

АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД автопромышленного комплекса глинистыми материалами

Исследованы адсорбционные свойства природных глинистых руд и отходов производства красного (глиняного) кирпича по отношению к основным жидким автомобильным эксплуатационным материалам: смазочно-охлаждающим жидкостям, находящимся в эмульгированном состоянии (маслу G-5, диметилсиликонату натрия) и моющим средствам (моноалкилфениловому эфиру полиэтиленгликоля).

Показана высокая эффективность их применения для очистки сточных вод автотранспортного комплекса.

Установлено, что адсорбция смазочно-охлаждающей жидкости и моющего вещества протекает по принципиально различным механизмам.

Введение

Вода является одним из важнейших природных ресурсов, в сотни раз превосходящим масштабы потребления всех остальных видов сырья. Вместе с тем, в последнее время резко возросла интенсивность загрязнения гидросферы, в особенности биологически стойкими органическими соединениями, к которым, прежде всего, относятся нефтепродукты (НП), смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ), моющие средства (МС). В результате только от деятельности автотранспортного комплекса в России ежегодно в водный бассейн сбрасывается более 850 млн. м³ производственных стоков, а вместе с ними около 100 тыс. т. взвешенных частиц и свыше 50 тыс. т. отработанных масел и других автомобильных жидких расходных материалов [1, 2]. В Гвинейской Республике в результате разлива и через неплотности наливного парка со сточными водами попадает в водоемы ~ 9 тыс. т. жидкого топлива и > 1 тыс. т. СОЖ, которые после однократного использования без какой-либо обработки сливаются в ливневую канализацию, нанося непоправимый ущерб окружающей среде [3, 4]. Среди множества существующих методов извлечения перечисленных соединений из

промышленных стоков наиболее глубокую и экономически приемлемую очистку обеспечивает адсорбция, особенно рациональная при необходимости обработки многокомпонентных по загрязнению сточных вод. В последнее время дорогостоящие синтетические адсорбенты активно вытесняются дешевыми природными материалами, в качестве которых используют термоугли, торфы, сланцы, глины, шунгит. Последние часто уступают по своим сорбционным свойствам активным углям, ионитам и т.п., но выигрывают в доступности, механической прочности, негорючести, возможности безрегенеративного использования с последующей утилизацией в других технологиях, стоимости.

Гвинея имеет огромные запасы природного минерального сырья, среди которого выделяются бокситы и глинистые земли различного происхождения. Данные материалы являются весьма перспективными для организации адсорбционных безрегенерационных процессов очистки промышленных стоков от органических соединений. В этой связи, учитывая объемы загрязнения водного бассейна Гвинеи НП, СОЖ и МС, важность создания оборотных и замкнутых систем водоснабжения промышленных предприятий, а также потребность страны в строительных материалах, весьма актуальны разработки экономичных адсорбционных технологий очистки сточных вод от углеводородов на базе дешевого минерального сырья с последующей рекуперацией последних в производстве стройматериалов.

Таким образом, целью работы являлось обоснование возможности использования дешевого природного минерального сырья и некоторых отходов производств для извлечения СОЖ и МС из водной среды и разработка на их основе адсорбционного процесса очистки сточных вод автопромышленного комплекса Гвинейской Республики от выше-названных веществ.

С.А. Ануров*,
доктор технических наук, профессор кафедры технологии неорганических веществ, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Т.В. Анурова,
кандидат технических наук, доцент кафедры технологии защиты биосферы, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

* Адрес для корреспонденции: anurovs@mail.ru

Материалы и методы исследования

Учитывая практически неограниченные запасы бокситов и глинистых руд в Гвинее, последние в настоящей работе были использованы в качестве основного вида адсорбентов органических соединений из промышленных стоков. Как альтернативные типы поглотителей были протестированы мелкодисперсные твердые отходы, образующиеся при производстве красного кирпича на основе локальных глин методом спекания при 1000 °С, что позволяет рекуперацию последних и создание малоотходной технологии данного вида строительных материалов.

На первом этапе работы были изучены физико-химические и минералогические свойства данных материалов с помощью радиоспектрального, микроскопического, рентгенографического, термогравиметрического и химического методов анализа. Минералогический и химический составы исходных веществ представлены в *табл. 1* и *2*.

