

Экологически БЕЗОПАСНЫЙ способ УТИЛИЗАЦИИ ОСАДКОВ сточных вод биохимических очистных сооружений с получением углеродсодержащих **СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Представлены результаты анализа физико-химических свойств и химического состава избыточного активного ила (ИАИ). Методами термогравиметрического анализа установлены закономерности термической деструкции образцов отходов в инертной атмосфере. Показана возможность утилизации ИАИ в присутствии кальцийсодержащего реагента и определены условия проведения процесса детоксикации. Установлено, что предварительная обработка ИАИ оксидом кальция способствует снижению токсичности твердых продуктов пиролиза, а также снижает концентрацию серо- и хлорсодержащих соединений в отходящих газах.



Введение

Современные технологии переработки нефти характеризуются высоким водопотреблением на всех этапах технологического цикла. Сточные воды нефтеперерабатывающих заводов и нефтехимических предприятий содержат большое количество остаточных нефтепродуктов и углеводородов. Основной стадией очистки образующихся нефтесодержащих сточных вод является биохимическая очистка. При эксплуатации биохимических очистных сооружений образуются крупнотоннажные органиноминеральные отходы – избыточный активный ил (ИАИ), утилизация которого является сложной экологической и технологической проблемой.

В России ежегодное количество образующегося ИАИ составляет 40-50 млн. м³ при влажности 80 %, основным способом утилизации которого остается складирование обезвоженного ИАИ на иловых картах и

Я.И. Вайсман*,
доктор медицинских наук, профессор,
заведующий кафедрой Охраны окружающей среды,
Пермский государственный технический университет

И.С. Глушанкова,
доктор технических наук, профессор
кафедры Охраны окружающей среды,
Пермский государственный технический университет

илонакопителях, где в течение длительного времени протекает биодеградация отходов.

Такой метод не отвечает современным экологическим и технологическим требованиям, приводит к заделживанию значительных земельных ресурсов, сопровождается экологическими рисками загрязнения подземных вод в зоне влияния мест складирования, а также приводит к невозможной потере энергетического потенциала отхода. При этом в Российской Федерации слабо развита индустрия вторичного использования и переработки. На сегодняшний день практически отсутствуют отвечающие современным требованиям полигоны для размещения промышленных отходов.

В странах Европейского сообщества существует общий порядок применения осадков сточных вод в сельском хозяйстве, регламентированный Директивой ЕС от 12 июня 1986 г.

* Адрес для корреспонденции: eco@cpl.pstu.ac.ru

№ 86/278/EWG. Однако ИАИ, формирующийся на нефтеперерабатывающих заводах, концентрирует в себе все основные загрязнители сточных вод (осадки сточных вод, ОСВ), к которым относятся эмульгаторы, ПАВ, нефтепродукты, различные примеси, которые вследствие их высокой токсичности принадлежат, по данным ЮНЕСКО, к числу десяти наиболее опасных загрязнителей окружающей среды [1]. Особую опасность представляют хлор- и серосодержащие соединения и металл-органические соединения, относящиеся, как правило, к суперэко-токсикантам, что ограничивает возможность использования ИАИ в качестве удобрений или технических грунтов. Применение ОСВ в качестве органических удобрений или технических грунтов представляется возможным после предварительной обработки, обеззараживания и дегельминтизации или реагентной детоксикации с получением утилизируемого продукта – органоминеральным компостам. Однако в РФ использование ОСВ в качестве удобрений строго ограничено и допускается только после установления класса опасности (токсичности) в соответствии с действующими нормативными документами [СП 2.1.7.1386-03; ГОСТ 17.4.3.07-2001].

Проблема утилизации ОСВ нефтеперерабатывающих предприятий альтернативными экологически безопасными методами является актуальной.

Анализ научно-технической информации и зарубежного опыта по исследуемой проблеме показал, что при утилизации нефтесодержащих отходов отдается предпочтение термическим методам переработки, позволяющим наиболее полно использовать ресурсный и энергетический потенциал отходов,

М.С. Дьяков,
кандидат технических наук, доцент кафедры Охраны окружающей среды, Пермский государственный технический университет

М.Б. Ходяшев,
кандидат технических наук, докторант кафедры Охраны окружающей среды, Пермский государственный технический университет

который при сложившейся практике утилизации ОСВ практически не используется [2-9]. Исследования, проведенные Карелиным Я.А., Туровским И.С., Евлевичем А.З., Peter Recovery, Ronald E. Nichols, Alan M. Levine, [3,4,8] показали возможность использования для утилизации ИАИ метода пиролиза, но способ не нашел широкого практического внедрения, что связано с недостаточной теоретической и технологической его проработкой, а также токсичностью образующихся продуктов.

Известны способы переработки осадков биологических очистных сооружений посредством пиролиза в присутствии реагентов с получением сорбентов [5-7].

Недостатком способа является образование в процессе пиролиза токсичных газов, что приводит к необходимости применения сложных, трудо- и ресурсозатратных технологий очистки газовых выбросов (серо- и хлорсодержащие и хлорорганические соединения) и размещению твердых продуктов переработки, которые при термической утилизации концентрируют в себе тяжелые металлы, что ограничивает области его использования.

Проблема разработки экологически безопасного способа обезвреживания ИАИ нефтеперерабатывающих предприятий актуальна и требует решения.

Целью настоящего исследования является разработка экологически безопасной технологии термической утилизации ИАИ биохимических очистных сооружений нефтеперерабатывающих предприятий, обеспечивающей минимизацию антропогенного воздействия на объекты окружающей среды, включающей предварительную обработку (детоксикацию) и термическую деструкцию ИАИ.



Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования был выбран ИАИ биохимических очистных сооружений нефтеперерабатывающих предприятий (на примере образцов ИАИ биохимических очистных сооружений типичного представителя нефтеперерабатывающего комплекса ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» – одного из крупнейших нефтеперерабатывающих предприятий топливно-масляного профиля России). Предприятие характеризуется развитой технологической культурой и проведением конструктивной экологической политики, внедряются передовые технологии очистки сточных вод и утилизации отходов. Основные производства имеют централизованные или собственные водооборотные системы, способствующие снижению уровня водопотребления.

