



**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРИРОДООБУСТРОЙСТВА**

**«РОЛЬ МЕЛИОРАЦИИ И ВОДНОГО ХОЗЯЙСТВА В РЕАЛИЗАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫХ ПРОЕКТОВ»**

**(МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ)
Москва 2008**

УДК 628.316

**ФИЛЬТРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В СИСТЕМАХ ОЧИСТКИ
ПОВЕРХНОСТНЫХ СТОКОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ.
ОСНОВНЫЕ ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ**

В.П. Костин – аспирант

*ФГОУ ВПО «Московский государственный университет природообустройства»,
г. Москва, Россия*

В статье рассматриваются основные фильтрующие материалы, используемые в процессе очистки поверхностных стоков промышленных предприятий. Приведены примеры использования сорбентов, их фильтрационные свойства и ресурс использования.

In clause it is told about the basic filtering materials used during clearing of superficial drains of the industrial enterprises. Examples of use of sorbents are resulted. Their filtrational properties and a resource of use.

Известно, что основными источниками загрязнения и засорения водоемов являются недостаточно очищенные сточные воды промышленных, сельскохозяйственных, коммунальных предприятий и предприятий транспорта.

Производственные сточные воды загрязнены в основном отходами и выбросами производства и нефтепродуктами. Состав их разнообразен и зависит от отрасли промышленности. Загрязняющие вещества, попадая в природные водоемы, приводят к качественным изменениям воды – изменениям химического состава и физических свойств воды. Проблемы, связанные с оптимизацией технологии очистки сточных вод, доведения показателей очистки до концентраций, разрешенных к сбросу в водоемы, занимают особое место как в теоретической, так и в практической деятельности специалистов, занимающихся данными вопросами. Промышленная очистка воды состоит из нескольких стадий. Последняя стадия очистки сточных вод подразумевает под собой наличие фильтра, заполненного фильтрующей загрузкой-сорбентом. Как правило, используется активированный уголь марок: БАУ, гидроантрацит, АГ-3 либо ряд других сорбентов. Рассмотрим подробнее материалы, используемые в качестве фильтрующих загрузок в процессе очистки поверхностных сточных вод.

Активированные (активные) угли. Активные угли – пористые углеродные тела, зерненные и порошкообразные, развивающие при контакте с газообразной или жидкой фазами значительную площадь поверхности для протекания сорбционных явлений. По

своим структурным характеристикам активные угли относятся к группе микрокристаллических разновидностей углерода – это графитовые кристаллиты, состоящие из плоскостей протяженностью 2-3 нм, которые в свою очередь образованы гексагональными кольцами. Однако типичная для графита ориентация отдельных плоскостей решетки относительно друг друга в активных углях нарушена – слои беспорядочно сдвинуты и не совпадают в направлении, перпендикулярном их плоскости. Кроме графитовых кристаллитов, активные угли содержат от одной до двух третей аморфного углерода; наряду с этим присутствуют гетероатомы. Неоднородная масса, состоящая из кристаллитов графита и аморфного углерода, определяет своеобразную пористую структуру активных углей, а также их адсорбционные и физико-механические свойства. Наличие химически связанного кислорода в структуре активных углей, образующего поверхностные химические соединения основного или кислого характера, значительно влияет на их адсорбционные свойства. Пористая структура активных углей характеризуется наличием развитой системы пор, которые классифицируют по размерам на микропоры, мезопоры и макропоры:

Микропоры – наиболее мелкая разновидность пор, соизмеримая с размерами адсорбируемых молекул. Удельная поверхность микропор достигает – 800-1000 м²/г

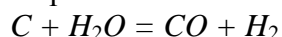
Мезопоры – поры, для которых характерно послойное заполнение поверхности адсорбируемыми молекулами, завершающееся их объемным заполнением по механизму капиллярной конденсации. Удельная поверхность мезопор может достигать 100-200 м²/г.

Макропоры – самая крупная разновидность пор, удельная поверхность которых обычно не превышает 0,5-0,2 м²/г. Макропоры в процессе адсорбции не заполняются, но выполняют роль транспортных каналов для доставки адсорбата к поверхности адсорбирующих пор.

