



**Обуздина Марина Владимировна**

**ПРОЦЕССЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Томск - 2011

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО Иркутском государственном университете путей сообщения (ИрГУПС)  
на кафедре «Безопасность жизнедеятельности и экология»

**Научный руководитель,**  
доктор технических наук, профессор

**Руш Елена Анатольевна**

**Официальные оппоненты:**

доктор технических наук, профессор  
**Коробочкин Валерий Васильевич**

доктор технических наук, профессор  
**Асламова Вера Сергеевна**

**Ведущая организация: ОАО «Иркутский научно-исследовательский и проектный институт химического и нефтяного машиностроения»**

Защита состоится « 13 » декабря 2011 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.08 при ФГБОУ ВПО Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО НИТПУ.

Автореферат разослан « 10 » ноября 2011 г.

Ученый секретарь совета по защите  
докторских и кандидатских диссертаций  
к.т.н., доцент



Т.С. Петровская

## Общая характеристика работы

**Актуальность работы.** Стратегией развития железнодорожного транспорта до 2015 года предусмотрена программа реализации комплекса природоохранных мероприятий, направленных на снижение техногенной нагрузки на объекты окружающей среды и уменьшение экологических рисков производственной деятельности предприятий отрасли на основе разработки технологий обезвреживания образующихся жидких нефтесодержащих отходов и сточных вод.

В локомотивных и вагонных депо вода используется для наружной обмывки подвижного состава, при промывке перед ремонтом колесных пар, тележек, подшипников, других узлов и деталей в моечных машинах. Указанные процессы являются источниками образования промышленных сточных вод, содержащих высокие концентрации нефтепродуктов. Следует отметить, что не во всех случаях проводимых процессов многоступенчатой очистки сточных вод качество очищенных потоков удовлетворяет установленным требованиям.

Одним из способов очистки сточных вод от нефтепродуктов является извлечение их с помощью адсорбентов различной химической природы с последующей регенерацией. Несмотря на разнообразие промышленных адсорбентов многие из них не удовлетворяют всему комплексу требований, предъявляемых к материалам подобного типа. Поэтому, представляется актуальным поиск новых эффективных и экономически выгодных наполнителей адсорбционных аппаратов и фильтров, сохраняющих свои свойства при различных режимах очистки промышленных сточных вод.

Наличие больших запасов природных цеолитов в Восточном Забайкалье позволило нам исследовать процессы их модификации в целях создания сорбционных материалов, эффективных к извлечению нефтепродуктов из промышленных сточных вод, а также изучить закономерности сорбционной очистки.

Работа выполнена в рамках основных направлений научной деятельности Иркутского государственного университета путей сообщения по госбюджетной научной теме № Г.Р.0120.1 – 403608 «Изучение механизмов трансформации экологически опасных веществ в сложных техногенных системах на железнодорожном транспорте».

**Цель работы:** Усовершенствование процесса очистки сточных вод от нефтепродуктов с использованием цеолитов в фильтрующих аппаратах закрытого типа.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Получение новых сорбционных материалов на основе термического и химического модифицирования природных цеолитов Холинского месторождения, эффективных к извлечению нефтепродуктов из сточных вод.

2. Изучение физико-химических и сорбционных свойств природных и модифицированных цеолитов Холинского месторождения.

3. Определение оптимальных условий сорбционного извлечения нефтепродуктов из сточных вод с использованием сорбентов на основе цеолитов клиноптиллолитового типа.

4. Разработка программы, автоматизирующей расчет аппарата глубокой доочистки сточных вод – адсорбера.

5. На примере предприятия железнодорожного транспорта усовершенствование технологической схемы доочистки нефтесодержащих сточных вод, обеспечивающей получение на выходе очищенных потоков, соответствующих установленным требованиям качества.

**Объектами исследований** послужили цеолиты Холинского месторождения Восточного Забайкалья и промышленные сточные воды предприятий ВСЖД – филиала ОАО «Российские железные дороги», содержащие нефтепродукты.

**Методы исследований:** методы технологического обследования инженерных систем локомотивных хозяйств ВСЖД – филиала ОАО «Российские железные дороги»; статические, термодинамические и кинетические методы исследования сорбционных процессов; методы ИК-спектроскопии, хроматографии, гравиметрии, потенциометрии, численные методы решения инженерных задач.

### **Научная новизна работы:**

1. Установлено, что модифицированные цеолиты Холинского месторождения (клиноптиллолитового типа) обеспечивают очистку нефтесодержащих сточных вод до установленных нормативов качества. Модификация природного клиноптиллолита гексаметилдисилазаном  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$  (ГМДС) и тетраэтоксисиланом  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$  (ТЭОС) в количестве 1 г модификатора на 100 г цеолита позволила получить сорбционную емкость 2,79 мг/г и 2,81 мг/г соответственно, при этом сорбционная емкость природного цеолита составила 2,58 мг/г.

2. Сорбционная емкость цеолита клиноптиллолитового типа при его термической обработке максимальна при температуре 350 °С (2,78 мг/г), а при увеличении температуры обработки до 600 °С она снижается до 2,64 мг/г. Доказано, что это связано с удалением при температуре 350°С воды, координационно-связанной с обменными катионами и кислородным каркасом, а также высвобождением микрокапилляров, что и приводит к увеличению поверхности адсорбции. При температуре 600°С и выше протекает процесс конденсации ОН - групп, при этом разрушаются функциональные активные центры в структуре клиноптиллолита, что приводит к снижению адсорбционной емкости.

3. Методом ИК–спектроскопии выявлена фиксация модификаторов – гексаметилдисилазана и тетраэтоксисилана на поверхности природного цеолита, характеризующаяся появлением новых полос поглощения при  $3600\text{--}3700\text{ см}^{-1}$  (ОН–группы из тетраэтоксисилана) и  $2500\text{--}2900\text{ см}^{-1}$  (С–Н из гексаметилдисилазана).

### **Практическая ценность и реализация результатов работы.**

1. Разработан метод получения эффективных сорбентов нефтепродуктов на основе термической и химической модификации природных цеолитов Холинского месторождения Восточного Забайкалья.

2. Произведена автоматизация расчета адсорбера с использованием численных методов и полученных регрессий экспериментальных данных изотерм адсорбции.

3. Усовершенствована с позиций ресурсо- и энергосбережения и апробирована в опытно-промышленных условиях локомотивного депо (ТЧ–15) ВСЖД – филиала ОАО «РЖД» технология сорбционной доочистки модифицированными цеолитами нефтесодержащих промышленных сточных вод. Разработанная технология позволяет увеличить эффективность очистки сточных вод и достичь требований, предъявляемых к сбросу в системы городской канализации и в р. Ангару – водоем первой категории водопользования. Положительный эффект от внедрения оценивается большой социальной значимостью охраны окружающей среды. Внедрение узла сорбционной доочистки позволило повысить эффективность очистки до 99 %. Ожидаемый экономический эффект составил 5,7 млн. руб./год.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Оценка структурных, поверхностных, физико-химических свойств природных цеолитов Холинского месторождения.

2. Способы модификации природных цеолитов Холинского месторождения для получения новых типов сорбентов нефтепродуктов из растворов, обладающих повышенной сорбционной емкостью.

3. Сорбционные характеристики исследуемых материалов.

4. Технология сорбционной доочистки, включающая использование модифицированных цеолитов в адсорбционном фильтре.

5. Автоматизированный расчет адсорбера с использованием численных методов и полученных регрессий экспериментальных данных изотерм адсорбции.

**Апробация полученных результатов.** Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международных, Всероссийских и региональных конференциях: «Молодежь и наука-третье тысячелетие» (Всероссийская заочная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Интеллект–2008», Красноярск, 2008, 2009), «Экологическая безопасность современных социально-экономических систем» (Всероссийская научно-практическая конференция, Волгоград, 2009), «Моя страна – моя Россия» (Всероссийский конкурс молодежных авторских проектов, 2009), «Безопасность регионов – основа устойчивого развития» (Вторая науч-

но-практическая конференция, Иркутск, 2009); «Актуальные вопросы права и безопасности на современном этапе» (научно-практическая конференция молодых ученых, Иркутск, 2009; 2010), «Проблемы и перспективы изысканий, проектирования, строительства и эксплуатации железных дорог» (Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием, Иркутск, 2009, 2010), «Проблемы техносферной и экологической безопасности: настоящее и будущее» (Международная он-лайн научно-практическая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов, Иркутск, 2010), «Проблемы безопасности природно-технических систем и общества. Современные риски и способы их минимизации. Безопасность -2010» (Всероссийская студенческая научно-практическая конференция с международным участием, Иркутск, 2010), «Проблемы и перспективы изысканий, проектирования, строительства и эксплуатации транспортных систем северо-восточной Азии» (Международная научно-практическая конференция студентов и аспирантов, Иркутск, 2010, 2011), «Транспортная инфраструктура Сибирского региона» (межвузовская научно-практическая конференция, Иркутск, 2011).

**Публикации.** Результаты исследований автора по теме диссертации изложены в подготовленных лично и в соавторстве 18 публикациях, в том числе в 3 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК России.

**Объем и структура и работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения и 2 приложений, библиографического списка из 198 наименований. Она содержит 187 страниц основного текста, включает 31 таблицу и 48 рисунков.

#### **Основное содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность тематики исследований, цель и задачи работы, сформулирована научная новизна полученных результатов, отражена их практическая ценность. Представлены основные положения, выносимые на защиту.