Для проведения экспериментов были отобраны усредненные обезвоженные образцы ИАИ с влажностью 87 %.

Анализ химического состава образцов ИАИ проводился в аккредитованных лабораториях, отбор проб, их анализ и обработка результатов осуществлялись по стандартным методикам.

Методики исследования и аппаратное оформление

Для решения поставленных в работе задач был использован комплекс современных методов экспериментального исследования, включающий проведение натурных, лабораторных, расчетных, экспериментальных и статистических методов исследований.

Анализ химического состава и физико-химических свойств ИАИ



Для определения химического состава и физико-химических свойств ИАИ были отобраны усредненные пробы обезвоженного ИАИ сооружений биохимической очистки сточных вод и проведен их анализ по стандартным методикам. Отбор проб для физико-химического анализа образцов ИАИ осуществлялся согласно ГОСТам 17.4.4.02-84; 12071-84; 28168-89. Химический состав, физико-химические свойства образцов ИАИ определяли по стандартным методикам, разработанным для химического анализа почвенных образцов. Исследования проводились в лаборатории кафедры охраны окружающей среды ПГТУ (испытательный лабораторный центр).

Определение содержания ионов тяжелых металлов (ТМ) проводили в соответствии с ПНДФ 14.1:2.4.135-98; ПНДФ 14.1:2.50-96. Содержание ионов ТМ в образцах ИАИ, пиролизатах (органоминеральной композиции) и золе определяли в валовой форме. Для определения валового содержания ТМ в образцах навеску высушенного в сушильном шкафу ИАИ при температуре 105 ± 5 °С до постоянной массы растворяли в концентрированной азотной кислоте в соотношении Т:Ж = 1:10. После завершения реакции озоления (24 ч) пробу отфильтровывали через фильтр Шотта и в фильтрате определяли содержание ионов ТМ методом атомно-эмиссионной спектроскопии по стандартным методикам.

Исследование продуктов, образующихся при термической деструкции образцов ИАИ

Для исследования закономерностей процессов термической деструкции образцов ИАИ были использованы методы термического анализа: дифференциально-термический анализ, термогравиметрия. Пиролиз образцов ИАИ производился на термогравиметрическом анализаторе NETZSCH STA 449C Jupiter, при скорости нагрева 10 град/мин в интервале температур 25-800 °С. В качестве эталонного образца использовали активный оксид алюминия. Навеска образца, подвергающегося термической деструкции, составила 27 мг. В качестве инертного носителя использовался газ аргон. Чтобы обеспечить воспроизводимость и точность анализа, были выполнены повторные испытания.

Для комплексной оценки и исследования свойств образующихся продуктов пиролиза была разработана лабораторная установка, позволяющая проводить нагрев образца в лабораторной печи в среде диоксида углерода, конденсировать выделяющиеся при деструкции органические вещества и концентрировать отходящие газы. Лабораторная установка представлена на *рис. 1*.

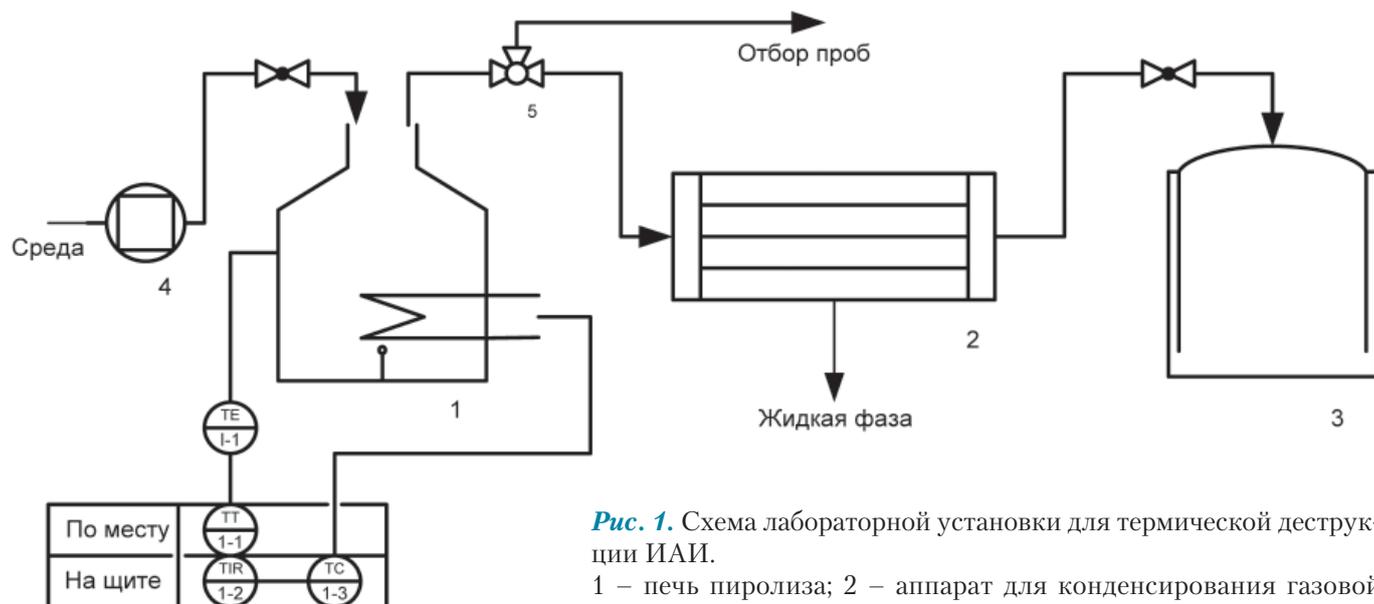


Рис. 1. Схема лабораторной установки для термической деструкции ИАИ.

