

Copyright © 2015 by Academic Publishing House *Researcher*



Published in the Russian Federation
International Journal of Environmental Problems
Has been issued since 2015.
ISSN 2410-9339
Vol. 1, Is. 1, pp. 64-74, 2015

DOI: 10.13187/ijep.2015.1.64
www.ejournal33.com



UDC 504.4.054.0015

Recycling Spent Activated Sludge

¹Natal'ya A. Sobgayda
²Anzhelika B. Solodkova

¹Engels Technological Institute (branch), Russian Federation

²Saratov State Technical University named after Yuri Gagarin, Russian Federation

Engels, Saratov region, Pl. Liberty 17

E-mail: conatao7@list.ru

Abstract

The paper presents the basic methods of disposal and recycling of waste activated sludge. The technology of neutralization of waste activated sludge and subsequent disposal in the form of an adsorbent for cleaning oil-contaminated wastewater and production of complex fertilizers, allowing to intensify the process of phytoremediation of soils from oil.

Keywords: the waste activated sludge, sorbents, fertilizers, sewage treatment.

Введение

Предприятия химической и нефтехимической отрасли являются крупнейшими загрязнителями окружающей среды, в результате их деятельности образуется большое количество загрязненных стоков. Основными загрязнителями сточных вод химической и нефтехимической промышленности являются ионы тяжелых металлов и нефтепродукты. Тяжелые металлы представляют серьезную опасность с точки зрения их биологической активности и токсических свойств. Нефтепродукты, попадая в водоемы, приводят к нарушениям экологического баланса и делают невозможным нормальное функционирование биологических систем.

В мировой практике известно, что около 95 % сточных вод предприятий химической и нефтехимической промышленности очищается биологическими методами, с использованием активного ила. Главный недостаток классической схемы очистки стоков с активным илом – образование большого количества отработанного активного ила, в результате трансформации части исходных загрязнений в активную биомассу. Утилизация отработанного активного ила (ОАИ) является более трудоемкой, чем непосредственно очистка сточных вод, поэтому технологии, позволяющие снизить количество данного отхода, оказываются экономически оправданными и экологически целесообразными.

Существует ряд способов утилизации ОАИ: сбрасывание в моря и океаны, сжигание, захоронение в почвенной среде, обезвреживание и использование в качестве органических удобрений, как добавка при приготовлении различных компостов и т.д.

Чаще всего ОАИ *компостируют* совместно с бытовым мусором. *Компостирование* является естественным процессом, при котором под воздействием бактерий, насекомых, грибов и червей происходит разложение органических отходов. Наиболее широко

указанный способ переработки отходов применяется в густонаселенных развитых странах, где остро стоят проблемы охраны окружающей среды, и ощущается дефицит природных ресурсов. Так, в Нидерландах перерабатывается на компост 30–40 % бытовых отходов, в Австрии и Бельгии около 25%, во Франции 8%.

Исследования показали, что добавление осадка при *компостировании* отходов создает условия для разложения целлюлозосоставляющих компонентов отходов, в частности позволяет компостировать мусор, содержащий большое количество бумаги. На некоторых компостирующих заводах США благодаря добавлению ОАИ удается перерабатывать на компост отходы, содержащие до 90 % бумаги. В ФРГ для этой цели используют полужидкий осадок влажностью 92–96 % (доля его в составе компостируемой массы составляет 10–20 %) и частично обезвоженный осадок влажностью 50–75 % (доля его в массе – 14–34 %).

Не потерял своего значения и традиционный способ полевого *компостирования* отходов в штабелях под открытым небом. Он прост в техническом отношении, не требует больших затрат, обеспечивает высокий обеззараживающий эффект. С помощью такого способа из бытового мусора и осадка сточных вод получают компост, обладающий высокой агрономической ценностью. Различают два способа компостирования: с использованием так называемых динамичных (с ворошением отходов) и статичных (без ворошения) штабелей; компостирование проводится в условиях принудительной аэрации. Благодаря аэрированию, улучшающему условия жизнедеятельности микроорганизмов, процесс перегнивания отходов значительно ускоряется. По методу полевого компостирования организована переработка бытового мусора, смешанного с осадком ОАИ, на многих специализированных предприятиях. Так, в США на 180 из 200 компостирующих предприятиях отходы перерабатывают по методу *полевого компостирования*.

В Польше методом *полевого компостирования* получают около 4000 т компостов в год. Отбросы укладывают штабелями в три ряда (ширина каждого ряда около 2 м) с расстоянием между ними 2.5 м. Затем добавляют фекалий, бульдозер с двух сторон выравнивает мусор и формирует штабель высотой около 1.5 м. В одном штабеле помещается около 700 м³ отбросов, а всего на заводе ежегодно закладывается 16 тыс. м³ мусора. Фекалий вносят в количестве 3 м³ на 5 м³ отбросов. При этом исходная влажность составляет 60–65%, что считается оптимальным для процесса ферментации и получения готового компоста с влажностью не менее 30%.

Крупнейший в Европе мусороперерабатывающий завод, компостирующий бытовые отходы и ОАИ, построен в г. Фленсбург (ФРГ). Производительность его – 400 т компоста в день. Завод перерабатывает весь мусор и ОАИ сточных вод г. Фленсбург, который раньше сбрасывали в Балтийское море. По составу питательных веществ изготавливаемый компост близок к навозу, а по количеству извести превосходит последний.