**В главе 1** представлен анализ существующих и используемых в процессах очистки нефте-содержащих сточных вод методов и технологий, устройство и принцип действия адсорбционных аппаратов. Приведена характеристика существующей системы водоотведения предприятия железнодорожного транспорта. Системой промышленной канализации ремонтных цехов ТР-1, ТО-2 предусмотрен сбор промышленных стоков и отвод на локальные очистные сооружения локомотивного депо мощностью 300 м<sup>3</sup>/сут. Основными загрязнителями сточных вод являются нефтепродукты, исходная концентрация которых колеблется в пределах от 50 до 250 мг/л.

Проведенный нами анализ работы аппаратов, входящих в технологическую схему, позволил выявить следующие недостатки:

- фильтр с керамзитовой загрузкой из кварцевого песка недостаточно эффективно удерживал взвешенные вещества, что приводило к их проскоку в фильтрах с активированным углем и снижало его сорбционную емкость;

- при регенерации сорбционных фильтров имел место вынос активированного угля вместе с отработанным паром и горячей водой (до 0,01–0,012 м<sup>3</sup> с одного фильтра при каждой регенерации). Кроме того, остаточная концентрация нефтепродуктов в очищенных потоках на выходе составляла величину 6,6–10,2 мг/л. Вода, сбрасываемая в городскую канализацию, согласно требованиям МУП «Водоканал» г. Иркутска, имеет ограничения по концентрациям нефтепродуктов – 0,6 мг/л; взвешенных веществ – 60 мг/л; величине рН 6,5–8,5.

Таким образом, действующая технологическая схема очистки не позволяет достичь требуемых нормативов качества очищенных вод, что и предопределило необходимость реконструкции узла доочистки за счет использования адсорбера с новым типом загрузки.

Обзор публикаций последних нескольких лет показал, что разработка технологий очистки, включающих процессы адсорбции, является актуальным направлением научных исследований и может стать оптимальным решением для достижения необходимой степени очистки нефте-содержащих сточных вод, в частности, на предприятиях железнодорожного транспорта. Блоки адсорбционной очистки, как правило, включают в схему на заключительной стадии обезвреживания промышленных сточных вод, когда из них удалена основная масса загрязняющих веществ. Сорбционная очистка эффективна во всем диапазоне концентраций нефтепродуктов в воде, но более всего ее преимущества сказываются на фоне других методов очистки при низких концентрациях

загрязнений. Все большее внимание привлекает использование известных природных сорбентов (например, группы слоистых силикатов) в области их модификации различными способами. На основании анализа фундаментальных работ Челищева Н.Ф., Тарасевича Ю.И., Линсена В.Г., Дытнерского Ю.И. и др. сформулированы задачи исследования.

**В главе 2** представлена характеристика вещественного состава цеолитсодержащих туфов Холинского, Шивыртуйского и Талан-Гозагорского месторождений Восточного Забайкалья (объектов исследования), технологическо-минералогические характеристики исследуемых минералов, структурные особенности и свойства цеолитов, а также методы и методики постановки проводимых исследований.

Холинское месторождение по разведанным запасам, качеству минерального сырья, горно-геологическим условиям и экономическому положению представляется наиболее крупным и выгодным для промышленного освоения среди других известных месторождений в пределах Восточной Сибири.

Данные Котова П.А. минералогического, химического анализов и ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что исследуемые цеолитсодержащие туфы Холинского месторождения содержат в своем составе, %: 60–66 клиноптилолита, 3–5 монтмориллонита, 3–5 кварца, 3–5 микроклина, 10–2 кристобалита, 10–12 рентгеноаморфной фазы. Химический состав цеолитсодержащих туфов представлен в табл. 1.

Текстурно-геометрические характеристики цеолитов этого месторождения свидетельствуют об их высокой пористости – 40,87 % при среднем радиусе пор (по объему) – 0,3617 мкм и поверхности микропор – 6,214 мкм. Насыпная плотность составляет 1007–778,9 кг/м<sup>3</sup>. Размеры входных окон-входов (3–13)•10<sup>-10</sup> м. Диаметры пор не превышают 1Å. Объем сорбционного пространства составляет 0,0037–0,0121•м<sup>3</sup>/кг, предельный сорбционный объем 0,0356–0,0217 м<sup>3</sup>/кг, микропористость 24–51 %, статическая влагоемкость 3,0–8,6 % .

Таблица 1- Химический состав цеолитсодержащих туфов Холинского месторождения

Компоненты	Среднее содержание, %	Компоненты	Среднее содержание, %
SiO <sub>2</sub>	65,72	Na <sub>2</sub> O	1,7–2,97
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,04–0,054	K <sub>2</sub> O	3,19–4,59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,52	MnO	0,05–0,18
TiO <sub>2</sub>	0,07–0,23	Cs <sub>2</sub> O	0,013
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,44–1,97	Rb <sub>2</sub> O	0,045
FeO	0,17–0,73	SO	0,07
CaO	1,17–1,89	SO <sub>3</sub>	0,13

Основу структуры природных цеолитов клиноптилолитового типа составляет каркас из алюмокремнекислородных тетраэдров [Al, Si]O<sub>4</sub>, в которых каждый из четырех атомов кислорода, находящийся в вершинах тетраэдра, одновременно принадлежит двум смежным тетраэдрам, что обеспечивает такой структуре (неорганический полимер) сравнительно большую прочность. Атомы кремния и алюминия размещаются в центрах тетраэдров. Основной особенностью структуры цеолитов является наличие в каркасе больших пустот, объединяющихся в своеобразные открытые каналы.

Кремнекислородные и алюмокислородные тетраэдры в структуре цеолита упакованы довольно рыхло, и образующиеся между ними пустоты заполнены водой, которую можно удалить путем нагревания цеолита, не разрушая при этом его каркаса. Свободные от воды поры могут быть заполнены различными веществами, эффективные размеры которых не превышают диаметра входного окна. Эти особенности и определяют уникальные свойства минералов данного класса: молекулярно-ситовой, разделяющий эффект, высокую сорбционную и каталитическую способности.

**В главе 3** представлены результаты экспериментальных исследований процессов сорбции нефтепродуктов природными и модифицированными цеолитами. Изучение способов модификации природных цеолитов проводили с использованием гексаметилдисилазана [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-]<sub>2</sub>NH (ГМДС), тетраэтоксисилана (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>Si (ТЭОС) и термической обработки.

Адсорбционную способность ( $A_{ц}$ ) цеолитсодержащих туфов Холинского месторождения по отношению к нефтепродуктам сравнивали с адсорбционной способностью ( $A_{у}$ ) активированного угля марки БАУ, который широко применяется в качестве адсорбента в системах очистки нефтепродуктов (рис. 1), в частности, в технологическом процессе локомотивного депо.

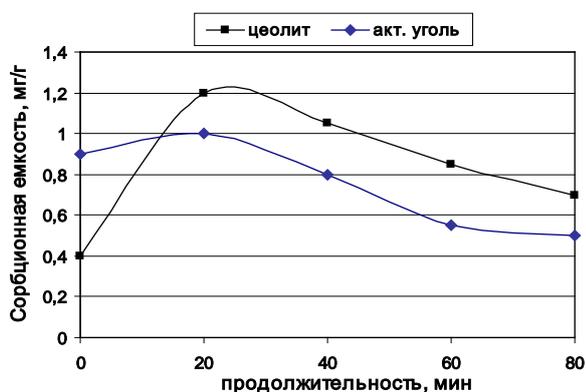


Рис. 1. Кривые сорбционной емкости цеолита и активированного угля в зависимости от продолжительности контакта  $t$  при концентрации нефтепродуктов 27 мг/л

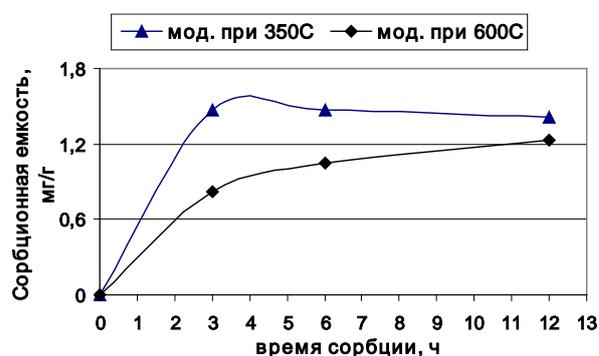


Рис. 2. Зависимость сорбции нефтепродуктов с концентрацией 64 мг/л термически модифицированным цеолитом от времени сорбции

Из рис. 1 видно, что максимальная  $A_{ц}$  для цеолитов наблюдается в течение 20-30 минут, а затем она падает. Для активированного угля  $A_{у}$  максимальна в первые 15 минут. После статистической обработки результатов исследования в пакете Stat graphics Plus получены следующие регрессионные зависимости:

$$A_{у} = 0,989 - 0,003t - 0,00002t^2, \quad (1)$$

$$A_{ц} = 0,403 + 0,0231t - 0,0002t^2, \quad (2)$$

где  $A_{у}$ ,  $A_{ц}$  – сорбционной емкости активированного угля и цеолита соответственно, мг/г;  $t$  – продолжительность контакта, мин. Аппроксимирующие функции выбирались из условия максимизации коэффициента детерминации  $R^2$ . Статистической значимости зависимостей (1) и (2):  $R^2$ , скорректированный коэффициент детерминации  $R_c^2$ , критерий Дарбина-Уотсона  $DW$ , среднеквадратическая ошибка  $\sigma^2$ , средняя абсолютная ошибка  $\Delta$  приведены в табл. 2.

