

МЕТОДЫ ДООЧИСТКИ ПРОДУКТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ОТРАБОТАННОЙ СМАЗОЧНО- ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ

Проведены исследования по адсорбционной и биосорбционной доочистке продуктов разделения отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей после их мембранной обработки. Показаны преимущества биосорбционного метода и возможность разложения при этом любого вида смазочно-охлаждающей жидкости независимо от ее состава. Доказано, что после стадии адсорбционной доочистки токсичность воды значительно снижается.

Введение

В настоящее время в связи с интенсивным развитием индустриального производства значительно увеличивается нагрузка на окружающую среду и, как следствие, наблюдается ухудшение основных количественных и качественных показателей состояния водоёмов как питьевого, культурно-бытового водопользования, так и используемых в рыбохозяйственных целях. В число вредных компонентов, загрязняющих водные источники, входят токсичные вещества, производимые химической и нефтехимической промышленностью - нефтепродукты, поверхностно-активные вещества (ПАВ) и т.д. Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) используют не только предприятия машиностроения, металлургии, энергетики, но и химические предприятия. В процессе эксплуатации происходят изменения физико-химических характеристик эмульсий. В результате после эксплуатации предприятия вынуждены сбрасывать отработанные СОЖ на разложение и заменять их свежеприготовленными. Доля так называемых СОЖ-содержащих сточных вод составляет 40–60 % общезаводского стока. СОЖ представляют собой водную эмульсию минерального масла, стабилизированную ПАВ и различными органическими добавками, предназначенными для предотвращения преждев-

И.А. Храмова*,
кандидат технических наук, ассистент,
ФГБОУ ВПО
Казанский
национальный
исследовательский
технологический
университет

М.В. Шулаев,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО
Казанский
национальный
исследовательский
технологический
университет



ременного старения эмульсии. Отработанная СОЖ относится к 3 классу опасности.

В составе концентрата любого вида СОЖ выделяют следующие компоненты (усредненные значения): индустриальное масло – 40 % (в том числе углеводороды: парафины – 50 %; изопарафины – 20 %; нафтены – 30 %); олеиновая кислота – 30 %; триэтаноламин – 20 %; ПАВ (неионогенные пеназолин 10-16Б (ТУ 38-407355-86) или синтанол ЭС-3 (ТУ 38-5901268-90)); спирты органические (изопропиловый, бутиловый); ингибиторы коррозии.

Отработанная СОЖ подлежит обязательному обезвреживанию от наиболее токсичных компонентов. Существующие на сегодняшний день методы обезвреживания эмульсий типа СОЖ-содержащих стоков можно разделить на три основные группы: термические, физико-химические и биологические. Ни одна из указанных групп в отдельности

* Адрес для корреспонденции: innakhramova@gmail.com

не может обеспечить современные требования по качеству очищаемой воды и количеству образующихся отходов. Применение широко используемых химических и физико-химических методов приводит к вторичному загрязнению окружающей среды за счет образования различных отходов. Многие способы утилизации отработанных СОЖ-содержащих стоков либо экономически неэффективны, либо экологически неприемлемы. Поэтому проблема обезвреживания СОЖ остается актуальной.

При поступлении на очистку «залповых» сбросов СОЖ-содержащих стоков, являющихся агрегативно устойчивыми отработанными эмульсиями типа «масло в воде», нарушается процесс очистки воды, что не позволяет достичь необходимого качества воды. Подача на биологическую очистку предварительно неподготовленных стоков приводит к гибели микрофлоры. Применение адсорбционной технологии, позволяющей добиться практически любой глубины очистки, связано с регенерацией адсорбентов, поэтому адсорбция применяется, в основном, в качестве метода доочистки сточных вод. Все упомянутые выше методы предполагают дополнительное разбавление стоков, что неизбежно повышает технологические расходы процесса очистки. Чрезвычайно перспективным является мембранный способ очистки сточных вод, преимущества которого состоят в безреагентности, а также возможности повторного использования очищенной воды и извлечения ценных компонентов.