В Итальянских городах (Болонье, Ферраре, Мадене, Барии и др.) организованы центры, занимающиеся сбросом отходов и их компостированием. К городскому мусору добавляют отходы мясной и рыбной промышленности, масличного производства, виноделия и осадок сточных вод – ОАИ. Благодаря этому содержание азота в компостах повышается до 4 %, фосфора – до 3 %, калия – до 2 %. При компостировании отходов в штабелях добавляют бактерии в расчете 700 тыс. живых клеток на 1г компостируемой массы, из них 10–20 % приходится на актиномицеты и стрептомицеты [1].

Одним наиболее распространенным способом утилизации ОАИ является его использование в качестве *органоминерального удобрения* (ОМУ), при этом одновременно решается ряд задач: исключается необходимость хранения (захоронения), повышается плодородие почв и урожайность сельскохозяйственных культур, не загрязняется окружающая природная среда.

В бывшем СССР общий годовой объем ОАИ на 1986 год составлял 4–4.7 млн. т по сухому веществу. К 1990 году он должен был увеличиться до 9–10 млн. [2-3]. К сожалению, на современном этапе уровень использования ОАИ в сельском хозяйстве стран СНГ пока невысок. В почву вносится не более 4–6 % осадка сточных вод с очистных сооружений крупных городов. Большая часть отходов вывозится на свалки, создающие опасные очаги загрязнения окружающей среды. При этом безвозвратно теряются содержащиеся в ОАИ полезные компоненты.

В начале XXI века проблеме использования ОАИ в качестве удобрений для почв стали уделять большое внимание. Для стран ЕС было установлено, что при использовании ОАИ в сельском хозяйстве содержание тяжелых металлов в сухом веществе не должно превышать следующих значений, мг/кг: 100 Ni, 100 Pb, 300 Cr, 600 Cu, 1500 Zn, 1 Hg и т.д. В России для применения ОАИ в сельском хозяйстве требуется его соответствие нормам СанПиН 2.1.753-96. Согласно этим нормам содержание ТМ в сухом веществе должно быть следующим, мг/кг, не более: 1000 Pb, 20 As, 15 Hg, 30 Cd, 400 Ni, 1200 Cr, 2000 Mn, 4000 Zn, 1500 Cu. Для России, налицо явное превышение содержания металлов в почвах по показателям ПДК в 3-4, а то и в 10 раз больше, по сравнению со странами ЕС.

На сегодняшний день многими Российскими и зарубежными учеными разрабатываются технологии позволяющие использовать ОАИ в качестве вторичного сырья.

Так авторы запатентованной технологии [4] предлагают перерабатывать ОАИ, содержащий тяжелые металлы в *удобрения*. Для этого ОАИ после сгущения смешивают с материалом, содержащим малорастворимые соли кальция (CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) в виде природных минералов, при соотношении 5–15 частей материала на 100 частей ила, перемешивают 3–6 ч при 6–30° С, разделяют твердую и водную фазу, содержащую тяжелые металлы. Стадии смешения и перемешивания могут осуществляться до стадии сгущения. ТМ выделяют из водной фазы реагентным осаждением, методами ионного обмена или адсорбции.

Для получения *удобрения* из ОАИ авторами [5] предлагается предварительное обезвоживание ОАИ; смешивание с песком из песколовок; обеззараживание посредством реагента и получение продукта утилизации, посредством дополнительного обезвреживания осадков реагентом. В качестве реагента используют комплексный порошковый реагент: глина 40.0–60.0 мас.%, известь 5.0–40.0 мас.%, цемент 5.0–40.0 мас.%, комплексообразователь (смесь оксидов металлов, зола, дробленый шлак, доломитовая мука), молотый известняк 5.0–10.0 мас.%. Количество реагента составляет 10.0–30.0 мас.% от веса смеси. Предлагаемое изобретение обеспечивает: обезвреживание осадков сточных вод от различных экотоксикантов (тяжелых металлов и их токсичных комплексов) и утилизацию раздробленных и измельченных отходов, после механической очистки.

Многие ученые считают, что в целях уменьшения загрязнения почв при использовании в качестве удобрений ОАИ, его следует применять в строго контролируемых условиях, ибо почвы по-разному реагируют на его внесение. Исключается использование осадка на почвах глинистых и уплотненных, с очень низкой или чрезмерно большой водонепроницаемостью, а также на оголенных и плохо дренированных почвах, где возможно периодическое избыточное увлажнение верхнего 50 см слоя, поскольку рН почвы оказывает существенное влияние на степень подвижности в ней ТМ, увеличивая или уменьшая их абсорбцию растениями. На кислых почвах с рН менее 5.5 вообще не следует применять ОАИ. Почвы с рН 5.5-6.5 должны предварительно известковаться до величины рН, превышающей 6.5.

Считая на сухое вещество, ОАИ содержит 37–52 % белков, 20–35 % аминокислот, жиры, углеводы, а также витамины группы В. ОАИ богат азотом, фосфором, медью, молибденом и цинком. После специальной переработки он может быть использован как *белково-витаминный продукт для кормления животных, рыб и птиц*. Белок считается ценнейшим сырьем, миллионы тонн которого практически не используются. Процесс переработки заключается в глубоком гидролизе биомассы ОАИ до аминокислот, с последующим синтезом эфиров аминокислот [6].