Таблица 2 - Критерии статистической значимости регрессионных зависимостей

Формула	$R^2$ , %	$R_c^2$ , %	$DW$	$\sigma^2$	$\Delta$ , мг/г
(1)	92,34	84,77	2,70	0,073	0,042
(2)	85,89	71,73	2,87	0,136	0,076
(3)	91,39	87,95	1,61	0,153	0,108
(4)	98,86	98,71	1,34	0,0115	0,082
(5)	98,40	98,20	1,77	0,136	0,096
(6)	99,85	99,82	2,648	0,044	0,026
(7)	99,92	99,90	3,13	0,033	0,021

Природные цеолитсодержащие туфы обладают хорошей адсорбционной способностью по отношению к нефтепродуктам. Первым способом модифицирования природных цеолитов в проводимых исследованиях послужила термическая обработка минералов.

Анализ данных Хараева Г.И., Хантургаевой Г.И. позволил дать оценку термической устойчивости цеолитсодержащих туфов Холинского месторождения. На термограмме наблюдается два эндотермических эффекта, связанных с потерей адсорбированной (160–240 °С) и конституционной воды (400–550 °С). При этом теряется до 4,8 % массы. Экзотермический эффект при 800–900 °С свидетельствует о разрушении структуры клиноптилолита. Таким образом, можно предполагать, что с потерей адсорбционной и конституционной воды адсорбционная емкость цео-

литсодержащих туфов должна увеличиться.

Влияние температуры предварительной обработки на сорбционную емкость цеолита клиноптилолитового типа по отношению к нефтепродуктам, присутствующим в модельных водах (см. табл. 3), можно описать следующей регрессионной зависимостью

$$A_u = 0,90376 + 0,0055T - 0,00001T^2. \quad (3)$$

Исследованиями установлено, что сорбционная емкость цеолитсодержащего туфа максимальна при его термической обработке при температуре 350 °С, а при увеличении температуры обработки до 600 °С она снижается (рис. 2.). Вероятно, это связано с удалением при температуре 350 °С воды, координационно-связанной с обменными катионами и кислородным каркасом, а также высвобождением микрокапилляров, что и приводит к увеличению поверхности адсорбции. При температуре 600 °С и выше протекает процесс конденсации ОН - групп, при этом разрушаются функциональные активные центры в структуре клиноптилолита и адсорбционная емкость резко снижается. Поэтому цеолитсодержащий туф, термически модифицированный при температуре 350 °С может быть рекомендован в качестве сорбента при очистке нефтесодержащих сточных вод в практических условиях.

Таблица 3 - Влияние температуры предварительной термической обработки природного цеолита на его сорбционную емкость

Температура обработки $T$ , °С	Сорбционная емкость $A_u$ , мг/г	Температура обработки $T$ , °С	Сорбционная емкость $A_u$ , мг/г
Исходный материал	0,97	350	1,48
100	1,17	400	1,44
200	1,32	500	1,05
300	1,46	600	0,15

Для описания зависимости сорбции ( $A_u$ ) цеолита, модифицированного при различной температуре, от концентрации нефтепродуктов  $C$  и времени сорбции  $t$  подобраны множественные уравнения регрессии:

$$T = 350 \text{ °С: } A_u = 0,042C^{0,8444}t^{-0,0156}, \quad (4)$$

$$T = 600 \text{ °С: } A_u = 0,0176C^{1,0433}t^{0,0235}, \quad (5)$$

Эти множественные уравнения регрессии позволяют прогнозировать величину  $A_u$  в зависимости одновременно от двух значений – концентрации нефтепродуктов и времени сорбции. Это позволяет максимизировать коэффициент детерминации  $R^2$ . Критерии статистических значимостей уравнений (4), (5) приведены в таб. 2.

Следующий этап исследований был направлен на изучение возможности химической модификации цеолитов клиноптилолитового типа для получения материалов, обладающих более высокой адсорбционной способностью по отношению к нефтепродуктам, чем природные цеолиты. Процесс модифицирования проводили следующим образом: Один грамм тетраэтоксисилана растворяли в 100 мл толуола. Затем полученный раствор смешивали вручную со 100 г природного цеолита в течение 30 минут. Остатки толуола сливали, полученный модифицированный цеолит высушивали в течение 3 суток на открытом воздухе и затем в течение 6 часов в муфельной печи при температуре 110 °С. Модификацию гексаметилдисилазаном производили аналогичным образом. Выбор дозы модификатора базировался на рекомендациях Андриянова К.А. Строение модифицированных цеолитов устанавливалось методом ИК-спектроскопии.

Зависимости сорбции нефтепродуктов цеолитом, модифицированным ГМДС или ТЭОС (рис. 3, 4), от изменения концентрации исходного раствора  $C$  и времени сорбции  $t$ , описываются уравнением регрессии (6) и (7) соответственно, критерии статистической значимости которых приведены в табл. 2.

$$A_{\text{ГМДС}} = 0,0188 C^{1,0376} t^{0,0286}, \quad (6)$$

$$A_{\text{ТЭОС}} = 0,0209 C^{1,0163} t^{0,0273}, \quad (7)$$

Зависимости сорбции нефтепродуктов цеолитом, модифицированным ГМДС или ТЭОС, от изменения концентрации нефтепродуктов (рис. 5) описываются линейными уравнениями регрессий:

$$A_{\text{ГМДС}} = -0,0325 + 0,2254C, \quad (8)$$

$$A_{\text{ТЭОС}} = 0,0218 + 0,0254C. \quad (9)$$

Критерии статистической значимости уравнений (8), (9) указаны в табл. 4.

Важным фактором, влияющим на процесс сорбции, является величина рН. Получены зависимости сорбции нефтепродуктов от значения рН исходных растворов (рис. 6), которые описываются уравнениями регрессий:

$$A_{\text{ГМДС}} = 0,09320 + 0,1946\text{pH} - 0,0146\text{pH}^2, \quad (10)$$

$$A_{\text{ТЭОС}} = 1,0280 + 0,1795\text{pH} - 0,0138\text{pH}^2. \quad (11)$$

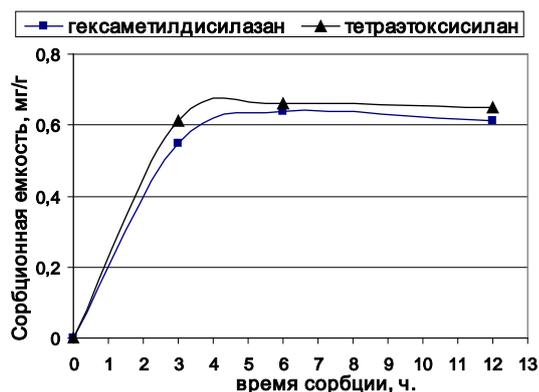


Рис.3. Зависимость сорбции нефтепродуктов цеолитом, модифицированным гексаметилдисилазаном и тетраэтоксисилазаном от времени при концентрации 27 мг/л

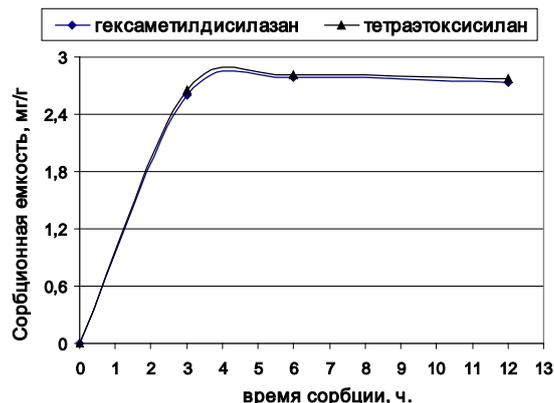


Рис. 4. Зависимость сорбции нефтепродуктов цеолитом, модифицированным гексаметилдисилазаном и тетраэтоксисилазаном от времени при концентрации 114 мг/л

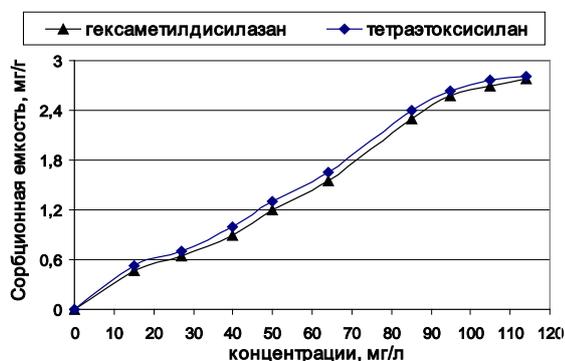


Рис. 5. Изотерма сорбции нефтепродуктов цеолитом, модифицированным гексаметилдисилазаном и тетраэтоксисилазаном, при температуре 20 °С в статических условиях

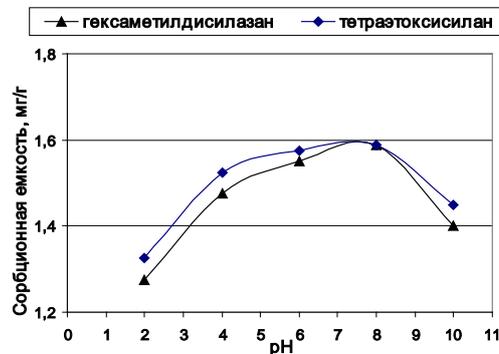


Рис. 6. Зависимость сорбции нефтепродуктов природным цеолитом, модифицированным гексаметилдисилазаном и тетраэтоксисилазаном, от изменения величины рН

Критерии статистической значимости уравнений (10), (11) указаны в табл. 4.

