгированных и истинно-растворенных нп на сорбционной стадии, позволяющей снизить до требуемого уровня содержания нп в очищаемой воде: 0,3 мг/л на I колонне и до 0,05 мг/л на 2-х последовательно работающих колоннах (ПДК для рыбохозяйственных водоемов)
4. Подтверждена целесообразность регенерации отработанного шунгита способом парогазовой активации, улучшающим сорбционные характеристики природного сорбента. В случае отсутствия необходимого оборудования однократную регенерацию шунгита предлагается проводить обжиговым способом на открытое воздухе. На основании результатов, полученных при изучении режимов регенерации отработанных образцов шунгита, можно говорить о шунгите как о сорбционном материале многократного использования.
5. В 1998 ВИМСом и фирмой « ИНДЕЛАКТ» осуществлен полный комплекс работ по созданию и пуску в эксплуатацию системы доочистки «БДО» оборотной воды участка мойки грузового автотранспорта на ООО «Агригазавтосервис» г. Малоярославец.

Блок доочистки завершает технологическую схему очистки сточных вод автомойки, включающей в себя следующие ступени: сбор сточной воды после мойки в водосборные лотки и подачу к очистной системе, улавливание грубодисперсионных твердых примесей в песколовке, отстаивание с промежуточной фильтрацией в двухсекционном отстойнике, доочистку осветленной воды в блоке «БДО».

При существующей практике правильной эксплуатации типового очистного сооружения на предприятии, регулярной очистке отстойника и колодцев от осадка сточной воды имеют следующие характеристики: взвешенные вещества не более 40-50 мг/л, нефтепродукты – не более 1 мг/л.

В зимнее время в связи с попаданием соли в сточную воду повышается эмульгированность нефтепродуктов, что приводит к снижению эффективности процессов отстаивания и фильтрации.

Включение в технологическую схему на конечной стадии очистки фильтрационно-адсорбирующей установки «БДО» с двухкомпонентной насыпкой загрузкой, включающей в себя песчано-гравийную смесь и новый сорбционный материал шунгит дало возможность снизить содержание взвешенных веществ до 5-10 мт/д, а нефтепродуктов до 0,04-0,05 мг/л. Кроме того, уменьшается знамение БПК, до уровня 3,0 мг мг/ л.

Практика эксплуатации установки на участке мойки большегрузного транспорта показала эффективность концептуального подхода к проблеме глубокой очистке оборотной воды.

Таким образом Зажогинские шунгиты можно отнести к классу природных углеродминеральных сорбентов с развитой мезо-пористой поверхностью, способных эффективно конкурировать с активированными углями в процессах очистки сточных вод от низко- и высокомолекулярных органических соединений. Их можно рекомендовать в качестве безопасных сорбционных материалов для использования в процессах, требующих выполнения санитарно-гигиенических правил и норм по составу воды для водных объектов в пунктах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водоиспользования.



На фото — Очистка шунгитом стоков КАД Санкт-Петербург