1 – печь пиролиза; 2 – аппарат для конденсирования газовой фазы; 3 – сборник неконденсирующихся газов; 4 – компрессор; 5 – трехходовой вентиль.

Установка состоит из лабораторной печи объемом 100 см³ с установленной в центре термопарой, позволяющей контролировать температуру образца в интервале температур от 20 °С до 800 °С, холодильника для охлаждения газов, конденсатора жидкой фазы и приемника для неконденсируемых газов. Скорость нагрева материала регулируется подаваемым напряжением. В лабораторную печь через одну трубку подается среда, в которой производится пиролиз, а через другую трубку удаляются вода и газы пиролиза. Пиролиз может проводиться также в среде собственных газов. Газы пиролиза пропускаются через холодильник, где происходит сжижение части газов, а остальные в газообразной форме собираются в специальной емкости.

Исследования по детоксикации ИАИ

1 дм³ сгущенного избыточного активного ила (влажность 95 %) обрабатывался негашеной известью (СаО), доза которого варьировалась от 0,5 до 5 частей реагента на 100 частей ИАИ. Полученная смесь перемешивалась в течение 3 ч, затем подвергалась обезвоживанию – центрифугированию. Эффективность детоксикации образцов ИАИ оценивали по остаточному содержанию ТМ в подвижной форме в сухом веществе твердой фазы. Влияние дозы реагента на водоотдачу определяли по остаточной влажности образцов.

Анализ газовой фазы

Образующиеся в процессе пиролиза газы направлялись в ИК-Фурье спектрометр Bruker Optics. Исследования ИК-спектров прово-

дились в области частот (4400-400 см⁻¹). Регистрация и идентификация ИК-спектров осуществлялась при помощи лицензированного программного обеспечения (рис. 1).

Результаты и их обсуждение

Основные физико-химические характеристики и химический состав ИАИ, образующегося при очистке сточных вод нефтехимического производства, представлены в *табл. 1*.

ИАИ представляет собой сложный органо-минеральный комплекс, органическая часть которого (58–60 % в пересчете на сухое вещество) представлена клетками микроорганизмов с адсорбированными на их поверх-



Таблица 1

Основные физико-химические характеристики и химический состав ИАИ, образующегося при очистке сточных вод нефтехимических производств

Физико-химические характеристики ИАИ		Содержание тяжелых металлов в валовой форме	
Показатели	Значение показателя	Показатели	Значение показателя, мг/кг сух. обр.
Влажность	85 – 87,15	Железо	12000-15000
Массовая доля органических веществ, %	62-66	Кадмий	11,2-12,1
Массовая доля золы, %	34-38	Медь	200-230
Массовая доля общего азота, %	5,5-5,8	Марганец	900-950
Массовая доля общего фосфора (P ₂ O ₅), %	5,2-5,6	Мышьяк	6,0-8,0
pH солевой вытяжки	6,8-6,9	Никель	75-77
pH водной вытяжки	6,5-6,6	Ртуть	0,830-0,954
PO ₄ ³⁻ , мг/кг	400-410	Свинец	34,7-36,9
Хлорид-ион, мг/кг	10000-10500	Хром	305-310
ХПК водной вытяжки (1:5) мг O ₂ /л	3000-3500	Цинк	870-917
Содержание серы, мг/кг	4000-4500		
Нефтепродукты, мг/кг	140-180		
Кремний, мг/кг	8900-15600		
Алюминий	14000-17000		
Кальций	7333-8257		

Таблица 2

Термические характеристики образцов ИАИ

Наименование образца	Интервал температуры, °С	Потеря массы, %	Интервал температуры, °С	Потеря массы, %	Интервал температуры, °С	Потеря массы, %
Среда – аргон						
ИАИ влажность 8 5%	20-215	80,3	215-490	10,7	490-710	2,4
ИАИ сухой	20-190	19,5	190-450	43,8	600-740	11,5

ности и частично окисленными загрязняющими веществами сточных вод предприятия, азот- и фосфорсодержащими соединениями. Основными компонентами минеральной части ИАИ являются оксид кремния, оксид алюминия, оксид железа и фосфор, который может находиться в образцах ИАИ в виде малорастворимых фосфатов ТМ, а также кальций. Содержание органического углерода в ИАИ (более 60 %) свидетельствует о высоком энергетическом потенциале последнего, что необходимо учитывать при разработке методов его переработки и утилизации. Для определения оптимальных технологических параметров процесса деструкции ИАИ были проведены термогравиметрические исследования. При нагреве образца регистрировали интегральную (TG) и дифференциальную (DTG) кривые потери массы в зависимости от температуры, а также дифференциальную (DTA) кривую тепловых эффектов в сравнении с эталонным образцом.

Анализ дериватограмм образцов ИАИ, полученных в среде аргона, показал, что процесс разложения происходит в три этапа [10-11]:

- ◆ на первом этапе (до 20-215 °С) происходит удаление воды и низкокипящих органических соединений. Потеря массы составляет 80-81 %;
- ◆ на втором этапе (215-490 °С с максимумом при 310 °С) удаляются органические соединения, способные конденсироваться при охлаждении, потеря массы составляет 10,7 %;
- ◆ на третьем этапе (490-710 °С с максимумом при 670 °С) происходит разложение органической части ИАИ с выделением водорода, СО, СО₂ и отложением пироуглерода; потеря массы составляет 2,4 %.

Основные этапы термической деструкции образцов ИАИ (влажность 87 %) в инертной среде представлены в *табл. 2*.

Проведенный термогравиметрический анализ образцов ИАИ в среде инертного газа позволил установить температурный режим

термодеструкции отхода. Полное разложение достигается в низкотемпературном диапазоне 520 ± 10 °С, при этом выход твердого остатка (органоминеральной композиции) составляет 7-8 %.