Разработаны различные технологические схемы получения *белково-витаминного продукта («Белвитамила»)*, производства смеси кормовых дрожжей с илом и получения технологического витамина B_{12} для комбикормовой промышленности. Получение витамина B_{12} состоит из нескольких стадий переработки ОАИ: его уплотняют до влажности 95–96 %, подкисляют серной кислотой до рН = 3 и направляют в реактор, где подогревают паром до 110 °С. После охлаждения из ила в центрифуге отделяют твердые частицы, которые сушат, дробят и используют как удобрение, а фильтрат обрабатывают щелочью в коагуляторе до рН = 5. Массу отстаивают 1–6 ч, осадок отделяют на центрифуге и перерабатывают в удобрение, а фильтрат выпаривают, обрабатывают щелочью, сушат и дробят и расфасовывают.

Для повышения качества дрожжей, обогащения их необходимым количеством витамином В₁₂, готовят смеси дрожжей с ОАИ, в соотношении 10:1. Кормовая смесь готовится смешением сгущенных компонентов дрожжей с илом. ОАИ влажностью 96.5 % из вторичный отстойников направляют в емкость, откуда насосом подают в смеситель, в который поступают концентрированные дрожжи. Образующуюся смесь сушат.

Из ОАИ можно получить микробный белок. Для получения белка экстракционным способом сгущенный ОАИ обрабатывают соляной кислотой так, чтобы концентрация ее после перемешивания равнялась децинормальной. В таких условиях смесь выдерживают 24 ч при периодическом перемешивании. После отделения воды ил обрабатывают 0.1 н раствором NaOH и выдерживают сутки. После этого щелочную жидкую фракцию, отделенную от ила, нагревают до 80-90° С, а затем охлаждают до 25° С и осаждают белок, добавляя 10%-ную соляную кислоту до pH = 4.6-4.7. Белок высушивают и расфасовывают.

По другой технологии микробный белок можно извлечь путем щелочного или кислотного гидролиза клеточных оболочек, перевода внутриклеточных белков в раствор и последующим осаждением их в изоэлектрической точке. Наиболее эффективна щелочная экстракция при температуре 80 – 100 °С с последующей фильтрацией и осаждением кислотой при pH 4-6. При этом из ила извлекается 30-40 % протеина. Для выполнения требования надежной стерилизации продукта температура проведения процесса гидролиза и экстракции была выбрана в диапазоне 100-135 °С. Время термообработки 20-30 мин. За такой период происходит достаточно глубокое разрушение оболочек клетки, но внутриклеточные белки не успевают гидролизиться до аминокислот и полипептидов, не осаждающихся в изоэлектрической точке [7-8].

Авторами [9] предложено производство искусственных грунтовых смесей на основе ОАИ после очистки бытовых и промышленных сточных вод, для *рекультивации шламохранилищ*. Технический результат заключается в преобразовании шлама-осадка в грунт, характеризующийся экологической безопасностью и экономичностью производства. Смесь для рекультивации шламохранилищ содержит ОАИ 100 весовых частей (в.ч.), золунос 15-20 в. ч., мелкозернистый заполнитель 15-30 в. ч. (глина или суглинок, алюмосиликатную породу 15-30 в. ч.), а также дополнительно может содержать известь или портландцемент в количестве 2-5 в. ч.. Смесь обеспечивает цементацию ОАИ без его предварительного обезвоживания, что обеспечивает экономию энергоресурсов и трудозатрат, обеспечивает обезвреживание шлама за счет хемосорбции содержащихся в нем тяжелых металлов, стерилизации смеси – уничтожения микроорганизмов, яиц гельминтов и т.д.

Авторами [10] предлагается технология производства формованного (брикетированного, экструдированного или гранулированного) твердого топлива из ОАИ. Формованное топливо на основе высушенной смеси измельченного твердого топлива и сгущенного ОАИ, содержащее, мас. %: ОАИ с содержанием воды 5-14 % - 13-38, измельченное твердое топливо – остальное. Способ получения формованного топлива включает смешение ОАИ и измельченного твердого топлива, формование смеси и последующую сушку формовок. Формуют смесь при давлении 0.1-25 МПа и сушат формовки при 50-180 °С в течение 1.5-0.4 ч или при температуре окружающей среды 5-30 ч. Формованное топливо обладает высокой механической прочностью, позволяющей снизить затраты на его хранение, погрузку, разгрузку и транспорт.

В Японии с 1981 г. в эксплуатации находится около 500 установок конечной переработки стоков, при этом количество полученного ОАИ составляет около 24х10 м³. ОАИ сжигают и получают материал, который состоит на 80% из обезвоженного брикета и на 11 % из пепла (получаемого в результате сжигания после обезвоживания) и других отходов (сухой или агрегированный ил) в количестве 9 %. Указанные отходы (42 %) захоранивают в землю, сбрасывают в море (36 %), в объеме 15 % эффективно используют в качестве удобрений лугопастбищных и сельскохозяйственных земель.

Сотрудниками Пермского государственного технического университета разработана технология термоэнергетического обезвреживания ОАИ нефтеперерабатывающих предприятий. По данной технологии ОАИ смешивается с оксидом кальция (доза 1.0 - 1.5%), обезвоживается на центрифугах (до влажности 40 %) с отводом фугата и сушится (до влажности 10 %), затем подается во вращающуюся печь пиролиза непрерывного действия.

Пиролизный газ на выходе из печи поступает в конденсатор, где происходит отделение жидкой фазы углеводородов с температурой кипения до 400°C. Жидкая фаза может быть использована в качестве топлива или возвращена в технологический цикл переработки нефтепродуктов. Первичный разогрев печи до рабочей температуры производится за счет сжигания жидкого топлива (мазут), после выведения печи пиролиза на рабочий режим ее обогрев осуществляется за счет сжигания пиролизных газов. Фугат, содержащий ТМ с концентрацией не более 500 мг/л, может быть возвращен на стадию биохимической очистки сточных вод или подвергнут обработке для выделения ТМ в виде малорастворимых соединений. Полученную органоминеральную композицию после термоэнергетического обезвреживания ОАИ авторы Дьяков М.С., Глушанкова И.С. и др. использовали в качестве биосорбентов при разливах нефти и нефтепродуктов на грунтах подзолистой почвы [11-13].