Ключевые слова:

отработанные
смазочно-
охлаждающие
жидкости,
адсорбция,
биосорбционная
очистка,
ХПК

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являются отработанные СОЖ – жидкие отходы промышленных предприятий химической отрасли, связанных с производством химической продукции и средств бытовой химии, которые можно отнести к малоконцентрированным маслосодержащим стокам, поскольку их доля в общем объеме сточных вод невелика и составляет около 20 %; они подлежат смешению с другими отходами, в частности, промывными водами. В ходе мониторинга было выявлено большое многообразие СОЖ, используемых в промышленности, поэтому в качестве объектов исследования в работе представлены жидкие отходы отработанных полусинтетических («Автокат Ф-78») и водоэмульсионных («Эмульсол-Т») СОЖ, отличающиеся по своим свойствам, составу и характеристикам.

Отличие эмульсионных СОЖ от синтетических и полусинтетических состоит в следующем. Эмульсионные СОЖ содержат до 5–7 % эмульсола и 93–95 % воды. Эмульсол, в свою очередь, состоит из минеральных масел, ПАВ, ингибиторов коррозии, антимикробных присадок, пеногасителей, смачивателей, противозадирных присадок и др. В состав синтетических и полусинтетических СОЖ входит вода и концентрат в том же соотношении. Однако основу концентрата составляют спирты, гликоли (этиленгликоль, пропиленгликоль, полипропиленгликоль), олеиновая кислота, т.е. органические



Таблица 1

Результаты адсорбционной доочистки отработанной СОЖ на различных адсорбентах

Вид отработанной СОЖ	Адсорбент	Доза адсорбента	ХПК начальное, мг/дм ³	ХПК конечное, мг/дм ³	Степень очистки, %
Автокат-1	ГАУ СКТ-3	5 г/дм ³	3400	2460	27,6
Автокат-2			1500	450	70,0
Автокат-1	ГАУ СКТ-3	10 г/дм ³	2400	400	83,3
Автокат-2			1200	60	95,0
Эмульсол			1300	60	95,4
Автокат-1	ГАУ СКТ-3	20 г/дм ³	2400	220	95,8
Автокат-2			1200	240	90,0
Эмульсол			1300	250	80,8
Автокат-1	ГАУ СКТ-3	40 г/дм ³	3400	20	99,4
Автокат-2			1500	150	90,0
Автокат-1	ДГЖС при 500 °С	15 г/дм ³	3750	3300	12,0
Автокат-2			1500	600	60,0
Автокат-1	ДГЖС при 900 °С	15 г/дм ³	3750	3150	16,0
Автокат-2			1500	1200	20,0

кие вещества, отличающиеся по свойствам от минеральных масел и других нефтепродуктов.

В результате ранее проведенных исследований [1, 2] показано, что после мембранной очистки отработанных СОЖ с применением широкого спектра мембранных материалов токсичность воды значительно снижается, кратность разбавления при поступлении ее на биологические очистные сооружения значительно уменьшается. Тем не менее, водная фаза после мембранного разделения отработанной СОЖ (пермеат) содержит различные органические и неорганические загрязняющие вещества. Основную их часть составляют углеводороды, в небольших концентрациях содержатся и другие органические вещества, о суммарном значении которых можно судить по величине ХПК. Удаление продуктов мембранного разложения СОЖ из воды до предельно допустимых значений возможно с использованием сорбции.

Результаты и их обсуждение

Адсорбционная доочистка. Проведены исследования кинетики процесса адсорбции пермеата, образовавшегося в ходе процесса мембранного разделения отработанной СОЖ. В данной серии экспериментов были использованы следующие адсорбенты: гранулированный активированный

уголь марки СКТ-3 (ГАУ СКТ-3 из расчета 5, 10, 20 и 40 г/дм³) и диатомит, гранулированный жидким стеклом (ДГЖС) при температуре 500 и 900 °С (из расчета 15 г/дм³). Результаты адсорбционной доочистки представлены в *табл. 1*.