Общая потеря массы образца составляет 92 % при температуре 800 °С, при этом 80-81 % приходится на первый этап деструкции, что связано с процессом обезвоживания ИАИ (сушкой); данный процесс является наиболее энергоемким. Для повышения эффективности процесса деструкции ИАИ и снижения энергопотребления целесообразно проводить предварительное обезвоживание ИАИ механическими, термическими или комбинированными методами.

Для определения областей применения продуктов, образующихся при термической деструкции ИАИ в инертной среде, а также меры и степени воздействия, на объекты окружающей среды, были проведены их комплексные исследования. Для анализа продуктов пиролиза были наработаны опытные партии образцов на разработанной лабораторной установке (рис. 1). Для этого исследуемые образцы ИАИ подвергались сушке и последующему пиролизу при температуре 520 ± 10 °С, затем образующиеся пиролизные газы конденсировали при охлаждении, а неконденсируемую часть собирали в приемник для неконденсируемых газов.

Анализ результатов исследования продуктов, образующихся при пиролизе образцов ИАИ

На основании полученных результатов рассчитан материальный баланс процесса сушки и пиролиза (на 1 кг ИАИ): влага – 79 г, конденсируемая фракция – 10,8 г, неконденсируемые газы – 2,1 г, органоминеральная композиция – 8,1 г

Хромато-масс-спектрографический анализ состава жидкой фазы показал, что конденсат представляет собой фракцию углеводов с температурой кипения 200–440 °С. Известно, что углеводороды с температурой кипения до 400 °С (C_{12} – C_{22}) могут быть использованы в качестве котельного топлива или возвращаться в технологический цикл переработки нефти. По литературным данным теплотворная способность топлива, содержащего углеводороды с температурой кипения 200-400 °С, составляет 35-40 кДж/г [3].

Газообразные неконденсируемые продукты пиролиза имеют следующий состав, %:

CH ₄	C ₂ H ₆	H ₂	C ₂ H ₄	CO	CO ₂	N ₂	H ₂ S
40	20,0	20,0	6,0	3,0	7,0	4,0	2,5

Такой газ можно также использовать в самом процессе термодесорбции для поддержания температуры в печи пиролиза и повышения автотермичности процесса. Горячие неконденсируемые газы пиролиза имеют теплотворную способность 44000 кДж/кг.

Основным продуктом пиролиза ИАИ является органоминеральная композиция, представляющая собой крупнодисперсный материал черного цвета, содержащий пироуглерод и минеральную составляющую. Минеральная часть композиции представлена оксидами алюминия и кремния (22 % и 25 %, соответственно).

Результаты анализа по содержанию ТМ в органоминеральной композиции представлены в табл. 3.

В свою очередь, термические методы переработки ИАИ позволяют значительно снижать объем отхода, но способствуют концентрации ТМ в единице массы ИАИ, что ограничивает области использования продуктов его переработки.

Известно, что ИАИ, образующийся при биохимической очистке промышленных сточных вод, способен к аккумуляции ТМ в виде малорастворимых фосфатов и сульфидов, а также в виде комплексных органических соединений с аминокислотами белков и прогуминовыми соединениями, содержащимися в образцах ИАИ [12].

Кроме того, высокое содержание серо- и хлорсодержащих соединений в исходных образцах ИАИ при утилизации термическими методами способствует образованию токсичных газообразных выбросов. Для их нейтрализации необходима сложная многоступенчатая технология очистки, которая требует значительных капиталовложений

Таблица 3

Содержание тяжелых металлов (валовая форма) в органоминеральной композиции, полученной при пиролизе ИАИ

Микрокомпоненты	Содержание, мг/кг	ПДК для суглинистых кислых почв
Медь	101,8±18,3	55
Свинец	85,5±12,8	32
Кадмий	14,8±5,6	24
Цинк	2724±299,5	1000
Никель	119±17,9	50
Кобальт	25,8±3,6	50
Марганец	1075±75,3	1000
Хром	64,9±9,1	30
Ртуть	<0,02	25
Нефтепродукты	95,0±20,1	-

в размере 2/3 от суммарных капитальных затрат на создание технологии утилизации отхода [13]. Поэтому разработка способа подготовки ИАИ к термической деструкции является задачей, требующей решения.

Анализ научно-технической информации по проблеме обезвреживания и детоксикации ИАИ показал, что для этих целей используются малорастворимые кальцийсодержащие соединения (карбонат кальция (мел), CaSO_4 (гипс) и CaO (негашеная известь)), что объясняется способностью ионов кальция замещать ионы тяжелых металлов. Также известен эффект повышенной водоотдачи ИАИ в присутствии кальцийсодержащих реагентов [14-16].

Доза кальцийсодержащего материала зависит от физико-химических свойств ИАИ. Для определения оптимальной дозы кальцийсодержащего реагента нами исследовано влияние концентрации реагента на эффективность детоксикации ИАИ. Эффективность детоксикации образцов ИАИ оценивали по остаточному содержанию ТМ (в валовой форме) в обработанном образце. Влияние дозы реагента на водоотдачу определяли по остаточной влажности образцов. В табл. 4 представлены результаты по обработке образцов ИАИ с влажностью 95 % оксидом кальция.

Как видно из представленных данных (табл. 4.), наблюдается зависимость эффективности извлечения ТМ с переходом в водную фазу из образцов от дозы кальцийсодержащего реагента. Оптимальной является доза 1,0-2,5 %. Увеличение концентрации реагента не приводит к значительному увеличению эффективности процесса.

