

#### Список использованных источников

1. Иваненко, В. В. Разработка технологии получения и рецептуры эмульсионных смазок на основе нефтехимических продуктов промышленных предприятий Республики Беларусь для опалубки при производстве сборного железобетона / В. В. Иваненко, В. Н. Сакевич // Вестник Витебского государственного технологического университета. – Вып. 17. – С.118-123.
2. Дребенкова, И. В. Влияние ультразвукового воздействия на защитную эффективность маслорастворимых ингибиторов коррозии / И. В. Дребенкова В. Н. Сакевич, И. П. Фалюшина, Ю. А. Шиенок, Т. Я. Царюк // Перспективные материалы и технологии : международный симпозиум : сборник тезисов / ВГТУ. – Витебск, 2009. – 248 с.
3. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под ред. Ю. Г. Фролова, А. С. Гродского. – Москва : Химия, 1986. – 216 с. : ил.

*Статья поступила в редакцию 07.10.2010 г.*

#### SUMMARY

The effect of ultrasound treatment on the structure of the emulsion. Obtained stable microemulsion that can not be obtained under normal conditions. Lubricants for boarding on the basis of microemulsions tested in industrial conditions, and showed its effectiveness.

УДК 628.335.2

### **ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ФАЗ СУСПЕНЗИИ АКТИВНОГО ИЛА ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ КАНАЛИЗАЦИИ ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКЕ**

***И.Э. Голознев, В.Н. Марцуль***

Ультразвуковая обработка является эффективным способом воздействия на жидкие среды различного состава с целью интенсификации процессов диспергирования, фазового разделения, химических превращений. Одной из сравнительно новых областей использования ультразвука является очистка сточных вод. Ультразвуковые технологии используются для обеззараживания сточных вод и осадков, уменьшения количества осадков и подготовки их к анаэробному сбраживанию [1, 2], выделения отдельных компонентов из осадков путем перевода их в жидкую фазу [3].

В сравнении с термической, химической и термохимической ультразвуковая обработка осадков сточных вод отличается удобством и сравнительной простотой организации, возможностью регулирования интенсивности воздействия в широких пределах.

Объектом исследования в большинстве работ по использованию ультразвуковой обработки в технологии биологической очистки сточных вод является суспензия активного ила. Это связано с тем, что в настоящее время до конца не решена проблема использования потенциала избыточного активного ила как ценного сырья для получения почвогрунтов, биогаза. В Беларуси избыточный активный ил практически не используется, и длительное время хранится на иловых площадках.

Ультразвуковая обработка суспензии активного ила очистных сооружений канализации чаще всего используется для регулирования минерального состава твердой фазы иловой суспензии [3] и дезинтеграции биомассы с целью повышения

доступности органического вещества для последующего использования или переработки.

Подходы к выбору режима ультразвуковой обработки суспензии активного ила, которая используется в процессе биологической очистки, и избыточного активного ила несколько отличаются. Ультразвуковая обработка суспензии активного ила, как одна из стадий биологической очистки, должна проводиться таким образом, чтобы в максимальной степени сохранить жизнеспособность микроорганизмов активного ила и минимизировать дополнительную нагрузку на очистные сооружения. При ультразвуковой обработке избыточного активного ила, как правило, стремятся достичь максимальной дезинтеграции биомассы с целью обеззараживания и облегчения ее переработки.

Возможность использования биомассы активного ила в качестве компонента почвогрунтов ограничивается высоким содержанием тяжелых металлов и патогенных микроорганизмов. Исследование состава сточных вод и осадков на очистных сооружениях УП «Витебскводоканал» показало, что с первичным осадком удаляется от 14 до 39 % от общего количества тяжелых металлов, поступающих на очистку, с избыточным активным илом – 35 – 70 %. То есть эффективность удаления тяжелых металлов на очистных сооружениях обеспечивается за счет контакта очищаемых сточных вод с биомассой активного ила.