Необходимо отметить, что адсорбции компонентов СОЖ на диатомите степень очистки была невысока. ГАУ СКТ-3 проявил себя как универсальный адсорбент для всех видов СОЖ, при этом для Эмульсола и Автоката-2 эффективность очистки превысила 90 % даже при дозе адсорбента 10 г/дм³, для Автоката-1 же требуется большая дозировка.

Необходимо также отметить, что компоненты, которые входят в состав Эмульсола (триэтаноламин, олеиновая кислота, минеральное масло) обладают меньшей гидрофильностью, чем компоненты Автоката (минеральное масло, эмульгатор, ингибитор коррозии, моноэтаноламин), следовательно, и меньшей смачиваемостью с водой, поэтому растворимость компонентов Автоката в воде больше, чем Эмульсола. Извлечение загрязняющих веществ в процессе адсорбции проходит интенсивнее из смесей, обладающих меньшей растворимостью, что и наблюдается при сравнении адсорбции исследуемых отработанных СОЖ.

Проведено биотестирование очищенной воды после проведения адсорбционной доочистки от компонентов СОЖ с применением в качестве адсорбентов ГАУ СКТ-3, ДГЖС при 500 и 900 °С. Биотестирование проводилось по определению острой токсичности с использованием типичных представителей гидробионтов – равноресничных инфузорий *Paramecium caudatum* с установлением острой токсичности (процент погибших парамеций) за время экспозиции 1 ч в исследуемой пробе при условии, что в контроле гибель не превышает 10 % [3]. Результаты представлены в *табл. 2*.

Таблица 2

Результаты биотестирования исследуемых объектов после адсорбционной доочистки

№ п/п	СОЖ	Адсорбент	Доза адсорбента, г/дм ³	рН, ед.	Токсичность, %
1	Эмульсол	ГАУ СКТ-3	10	7,3	40
2	Эмульсол	ГАУ СКТ-3	20	7,9	43
3	Автокат-2	ДГЖС 500°С	15	7,9	66
4	Автокат-2	ДГЖС 900°С	15	8,5	мутный
5	Автокат-2	ГАУ СКТ-3	40	7,5	23
6	Автокат-1	ГАУ СКТ-3	20	7,0	20
7	Автокат-1	ГАУ СКТ-3	10	6,0	мутный

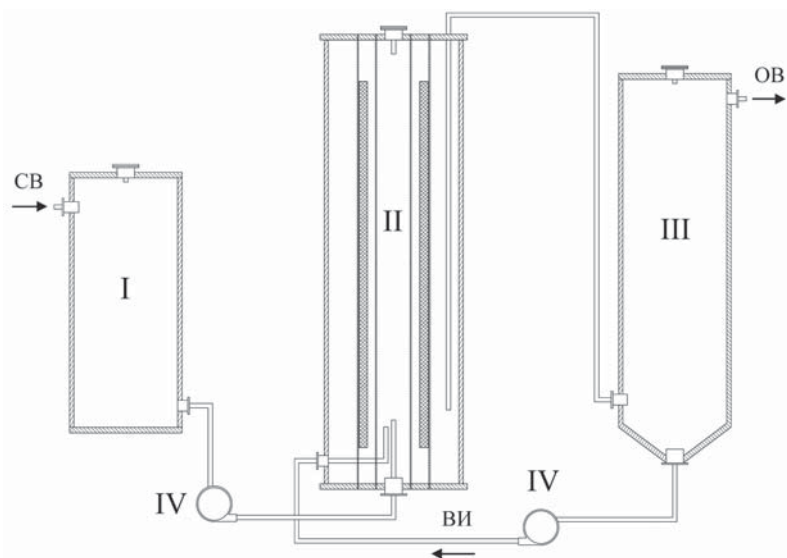


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки для проведения биосорбции: I – усреднитель сточной воды; II – биосорбер; III – вторичный отстойник, IV – насос.