При массовом соотношении кальцийсодержащий реагент:осадок сточных вод менее 0,5 (в пересчете на CaO) не происходит необходимого подщелачивания смеси и полного связывания серо- и хлорсодержащих соединений, степень детоксикации осадков составляет менее 40 %. Увеличение массового соотношения кальцийсодержащий реагент:

Таблица 4

Содержание тяжелых металлов после обработки образцов CaO

Массовое соотношение $\text{CaO} : \text{ИАИ}$	рН водной вытяжки	Содержание металлов в валовой форме мг/кг				
		Cu	Pb	Cd	Zn	Cr
Исходный образец	5,0	200	34,7	11,3	700	305
0,5:100	8,2	155	27,8	8,5	520,5	258,0
1:100	8,7	138	20,5	7,7	483	175,0
1,5:100	10	120	12,5	5,9	324	96
2:100	11	115	10,9	4,8	295,2	80

Ключевые слова:

избыточный активный ил, детоксикация, термогравиметрические исследования, пиролиз

осадок сточных вод более двух не приводит к дальнейшему снижению концентрации ионов ТМ в обрабатываемой смеси и экономически нецелесообразно.

Таким образом, предварительная обработка ИАИ оксидом кальция в соотношении 1:100 позволяет снизить в нем содержание ТМ на 60-70 % и повысить водоотдачу. Влажный ИАИ представляет собой сложную агрегативно устойчивую систему. По механическому составу ИАИ относится к тонким суспензиям, состоящим на 98 % по массе из частиц размерами меньше 1 мм. Известно, что введение электролитов в коллоидные системы приводит к разрушению их стабильности и протеканию процессов коагуляции. Этим явлением можно объяснить повышение водоотдачи ИАИ в присутствии кальцийсодержащих реагентов.

Зависимость эффективности водоотдачи от дозы кальцийсодержащего реагента представлена на рис. 2.

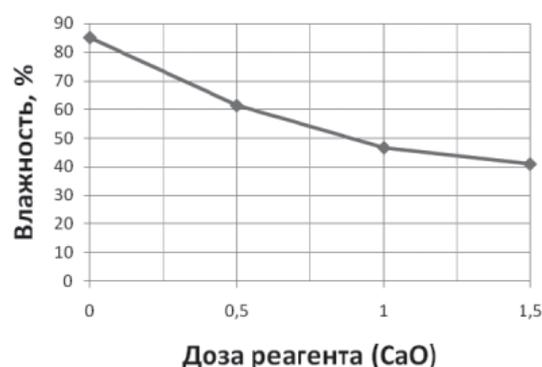


Рис. 2. Эффективность обезвреживания избыточного активного ила.

На основании проведенных исследований разработан способ подготовки ИАИ к термической деструкции, включающий предварительную обработку ИАИ кальцийсодержащими реагентами с последующим его обезвреживанием центрифугированием до влажности 25 %.

Для определения влияния кальцийсодержащего препарата на протекание процессов термической деструкции ИАИ проведены термогравиметрические исследования двух образцов ИАИ: 1 – образец, предварительно обработанный оксидом кальция при соотношении 1:100, отцентрифугированный до влажности 25 % и высушенный при 105 °С до постоянной массы; образец 2 – обезвреженный ИАИ (влажность 85 %), высушенный при 105 °С до постоянной массы.

Сравнение дериватограмм, полученных при термической обработке образцов в среде аргона, показало, что процесс деструкции, интервалы и пики разложения практически

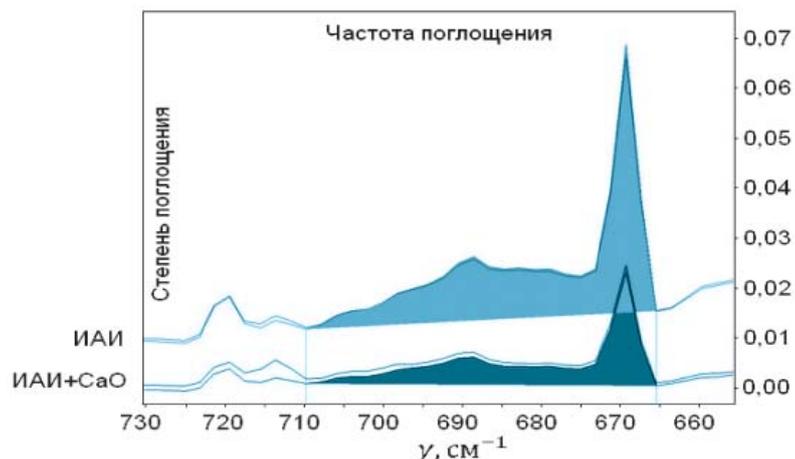


Рис. 3. ИК-спектры серо- и хлорсодержащих соединений в пиролизных газах.

не зависят от присутствия реагента. Процесс также протекает в три этапа. Таким образом, с добавлением СаО в количестве 1 % по массе практически не меняет характер разложения образца. В присутствии СаО увеличивается выход твердого остатка (10 % от массы образца), что можно объяснить образованием сульфидов и хлоридов кальция.

Нами было сделано предположение, что избыточное количество оксида кальция в образце ИАИ будет способствовать связыванию серо- и хлорсодержащих соединения в прочные комплексы, не подверженные разложению в условиях низкотемпературного пиролиза.

Для определения влияния предварительной обработки ИАИ на состав образующихся пиролизных газов был исследован химичес-

кий состав отходящих газов методом ИК-спектроскопии (спектрометр Bruker Optics) с Фурье-преобразованием и проведен сравнительный анализ спектров пиролизных газов необработанного образца ИАИ и образца, обработанного оксидом кальция (рис. 3) [17].

Установлено, что в ИК-спектрах пиролизных газов имеется широкая интенсивная полоса поглощения (п.п.) валентных колебаний серо- и хлорсодержащих соединений различной природы в области $<800 \text{ см}^{-1}$. Сравнение спектров ИАИ и ИАИ+СаО показывает, что после обработки ИАИ оксидом кальция снижаются интенсивность полос поглощения (на 58,4 %) в области частот $<800 \text{ см}^{-1}$, а также в области валентных и деформационных колебаний. Это свидетельствует о том, что в присутствии ионов кальция происходит связывание серо- и хлорсодержащих соединений в прочные комплексы, не подверженные разрушению в условиях низкотемпературного пиролиза. Расчеты показали, что реагентная обработка образцов перед термической деструкцией в 60 раз снижает содержание токсичных соединений в пиролизных газах (на 95-97 %).