Таблица 4 - Критерии статистической значимости регрессионных зависимостей

Формула	$R^2, \%$	$R_c^2, \%$	$DW$	$\sigma^2$	$\Delta, \text{мг/г}$
(8)	98,86	98,71	1,34	0,0115	0,082
(9)	98,40	98,20	1,77	0,136	0,096
(10)	96,52	93,04	3,05	0,033	0,018
(11)	95,77	91,55	3,35	0,033	0,017

На процесс сорбционного извлечения нефтепродуктов оказывает заметное влияние и температура (рис. 7). Полученные результаты свидетельствуют о том, что максимальная сорбционная емкость модифицированных цеолитов по нефтепродуктам наблюдается в области температурных значений 300-310 К.

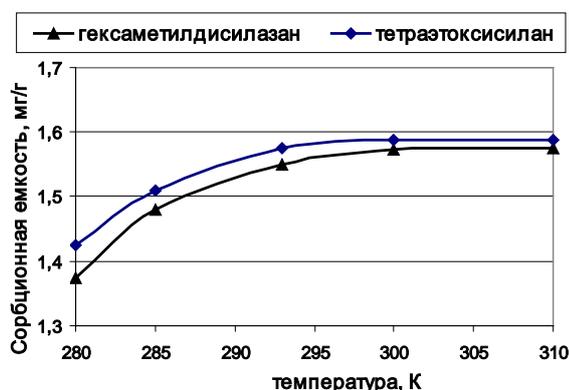


Рис. 7. Зависимость сорбции нефтепродуктов природным цеолитом, модифицированным гексаметилдисилазаном и тетраэтоксисиланом, от температуры протекания процесса сорбции

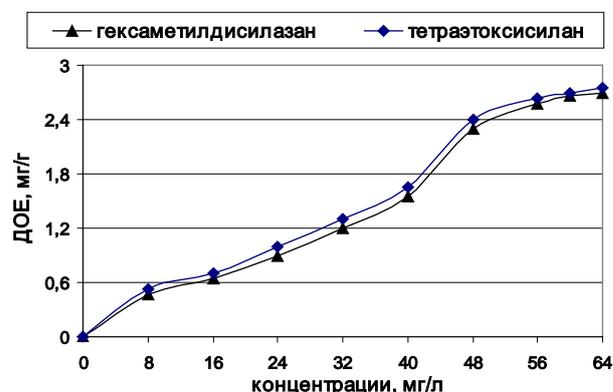


Рис. 8. Изотерма сорбции нефтепродуктов цеолитом, модифицированным гексаметилдисилазаном и тетраэтоксисиланом, в динамических условиях при температуре 20 °С

Сравнительная характеристика сорбционной емкости (мг/г) цеолитов, термически и химически модифицированных, по отношению к нефтепродуктам, присутствующим в модельных сточных водах в различных концентрациях, представлена в табл. 5.

Таблица 5 - Сравнительная характеристика сорбционной емкости различных модификаций цеолита

Сорбенты (цеолиты и их модификации)	концентрация нефтепродуктов в растворе		
	27 мг/л	64 мг/л	114мг/л
Клиноптилолит	0,25 мг/г	0,98 мг/г	2,58 мг/г
Клиноптилолит, термически модифицированный при температуре 350 °С	0,50 мг/г	1,48 мг/г	2,78 мг/г
Клиноптилолит, модифицированный ГМДС	0,64 мг/г	1,55мг/г	2,79 мг/г
Клиноптилолит, модифицированный ТЭОС	0,66 мг/г	1,58 мг/г	2,81 мг/г

При статистической обработке результатов адсорбции нефтепродуктов активным углем и цеолитом, модифицированным ТЭОС, получены линейные регрессионные зависимости адсорбции от концентрации нефтепродуктов:

$$A^*_{\text{ТЭОС}} = 1,1206 + 0,9737C, \quad (12)$$

$$A^*_{\text{угля}} = 2,5387 + 0,9431C. \quad (13)$$

Критерии статистической значимости уравнений (12), (13) указаны в табл. 6.

Таблица 6 - Критерии статистической значимости регрессионных зависимостей

Формула	$R^2, \%$	$R_c^2, \%$	$DW$	$\sigma^2$	$\Delta, \text{мг/г}$
(12)	99,93	99,91	1,24	0,1015	0,067
(13)	99,96	99,95	1,37	0,125	0,075
(14)	97,98	97,31	2,57	0,158	0,102
(15)	98,65	98,20	1,90	0,130	0,082

Экспериментальными исследованиями установлено, что максимальная сорбционная емкость для цеолитов наблюдается в области значений рН = 6-8, а при изменении температурного режима – в области значений 295-300 К. Представленные результаты свидетельствуют о том, что максимальной адсорбционной способностью по отношению к нефтепродуктам обладает цеолит, моди-

фицированный ТЭОС, что позволяет рекомендовать его для практического использования в технологии очистки сточных вод.

Установлено, что динамическая нефтеемкость модифицированного цеолита смеси фракций 2 мм и 5 мм составляет 2,2 мг/г, что превышает соответствующие показатели не модифицированного цеолита в 1,5 раза.

Изотермы сорбции нефтепродуктов в динамических условиях (рис. 8) достаточно точно описываются регрессионными уравнениями:

$$\text{ДОЕ}_{\text{ГМДС}} = 0,1456 + 0,0218C + 0,0003C^2, \quad (14)$$

$$\text{ДОЕ}_{\text{ТЭОС}} = 0,14338 + 0,0315C + 0,0013C^2. \quad (15)$$

Критерии статистической значимости уравнений (14), (15) указаны в табл. 6.

Изучены кинетические и термодинамические закономерности проводимых процессов. Константу скорости адсорбции  $K$  рассчитывали по уравнению скорости адсорбции первого порядка. Уравнение скорости адсорбции первого порядка в дифференциальной форме имеет вид:

$$\frac{dC}{dt} = K \cdot C. \quad (16)$$

Уравнение скорости адсорбции в интегральной форме:

$$K = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_0}{C}, \quad (17)$$

где  $C_0 = 64$  – исходная концентрация нефтепродуктов в растворе, мг/л,  $C$  – равновесная концентрация нефтепродуктов в растворе, мг/л,  $t$  – время. Из уравнения (17) несложно получить:

$$\lg C_0/C = 0,434 Kt; \lg C = \lg C_0 - 0,434Kt; \text{tg } \acute{\alpha} = 0,434K,$$

где  $\acute{\alpha}$  – угол наклона касательной к кинетической кривой к положительному направлению оси  $x$ . Результаты расчета компоненты скорости реакции представлены в табл. 7.

Данные табл. 7 свидетельствуют об увеличении скорости адсорбции  $K$  с увеличением температуры. Это объясняется тем, что движение молекул увеличивается, и они быстрее взаимодействуют с поверхностью адсорбента, т.е. увеличивается внешняя диффузия.

Таблица 7 – Результаты расчета компоненты скорости

Температура $T, K$	$K, \text{сек}^{-1}$	
	цеолит Холинского месторождения, модифицированный гексаметилдисилазаном	цеолит Холинского месторождения, модифицированный тетраэтоксисиланом
280	0,43	0,47
285	0,56	0,62
293	1,01	1,2
300	1,15	1,66
310	1,85	1,86

Еще одним доказательством увеличения скорости адсорбции при изменении температуры является вид кинетических кривых при концентрации нефтепродуктов в модельной системе  $C = 64$  мг/л (рис. 9). Кривые, полученные при более высоких температурах, лежат выше кривых, полученных при низких температурах, что характерно для таких систем, которые находятся в состоянии равновесия, следовательно, процесс является активированным.

Активированный процесс представляет собой диффузию молекул нефтепродуктов через входные окна цеолита в расположенные за ними полости. Если диаметр молекул адсорбата близок к диаметру входного окна, а критический размер самой молекулы несколько больше, то молекулы должны преодолеть некоторый энергетический барьер, поэтому скорость их продвижения в полость имеет положительный температурный коэффициент. Число молекул, действительно входящих в полость в определенный промежуток времени, и измеряемая величина адсорбции возрастают с увеличением температуры. При достаточно высоких температурах эта скорость становится высокой и устанавливается равновесие. Следует отметить, что скорость зависит не только от критического размера молекулы, но и от её длины, а также от диаметра и формы окон самого цеолита и величины энергии активации молекул адсорбата.