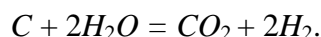
Адсорбционные свойства активных углей оцениваются количеством модельного вещества, адсорбируемого единицей массы угля при определенных условиях (до полного насыщения в сравнении с эталонным образцом, либо раствором), а также временем защитного действия единицы объема угля до полного его насыщения. Для оценки качества зеренных активных углей, используемых в качестве фильтрующе-сорбирующей загрузки в адсорберах различной конструкции, важное значение приобретают их физико-механические характеристики - зернение, насыпная плотность, механическая прочность.

Основные свойства активных углей и, прежде всего, пористая структура определяются видом исходного углеродсодержащего сырья и способом его переработки.

Для практической реализации любого способа изготовления активных углей пользуются такими общими технологическими приемами, как предварительная подготовка сырья (дробление, рассев, формование), карбонизация (пиролиз) и активация. Предварительная подготовка сырья – приведение исходного угольного сырья в состояние, удобное для осуществления дальнейшей термической обработки. Карбонизация (пиролиз) – термическая обработка материала без доступа воздуха для удаления летучих веществ. На стадии карбонизации формируется каркас будущего активного угля - первичная пористость, прочность и т.д. Активация водяным паром представляет собой окисление карбонизованных продуктов до газообразных в соответствии с реакцией



или при избытке водяного пара



В процессе активации развивается необходимая пористость и удельная поверхность, происходит значительное уменьшение массы твердого вещества, именуемое обгаром.

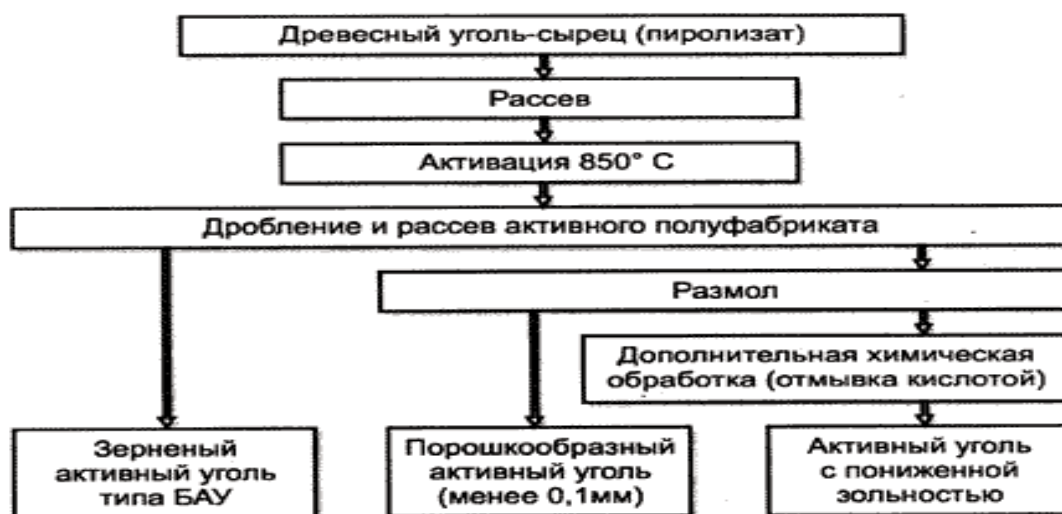
Суть технологического процесса получения активных углей заключается в таком выборе угольного сырья, параметров его предварительной подготовки, а также параметров карбонизации и активации, чтобы окисление углеродистого вещества сопровождалось бы образованием эквивалентного объема пор, а также развитием адсорбционной активности при минимальном обгаре.

Для реализации процесса карбонизации используются вращающиеся печи различной конструкции. Активация каменноугольного сырья проводится в многоканальных подовых печах МПА в присутствии водяного пара. Активация древесного угля проводится в камерных печах ПАК в присутствии водяного пара. Стадии технологического процесса изготовления активных углей на каменноугольной основе представлены на рисунке.