Характеристики пористой структуры глины, рассчитанные на основании изотерм адсорбции диоксида углерода по уравнениям Дюби-

С. Бангура,
кандидат технических наук, стажер кафедры технологии неорганических веществ, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

М.А. Суаре,
кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ, Коначрийский университет им. Гамалы Абделя Насера

нина–Радушкевича, Кельвина и БЭТ [5-7], представлены в *табл. 3*.

Исследование очистки сточных вод от ПАВ и НП адсорбционным методом проведено на динамической установке со стационарным слоем поглотителя. Основной частью установки является термостатированная вертикальная стеклянная колонка ($d=25$ мм, $h=500$ мм), заполненная гранулами адсорбента. Перед началом каждого опыта проводили регенерацию адсорбента при температуре 200-250 °С с одновременной продувкой шихты осушенным воздухом со скоростью 50 мл/мин. Регулировку и контроль температурных режимов в адсорбере осуществляли с помощью терморегулирующего прибора РИФ, хромель-алюмелевой термопары и потенциометра КСП-4.

По истечении 2 ч регенерацию прекращали и охлаждали адсорбент до температуры опыта в атмосфере осушенного воздуха. По достижении заданной температуры подачу воздуха прекращали и в адсорбер вводили флюид с заданной концентрацией целевого компонента. Контроль концентрации органических соединений в выходящем потоке проводили через определенные отрезки времени.

Таблица 1

Минералогический состав бокситов месторождения Диан-Диан, % масс

Гиббсит	Боемит	Диаспор	Кориндон	Гематит, гемагогетид	Рутил	Каолинит	Кварц	Карбонаты
68,0	8,4	1,7	1,4	20,0	2,0	0,5	1,5	0,2

Таблица 2

Химический состав исходных материалов, % масс

Материал	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S	C	ппп
Боксит м. Диан-Диан	48,68	1,49	19,80	2,47	0,02	-	-	-	0,07	0,05	0,35	26,00
Глина м. Канкан	31,45	33,24	13,10	1,51	0,65	0,31	0,45	1,66	-	-	-	17,63
Бой красного кирпича	14,21	65,95	8,05	1,02	0,15	0,10	0,05	0,50	-	-	-	-

Таблица 3

Характеристики пористой структуры исходных материалов

Материал	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г				X ₀ , нм
		V _Σ	V _{ми}	V _{ме}	V _{ма}	
Боксит м. Диан-Диан	85	0,188	0,040	0,038	0,110	1,5
Глина м. Канкан	70	0,122	0,032	0,034	0,056	1,1
Бой красного кирпича	80	0,120	0,020	0,025	0,075	1,5



Термостатирование колонки в экспериментах осуществляли с помощью водяной рубашки, через которую циркулировала вода, подаваемая из ультратермостата.

Адсорбционные исследования проводили на водных модельных растворах, содержащих СОЖ и неионогенное поверхностно активное вещество (НПАВ). В качестве СОЖ были выбраны одно из наиболее распространенных в Гвинее моторное масло для легкового автотранспорта марки G-5 и силиконовая техническая жидкость фирмы «Shell», содержащая до 99 % масс. диметилсиликоната натрия, имеющего формулу $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{ONa})_2$ (российский аналог ГКЖ-11). Говорить о конкретных физических свойствах масел довольно трудно, так как они представляют собой сложную смесь углеводородов и неорганических присадок. МС было представлено моноалкилфениловым эфиром полиэтиленгликоля – $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_m\text{H}$ (МАФЭП). Концентрация адсорбтивов в растворах варьировалась в диапазонах от 0 до 0,5, 1,0 и 1,5 г/л, соответственно.

Результаты и их обсуждение

Одной из наиболее важных характеристик, используемых для сравнительной оценки адсорбционных свойств твердых поглотителей, является изотерма адсорбции – адсорбционная емкость в зависимости от концентрации адсорбата $a=f(C_{\text{адс.}})$ при $t=\text{const}$. На практике изотермы адсорбции являются основным критерием при выборе адсорбентов для конкретных технологических процессов.

В данной части работы была изучена статика адсорбции СОЖ и НПАВ исследуемыми минеральными веществами при постоянной температуре 30 °С. Полученные экспериментальные результаты представлены на *рис. 1-3*. Анализ изотерм адсорбции различных систем позволяет сделать предварительный вывод о том, что адсорбционная емкость сорбентов определяется как природой самих адсорбентов, так и адсорбтивов. Тем не менее, поглощение СОЖ и ПАВ протекает по двум принципиально различным механизмам. Ниже рассмотрены особенности адсорбции исследуемых органических веществ минеральными материалами.

