

МЕТОДЫ РЕГЕНЕРАЦИИ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПРОЦЕССАХ ДООЧИСТКИ БИОЛОГИЧЕСКИ ОЧИЩЕННЫХ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

Т.Б. Суханова, Ю.В. Куликова

Пермский государственный технический университет

Представлен обзор методов регенерации активированных углей, используемых в процессах доочистки биологически очищенных нефтесодержащих сточных вод. Исследованы и представлены основные результаты регенерации отработанных активированных углей, использованных в доочистке биологически очищенных нефтесодержащих сточных вод растворами химических реагентов. По результатам проведенного анализа сделан вывод об эффективности применения для регенерации АУ перекиси водорода.

На одном из предприятий нефтеперерабатывающего комплекса был проведен анализ процесса доочистки биологически очищенных сточных вод на угольных фильтрах, который показал, что процесс сорбции сопровождается иммобилизацией микроорганизмов на поверхности сорбента, что приводит к снижению адсорбционной способности активированного угля. Биопленка, покрывая поверхность, блокирует микропоры гранул активированного угля (АУ) и препятствует физической адсорбции растворенных органических загрязнений. Развитие биопленки сопровождается сокращением свободного пространства между гранулами угля и возрастанием потерь напора в фильтре [1].

Образование биопленки на поверхности гранул активного угля приводит к их слипанию. С течением времени промывать фильтр, работавший в схеме биосорбционной очистки, становится все труднее и труднее из-за прочного слипания гранул угля. Для предотвращения нежелательных явлений рекомендуется периодическая регенерация угольной загрузки [2].

Существующие методы регенерации активированных углей можно условно разделить на 3 группы [3]:

1) метод термической регенерации (десорбция высококипящих соединений парогазовыми смесями);

2) метод низкотемпературной регенерации (обработка с паром – эффективен для извлечения низкомолекулярных нефтепродуктов);

3) метод химической регенерации (обработка растворами реагентов) (табл. 1).

Таблица 1

Методы регенерации АУ и критерии оценки [4]

Методы регенерации	Назначение метода	Способ регенерации	Примечания
Термическая	Производится в специальных печах при температуре 500–1000 °С в бескислородной среде большей частью в потоке инертного газа или водяного пара	Разложение молекул адсорбированных веществ с образованием смеси низкомолекулярных летучих продуктов, CO ₂ , NH ₃ , N и NO _x	Восстановление сорбционной способности АУ на 100 %
Низкотемпературная термическая	Производится при температуре 10–400 °С, и ведут её перегретым паром непосредственно в аппарате	Разложение молекул адсорбированных веществ с образованием смеси низкомолекулярных летучих продуктов, CO ₂ и H ₂ O	Восстановление сорбционной емкости происходит на 25–50 %, так как регенерация неполная; с течением времени адсорбционная способность снижается
Химическая	Обработка сорбента газообразным или жидким органическим или неорганическим реагентом при температуре не более 100 °С, при которой происходит десорбция сорбата с реагентом	В зависимости от выбранного реагента и состава сорбата, CO ₂ и H ₂ O	Восстановление сорбционной емкости до 80 %

Выбор технологий для регенерации АУ, используемых в практике доочистки биологически очищенных сточных вод, определялся с учетом соответствия следующим критериям:

1. Отсутствие воздействия высоких температур (существующее технологическое оборудование частично выполнено из полимерных материалов, которые способны эксплуатироваться при температуре не выше 50°C).

2. Отсутствие вторичного загрязнения при внесении реагента (ухудшение качества на выпуске по какому-либо показателю).

3. Отсутствие токсического воздействия на микрофлору активного ила, так как промывные воды возвращаются «в голову» процесса.

4. Наличие способности к биоразложению в аэробных условиях используемых реагентов.

5. Отсутствие повреждающего воздействия на полимерные материалы (полипропилен) применяемых реагентов.

6. Действующая доза реагента должна быть значительно ниже допустимой концентрации в аэротенке.