По форме и размеру частиц активные угли могут быть порошкообразными, дроблеными (частицы неправильной формы) и гранулированными (цилиндрические гранулы).

Порошкообразными активными углями именуется угли с размерами частиц менее 0,1 мм.

Технологический процесс изготовления активных углей на основе древесного угля-сырца можно схематично представить следующим образом:



К зерненным (дробленые и гранулированные) активным углям относятся угли с размером частиц от 0,5 до 5 мм.

Свойства активных углей, их пористая структура, форма и размер частиц определяют области их применения. В зависимости от назначения угли подразделяют на газовые, рекуперационные, осветляющие и угли-носители катализаторов – химосорбентов. Жидкофазные процессы сорбции можно проводить с применением как порошкообразных, так и зерненных углей.

Здесь окончательный выбор связан со сложившимися условиями производства и традициями потребителя. Как правило, применение порошкообразных активных углей не требует сложного аппаратного оформления. Обычно используется стандартное химическое оборудование: напорные емкости, мешалки, фильтры.

Реализация же промышленных технологических схем с применением зерненных углей связана с установкой специального оборудования – систем адсорберов различной конструкции и сопряжена с более тщательным и сложным подбором параметров ведения сорбционного процесса (время контакта, сопротивление слоя и т.д.). Преимущества использования зерненных активных углей – в их многократном использовании и возможности регенерации.

Активные угли БАУ-А и ДАК – это уникальные активные угли, изготовленные из экологически чистого сырья (древесины березы) под воздействием водяного пара при температуре 800-950°С с последующим дроблением. Они представляет собой пористый материал, состоящий в основном из углерода. Имеет сильно развитую общую пористость, широкий диапазон пор и значительную величину удельной поглощающей поверхности.

Такие характеристики дают возможность эффективного использования БАУ-А для очистки жидких сред от широкого спектра примесей (от мелких, соизмеримых с молекулами йода, до молекул жиров, масел, нефтепродуктов, хлорорганических соединений и др.) при высоком ресурсе работы.

Активные угли на каменноугольной основе в зависимости от условий получения характеризуются различными свойствами. Медленный темп нагрева на стадии карбонизации позволяет получать качественные газовые и рекуперационные угли, отличающиеся тонкопористой структурой и достаточно большим объемом микропор (0,3-0,35 см³/г) при высоких механических свойствах.

Газовые угли предназначены для улавливания относительно плохо сорбирующихся компонентов или паров, присутствующих в газах в небольших концентрациях. Кроме того, угли этого сорта могут быть применены для очистки вод от примесей веществ с небольшим размером молекул и в качестве основы некоторых видов катализаторов для синтеза органических соединений.

Активные угли с широким распределением пор по размерам эффективны при проведении жидкофазных процессов, а также в качестве основы катализаторов – хемпоглопителей для снаряжения средств защиты органов дыхания и очистки вентвыбросов (газов) от паров сильнодействующих ядовитых веществ (СДЯВ).

Повышенные по сравнению с активными углями на древесной основе величины механических характеристик позволяют успешно эксплуатировать зерненные активные угли на каменноугольной основе в адсорберах различных габаритов со стационарным, движущимся или псевдосжиженным слоем адсорбента.

Для правильного выбора зерненных активных углей в качестве фильтрующей сорбирующей загрузки в колоннах и адсорберах помимо характеристики механической прочности важен показатель их адсорбционной активности на единицу объема слоя, выраженный в г/дм³.

Уголь активный АГ - 3 получают в виде гранул из каменноугольной пыли и связующих веществ методом обработки водяным паром при температуре 850 – 950° С.

Благодаря развитой структуре как микро-, так и макропор, уголь активный АГ - 3 является универсальным для адсорбции различных органических соединений из жидких и газовых сред. Используется в качестве фильтрующе-сорбирующей загрузки в адсорберах и фильтрах. Высокая механическая прочность позволяет применять конструкции больших объемов, обеспечивая тем самым высокий ресурс работы. Уголь активный данной марки можно подвергать термической регенерации с восстановлением первоначальных свойств при минимальных потерях массы.