Несмотря на разработку многочисленных методов и способов утилизации отработанного активного ила, эта проблема до конца не решена. На промышленных предприятиях, где стоки содержат токсичные элементы, использовать отработанный активный ил в качестве вторичного сырья без предварительного обезвреживания недопустимо. Поэтому работы, направленные на разработку технологии обезвреживания отработанного активного ила, с целью вторичного использования полученного продукта, для решения экологических проблем весьма **актуальны** и имеют большое **научное и практическое** значение.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Авторами данной статьи была разработана технология обезвреживания отработанного активного ила с последующей утилизацией в виде адсорбента для очистки нефтезагрязненных сточных вод и получения комплексных удобрений, позволяющих интенсифицировать процессы фиторемедиации почв от нефтепродуктов. Исследования проводили на АОИ с иловых площадок ОАО «Саратовский Нефтеперерабатывающий завод» («СарНПЗ»), образующий после биологической очистки сточных вод предприятия.

Были проведены физико-химические исследования отработанного активного ила с иловых площадок «СарНПЗ» на рентгено-флуоресцентном спектрометре «Спектроскан» и определен валовый состав элементов. Показано, что отработанный активный ил характеризуется высокой токсичностью из-за наличия примесей тяжелых металлов (табл. 1).

Таблица 1. Усредненный химический состав образцов отработанного активного ила (в пересчете на сухое вещество)

Элемент	Концентрация, мг/кг	Элемент	Концентрация, мг/кг
Al	1.29	Cr	0.14
Si	2.74	Mn	3.97
P	3.46	Fe	27.80
S	4.58	Ni	0.14
Cl	0.70	Cu	1.04
K	1.09	Zn	1.01
Ca	8.97	Sr	0.34
Ti	0.40	B	0.57

Проведенный термогравиметрический анализ отработанного активного ила на дериватографе, при скорости нагрева 10 град/мин, показал, что при сжигании в печи процесс разложения протекает в три этапа: на **первом** этапе (20-150° С) происходит удаление воды и легколетучих органических веществ; на **втором** этапе (150-500 °С) протекает разложение органических веществ; на **третьем** этапе при температурах выше 500 °С наблюдается неконтролируемое горение образцов и образование коксового остатка.

Полученные физико-химические результаты показали необходимость обезвреживания отработанного активного ила для вторичного использования, в результате чего необходимо

проводить детоксикацию и термическую деструкцию отработанного активного ила. При проведении термической деструкции без доступа кислорода возможно получить материал, содержащий аморфный углерод, обладающий адсорбционными свойствами, и использовать его в качестве эффективного адсорбента для извлечения нефтепродуктов из стоков. В процессе детоксикации проводили удаление ионов тяжелых металлов из отработанного активного ила, путем обработки ила кальцийсодержащими реагентами (гидроксид кальция, оксид кальция, карбонат кальция, сульфат кальция, хлорид кальция) в количестве 1.0; 2.5 и 5.0 % от общей массы отработанного активного ила. При взаимодействии кальцийсодержащих компонентов с отработанным активным илом протекают процессы ионного обмена ионов тяжелых металлов на Ca^{+2} , при этом образуются нерастворимые соединения тяжелых металлов, которые выпадают в осадок и удаляются.

Для удаления патогенных микроорганизмов, органических загрязнений и образования активного углерода проводили термическую деструкцию отработанного активного ила, после детоксикации и обезвоживания при $t = 105\text{ }^\circ\text{C}$. Проведенные исследования по выбору параметров термообработки: температуры ($t = 350 \div 600\text{ }^\circ\text{C}$, шаг $50\text{ }^\circ\text{C}$) и времени ($\tau = 20 \div 60$ мин, шаг 10 мин) показали, что рациональными являются $t = 500\text{ }^\circ\text{C}$ и $\tau = 30$ мин (рис. 1). В этих условиях формируются материалы, обеспечивающие наиболее высокую эффективность очистки (75%).

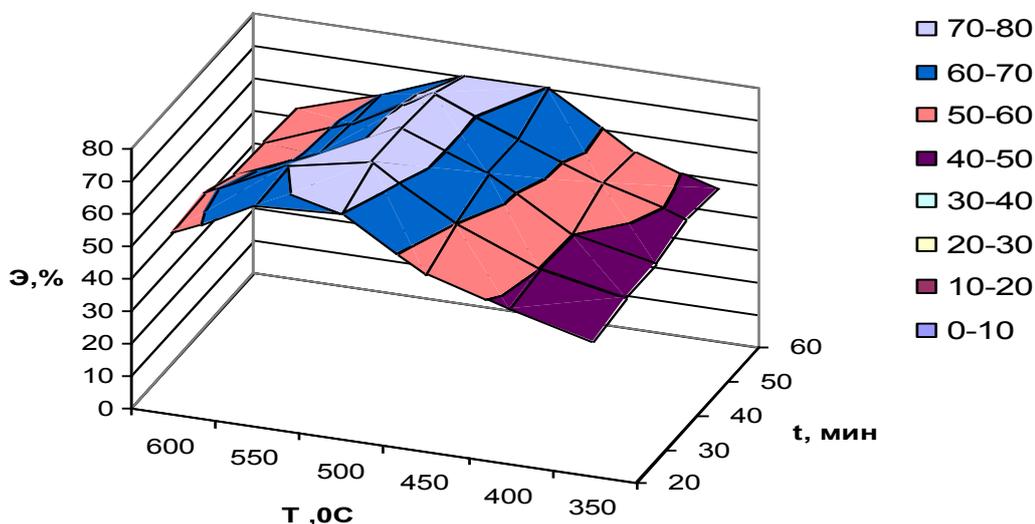


Рис. 1. Зависимость эффективности очистки сточных вод от нефтепродуктов адсорбентом обезвреженным отработанным активным илом от температуры ($^\circ\text{C}$) и времени деструкции (мин)