7. Отсутствие необходимости существенных капитальных затрат на переоснащение цеха доочистки.

8. Минимальная себестоимость и доступность применяемых решений.

На основании указанных критериев и комплексной технико-экономической оценки в качестве основного был выбран химический метод регенерации, который при минимальных затратах на реконструкцию способен обеспечить высокую эффективность восстановления сорбционной емкости АУ.

Важным этапом разработки технологии химической регенерации является подбор реагентов, которые не приводят к ухудшению качества очищенных сточных вод и при этом являются безопасными для полимерных элементов оборудования, а также микроорганизмов, находящихся в активном иле биологических сооружений, так как промывные воды сбрасываются в голову сооружений.

С учетом вышесказанного поиск оптимальных реагентов производился из числа органических веществ, действие которых приводит к разрушению клеточной стенки (что обеспечит десорбцию бактериальных клеток с поверхности сорбента).

Из числа органических веществ для лабораторных исследований были выбраны:

- спирт этиловый (C_2H_5OH) как представитель спиртов;
- уксусная кислота (CH_3COOH) как основной представитель органических кислот.

Спирт этиловый при получении положительного эффекта может быть заменен на метиловый спирт. Воздействие на бактериальную мас-

су у данных веществ практически идентично. Для лабораторных исследований был выбран этиловый спирт по причине высокой опасности метилового спирта.

Уксусная кислота была выбрана также по причине минимальной себестоимости и максимальной доступности в ряду органических кислот.

Кроме органических соединений для исследований был выбран реагент, обладающий высокой окислительной способностью: перекись водорода (H_2O_2).

Выбор указанного вещества был обусловлен следующими факторами:

- отсутствие вторичного загрязнения (перекись практически полностью превращается в воду в процессе регенерации);

- отсутствие существенного поражающего воздействия на бактериальные клетки (так как реагент практически полностью расходуется в процессе регенерации);

- доступность и низкая себестоимость;

- безопасность.

Методика проведения исследований. Исследования регенерации отработанных активированных углей в лабораторных условиях проводились растворами уксусной кислоты, этилового спирта и перекиси водорода, концентрации которых показаны в табл. 2.

Таблица 2

**Концентрации реагентов, взятых для регенерации
отработанного АУ**

№ п/п	Вещество	Концентрация, %
1	Уксусная кислота	30
		20
		9
2	Этиловый спирт	40
		30
		20
		10
		5
3	Перекись водорода	5
		3
		2

Отработанный АУ (далее ОАУ) и раствор реагента смешивались в соотношении 1:10 по массе (5 г АУ на 50 мл раствора). Регенерация

осуществлялась в течение 5 мин. Для интенсификации процесса создавался принудительный ток регенерирующего раствора с помощью магнитной мешалки типа 728 Stirrer Metrohm.

Исследования проводились на ОАУ марки «Сорбер». В качестве контрольного варианта использовалась регенерация ОАУ дистиллированной водой при аналогичных условиях.

Контроль результатов промывки ОАУ осуществлялся визуально на стереомикроскопе с двухсторонней системой освещения при двухсоткратном увеличении.

Степень загрязнения оценивали визуально в баллах от 1 до 5:

- 1 – очень грязно, забитые поры;
- 2 – грязно, забитые поры;
- 3 – грязно, свободные поры;
- 4 – чисто, свободные поры;
- 5 – очень чисто, свободные поры.

Для контроля степени регенерации также проводились исследования статистической емкости регенерированных углей по метиленовому голубому и йоду.

Остаточную концентрацию раствора йода после поглощения ОАУ определяют титрованием раствором 0,1 Н тиосульфата натрия в присутствии раствора крахмала. Остаточную концентрацию раствора метиленового голубого – на ФЭКе с предварительным построением калибровочного графика.

Результаты визуального контроля состояния ОАУ после регенерации различными реагентами представлены на рисунке.