Смазочно-охлаждающие жидкости

Рис. 1.1 демонстрирует влияние исходной концентрации масла G-5 в растворе на равновесную емкость глинистых поглотителей по данному адсорбтиву. Для сравнения полученных результатов с библиографическими

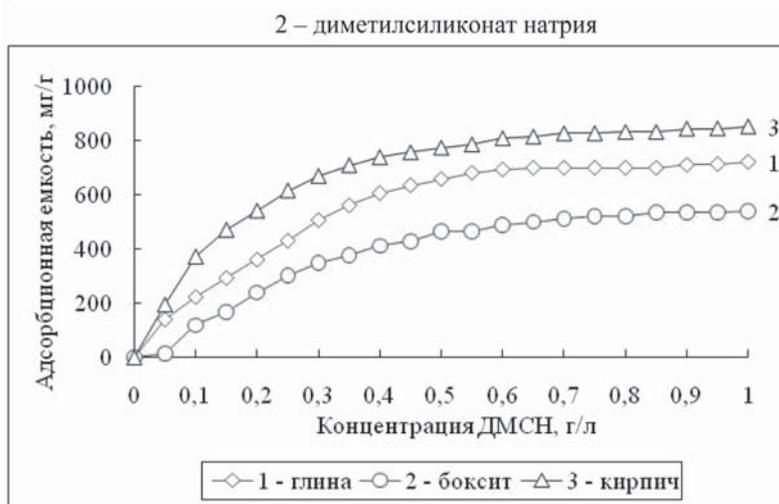
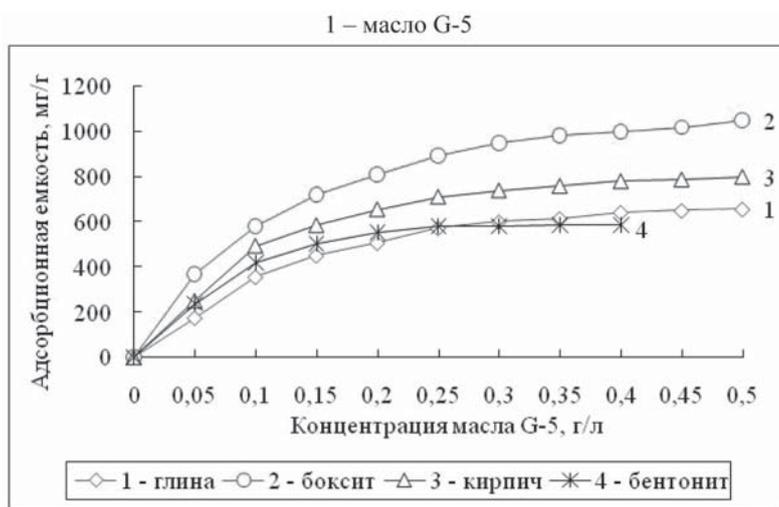


Рис. 1. Изотермы адсорбции СОЖ минеральными адсорбентами при 30 °С.

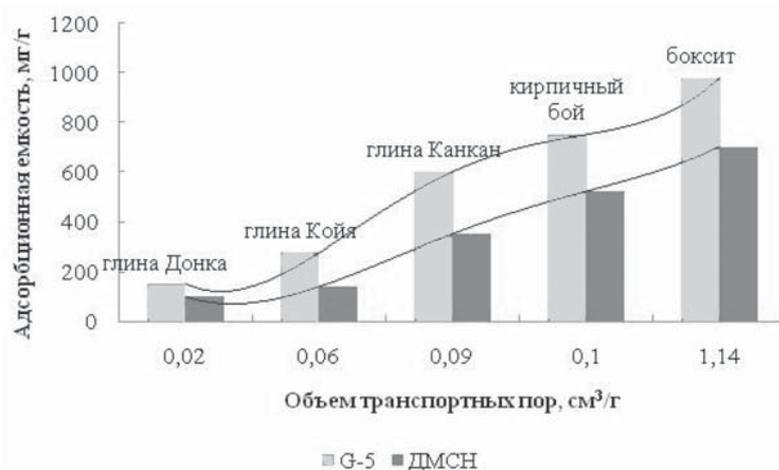


Рис. 2. Влияние объема транспортных пор на адсорбционную емкость минеральных поглотителей по СОЖ.