Таким образом, после адсорбционной доочистки сточных вод, содержащих продукты разделения отработанных СОЖ, токсичность воды значительно снижается. Результаты биотестирования показывают, что токсичность не превышает 50 % (за исключением доочистки от компонентов Автокат-2 на ДГЖС при 500 °С в количестве 15 г/дм³), следовательно, тестируемая вода не оказывает острого токсического воздействия (безвредное разбавление).

Биосорбционная доочистка. Для проведения исследований по биосорбционной доочистке сточных вод в динамических условиях разработана экспериментальная установка, принципиальную технологическую схему которой можно описать следующим образом.

Установка состоит из двух технологических линий, позволяющих проводить одновременно два эксперимента (рис. 1), она включает усреднитель 1 для сточной воды, биореактор 2, работающий по типу эрлифта, вторичный отстойник 3, насос 4. В усреднителе происходит подготовка сточной воды и питательных веществ, необходимых для жизнедеятельности микроорганизмов анаэробного ила. Затем вода подается насосом 5 на основную стадию обработки – биосорбцию, протекающую в аппарате 2. Отсюда смесь воды и анаэробного ила из межтрубного пространства через специально сконструированный отвод поступает во вторичный отстойник 3, где происходит отделение ила от очищенной воды (осветление очищенной воды). Анаэробный ил из вторичного отстойника с помощью насоса 5 перекачивается обратно в биосорбер 2. Сточная вода

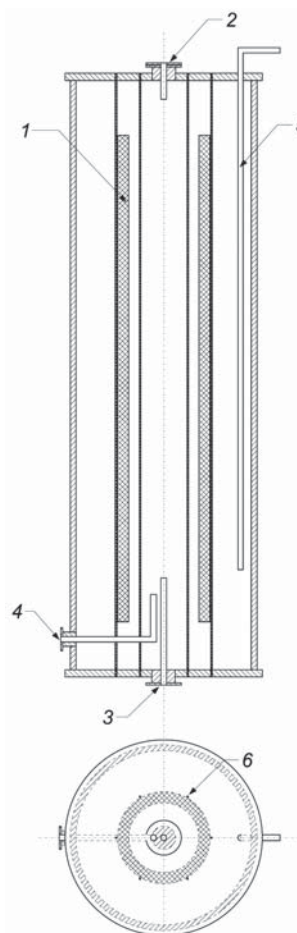


Рис. 2. Биосорбер со стационарным слоем адсорбента:

1 – полый сетчатый цилиндр с адсорбентом; 2 – штуцер для подачи иловой суспензии; 3 – штуцер подачи воды; 4 – штуцер рецикла ила; 5 – отвод очищенной воды; 6 – крепежные элементы.

подается насосом 4 из емкости 3 внутрь цилиндра с адсорбентом, а очищенная вода отводится насосом из межтрубного пространства реактора.

Аппарат работает по аналогии действия трубы эрлифта, выполненной в виде двойного металлического перфорированного каркаса из сетки, которая ограничивает некоторый объем внутри трубы. В свободное пространство между стенок полого сетчатого цилиндра помещен слой гранулированного адсорбента. Для организации биосорбционного процесса был разработан биосорбер со стационарным слоем адсорбента, для повышения эффективности которого предлагается внесение полимерных гранул во внутренний объем реактора, образующих псевдоожиженный слой. Для предотвращения износа гранулированный адсорбент загружается в специально сконструированный полый сетчатый цилиндр, закрепленный шестью спицами. В объем реактора вводятся полимерные гранулы в виде пористых тел сферической формы (плотность этих гранул чуть меньше или