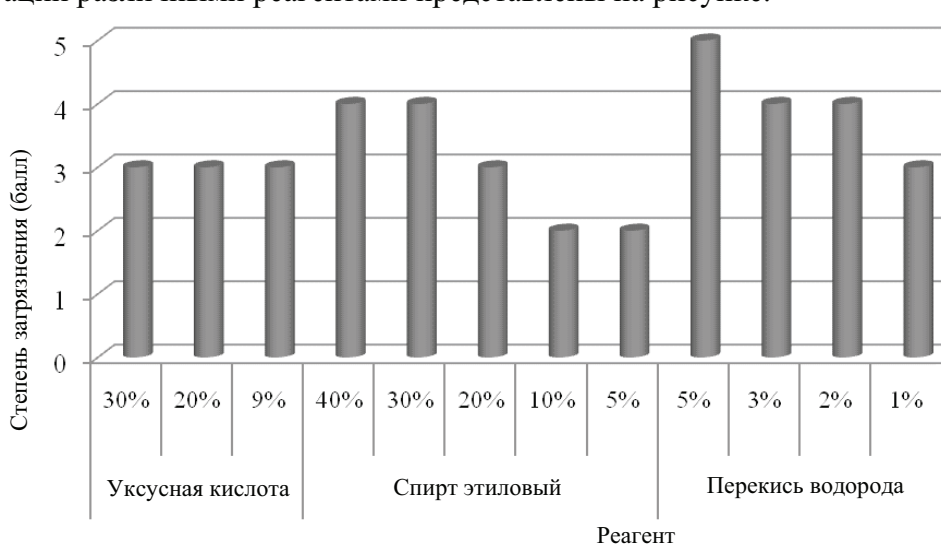


Рис. Степень загрязнения ОАУ после химической регенерации

Сравнение состояния поверхности ОАУ после регенерации с контрольным вариантом (регенерация дистиллированной водой) позволили установить существенное восстановление порового пространства, удаление биопленки с поверхности ОАУ (что подтверждается изменением цвета поверхности ОАУ).

Наилучшие результаты были достигнуты при регенерации ОАУ при использовании перекиси водорода (концентрация 5 %). Для указанного варианта регенерации были проведены исследования статической сорбционной емкости. Результаты представлены в табл. 3.

Таким образом, регенерация окислителем позволяет достичь наилучших результатов (в сравнении с органическими реагентами), при этом сорбционная емкость при использовании перекиси водорода (5 % раствор) восстановилась на 27–30 % от исходной емкости чистых АУ.

Таблица 3

Результаты определения сорбционной емкости ОАУ

Уголь	Вариант регенерации	Емкость по метиленовому голубому, мг/г	Емкость по йоду, мг/г
ОАУ «Сорбер»	—	150	864
	H ₂ O ₂	40,5	254

Следует ожидать увеличения степени восстановления сорбционной емкости при проведении процесса регенерации в динамическом режиме, при увеличении концентрации реагента, увеличении времени контакта и проведении регенерации по регулярной схеме.

Для установления оптимальных технологических режимов проведения регенерации ОАУ требуется проведение дополнительного цикла исследований в опытно-промышленных условиях, а также цикла исследований по установлению максимально безопасной для жизнедеятельности микроорганизмов концентрации реагентов.

Список литературы

1. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский [и др.]. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
2. Луценко Г.Н., Цветкова А.И., Свердлов И.Ш. Физико-химическая очистка городских сточных вод – М.: Стройиздат, 1984. – 88 с.
3. Кузубова Л.И., Морозов С.В. Очистка нефтесодержащих сточных вод: аналит. обзор/ СО РАН ГПНТБ, НИОХ. – Новосибирск, 1992. – 72 с.
4. Вильсон Е.В., Теоретические основы очистки природных и сточных вод: учеб. пособие В46: – Ростов н/Д: Изд-во Ростов. гос. строит. ун-та, 2002. – 116 с.

Получено 16.07.2010