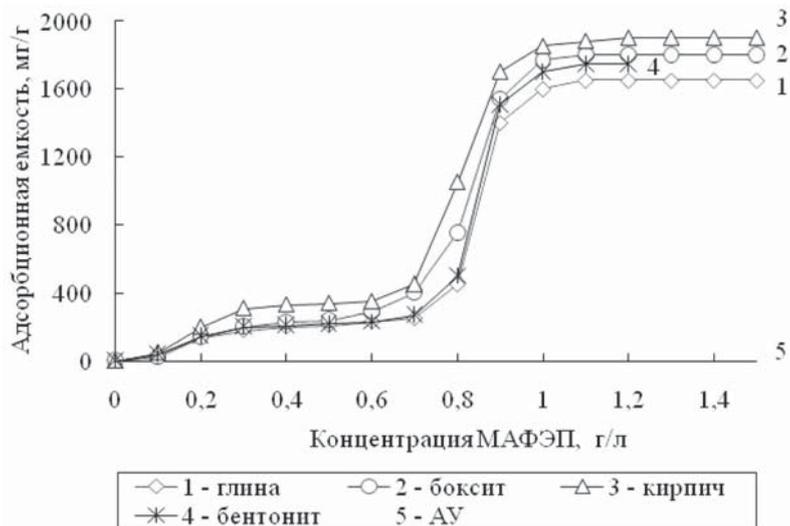


Рис. 3. Изотермы адсорбции МАФЭП при 30 °С.

данными на этом же рисунке приведена изотерма адсорбции российского масла ИГП-30, близкого по своим физико-химическим характеристикам маслу G-5, сирийским бентонитом месторождения Талхаджар [8]. Очевидно, что во всех случаях, независимо от природы адсорбента, увеличение движущей силы процесса адсорбции, обусловленное ростом начальной концентрации обрабатываемых растворов, приводит к возрастанию количества поглощаемого вещества. Сетка изотерм адсорбции адсорбтива G-5 характерна для равновесных кривых с тем отличием, что при концентрациях целевого компонента в растворе до 0,25-0,35 г/л наблюдается практически полная адсорбция масла. Равновесная концентрация адсорбтива в растворе фактически равна нулю. Это может быть объяснено, очевидно, достаточно большой прочностью связи в системах адсорбент – адсорбат.

Наибольшей активностью среди исследуемых минеральных сорбентов обладает боксит. Статическая адсорбционная емкость этого поглотителя при концентрации масла в жидкой фазе 0,3 г/л равна 950 мг/г. Менее активны при прочих равных условиях кирпичный бой и глина - 740 и 600 мг/г, соответственно, хотя их равновесные адсорбционные емкости превышают активность сирийского бентонита.

Характер изотерм адсорбции диметилсиликоната натрия (рис. 1.2) аналогичен изотермам масла G-5, а сама активность адсорбентов находится примерно в том же числовом диапазоне, что и их емкость по маслу. При этом ряд активности поглотителей по технической жидкости сохраняется таким же, как и для моторного масла. При прочих равных условиях адсорбционная емкость боксита

достигает 669 мг/г, в то время как равновесные активности кирпичного боя и глины равны, соответственно, 560 и 378 мг/г.

При анализе особенностей сорбции СОЖ обращает на себя внимание тот факт, что во всех исследуемых системах равновесные кривые в начальной области имеют крутой подъем, что свидетельствует о возможности эффективной очистки растворов с низкими концентрациями адсорбтивов.