равна плотности воды), которые защищают живые клетки от срезающих сил потока, в то же время они имеют развитую поверхность для биообращения, что обеспечивает естественное регулирование размера пленки и стабильность гранул. Поддержание ила и полимерных гранул в псевдооживленном состоянии обеспечивается за счет поступающего потока жидкости, чем достигаются хорошие условия для массообмена. При этом микроорганизмы активного ила развиваются на поверхности пористых гранул и адсорбентов, за счет чего повышается эффективность их работы. Кроме того, микроорганизмы ила, ведущие процесс обработки, обеспечивают регенерацию адсорбента в непрерывном режиме. Схема биосорбера представлена на *рис. 2*.

При сборке реактора в сетчатый стакан засыпается адсорбент. Затем в собранный биореактор заливается подготовленная иловая суспензия. Во вторичный отстойник заливается условно-чистая вода и с помощью насоса проводится рецикл анаэробного ила. Затем с помощью насоса подается сточная вода с питательными веществами из усреднителя. Периодически из вторичного отстойника производится отбор проб, которые анализируются на ХПК ускоренным методом.

Преимущества разработанного биосорбера с псевдооживленным слоем инертной загрузки с биопленкой и стационарным слоем гранулированного адсорбента:

- использование инертных и активных носителей биомассы, увеличение концентрации биомассы в единице объема реактора;
- активный массообмен, распределение нагрузки по всему объему реактора, вследствие чего увеличивается стабильность системы;
- отсутствие механического разрушения гранулированного адсорбента, биологическая регенерация адсорбента;
- активная анаэробно/аноксичная биологическая составляющая процесса биосорбции (в том числе в случае залповых концентраций);
- активная адсорбционная составляющая, играющая важную роль при непостоянстве концентраций жидкого отхода отработанной СОЖ;
- эффективное совмещение биологической и адсорбционной составляющих;
- возможность проведения процесса биосорбции как в непрерывном, так и в периодическом режимах;
- эффективное использование всей пористой поверхности гранулированного адсорбента.

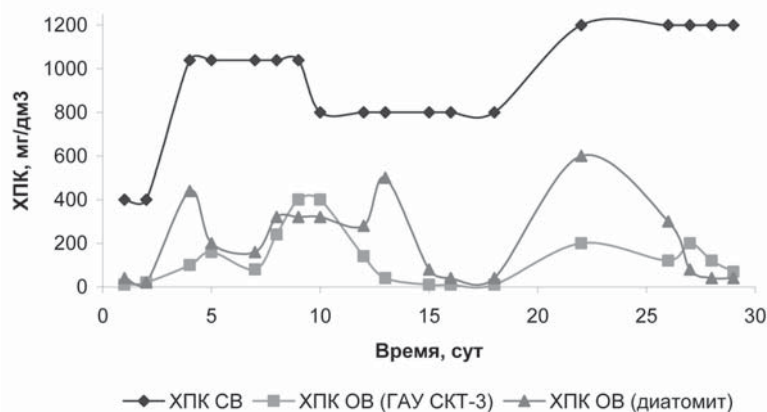


Рис. 3. Динамика биосорбционной обработки отработанной СОЖ с использованием ГАУ СКТ-3 и ДГЖС при 900 °C.

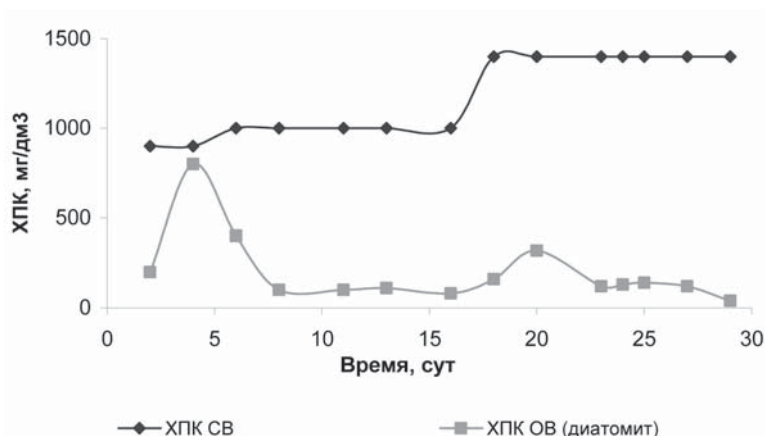


Рис. 4. Динамика биосорбционной обработки отработанной СОЖ с использованием ДГЖС при 500 °C.