Рентгеноспектральный микроанализ (рис. 2) отработанного активного ила, после детоксикации и термической деструкции, показал наличие углов отражения (0.330), характерных для аморфного углерода. Что позволяет рекомендовать данные материал в качестве адсорбента.

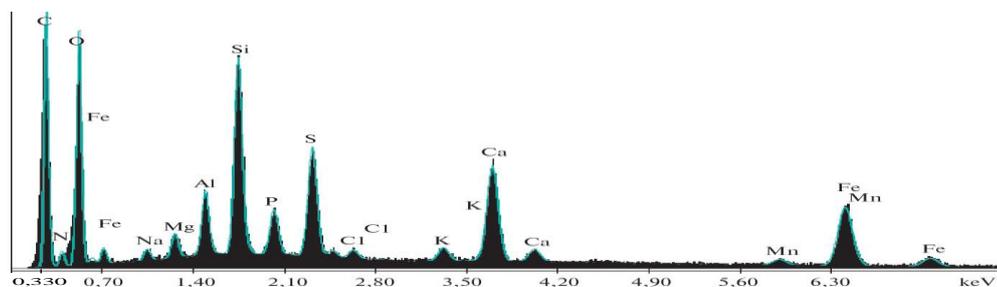


Рис. 2. Рентгеноспектральный микроанализ обезвреженного отработанного активного ила

Полученный на основе отработанного активного ила адсорбент исследовали на способность извлекать нефтепродукты из сточных вод «СарНПЗ». Адсорбцию проводили в течение 1 часа в статических условиях в соотношении 10 г сорбента на 1 литр сточной воды с начальной концентрацией НП – 32.6 мг/л. Затем адсорбент извлекали и определяли конечную концентрацию нефтепродуктов на фотометре АН-1 в аккредитованной лаборатории «СарНПЗ» (табл. 2). Полученные результаты позволили установить, что оптимальное соотношение кальцийсодержащих реагентов составило 1 % от общей массы отработанного активного ила.

Табл. 2. Изменение эффективности очистки (Э) нефтесодержащих стоков адсорбентами от состава и количества реагента для детоксикации отработанного активного ила при выбранных условиях термодеструкции ($t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\tau = 30\text{ мин}$), ($C_{\text{нач.НП}} = 32.6\text{ мг/дм}^3$)

Реагент для детоксикации	Содержание реагента, % масс.	Эффективность, %
Карбонат кальция, CaCO_3 + ($t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 30\text{ мин}$)	1.0	65.0
	2.5	63.9
	5.0	53.4
Сульфат кальция, CaSO_4 + ($t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 30\text{ мин}$)	1.0	61.6
	2.5	56.9
	5.0	50.1
Хлорная известь: 30 % $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ + 35 % CaCl_2 + 35 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + ($t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 30\text{ мин}$)	1.0	75.0
	2.5	69.2
	5.0	61.4
Гидроксид кальция, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + ($t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 30\text{ мин}$)	1.0	74.0
	2.5	71.6
	5.0	66.6
Оксид кальция, CaO + ($t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 30\text{ мин}$)	1.0	72.2
	2.5	68.2
	5.0	67.7

Установлено, что наиболее высокую эффективность очистки стоков от нефтепродуктов показали материалы, предварительно обработанные хлорной известью (Э = 75 %) и гидроксидом кальция (Э = 74 %), взятыми в количестве 1 % от общей массы отработанного активного ила. Концентрация ионов тяжелых металлов при обработке ила кальцийсодержащими реагентами в количестве 1 % значительно снижается (табл. 3).

Табл. 3. Содержание ионов тяжелых металлов в массе ила до и после детоксикации отработанного активного ила различными реагентами

Кальцийсодержащий реагент, 1%	Концентрация металлов, мг/кг				
	$\text{Fe}^{+2,+3}$	Cr^{+3}	Cu^{+2}	Zn^{+2}	Ni^{+2}
Исходный ОАИ	27.80	0.14	1.04	1.01	0.14
Карбонат кальция (CaCO_3)	19.53	0.09	0.83	0.93	0.09
Сульфат кальция (CaSO_4)	21.21	0.11	0.95	0.92	0.10
Хлорная известь (30% $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ + 35% CaCl_2 +35% $\text{Ca}(\text{OH})_2$)	18.11	0.07	0.64	0.68	0.06
Гидроксид кальция, $\text{Ca}(\text{OH})_2$	12.35	0.05	0.42	0.45	0.08
Оксид кальция, CaO	14.65	0.06	0.55	0.65	0.09

Предложена технологическая схема (рис. 3) по изготовлению и использованию адсорбента на основе отработанного активного ила. При термической обработке отработанного активного ила образуются дымовые газы состава CO_2 , SO_2 , N_2O , которые рекомендуется улавливать, чтобы не допустить загрязнения атмосферного воздуха. При пиролизе образуются пиролизные газы, способные конденсироваться во фракцию

углеводородов состава $C_{11} - C_{17}$ (М.С. Дьяков) с температурой кипения до 400 °С, которые рекомендуется улавливать и использовать в качестве жидкого топлива для поддержания температуры в печи. Выделенный осадок нерастворимых тяжелых металлов после дополнительной обработки можно использовать в качестве пигментов-наполнителей для краски по разработанным технологиям Ольшанской Л.Н., Свергузовой С.В.