Изотермы адсорбции масел соответствуют I типу изотерм по классификации Брунауэра, а активность глинистых поглотителей пропорциональна их текстурно-структурным характеристикам, что видно из рис. 2, демонстрирующего влияние объема транспортных пор на количество поглощенных смазочных веществ из их индивидуальных растворов с начальной концентрацией адсорбтива 0,3 г/л. Для подтверждения данного заключения нами были проведены единичные опыты по адсорбции исследуемых адсорбтивов гвинейскими глинами месторождений Койя и Донка, объем транспортных пор которых равен, соответственно, 0,06 и 0,02 см³/г [9]. Оказалось, что если зависимости $a = f(V_{\text{пер.пор}})$ в диапазоне 0,09–0,14 см³/г аппроксимируются логарифмической функцией типа $y = a \cdot \ln x + b$, где a , $b = \text{const}$ со степенью вероятности, близкой к 1 ($R^2 = 0,9998 \div 0,9863$), то при значениях $V_{\text{пер.пор}} \leq 0,09$ см³/г емкость адсорбентов по целевым компонентам резко (в 2,5-3,0 раза) снижается. Таким образом, по нашему мнению, применение минеральных поглотителей с суммарным объемом мезо- и макропор ниже 0,09–0,08 см³/г в процессах адсорбционной очистки сточных вод от СОЖ можно считать нецелесообразным.

Изотермы адсорбции СОЖ глинистыми поглотителями характерны для физического взаимодействия адсорбата с адсорбентом либо для слабой химической связи между ними. Однозначной связи между химико-минералогическим строением и адсорбционными свойствами минеральных поглотителей нами не установлено. Тем не менее, известно, что на поверхности глинистых земель имеется ряд активных центров, обуславливающих их отбеливающую и сорбционную способности [10]. Прежде всего, к таким активным центрам относятся обменные катионы, а также протонодонорные (например, гидроксильные группы при атомах кремния, поляризованные молекулы воды, координационно связанные с обменными катионами, обменные ионы водорода) и электроноакцепторные (атомы алюминия и кремния) центры. В водной среде главную роль играют обменные катионы и протоно-

донорные центры, а сильные электрофильные центры в значительной степени ослаблены взаимодействием с молекулами воды. С другой стороны, несмотря на свою неполярность, эмульсии первого рода (масло в воде) проявляют электрофоретическую подвижность и, следовательно, несут электрический заряд. Заряд возникает на частицах дисперсной фазы эмульсий в результате адсорбции ионов неорганических электролитов, которые могут присутствовать в среде в микроколичествах. Кроме того, заряд может образовываться и при адсорбции на поверхности капелек таких эмульсий гидроксильных или водородных ионов.

Учитывая вышеизложенное, можно предположить, что связь молекул масел с адсорбентами обусловлена чисто физическими (дисперсионными) силами между активными центрами глинистых материалов и поляризованными молекулами СОЖ и носит неспецифический характер. Кроме того, возможно слабое специфическое взаимодействие адсорбата с адсорбентом за счет образования водородной связи между собственными протонодонорными центрами поглотителей и гидроксильными группами, покрывающими его поверхность в результате конкурентной адсорбции молекул воды.

Моноалкилфениловый эфир полиэтиленгликоля

Рис. 3 иллюстрирует влияние исходной концентрации НПАВ в водной среде на активность исследуемых поглотителей по данному адсорбтиву. Для сравнения и анализа экспериментальных данных на рисунке представлена изотерма адсорбции этого же соединения на сирийском бентоните [8]. Анализ равновесных кривых позволяет сделать вывод о том, что поглощение МАФЭП глинистыми материалами аналогично адсорбции на непористой поверхности и не зависит от геометрических характеристик поглотителей. Во всех случаях наибольшей адсорбционной емкостью по НПАВ обладают отходы производства красного кирпича - в предельном случае (при исходном содержании адсорбтива в жидкой фазе 1,5 г/л) их активность достигает ~2000 мг/г. Тем не менее, необходимо отметить, что емкость всех исследуемых поглотителей, включая бентонит, по МС примерно одинакова.

Во всех случаях изотермы адсорбции имеют два выпуклых участка и один пологий, расположенный в области критической концентрации мицеллообразования эфира. По нашему мнению подобный ход кривых может быть объяснен тем, что на первой стадии процесса молекулы НПАВ сорбируются

Ключевые слова:

сточные воды,
адсорбция,
глинистые материалы

на поверхности адсорбентов под действием дисперсионных сил и стремятся расположиться параллельно поверхности. По мере заполнения последней адсорбтивом определяющую роль в процессе начинают играть непосредственно взаимодействия между молекулами самого МАФЭП, и гидроксильные оксиэтилированные группы вытесняются с поверхности адсорбентов алкильными цепями соседних молекул. Увеличение концентрации МС приводит к образованию на поверхности мицеллярных агрегатов, находящихся в равновесии с мицеллами в растворе, чему соответствуют горизонтальные участки на изотермах адсорбции. При дальнейшей адсорбции молекулы МАФЭП уже не проникают в глубь мицелл, а располагаются непосредственно в их периферической части, между изогнутыми оксиэтилированными цепями, образуя водородную связь с кислородными атомами эфира, т.е. происходит процесс солюбилизации адсорбтива в адсорбате, что и вызывает экспоненциальный рост изотерм адсорбции.