Таким образом, предварительная обработка ИАИ кальцийсодержащими реагентами позволяет увеличить водоотдачу образцов при обезвоживании, значительно снизить содержание в них ионов ТМ и при термической деструкции ИАИ обеспечить снижение выбросов токсичных газов – сероводорода, хлороводорода и хлорсодержащих органических соединений.

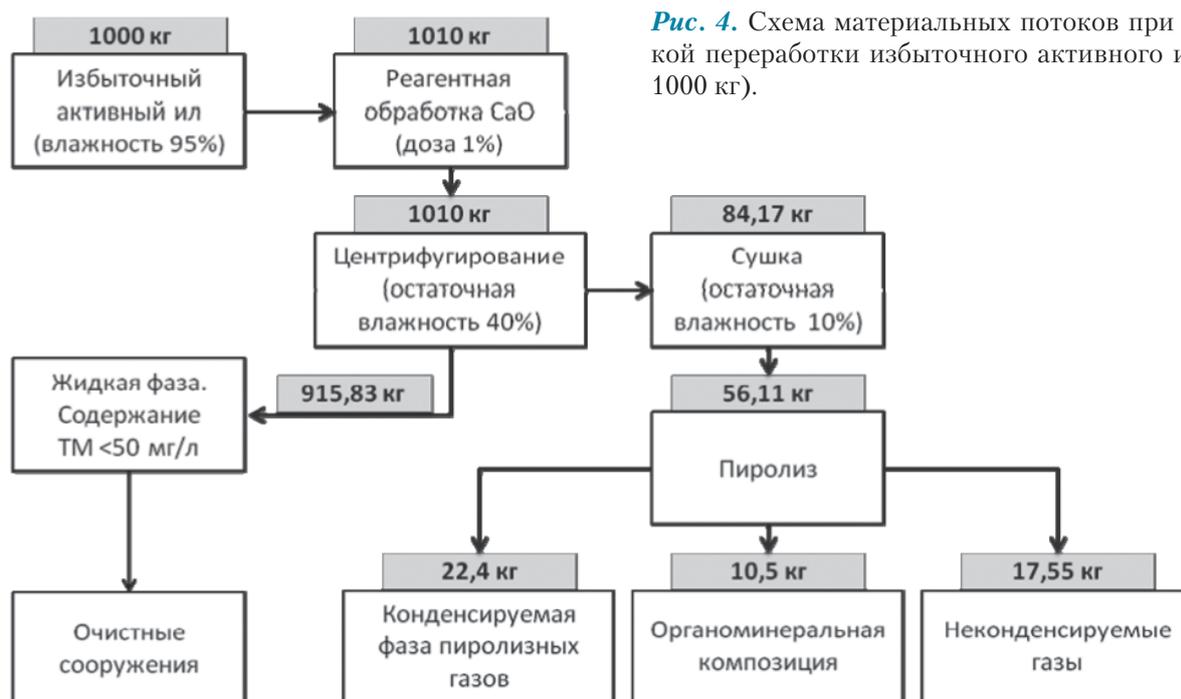


Рис. 4. Схема материальных потоков при термической переработке избыточного активного ила (масса 1000 кг).

Таблица 5

Физико-химические характеристики органоминеральной композиции

Показатель	Единицы измерения	Значение показателя
Содержание пироуглерода в ОМК	%	40-45
Минеральная часть	%	55-60
Основная фракция	мм	5-10
Насыпная плотность	г/дм ³	385
Механическая прочность на истирание	%	50

На основании проведенных укрупненных лабораторных исследований был посчитан материальный баланс (рис. 4).

Для обоснования областей применения полученных образцов органоминеральной композиции (ОМК), относящейся к четвертому классу опасности, был исследован химический состав, основные физико-химические характеристики и определен класс опасности материала расчетным методом и на основании расширенных экспериментов с использованием биотестирования. Основные физико-химические характеристики ОМК, образующейся при низкотемпературном пиролизе ИАИ биохимических очистных сооружений нефтеперерабатывающих заводов, представлены в табл. 5.

Значительное содержание пироуглерода в исследуемых образцах ОМК позволило предположить наличие у них сорбционных свойств.

На основании проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема (рис. 5), позволяющая эффективно использовать энергетический потенциал отходов и обеспечивающая экологическую безопасность образующихся в результате термической деструкции продуктов.

Согласно представленной технологической схеме (рис. 5) ИАИ с биохимических очистных сооружений (влажность 95 %) подается в смеситель, где происходит его смешение с оксидом кальция в соотношении 100:1. Следующим этапом является его обезвоживание механическими методами (центрифугирование) до влажности 25 %. Фугат, содержащий ТМ, возвращается на стадию биохимической очистки сточных вод или же подвергается обработке для выделения ТМ в виде малорастворимых соединений. Обработанный кальцийсодержащими реагентами и обезвоженный ИАИ поступает в печь пиролиза ретортного типа.