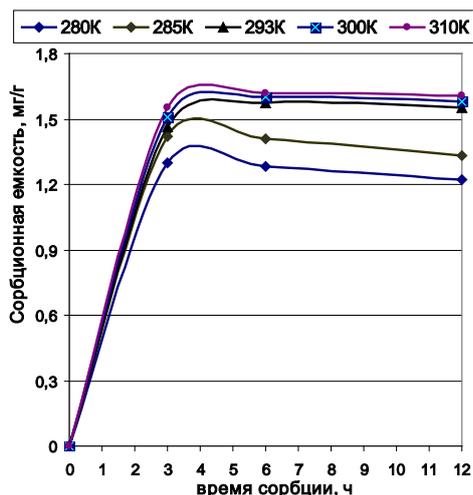


Рис. 9. Кинетическая зависимость сорбции нефтепродуктов клиноптилолитом, модифицированным тетраэтоксисилоаном при различных температурах

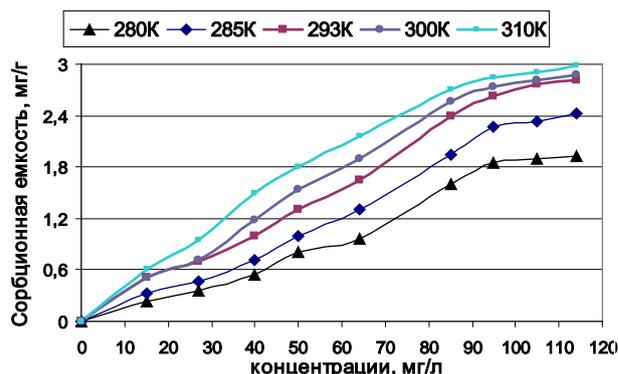


Рис 10. Изотерма сорбции нефтепродуктов клиноптилолитом, модифицированным тетраэтоксисилоаном при различных температурах

Адсорбция является процессом самопроизвольным. Тепловой эффект в интервале изменения степени заполнения адсорбционного пространства характеризуется дифференциальной теплотой адсорбции. В тонких порах цеолитов, размеры которых по порядку величин соизмеримы с размерами адсорбируемых молекул, поля адсорбционных сил, создаваемые противоположными стенками пор, перекрываются. В результате в таких порах происходит повышение адсорбционных потенциалов и рост дифференциальных теплот адсорбции, а, следовательно, значительно возрастают и величины адсорбции. На рис.10 представлена изотерма сорбции нефтепродуктов цеолитом, модифицированным ТЭОС при различных температурах.

Изостерический метод расчета теплоты адсорбции основан на применении известного уравнения Клайперона-Клаузиуса при постоянной емкости сорбента  $A$ :

$$\frac{\Delta \ln C}{\Delta(1/T)} = -\frac{Q}{R} \quad (18)$$

где  $T$  – температура, К;  $R$  – газовая постоянная, кДж/моль·К,  $C$  – равновесная концентрация нефтепродуктов в растворе, мг/л.

Из уравнения (18) при  $A = const$  можно определить изостерическую дифференциальную теплоту сорбции  $Q$ , кДж/моль:

$$Q = -R \frac{\Delta \ln C}{\Delta(1/T)} \quad (19)$$

Изостера адсорбции является очень важной функцией, несущей непосредственную информацию о теплоте адсорбции. Изостеры отражают взаимосвязь равновесных температур и концентраций при постоянной емкости сорбента. При  $A = const$ :  $\ln C = f(1/T)$ . На рисунках 11, 12 представлены изостеры сорбции нефтепродуктов природным цеолитом Холинского месторождения, модифицированным ТЭОС и ГМДС при различных температурах.

Таким образом, для исследуемых адсорбентов теплота адсорбции по всей поверхности изменяется. Молекулы адсорбируются, в первую очередь, на самых активных местах поверхности, теплота сорбции при этом имеет наибольшее значение. По мере заполнения самых активных точек в процесс вступают менее активные, и теплота постепенно падает. По углам наклона изостер можно рассчитать дифференциальные теплоты сорбции нефтепродуктов в соответствии с уравнением (17). Результаты расчета теплоты сорбции нефтепродуктов представлены в табл. 8.

Следует отметить, что не все молекулы при адсорбции могут проникнуть в поры и адсорбироваться, а лишь те, которые обладают некоторым избытком энергии – энергией активации  $E_a$ .

Расчет энергии активации сорбции можно проводить по уравнению:

$$E_a = 2,303R \frac{\Delta \ln K}{\Delta(1/T)} \quad (20)$$

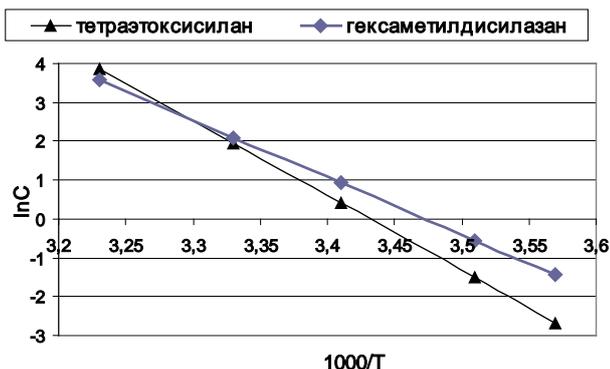


Рис. 11. Изостеры сорбции нефтепродуктов клиноптилолитом, модифицированным гексаметилдисилазаном и тетраэтоксисиланом при температуре 293 К

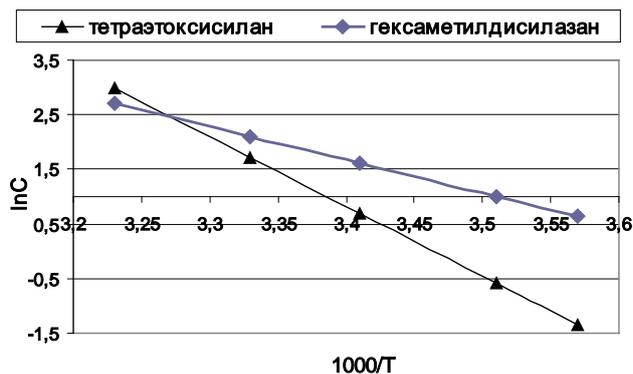


Рис. 12. Изостеры сорбции нефтепродуктов клиноптилолитом, модифицированным гексаметилдисилазаном и тетраэтоксисиланом при температуре 310 К

При увеличении  $E_a$ , скорость адсорбции начинает в большей степени меняться в интервале температур 300-310 К. Энергия активации рассчитана графическим методом по уравнению:  $E_a = 2,303R \cdot \text{tg } \alpha$ . Полученные температурные зависимости и значения энергии активации сорбции свидетельствуют о том, что исследуемые процессы подчиняются, в основном, законам физической адсорбции.

Таблица 8 - Результаты расчета теплоты сорбции нефтепродуктов

Сорбент	Емкость $A$ , мг/г	$1/T \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	Теплота адсорбции, $Q$ , кДж/моль
Цеолит Холинского месторождения, модифицированный гексаметилдисилазаном	1,92	3,57	9,45
	2,43	3,51	56,5
	2,81	3,41	1,11
	2,87	3,33	3,67
	2,99	3,23	2,5
Цеолит Холинского месторождения, модифицированный тетраэтоксисиланом	1,64	3,57	2,5
	2,22	3,51	10,82
	2,79	3,41	5,49
	2,65	3,33	29,03
	2,90	3,23	53,23

Необходимым элементом любой технологической схемы адсорбционной очистки сточных вод является регенерация сорбента после насыщения его веществами, извлеченными из сточных вод. Для исследования десорбции нефтепродуктов с насыщенных сорбентов (цеолит Холинского месторождения, модифицированный ГМДС и ТЭОС) в статическом режиме осуществляли их двукратную промывку горячей водой в течение 30 минут при температурах 40, 60 и 80 °С. После температурной обработки цеолиты приобретают рыхлую структуру и полностью восстанавливают свои сорбционные свойства. Оптимальной температурой промывочной воды является 80 °С, при этом степень извлечения нефтепродуктов с насыщенных цеолитов, модифицированных ГМДС и ТЭОС, составляет 90,5 % и 92,8 % соответственно. После регенерации сорбент должен быть обработан острым паром для удаления адсорбированной воды и восстановления поверхности.

На рассматриваемом предприятии железнодорожного транспорта имеется оборудование для промывки сорбента и пропарочная станция для его обработки острым паром. Регенерацию загрузки предлагается проводить 1 раз в 10 дней.

Для оценки сорбционной активности и установления механизма сорбции важно определить наличие функциональных групп на поверхности сорбентов, которые определяют образование активных центров для адсорбции. На рис. 13 представлен ИК-спектр цеолита Холинского месторождения, природного. ИК-спектры получены при помощи ИК-Фурье спектрометра Vertex70 в Байкальском аналитическом центре коллективного пользования СО РАН.

Характеристические полосы поглощения на ИК-спектрах Холинских цеолитсодержащих туфов проявляются при волновых числах  $610 \text{ см}^{-1}$  и  $1220 \text{ см}^{-1}$ , что характеризует колебания внеш-

нететраэдрических Si–O–Al–связей. Полосы поглощения основных тетраэдров Al, Si–O<sub>4</sub>(T–O<sub>4</sub>) алюмосиликатного каркаса цеолитов находятся в средней области ИК-спектров.

Об изменении структуры природных цеолитов при термической обработке свидетельствует и характер полученных ИК-спектров (рис. 14). Сорбционная емкость цеолита максимальна при его предварительном обжиге при температуре 350 °С. Из представленных данных ИК-спектроскопии видно, что у цеолита, модифицированного при 350 °С, в области 3400 см<sup>-1</sup> происходит удаление воды, координационно-связанной с обменными катионами и с кислородным каркасом. Это приводит к увеличению адсорбционной поверхности цеолита.