Сравнивая адсорбцию МАФЭП на глинистых поглотителях с его сорбцией на углеродном адсорбенте – карбонизате газового угля, являющемся полупродуктом получения активного угля по технологии Института горючих ископаемых [11], можно отметить, что емкость последнего на порядок ниже по сравнению с активностью минеральных материалов, что, по нашему мнению, связано с неполярностью и гидрофобностью углеродной поверхности. В то же время вид изотермы адсорбции системы «МАФЭП – карбонизат» аналогичен кривым, представленным на рис. 3, что является лишним доказательством справедливости вышеприведенной гипотезы о преимущественном влиянии на процесс адсорбции МС структуры обрабатываемых растворов.



Заключение

Резюмируя изложенное выше, можно отметить, что гвинейское глинистое сырье, а также отходы кирпичного производства на базе глины обладают достаточно высокой активностью по жидким расходным материалам, используемым в автопромышленном комплексе: маслу G-5, диметилсиликонату натрия, МС (моноалкилфениловому эфиру полиэтиленгликоля). Проведенными исследованиями установлено, что адсорбция СОЖ и НПАВ протекает по принципиально различным механизмам. На основании физико-химических свойств рассмотренных систем предложены гипотезы взаимодействия адсорбтивов с адсорбентами.

Все поглотители отличаются доступностью, высокими запасами, экономичностью, технологичностью в работе, что свидетельствует о целесообразности разработки адсорбционной технологии очистки сточных вод автотранспортных предприятий на базе данных материалов.

Литература

1. Фролов Ю.Н. Защита окружающей среды в автотранспортном комплексе. М.: МАДИ, 1997. 72 с.
2. Петрухин В.А. Экологические проблемы в транспортно-дорожном комплексе России. М.: Информавтотранс, 1995. 35 с.
3. Diallo A.L. Analyse des ressources techniques et humaines des principaux garages de la

ville de Conakry./ Diallo A.L., Nabe F.B., S. Bangoura // Guinée, Conakry: PNUD, 2003. 73 p.

4. Communication initiale de la Guinée à la convention cadre des Nations Unies sur les changements climatiques: Projet PNUD / Université Gamal Abdel Nasser de Conakry. EM-PNUD-GUI/97/G33. Nabe F.B. Guinée, Conakry, 2002. 78 p.
5. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия. 1984. 592 с.
6. Никитин Ю.С. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Ю.С. Никитин, Р.С. Петрова. М.: МГУ, 1990. 316 с.
7. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. М.: ИЛ, 1949. 783 с.
8. Яхъя М.А.З. Технология очистки сточных вод от нефтепродуктов и НПАВ бентонитом месторождения «Талхаджар». Дис. ... канд. техн. наук. М., 1994. 150 с.
9. Ятгара Б. Минеральные адсорбенты из природного гвинейского сырья. Дис. ... канд. техн. наук. М., 2002. 149 с.
10. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. К.: Наукова думка, 1988. 248 с.
11. Толстых Т.Ю. Углеродные адсорбенты с молекулярно-ситовыми свойствами на основе газовых углей. Автореферат дис. ... канд. техн. наук. М., 1993. 23 с.

S.A. Anurov, T.V. Anurova, S. Bangura, M.A. Suare

PURIFICATION OF AUTO INDUSTRY WASTEWATERS BY CLAYEY MATERIALS ADSORPTION

Adsorption properties of natural clays and residual products of clay brick production in comparison to emulsified cooling mixtures (G-5 oil, sodium dimethylsiliconates) and detergents

(monoalkylphenyl ether and polyethyleneglycol) have been investigated. High efficiency of their usage as water treatment materials has been shown. The process of cooling mixtures and detergent

adsorption undergoes by different mechanisms.

Key words: waste water, adsorption, clay materials