Пиролизные газы, образующиеся в результате термической деструкции ИАИ, поступают в конденсатор, где при охлаждении происходит выделение водяного пара и жидкой фазы – нефтеподобной пиролизной смолы, которая может быть возвращена на стадию пере-

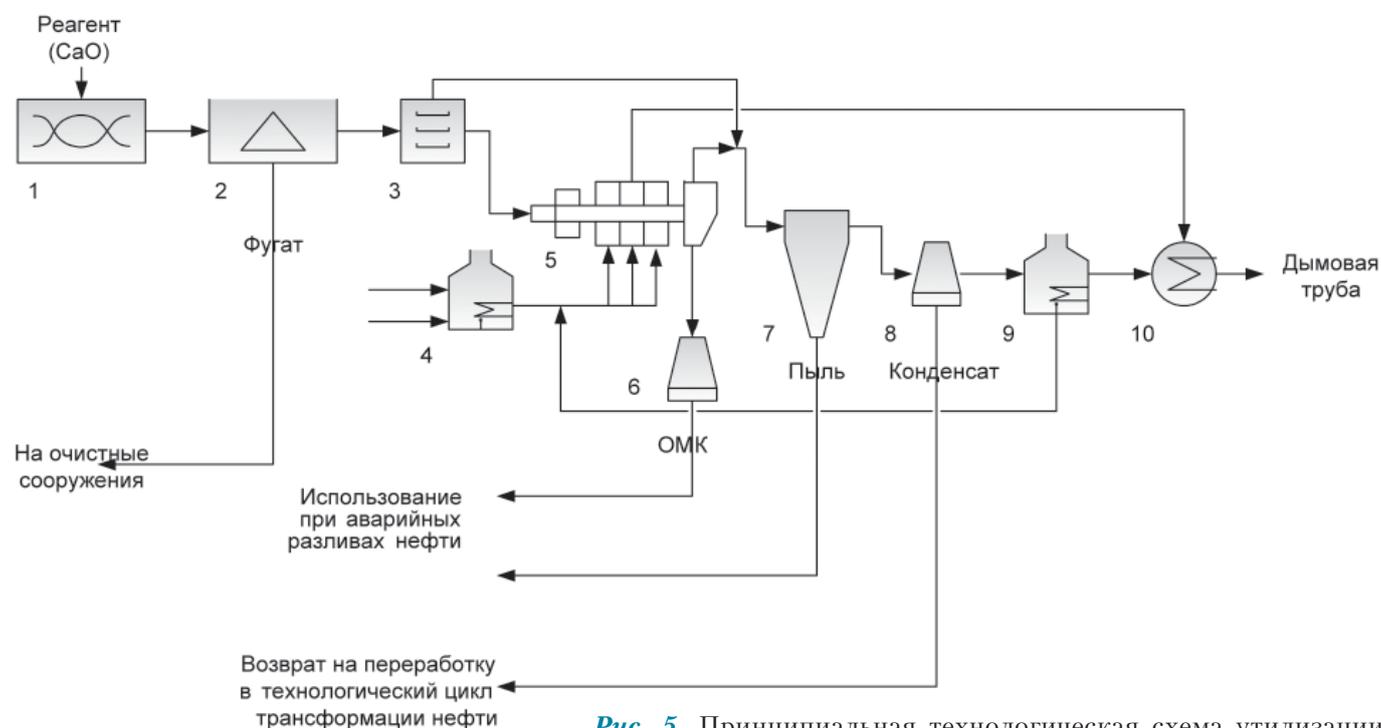


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема утилизации ИАИ с предварительной детоксикацией.

1 – смеситель; 2 – центрифуга; 3 – сушилка; 4 – камера сгорания; 5 – печь пиролиза; 6 – холодильник; 7 – циклон; 8 – башенный охладитель; 9 – камера сгорания; 10 – теплообменник.

работки нефти или использована в качестве топочного мазута марки М100.

Неконденсируемые газы пиролиза направляются в камеру сгорания, где происходит их дожигание при температуре 1000-1100 °С и используются для обогрева печи пиролиза. Использование тепла пиролизных газов позволяет проводить процесс утилизации ИАИ в автотермическом режиме. Проведенные предварительные расчеты показали, что на собственные энергетические нужды технологического процесса затрачивается от 30 до 60 % полученных при этом энергоносителей.

Заключение

Анализ химического состава образцов ИАИ показал, что они характеризуются высокой концентрацией серо- и хлорсодержащих соединений, ионов ТМ, что необходимо учитывать при разработке технологий их утилизации.

Для снижения экологической опасности процесса низкотемпературного пиролиза ИАИ, образующегося при биохимической очистке нефтесодержащих сточных вод, необходимо проводить предварительную детоксикацию ИАИ с последующим пиролизом.

Разработан способ, позволяющий снизить экологическую нагрузку при термическом обезвреживании ИАИ, включающий предварительную обработку ИАИ с влажностью 95-97 % кальцийсодержащими реагентами для извлечения ТМ, центрифугирование, сушку и пиролиз при температуре 450-550 °С. Термическая деструкция ИАИ в присутствии ионов кальция

позволяет снизить эмиссию серо- и хлорсодержащих соединений в 60 раз.

Установлено, что содержащиеся в перерабатываемых отходах силикатные композиции и ионы ТМ катализируют процесс пиролиза и позволяют значительно снизить время протекания процесса (до 30-40 мин.).