Но у этого материала есть свои недостатки – активированный уголь относительно дорог, в случае залпового выброса нефтепродуктов, жира или масла теряет свою сорбирующую способность (микропоры забиваются) и требует внеочередной замены.

Ионообменные смолы – умягчение воды. Ионообменные смолы применяются в водоочистке с 60-х годов XX века, но особенное распространение получили в конце 80-х – в 90-х годах XX века. Ионообменная смола представляет собой скопление достаточно мелких (меньше миллиметра в диаметре) шариков, изготовленных из специальных полимерных материалов. Ионообменная смола обладает уникальными свойствами. Она способна улавливать из воды ионы различных веществ и «впитывать» их в себя, отдавая взамен «запасенные» ранее ионы. Таким образом, осуществляется ионный обмен, отсюда и обобщающее название этих смол – «ионообменные» или «иониты». Ионообменные смолы представляют собой нерастворимые высокомолекулярные соединения с функциональными ионогенными группами, способными вступать в реакции обмена с ионами раствора. Некоторые типы ионитов обладают способностью вступать в реакции комплексообразования, окисления-восстановления, а также способностью к физической сорбции ряда соединений. Иониты имеют гелевую, макропористую и промежуточную структуру. Гелевые иониты лишены истинной пористости и способны к ионному обмену

только в набухшем состоянии. Макропористые иониты обладают развитой поверхностью из-за наличия пор и поэтому способны к ионному обмену как в набухшем, так и в ненабухшем состоянии. Гелевые иониты характеризуются большей обменной емкостью, чем макропористые, но уступают им по осмотической стабильности, химической и термической стойкости. Иониты представлены анионитами — материалами, способными к обмену анионов, и катионитами — материалами, обменивающими катионы.

Аниониты подразделяются на:

сильноосновные, способные к обмену анионов любой степени диссоциации в растворах при любых значениях pH ;

слабоосновные, способные к обмену анионов из растворов кислот при $pH = 1-6$; промежуточной и смешанной активности.

Катиониты подразделяются на:

сильнокислотные, обменивающие катионы в растворах при любых значениях pH ;

слабокислотные, способные к обмену катионов в щелочных средах при $pH > 7$.

Как правило, иониты выпускаются в солевых (натриевая, хлористая) или смешанно-солевых формах (натрий – водородная, гидроксильно – хлоридная). Кроме того, выпускаются иониты, практически полностью переведенные в рабочую форму (водородную, гидроксильную и др.). Эти материалы используются в пищевой, фармацевтической, медицинской промышленности и для глубокой очистки конденсата на атомных электростанциях. Выпускаются также готовые смеси ионитов для использования в фильтрах смешанного действия. Важнейшим показателем ионообменных смол является влажность, так как из-за гидрофильности функциональных групп ионообменных смол влага, содержащаяся в смоле, является «химически связанной». Причем специальное удаление этой влаги приведет при последующем использовании смолы только к физическому разрушению гранул. «Внешняя» же влага, не связанная химически с функциональной группой смолы, как правило, удаляется перед упаковкой или с помощью центрофугирования или фильтрования. Для удобства транспортировки, ионообменные смолы упаковывают по стандартному весу, и продают их определенными объемами - уже для удобства потребителя. Для каждого продукта определяется и постоянно корректируется насыпной вес влажного продукта, основанный на отношении веса к объему (кг/м³). Следующей важной характеристикой ионообменных смол является ионообменная емкость - весовая, объемная и рабочая. Весовая и объемная емкости являются стандартными показателями, определяются в лабораторных условиях по стандартным методикам и указываются в паспортных данных на готовую продукцию. В то же время, рабочая ионообменная емкость не может быть измерена в лабораторных условиях, так как зависит от геометрических размеров слоя смолы и от конкретных характеристик обрабатываемых растворов (уровня регенерации, скорости потоков, концентрации растворенных веществ, требуемых показателей качества обрабатываемого раствора, точного размера частиц). Изготовители ионообменных смол с помощью дополнительных исследований определяют данные, на основании которых можно рекомендовать оптимальные технологии сорбции-десорбции. В качестве фильтрующего материала используется обезвоженный диоксид кремния *Filter Ag*, кварц зернистый (кварцевый песок зернистостью 0,3-0,9 мм) или их смесь. Регенерация засыпного материала – безреагентная, обратной промывкой потоком воды.