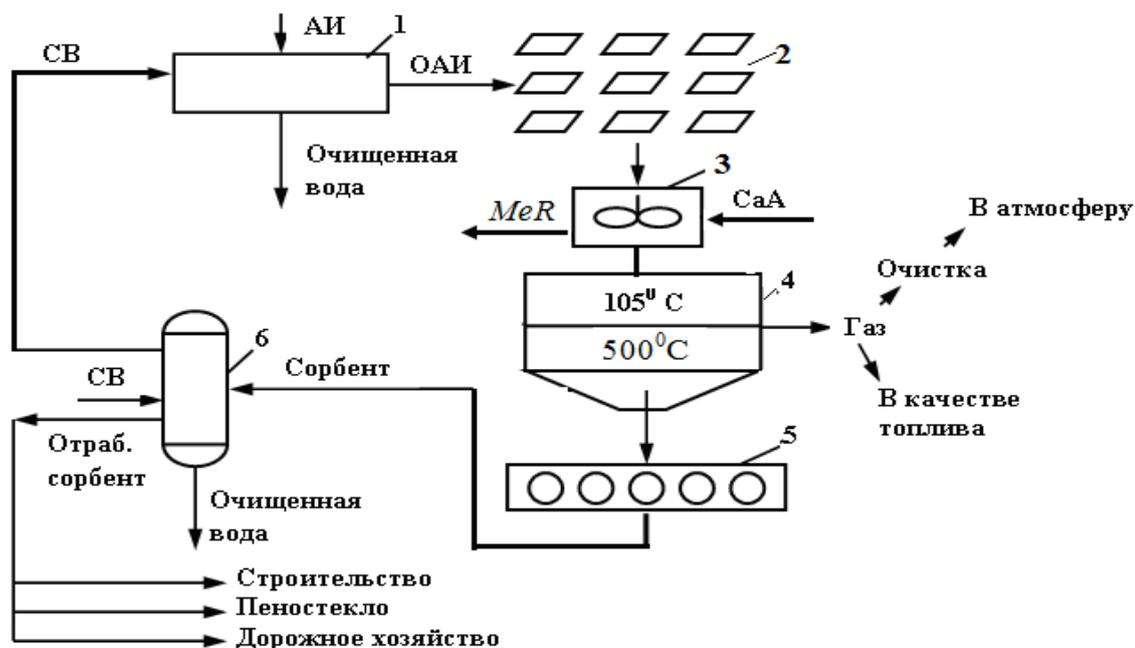
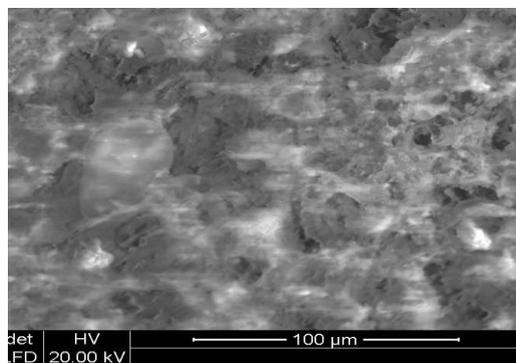
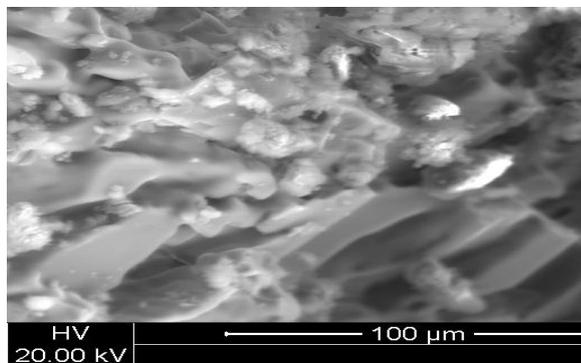


Рис. 3. Технологическая схема изготовления, использования и утилизации адсорбента из отработанного активного ила: 1 - аэротенк; 2 - иловые площадки; 3 - камера смешения реагентов; 4 - муфельная печь; 5 - шаровая мельница; 6 - адсорбер

Адсорбционная способность адсорбента определяется в основном количеством и размером пор материала. Определенная адсорбционная емкость (E , %) по йоду составила 22.86 %, что указывает на наличие микропор с $d=1$ нм, « E » по метиленовому голубому составила 115 мг/г, что характерно для мезопор с $d=1.5-1.7$ нм. Так как в полученном материале присутствуют и микро- и мезопоры, то он относится к полипористым системам, что подтверждено микроструктурными исследованиями (рис. 4). Показано, что обезвоженный отработанный активный ил при температуре 105 °С обладает микропористой поверхностью (рис. 4, а), а у адсорбента на основе ила после детоксикации и термической деструкции появляются более крупные поры трубчатой формы (рис. 4, б).