Сущность биосорбционного метода обработки отработанной СОЖ заключается в ее анаэробном микробиологическом разложении микроорганизмами активного ила в присутствии адсорбентов.

Проведены экспериментальные исследования по динамике биосорбционной обработки отработанной СОЖ. Результаты исследований приведены на *рис. 3, 4*. С целью адаптации сообщества анаэробных микроорганизмов активного ила проводилось ступенчатое изменение значений ХПК отработанной СОЖ. В качестве адсорбента были использованы: ГАУ СКТ-3 и ДГЖС, прошедший термообработку при температуре 500 °C и 900 °C (из расчета 10 г/дм³). Начальная доза ила в первом эксперименте 2,8 г/дм³, во втором – 6,1 г/дм³. Процесс обработки в обоих случаях осуществлялся в течение 29 сут. При биосорбционном способе очистки микроорганизмы анаэробного ила быстрее адаптируются к загрязнению сточной воды, в результате чего система биосорбции раньше выходит на стабильный режим работы.



Система биосорбционной обработки с использованием в качестве адсорбента ГАУ СКТ-3 оказалась более приспособленной к повышенным нагрузкам, чем биосорбция с диатомитом. При повышении начального значения ХПК система с ГАУ СКТ-3 быстрее выходила на стабильный режим работы.

Заключение

Для реализации биосорбционного процесса разработан экспериментальный реактор со стационарным слоем адсорбента; предложена принципиальная схема экспериментальной установки для проведения биосорбции.

Показана возможность обезвреживания сточных вод независимо от состава с достижением нормативных показателей качества воды для организации оборотного цикла.

Вследствие удаления химических компонентов, прежде всего окисляемых органических

соединений, доминирующих в составе отработанных СОЖ, обеспечено снижение токсичности сточных вод.

Литература

1. Храмова И.А. Исследование мембранной очистки сточных вод с использованием материала отработанных пожарных рукавов / И.А. Храмова, М.В. Шулаев, В.М. Емельянов // Башкирский химический журнал. 2009. Т. 16. № 4. С. 115-118.
2. Храмова И.А. Исследование мембранной очистки для обезвреживания жидкого отхода металлообработки – отработанной смазочно-охлаждающей жидкости / И.А. Храмова, М.В. Шулаев, В.М. Емельянов // Журнал Экологии и промышленной безопасности (Вестник Татарстанского отделения Российской экологической академии) по материалам IV Межрегиональной научной конференции «Промышленная экология и безопасность», 2009. № 3-4. С. 116-118.
3. Методика. Определение токсичности отходов, почв, осадков сточных вод, сточных и очищенных сточных, поверхностных, грунтовых и питьевых вод методом биотестирования с использованием равноресничных инфузорий *Paramecium caudatum*. Казань: Казанский государственный университет. 2000. 20 с.



I.A. Khramova, M.V. Shulaev

POST TREATMENT METHODS FOR WORKED OUT CUTTING FLUID DECOMPOSITION

Adsorption and biosorption post treatment of products of worked out cutting fluid separation process after membrane filtration was made. Advantages of biosorption method

have been shown with the possibility to decompose any cutting fluid regardless of its composition. Toxicity of water is proved to reduce after the adsorption stage.

Key words: worked out cutting fluid, adsorption, biosorption treatment, chemical oxygen demand (COD)