Например, *Dowex HCR S/S* – сильнокислотная катионообменная смола гелиевого типа на основе сульфонированного сополимера стирола дивинилбензола. Смола *Dowex HCR S/S* обладает высокой емкостью и пористостью, что обеспечивает отличные кинетические свойства. Данная смола физически, химически и термически стабильна. Смола используется для умягчения и деминерализации воды как одна, так и в комплексе с другими смолами.

Сорбент на основе природного алюмосиликата. К представителям данного класса сорбентов относится сорбент С-ВЕРАД. Гранулы сорбента имеют микропористую,

мезопористую и слоистую чешуйчатую макропористую структуру. Поверхность сорбента покрыта гидрофобной пленкой. Применение сорбента С-ВЕРАД в очистных сооружениях ливневых стоков (в отличие от сорбентов на основе угля) имеет ряд преимуществ:

растворенный в сточной воде воздух не влияет на качество очистки промышленного стока в отличие от процессов сорбции на активированных углях, – длительный срок эксплуатации до 2 лет (в сравнении с активированным углем – типа БАУ);

молекулы жира или масла эффективно поглощаются сорбентом, не «замасливая» его поверхность, что в сравнении с угольными загрузками позволяет продлить ресурс загрузки в 1 015 раз, избыточные взвеси (от 5 до 10 мг/л) попадающие в ступень доочистки не снижают качество очистки стока;

в случае цикличной работы фильтров очистки стоков от нефтепродуктов, сорбент С-ВЕРАД саморегенерируется за счет проходящих внутри и на поверхности гранул процессов биологической очистки (биодеструкции) нефти; более доступная цена;

Степень очистки воды на очистном сооружении для ливневых вод или промышленного стока от нефтепродуктов, а также жиров и масел обусловлена рядом динамических характеристик:

для снижения концентрации нефтепродуктов с 3-4 мг/л до менее 0,05 мг/л требуется скорость не более 4 м/ч;

для снижения концентрации нефтепродуктов с 7-10 мг/л до менее 0,3 мг/л требуется скорость не более 7-8 м/ч.

На очистных сооружениях, имеющих в своем составе два, параллельно расположенных фильтра, можно существенно продлить ресурс фильтрующей загрузки за счет попеременного ввода в эксплуатацию этих фильтров. Срок службы фильтра в 2-3 раза увеличится за счет работы нефтеокисляющих бактерий в массе сорбента. При реконструкции очистных сооружений часто возникает потребность в установке дорогостоящего оборудования (флотатор и т.п.), что не всегда возможно. В этом случае можно установить сорбент С-ВЕРАД в предварительную ступень очистки, что позволит экономить на первичных разовых затратах и электроэнергии

Состав	Алюмосиликат с модифицированной гидрофобизированной поверхностью
Внешний вид	серебристо-желтые гранулы неправильной формы
Фракционный состав, мм	4-8
Объемный вес, кг/м ³	80-100
Динамическая сорбционная емкость по нефтепродуктам (качество очистки с 10 до 0,05 мг/л), г/г	до 1
Утилизация	Выжигание. Полная биodeградация просорбированных нефтепродуктов в течение 3 месяцев. Захоронение по 4 классу опасности.
Срок хранения	два года
	не горюч, пожаровзрывобезопасен

Гранулы сорбента имеют микропористую, мезопористую и слоистую чешуйчатую макропористую структуру. Поверхность сорбента покрыта гидрофобизирующей добавкой. Сорбент обладает высокой динамической емкостью по нефтепродуктам в сравнении с другими сорбентами, а также имеет более длительный срок эксплуатации до 2-3 лет, в сравнении с угольными или полимерными загрузками.