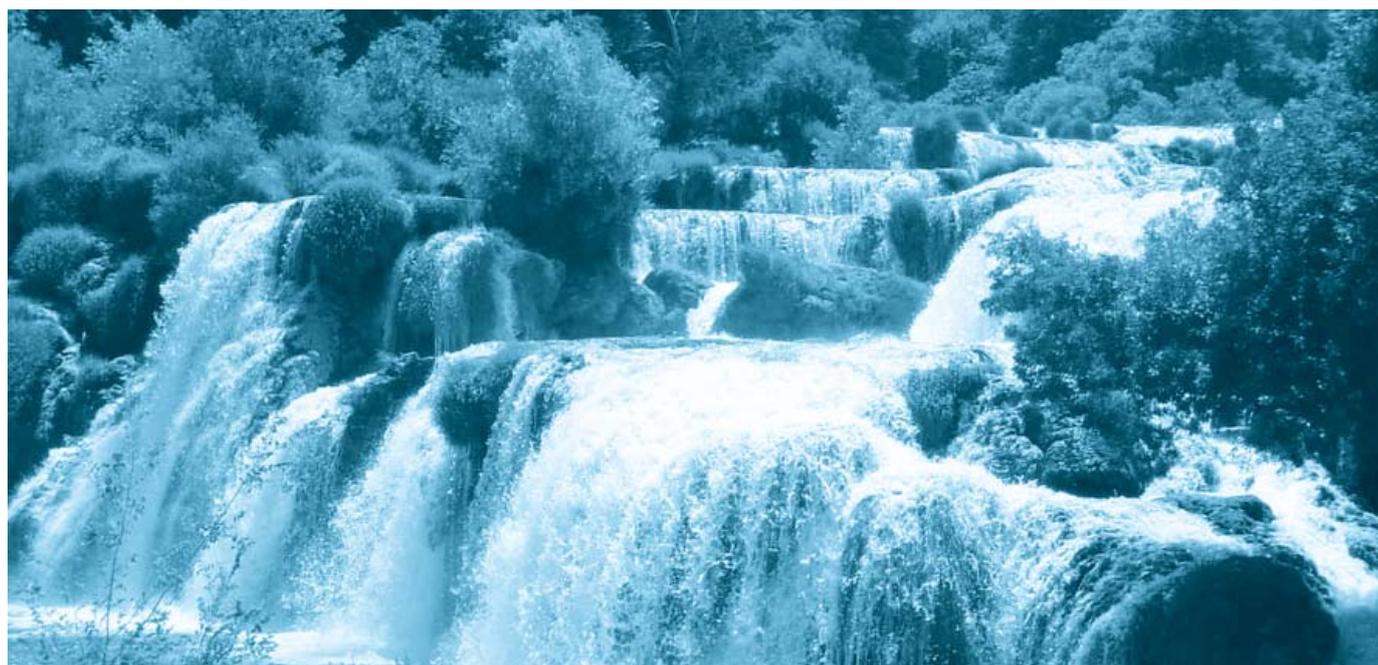
Расчет теплового баланса процесса пиролиза позволил установить возможность его проведения в автотермическом режиме. При этом часть образующихся неконденсируемых пиролизных газов может быть использована для поддержания необходимой температуры в печи пиролиза.

Проведение процесса пиролиза в указанном режиме и наличие остаточной влаги (до 25 %) способствует протеканию процессов активации пироуглерода парами воды, что позволяет получить продукт – органоминеральную композицию, обладающую сорбционными свойствами.

Проведенные исследования позволили установить оптимальные технологические параметры процесса пиролиза с получением товарных продуктов – жидкой фракции пиролизных газов, представляющей собой среднекалорийное котельное топливо, неконденсируемых пиролизных газов и органоминеральной композиции.

Литература

1. <http://www.unesco.org/new/en/unesco/>
2. Бернадинер М.Н. Термическое обезвреживание промышленных органических отходов / М.Н. Бернадинер, В.В. Жижин, В.В. Иванов // Экология и промышленность России, 2000. № 4. С. 17-21





3. Туровский И.С. Обработка осадков сточных вод. М.: Стройиздат, 1986. 256 с.
4. Евилевич А.З. Утилизация осадков сточных вод. Л.: Стройиздат, 1988. 247 с.
5. Покровская Е.В. Утилизация осадков сточных вод / Покровская Е.В., Сергеева Т.Н. // Экология и промышленность России. Июнь, 2005. С. 23-25.
6. Утилизация осадка сточных вод с точки зрения охраны почв от загрязнения. Klarschlammverwertung im Sinne des Bodenschutzes Kommsnatwirtschft 2001, № 9, С. 553-554.
7. Weltweit einzigartige Technologie // Wassertechn. 1998. № 45. P. 46.
8. D. Choudhury. Non-isothermal thermogravimetric pyrolysis kinetics of waste petroleum refinery sludge by isoconversional approach / D. Choudhury, R. C. Borah, R. L. Goswamee, H. P. Sharmah, P. G. Rao // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2007. V. 89 № 3 P. 965-970.

9. Oskar R.Zaborsky., Biomass Conversion Processes for Energy and Fuels, Plenum Press, New York and London, 1981. 366 p.
10. Q-дериватограф. Инструкция по эксплуатации. Будапешт: Венгерский оптический завод. 1976. 91 с.
11. Уэндланд У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1979, 526 с.
12. Зыкова И.В.. Извлечение тяжелых металлов из активного ила /Зыкова И.В., Панов В.П., Петухова Е.А., Дадаева А.Р // Экология и промышленность России. 2004. № 11. С. 34–35.
13. Seifert W., Buttker V. Betriebserfahrungen bei der Klarschlammvergasung //Chem.-Ing.-Techn. – 1996. – 68. – № 9. – S. 1070.
14. Трубникова Л.И. Неорганические токсиканты в избыточном иле предприятий нефтехимии // Экология и промышленность России, октябрь 2002. № 10, С 34-35.
15. Панов В.П. О возможности извлечения ионов тяжелых металлов из избыточного активного ила при нормальных температурах /Панов В.П., Зыкова И.В., Алексеева Е.А. // Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74. Вып. 11. С. 1901–1904.
16. Sharp T.R. Method of solidifying oil field waste // Pat. 5430237 (USA). Priority 13.09.1994. Published 4.07.1995.
17. К. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений./ Под ред. Пентина Ю.А., М.: МИР, 1966.



Ya.I.Vaysman, I.S. Glushankova, M.S. Dyakov, M.B. Khodyashev

SEWAGE SLUDGE RECOVERING AT BIOCHEMICAL TREATMENT FACILITIES AS PROCESS OF MAKING CARBON-BEARING ADSORBENTS

Physicochemical properties and chemical composition of surplus activated sludge are represented. Main characteristics of sample thermal decomposition were determined by thermo-gravimetric analysis in the inert atmosphere. Conditions under which

detoxification process may take place have been fixed. Sludge recovering in the presence of calcium - containing product was investigated. Calcium oxide treatment of activated sludge was shown to decrease toxicity of solid products and to lower

concentration of sulphur- and chlorine-containing products in exhaust gases.

Key words: surplus activated sludge, detoxification, thermo-gravimetric analysis, pyrolysis