а)



б)

Рис. 4. Микроструктура поверхности отработанного активного ила: а) обезвоженного при $t = 105$ °С; б) после детоксикации, обезвоживания и термической деструкции при 500 °С

Установлено допустимое соотношение массы адсорбента к объему стоков, которое составило 10 г/л. Для определения времени адсорбционного равновесия и величины адсорбционной емкости процесс адсорбции нефтепродуктов из водных растворов адсорбентом (обезвреженным отработанным активным илом) проводили в статических условиях при перемешивании и термостатировании раствора ($t = 22 \pm 2$ °C).

Отработанный адсорбент предлагается использовать в качестве выгорающей добавки при производстве керамики и в качестве заполнителя с применением в строительстве, в дорожном хозяйстве, при изготовлении пеностекла, асфальтобетона и тротуарной плитки.

Так же изучена возможность утилизации отработанного активного ила в качестве комплексного удобрения. После детоксикации кальцийсодержащими реагентами (1 % от массы отработанного активного ила) и термической деструкции при $t = 350$ °C, в течение 30 мин. ил смешивали с опилками в различных соотношениях (30:70; 50:50; 70:30 %) [14].

Полученную смесь вносили в нефтезагрязненную почву и высаживали пшеницу (*Triticum*). Было установлено, что использование комплексного удобрения на основе смеси обезвреженного активного ила и опилок в соотношении 30:70 % ускоряет процессы фиторемедиации на 28 % по сравнению с технологией очистки почв без внесения удобрений (рис. 5). Использование обезвреженного отработанного активного ила в качестве удобрений позволит значительно снизить допустимый уровень содержания нефтепродуктов в почвах (ПДК_{нп} в почвах не установлена), решить проблему его утилизации и расширить производство органических удобрений, потребность в которых очень велика.

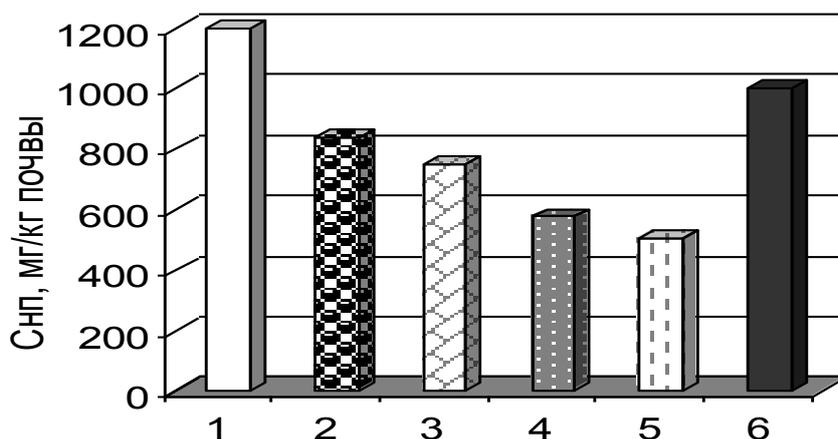


Рис. 5. Концентрация нефтепродуктов в почвах шламонакопителя после процесса фиторемедиации (пшеница (*Triticum*)): 1 - без фиторемедиационных процессов; 2 - без использования удобрений; 3 - с использованием удобрений (70 % ООАИ:30 % опилок); 4 - с использованием удобрений (50 % ООАИ:50 % опилок); 5 - с использованием удобрений (30 % ООАИ:70 % опилок); 6 - допустимый уровень содержания нефтепродуктов в почве

Проведенный расчет эколого-экономических показателей производства адсорбента из ОАИ в количестве 12 т. в год показал, что его себестоимость составила 44.9 руб. за кг, отпускная цена 56 руб. за кг, а капитальные затраты окупятся за 1.6 лет. Рассчитанная величина предотвращенного эколого-экономического ущерба водным ресурсам «СарНПЗ», загрязненными нефтепродуктами, при использовании адсорбента на основе отработанного активного ила составила 2.3 млн. руб.

Заключение

1. Рассмотрены основные технологии получения вторичного сырья из ОАИ и пути его использования (компостирование, использование в качестве удобрения; сырье для получения белково-витаминной подкормки для животных и птиц, аминокислот, технического витамина В₁₂ для комбикормов и др.).

2. Проведены физико-химические исследования отработанного активного ила «СарНПЗ», предложена технология его обезвреживания при рациональных параметрах процессов обезвреживания ила: детоксикации (1 % кальцийсодержащего реагента - хлорная известь) и термической деструкции (температура $T = 500$ °С и время $t = 30$ мин).

3. Впервые показана возможность использования адсорбента из отработанного активного ила, полученного при установленных параметрах для эффективной очистки нефтесодержащих стоков ($\Xi = 70-75$ %) и предложены способы и направления утилизации отработанных адсорбентов.

4. Разработана технология получения комплексного удобрения на основе смеси отработанного активного ила и опилок. Установлено, что при внесении комплексного удобрения (отработанного активного ила и опилок в соотношении 30:70 %) в нефтезагрязненные почвы ускоряются процессы фиторемедиации почв от нефтепродуктов на 28 %.