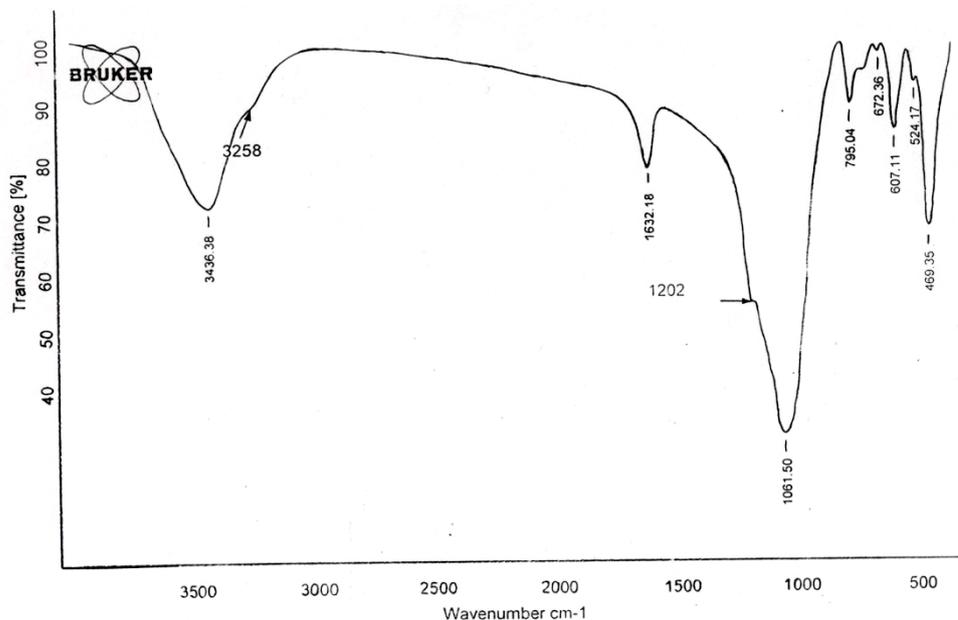


Рис.13. ИК-спектр природного цеолитсодержащего туфа Холинского месторождения

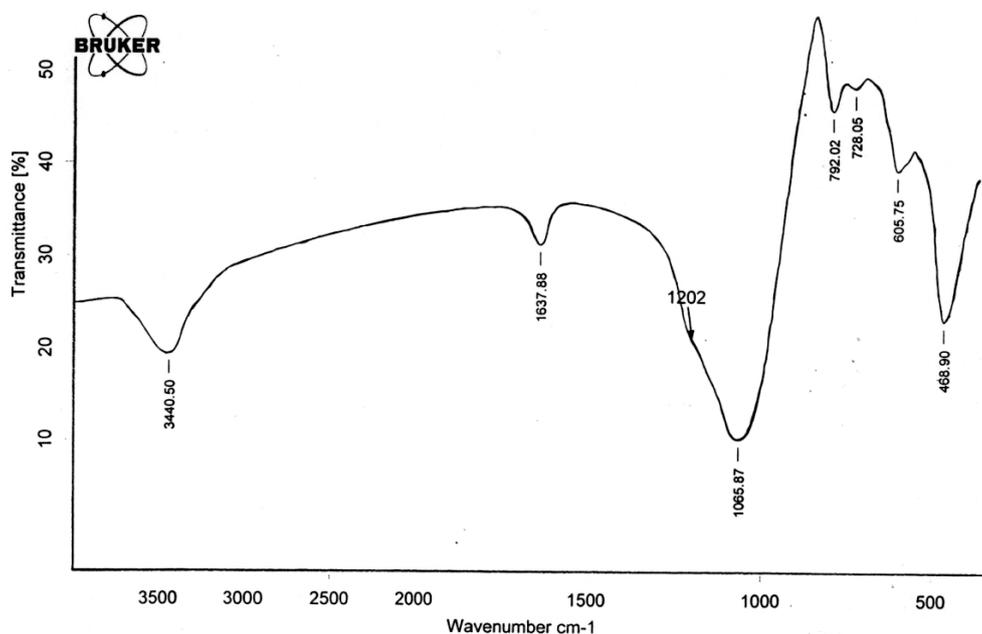


Рис 14. ИК-спектр цеолитсодержащего туфа Холинского месторождения, термически модифицированного при температуре 350 °С

При модификации цеолита высококремнеорганическими соединениями ГМДС - гексаметилдисилазаном  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$  и ТЭОС - тетраэтоксисиланом  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$  происходит гидрофобизация поверхности сорбента и увеличивается его адсорбционная емкость по отношению к нефтепродуктам. В целях доказательства взаимодействия модификаторов с поверхностью природных

цеолитов были сняты ИК-спектры образцов минералов. ИК-спектры не модифицированного природного цеолита характеризуются полосами поглощения при 470 (Si–O), 820 (ОН-группы), 1000–1200 (Si–O–Si) и 3400–3600 (адсорбционная вода)  $\text{см}^{-1}$ . Фиксация модифицирующих веществ на поверхности природного цеолита характеризуется на ИК-спектрах появлением новых полос поглощения при 3600–3700  $\text{см}^{-1}$  (ОН-группы из ТЭОС) и 2500–2900  $\text{см}^{-1}$  (C–H из ГМДС).

При модификации термически обработанного туфа Холинского месторождения ТЭОС достигается максимальная сорбционная активность, что свидетельствует об устойчивой гидрофобизации поверхности. Характер закрепления нефтепродуктов на поверхности цеолитов можно проследить на представленном ИК-спектре (рис. 15).

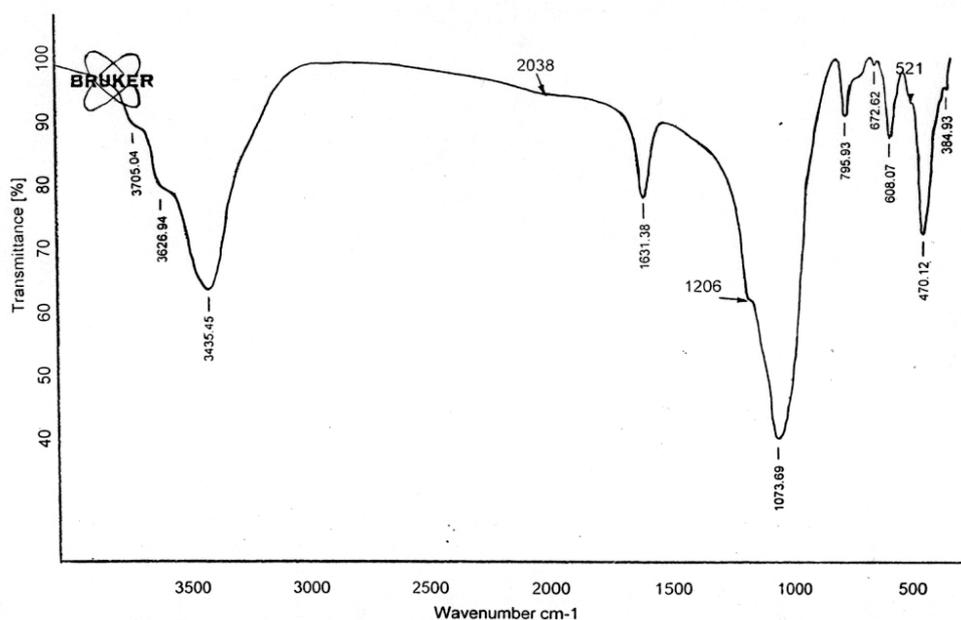


Рис 15. ИК-спектр природного цеолита, модифицированного ТЭОС, после сорбции нефтепродуктов с концентрацией 114 мг/л в течение 6 часов

Смещение полосы поглощения внешнететраэдрической Si–O–Al связи 1055,28–1073,69 для цеолита, модифицированного ТЭОС, и 1058,18–1077,34 является доказательством сорбции нефтепродуктов на цеолите клиноптилолитового типа. На основе результатов проведенных исследований по изучению сорбционного извлечения нефтепродуктов из модельных сточных вод модифицированными ТЭОС цеолитами сделан ряд предположений о возможном механизме протекающих процессов.

В изученных нами цеолитах клиноптилолитового типа кубооктаэдры связаны между собой шестичленными кислородными мостиками. Для них характерна гранецентрированная решетка. Большие полости эллиптически вытянуты. Каждая полость имеет 4 выхода, образованных 12-членными кислородными кольцами диаметров 8–9 Å. Объем большой адсорбционной полости цеолита равен 822 Å. В каждой элементарной ячейке цеолита содержится по 8 больших и 8 малых полостей. Предельный адсорбционный объем по Дубинину М.М. (Адсорбция и пористость, 1982) составляет 0,356  $\text{см}^3/\text{г}$ . Эти цеолиты адсорбируют большинство компонентов сложных смесей, а именно, все типы углеводородов.

Характер взаимодействия молекул адсорбтива с адсорбентом в большей степени зависит от химической природы адсорбента. В тонких порах цеолитов, размеры которых по порядку величин соизмеримы с размерами адсорбируемых молекул, поля адсорбционных сил, создаваемые противоположными стенками пор, перекрываются. В результате в таких порах происходит повышение адсорбционных потенциалов и рост дифференциальных теплот адсорбции, а, следовательно, значительно возрастают и величины адсорбции. Отличие цеолитов от активных углей заключается в гетерополярном характере поверхности пор алюмосиликатов и нахождении в полостях цеолитов ионообменных катионов, компенсирующих избыточные отрицательные заряды алюмосиликатного скелета цеолитов.

Результаты теоретических и экспериментальных исследований позволяют предположить, что при извлечении нефтепродуктов модифицированным ТЭОС клиноптилолитом осуществляется процесс, протекающий по сложному механизму, имеющему следующие стадии: стадия подвода вещества к зерну адсорбента; внешнедиффузионная стадия кинетики массопереноса; стадия перемещения вещества внутри зерна.

**Глава 4** посвящена разработке технологии доочистки нефтесодержащих сточных вод локомотивного депо, ее технико-экономическому обоснованию и автоматизации методики расчета адсорбера.