В отличие от сорбентов на основе угля сорбент С-ВЕРАД имеет ряд преимуществ:

растворенный в воде воздух не влияет на качество очистки стока в отличие от процессов сорбции на активированных углях,

избыточные взвеси (от 5 до 10 мг/л) попадающие в ступень доочистки не снижают качество очистки стока;

в случае цикличной работы фильтров доочистки, сорбент С-БЕРАД саморегенерируется за счет проходящих внутри и на поверхности гранул процессов биологической очистки.

Степень очистки по нефтепродуктам обусловлена рядом динамических характеристик, так для снижения концентрации нефтепродуктов с 3-4 мг/л до менее 0,05 мг/л требуется скорость не более 4 м/ч; для снижения концентрации нефтепродуктов с 7-10 мг/л до менее 0,3 мг/л

Сорбент для тонкой очистки сточных вод от нефтепродуктов и других органических загрязнителей.

Описание и технические характеристики сорбента

Сорбент представляет собой термостойкий высокопористый волокнистый или гранулированный гидрофобный материал большой удельной поверхности, нефтеемкостью до 20 кг/кг, способный поглощать из водных растворов нефтепродукты, жиры, масла и органические загрязнители фенольного ряда за счет высоких свойств поверхности, приданных ему специальной обработкой. Эмульгированные частицы нефтепродуктов и других органических загрязнителей задерживаются высокоразвитой поверхностью сорбционного материала под действием молекулярных сил, электростатических сил, путем химического сродства и адсорбции. Для получения и регенерации сорбционного материала разработаны способ и устройство. При регенерации сорбента из него извлекается собранный нефтепродукт, который может быть направлен на переработку или утилизируется. Сорбент выдерживает не менее 100 циклов регенерации, после отработки не содержит вредных компонентов и может быть использован в качестве теплоизоляционного материала при обкладке труб теплотрасс (волокнистый сорбент).

Сорбент предназначен для динамической сорбции в проточных фильтрах.

Выводы. Начиная с середины прошлого века, в качестве фильтрующих элементов на очистных сооружениях поверхностного стока активно использовались материалы природного происхождения. В частности, применялись фильтры с древесно-стружечной загрузкой, что позволяло использовать для получения фильтрующих материалов часть отходов производственных предприятий. Но эти фильтры были недостаточно эффективны в условиях постоянного изменения состава сточных вод в сторону ухудшения, и наступил момент, когда они перестали справляться со своей задачей. Их использование с одной стороны, было привлекательно по причине дешевизны и простоты обслуживания сооружений, но с другой – появились вопросы с утилизацией использованной загрузки, трудности с быстрым ухудшением фильтрующих свойств при залповом загрязнении. В настоящее время также используются такие природные материалы, но уже в сочетании с полимерными материалами. Например, стекловолоконный картон, который используется для предварительной фильтрации биологических жидкостей с высоким уровнем отделения частиц. Это глубинный фильтр, который значительно снижает нагрузки на мембранные фильтры. Предфильтр из стекловолокна и целлюлозы устанавливается непосредственно перед мембранным фильтром и служит для предфильтрации сильно загрязненных растворов. Так сейчас используются материалы, которые, как казалось, несколько лет назад, уже не справляются со своим назначением.

Этот пример ярко свидетельствует о том, что каждый материал, приведенный в этой статье, может и должен использоваться в процессе очистки стоков. Эффективность работы очистных сооружений обусловлена множеством факторов – от выбора технологии очистки поверхностных сточных вод и различных материалов, используемых в процессе очистки, до правильной организации процесса эксплуатации очистных сооружений, в соответствии с требованиями разработчиков проектов и производителей оборудования.

Библиографический список

1. Озерова В.М. Активированный уголь против токсинов. //Весь. 2005, С. 12–35.
2. Миклашевский Н.В. Чистая вода. Системы очистки и бытовые фильтры. – СПб.: БХВ 2000.