Примечания:

1. *Moffat, A.J., Matthews R.W., Hall J. E.* // Dorset, U.K. Can. For. Res. 2005. № 6. V. 21.
2. *Сюняев Х.Х., Жмыхова Е.Н., Чудинова С.Д.* // Труды международного форума по проблемам науки, техники и образования. Т.3. М.: Академия наук о Земле, 2004. 110 с.
3. *Сюняев Х.Х., Слипцев А.А., Тютюнькова М.В.* // Сборник научных работ. Т.2, №4. Томск: СибГМУ, 2005. С. 41.
4. Пат. 2174964 РФ МПК С 02 F 11/14. *Панов В.П., Зыкова И.В., Макашова Т.Г.* 20.10.2001 // <http://www.patent.info.ru>.
5. Пат. № 2293070 РФ С 2 МПК С 02 F 11/14. *Кнат'ко В.М., Щербаклова Е.В., Кнат'ко М.В., Владимирская Н.В.* 10.02.2007 // <http://wwwl.fips.ru>.
6. *Новиков О.Н.* Утилизация активного ила [Текст] // <http://www.eco-potenzial.ru>. (4.11.2011.)
7. *Попова Е.Е., Галужная В.И., Вихорева Г.А.* Переработка активного ила. М.: Высшая школа, 2007. 85 с.
8. *Репникова А.С., Яковлев В.И., Вихорева Г.А.* Сточные воды и активный ил. М.: Высшая школа, 2008. 45 с.
9. Патент 2084417 РФ МПК 6 С 04 В 18/30. Санк-Петербург. гос. Унив. 20.07.97.. // <http://www.fips.ru>.
10. Пат. 2131449 РФ МКИ С 10 L 5/44, С 10 L 5/46, *Лурий В.Г.* 10.06.1999 / <http://www.patent.info.ru>.
11. *Дьяков М.С., Вайсман Я.И., Глушанкова И.С., Калинина Е.В.* // Экватэк-2008, сборник докладов: Международный конгресс «Вода: Экология и технология». М., 2008. С.38.
12. *Дьяков М.С., Бикмансурова Э.Х., Глушанкова И.С., Гуляева И.С., Батракова В.А.* // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2008, № 12. С. 27.
13. *Дьяков М.С., Глушанкова И.С., Гуляева И.С.* // Журн. Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2008, № 12. С. 29.
14. *Солодкова А.Б., Собгайда Н.А., Просина А.Н.* // Журн. Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2013. № 3. С. 44.

References:

1. *Moffat, A.J., Matthews R.W., Hall J. E.* // Dorset, U.K. Can. For. Res. 2005. № 6. V. 21.
2. *Syunyaev Kh.Kh., Zhmykhova E.N., Chudinova S.D.* // Trudy mezhdunarodnogo foruma po problemam nauki, tekhniki i obrazovaniya. T.3. M.: Akademiya nauk o Zemle, 2004. 110 s.
3. *Syunyaev Kh.Kh., Slipets A.A., Tyutyun'kova M.V.* // Sbornik nauchnykh rabot. T.2, №4. Tomsk: SibGMU, 2005. S. 41.
4. Pat. 2174964 RF MPK S 02 F 11/14. *Panov V.P., Zyкова I.V., Makashova T.G.* 20.10.2001 // <http://www.patent.info.ru>.
5. Pat. № 2293070 RF S 2 MPK S 02 F 11/14. *Knat'ko V.M., Shcherbakova E.V., Knat'ko M.V., Vladimirskaaya N.V.* 10.02.2007 // <http://wwwl.fips.ru>.
6. *Novikov O.N.* Utilizatsiya aktivnogo ila [Tekst] // <http://www.eco-potenzial.ru>. (4.11.2011.)

7. Popova E.E., Galyuzhnaya V.I., Vikhoreva G.A. Pererabotka aktivnogo ila. M.: Vysshaya shkola, 2007. 85 s.
8. Repnikova A.S., Yakovlev V.I., Vikhoreva G.A. Stochnye vody i aktivnyi il. M.: Vysshaya shkola, 2008. 45 s.
9. Patent 2084417 RF MPK 6 S 04 V 18/30. Sank-Peterb. gos. Univ. 20.07.97. // <http://www.fips.ru>.
10. Pat. 2131449 RF MKI S 10 L 5/44, C 10 L 5/46, Lurii V.G. 10.06.1999 / <http://www.patent.info.ru>.
11. D'yakov M.S., Vaisman Ya.I., Glushankova I.S., Kalinina E.V. // Ekvatek-2008, sbornik dokladov: Mezhdunarodnyi kongress «Voda: Ekologiya i tekhnologiya». M., 2008. S.38.
12. D'yakov M.S., Bikmansurova E.Kh., Glushankova I.S., Gulyaeva I.S., Batrakova V.A. // Zashchita okruzhayushchei sredy v neftegazovom komplekse. 2008, № 12. S. 27.
13. D'yakov M.S., Glushankova I.S., Gulyaeva I.S. // Zhurn. Zashchita okruzhayushchei sredy v neftegazovom komplekse. 2008, № 12. S. 29.
14. Solodkova A.B., Sobgaida N.A., Prosina A.N. // Zhurn. Khimicheskoe i neftegazovoe mashinostroenie. 2013. № 3. S. 44.

УДК 504.4.054.0015

Вторичное использование отработанного активного ила

¹ Наталья Анатольевна Собгайда

² Анжелика Борисовна Солодкова

¹ Энгельский технологический институт (филиал), Российская Федерация

² Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина, Российская Федерация

Энгельс, Саратовской обл., пл. Свободы 17

E-mail: conatao7@list.ru

Аннотация. В статье представлены основные способы утилизации и вторичного использования отработанного активного ила. Предложена технология обезвреживания отработанного активного ила с последующей утилизацией в виде адсорбента для очистки нефтезагрязненных сточных вод и получения комплексных удобрений, позволяющих интенсифицировать процессы фиторемедиации почв от нефтепродуктов.

Ключевые слова: Отработанный активный ил, сорбенты, удобрения, очистка сточных вод.