На основании результатов проведенных экспериментальных исследований был испытан в опытно-промышленных условиях локомотивного депо узел очистки с трехслойным фильтрующим материалом, состоящим из природного цеолита; смеси природного цеолита, термически модифицированного и цеолита, химически модифицированного ТЭОС; а также химически модифицированного ТЭОС цеолита Холинского месторождения при следующих соотношениях, вес, %: соответственно 9; 7,2; 83,8. Особенностью такой многослойной загрузки адсорбционного фильтра является развитая поверхность зерен, что обеспечивает процесс регенерации фильтра.

Процесс очистки сточных вод локомотивного депо в предлагаемом узле с общей высотой фильтра 1,65 м. происходит следующим образом: в первом слое из крупных частиц с развитой удельной поверхностью зерен задерживаются наиболее крупные частицы. При этом общее сопротивление фильтра не увеличивается, так как оно определяется нижними слоями, состоящими из более мелких частиц. Второй, смешанный слой, за счет пористой структуры модифицированного цеолита образует каркасную структуру, в которой размещаются более мелкие частицы третьего слоя. Второй слой предотвращает заиливание зоны раздела между первым и третьими слоями. В третьем слое задерживаются наименьшие частицы, а также нефтепродукты. В разработанном фильтрующем материале степень очистки жидкости от примесей определяется третьим слоем и зависит от размера частиц и высоты слоя цеолита, при этом величина загрузки определяет производительность слоя.

Для обоснования целесообразности установки предлагаемого фильтра с загрузкой из цеолита взамен существующего с загрузкой из активированного угля был произведен расчет адсорбера по основным технико-эксплуатационным характеристикам, определяющим эффективность сорбционной очистки сточных вод от нефтепродуктов. Для автоматизации методики расчета адсорбера разработаны блок-схема алгоритма расчета и программа, рассчитанная в интегрированной среде Турбо Паскаль 7.0. Блок-схема алгоритма приведена на рис 16.

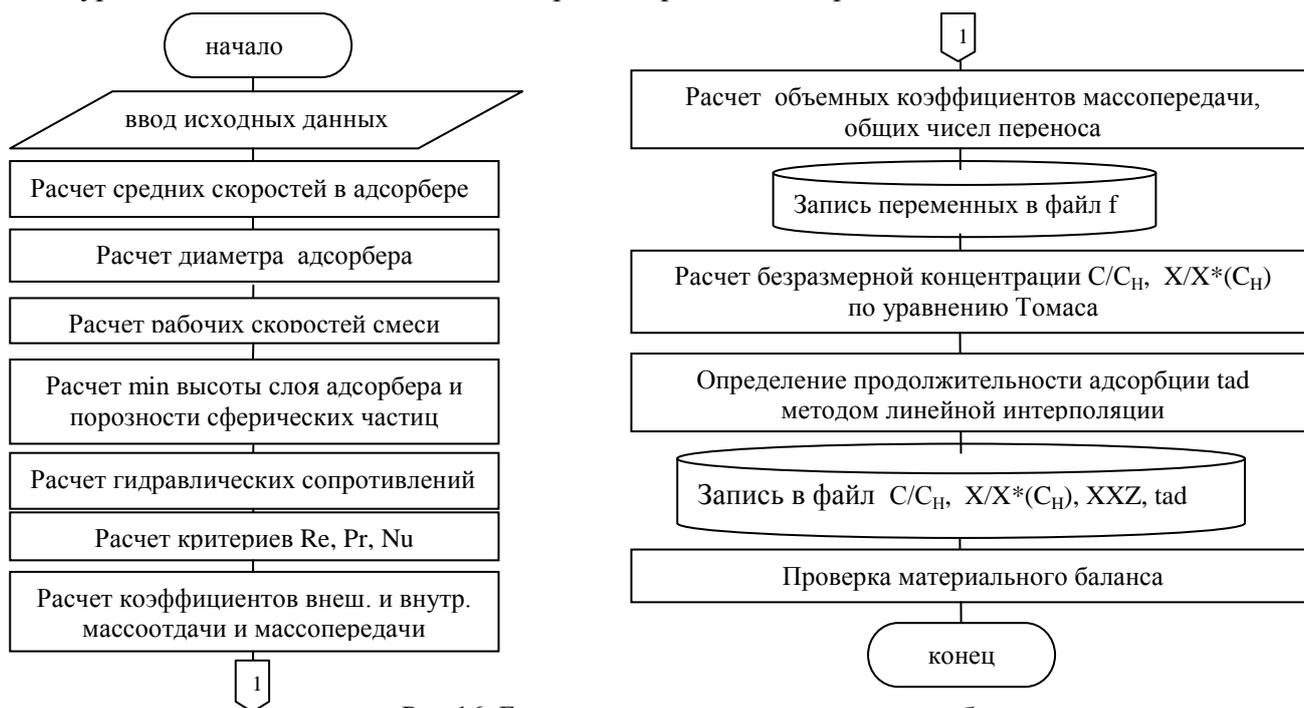


Рис 16. Блок-схема алгоритма расчета адсорбера

Расчет адсорбера производился для трех вариантов объема сточных вод:  $V_1=168 \text{ м}^3/\text{сутки}$  – фактическая нагрузка;  $V_2= 234 \text{ м}^3/\text{сутки}$  – усредненная нагрузка;  $V_3= 300 \text{ м}^3/\text{сутки}$  – максимально возможная нагрузка на очистные сооружения. При расчете безразмерной концентрации  $C/C_H$  и  $X/X^*(C_H)$  по уравнениям Томаса интеграл вероятностей определялся методом Симпсона. При проверке материального баланса интегралы вычислялись методом правых прямоугольников. По результатам расчета видно, что коэффициенты внешней массоотдачи у цеолита, модифицированного ТЭОС, существенно выше, чем коэффициенты внутренней массоотдачи, что свидетельствует о том, что в процессе сорбционной очистки работает внешняя поверхность сорбента. Гидравлическое сопротивление загрузки из цеолита, модифицированного ТЭОС, в 27 меньше, чем для активированного угля, что увеличивает адсорбционную способность слоя и помогает достичь установленных нормативов качества сточных вод по содержанию нефтепродуктов.

С конструктивной точки зрения целесообразным представляется частичная реконструкция существующей технологической схемы. Предлагаемый фильтр необходимо установить после стадии флотационного обезвреживания взамен существующих фильтра с загрузкой из кварцевого песка и фильтров сорбционной очистки с загрузкой из активированного угля (рис. 17). Такое решение позволит совершенствовать процесс очистки сточных вод от нефтепродуктов и взвешенных веществ и получить, как результат, необходимую степень очистки сточных вод, что, в конечном итоге, полностью исключит платежи предприятия за превышение пределов установленных лимитов на сброс сточных вод и значительно улучшит показатели природоохранной деятельности локомотивного депо.

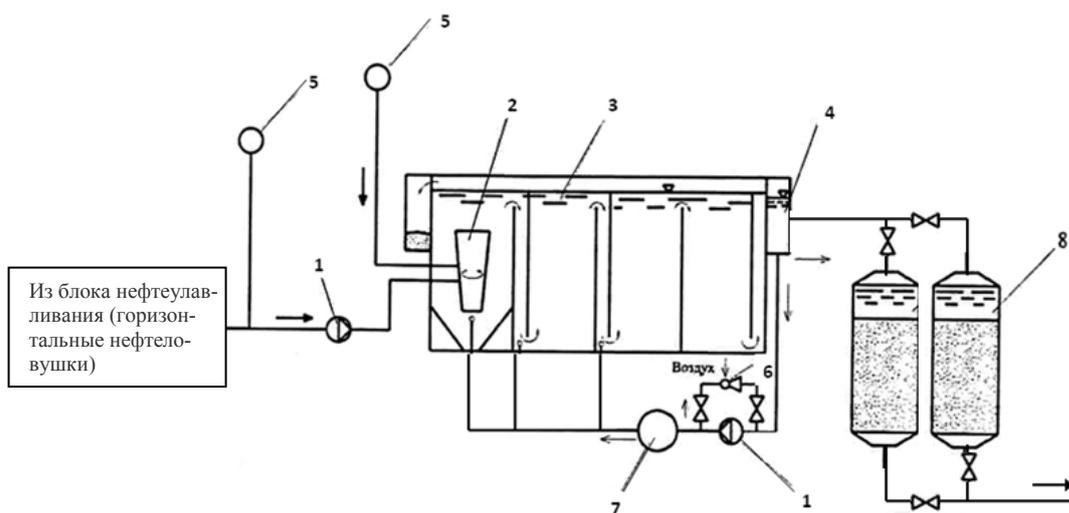


Рис. 17. Предлагаемая схема очистки производственных сточных вод локомотивного депо ТЧ-15 ст. Иркутск-Сортировочный : 1 – подающий насос; 2 – гидроциклонный смеситель; 3 – флотатор; 4 – водоприемный лоток; 5 – насосы-дозаторы коагулянта и флокулянта, 6 – эжектор; 7 – сатуратор; 8 – фильтры с трехслойной загрузкой цеолита.

Поведенные исследования показали, что природные и модифицированные термически при температуре  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  и химически - ТЭОС ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ) $_4\text{Si}$ ) клиноптилолиты Холинского месторождения Восточного Забайкалья, могут быть использованы в качестве загрузки адсорбционного фильтра для очистки нефтесодержащих сточных вод.

### Основные выводы

1. Использование модифицированных цеолитов Холинского месторождения (клиноптиллолитового типа) в сорбционной технологии обеспечивает очистку нефтесодержащих сточных вод до установленных нормативов качества. Модификация природного клиноптилолита гексаметилдисилазаном  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si-}]_2\text{NH}$  (ГМДС) и тетраэтоксисиланом ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ) $_4\text{Si}$  (ТЭОС) в количестве 1 г модификатора на 100 г цеолита позволила получить сорбционную емкость 2,79 мг/г и 2,81 мг/г соответственно, при этом сорбционная емкость природного цеолита составила 2,58 мг/г.

2. При контакте с модификаторами - гексаметилдисилазаном  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si-}]_2\text{NH}$  и тетраэтоксисиланом ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ) $_4\text{Si}$ , а также в процессах термической обработки исходных слоистых силикатов про-

исходит максимальное раскрытие пор, гидрофобизация поверхности, увеличение сорбционной емкости. Методом ИК-спектроскопии выявлена фиксация модификаторов – гексаметилдисилазана и тетраэтоксисилана на поверхности природного цеолита, характеризующаяся появлением новых полос поглощения при 3600–3700 см<sup>-1</sup> (ОН-группы из тетраэтоксисилана) и 2500-2900 см<sup>-1</sup> (С–Н из гексаметилдисилазана).

3. Термическая модификация природного клиноптилолита при температуре 350 °С позволила получить сорбционную емкость 2,78 мг/г. Экспериментально установлено, что при термообработке выше 350 °С сорбционная емкость снижается до 2,64 мг/г. Максимальная сорбционная емкость для цеолитов наблюдается в области значений рН = 6-8.

4. Динамическая обменная емкость модифицированного тетраэтоксисиланом цеолита меньше статической обменной емкости в среднем на 40 %. При исследовании закономерностей процесса десорбции нефтепродуктов с насыщенного сорбента выяснено, что оптимальной температурой воды для промывки является величина 80 °С, после чего сорбент должен быть обработан острым паром в целях восстановления свойств и придания рыхлой структуры.

5. Расчеты дифференциальной теплоты сорбции и энергии активации доказывают, что сорбция протекает по смешанному механизму (с преобладанием физической сорбции). Низкая теплота адсорбции и энергия активации процесса подтверждает наличие физической сорбции за счет Ван-дер-ваальсовых сил в первичный момент времени, но одновременно с этим может протекать и процесс внедрения молекул загрязняющих веществ через входные окна цеолита.

6. Опытные-промышленные испытания в условиях работы локальных очистных сооружений предприятия железнодорожного транспорта показали эффективность применения модифицированных цеолитов в технологии сорбционной доочистки нефтесодержащих сточных вод по сравнению с существующей загрузкой из активированного угля марки БАУ. В сорбционном фильтре в качестве фильтрующей многослойной загрузки может быть использована композиция модифицированных химически и термически цеолитов клиноптилолитового типа Холинского месторождения, что позволяет снизить содержание нефтепродуктов в очищенных стоках до 0,2–0,6 мг/л при их исходном содержании 6–27 мг/л. Усовершенствованная с позиций ресурсо- и энергосбережения технология очистки нефтесодержащих сточных вод может быть рекомендована для использования на объектах железнодорожного транспорта, аналогичных рассмотренному, а также на предприятиях других отраслей промышленности региона, имеющих нефтепродукты в составе отводимых сточных вод. Ожидаемый эколого-экономический эффект за счет снижения сверхлимитных платежей от внедрения предложенной технологии доочистки нефтесодержащих сточных вод составит 5,7 млн. руб./год.

#### **Основные содержание работы отражено в следующих публикациях:**

##### **Статьи в центральной печати (перечень ВАК)**

1.Обуздина М.В. Природные и модифицированные цеолиты как адсорбенты нефтепродуктов из промышленных сточных вод // Вестник ИрГТУ. – 2010. – № 4 (44). – С. 104-110.

2.Обуздина М.В., Руш Е.А. Исследование закономерностей сорбционного извлечения органических загрязнителей из промышленных сточных вод цеолитами //Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. – 2011. – № 1(29). – С.117-123.

3.Обуздина М.В. Термодинамические закономерности сорбционных процессов извлечения нефтепродуктов из промышленных сточных вод //Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. – 2011. – № 2(30). – С.110-116.

##### **Статьи в сборниках трудов, материалах международных и всероссийских конференций**

4.Obuzdina M., Rush E. The problems of water resources monitoring in Irkutsk region // Problems and prospects of survey, design, construction and exploiting of northeast Asia railways, students and post-graduate students' works, presented at the First international scientific-applied conference. –( Irkutsk state transport university). Irkutsk: IrGUPS. – 2009. – pp. 34-36.

5.Obuzdina M. Perspective approaches by waste water treatment from oil products in the Eastern Siberian railway objects // Problems and Prospects of Survey, Design, Construction and Exploiting of Northeast Asia Transport Systems: students and post-graduate students' works presented at the Second International Scientific-

Applied Conference (Irkutsk State Transport University, Irkutsk, May 14, 2010). – Irkutsk: IrGUPS.– 2010. – pp. 173-179.

6. Руш. Е.А., Шаманская М.В. (Обуздина М.В.) Перспективные технологические подходы к решению проблем аварийных разливов нефти на железнодорожном транспорте // Проблемы и перспективы изысканий, проектирования, строительства и эксплуатации железных дорог: труды III всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – Иркутск: ИрГУПС.– 2009. – Т.1. – С. 228-233.

7. Обуздина М.В., Руш Е.А. Характеристика цеолитсодержащего сырья как источника получения сорбентов для очистки сточных вод // Проблемы и перспективы изысканий, проектирования, строительства и эксплуатации железных дорог: труды IV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием.- Иркутск: ИрГУПС. – 2010. – Т.2. – С. 193-201.

8. Обуздина М.В., Руш Е.А. Исследование возможности модификации природных цеолитов с целью получения селективных сорбентов // Проблемы и перспективы изысканий, проектирования, строительства и эксплуатации железных дорог: труды IV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – Иркутск: ИрГУПС.– 2010. – Т.2.– С. 201-207.

9. Обуздина М.В. Техничко-экономическая оценка метода очистки нефтесодержащих сточных вод // Проблемы и перспективы изысканий, проектирования, строительства и эксплуатации железных дорог: труды IV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием.- Иркутск: ИрГУПС. – 2010. – Т.2. – С. 207-213.

10. Обуздина М.В. Руш. Е.А. Цеолиты как перспективный материал для использования в технологиях очистки сточных вод от нефтепродуктов на предприятиях ВСЖД // Проблемы безопасности природно-технических систем и общества. Современные риски и способы их минимизации. «Безопасность -2010»: материалы и доклады IV Всероссийской. студенческой. научно-практической конференции с международным участием.– Иркутск: Изд-во ИрГТУ.– 2010. – С. 236-238.

11. Обуздина М.В. Комплексная экономическая оценка экологических факторов на примере предприятий железнодорожного транспорта // Интеллект 2008, сборник материалов Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Часть II. – Красноярск: Изд-во КРО НС «Интеграция».– 2008.– С. 164-170.

12. Шаманская М.В. (Обуздина М.В.) Анализ основных технологий очистки сточных вод от нефти // Экологическая безопасность современных социально-экономических систем.- Москва: Изд-во центра прикладных научных исследований. – 2009. – С. 72-77.

13. Шаманская М.В. (Обуздина М.В.) Разработка перспективных подходов к решению проблем очистки нефтесодержащих сточных вод предприятий ВСЖД // Молодежь и наука – третье тысячелетие: Сб. материалов Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Красноярск: Изд-во КРО НС «Интеграция». – 2009. – С.282-290.

14. Обуздина М.В. Цеолиты как сорбционный материал для очистки сточных вод от нефтепродуктов // Современность в творчестве вузовской молодежи: материалы науч. - практ. конф. молодых ученых «Актуальные вопросы права и безопасности на современном этапе». – Вып.12. – Иркутск: ФГОУ ВПО ВСИ МВД РФ.– 2010.– С. 240-243.

15. Обуздина М.В., Руш Е.А. Изучение термодинамических закономерностей в процессах сорбции нефтепродуктов // Сб. науч. тр. Химия и химические технологии. Техническая кибернетика. Экспериментальная медицина. Транспорт. Физика, математика. Гуманитарные науки.– Ангарск: изд-во АГТА.–2011.–с. 36 – 45.

16. Обуздина М.В. Руш. Е.А. Исследование процесса сорбции нефтепродуктов цеолитами, модифицированными высококремнеорганическими соединениями // Транспортная инфраструктура Сибирского региона: Материалы межвузовской науч.- практ. конф. 16-18 мая 2011 г. Иркутск: в 2т. – Иркутск: изд-во ИрГУПС.– 2011. – С. 76-81.

17. Обуздина М.В. Руш. Е.А. Методы интенсификации процессов очистки нефтесодержащих сточных вод предприятий железнодорожного транспорта // Транспортная инфраструктура Сибирского региона: Материалы межвузовской науч.- практ. конф. 16-18 мая 2011 г. Иркутск: в 2т. – Иркутск: изд-во ИрГУПС, 2011. – С. 164-169.

18. Obuzdina M., Rush E. Investigation of the sorption process of oil products by zeolites, modified with high organosilicon compounds // Problems and Prospects of Survey, Design, Construction and Exploiting of Northeast Asia Transport Systems: students and post-graduate students' works presented at the Third International Scientific-Applied Conference (Irkutsk State Transport University (IrGUPS), Irkutsk, May 30, 2011). – Irkutsk: IrGUPS, 2011. – pp. 46-50.