Известно, что одним из результатов ультразвуковой обработки является дезинтеграция надклеточных образований и выделение в жидкую фазу внеклеточных биополимеров [4]. Так как значительная часть тяжелых металлов, накапливаемых биомассой активного ила, сконцентрирована на поверхности клеточной стенки, капсулы или слизистого слоя, то следует ожидать, что при ультразвуковой обработке они перейдут в составе мелкодисперсных частиц в водную фазу.

Целью работы было установление влияния ультразвуковой обработки на содержание тяжелых металлов и фосфора в фазах иловой суспензии и жизнеспособность микроорганизмов активного ила для разработки способа регулирования содержания тяжелых металлов в активном иле непосредственно в процессе очистки или после его удаления в виде избыточного активного ила.

Объектом исследования была суспензия активного ила, отобранная после вторичных отстойников с содержанием сухого вещества  $9,91 \text{ г/дм}^3$  (минерализация 22,8%) и после илоуплотнителей с содержанием сухого вещества  $22,27 \text{ г/дм}^3$  (минерализация 22,7%) на Минской очистной станции аэрации и очистных сооружениях УП «Витебскводоканал» в феврале – марте 2010 г.

Ультразвуковую обработку суспензии активного ила (100 – 300 см<sup>3</sup>) проводили на установке ИЛ100-6 с электроакустическим волноводом-излучателем при частоте 22 кГц. Амплитуда колебаний составляла 40 мкм, мощность излучателя – 315 Вт. Обработку жидкости проводили путем погружения волновода на глубину 3 см от дна сосуда, в котором обрабатывали жидкость. Продолжительность обработки изменяли в диапазоне 5 – 90 с.

Ультразвуковую обработку осадков с помощью гидродинамического излучателя проводили на экспериментальной установке циркуляционного типа, оборудованной двумя струйными кавитаторами, выполненными в виде сопла Вентури [5]. Гидравлическое сопротивление кавитатора 20 кПа, расход жидкости –  $12,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ , напор 20 м, объем обрабатываемой суспензии –  $0,016 \text{ м}^3$ . Продолжительность обработки изменяли в диапазоне 1 – 10 минут.

Содержание тяжелых металлов (*Zn*, *Pb*, *Cu*, *Cd*) определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии на спектрометре Avanta GM с графитовой печью GF3000 и автосемплером PAL3000.

Минерализацию проб активного ила на минерализаторе Минотавр-2 проводили после высушивания при температуре  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  и обработки высушенной пробы  $15 \text{ см}^3$  65%-ной азотной кислоты и  $1 \text{ см}^3$  30%-ного пероксида водорода.

Содержание общего фосфора в твердых пробах определяли по ГОСТ 26717 [6]. Определение массовой концентрации фосфат-ионов в жидкой фазе проводили фотометрическим методом с молибдатом аммония [7]. Анализ жидкой и твердой (кек) фаз после ультразвуковой обработки проводили после разделения центрифугированием в течение 5 минут при  $5000 \text{ мин}^{-1}$ .

Как видно из результатов, представленных в таблице 1, ультразвуковая обработка обеспечивает переход в жидкую фазу цинка и свинца и в значительно меньшей степени – меди и кадмия.

Таблица 1 – Влияние ультразвуковой обработки на удаление тяжелых металлов из твердой фазы суспензии активного ила (содержание сухого вещества  $22,27 \text{ г/дм}^3$ )

Варианты ультразвуковой обработки	Продолжительность обработки, с	Остаточное содержание в твердой фазе, % к начальному содержанию			
		<i>Zn</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>Cd</i>
Обработка на установке ИП100-6 с электроакустическим излучателем при частоте 22 кГц (мощность излучателя 315 Вт)	5	89,1	98,5	93,8	99,5
	10	73,3	97,3	87,1	98,7
	15	54,7	89,1	69,7	91,5
	30	33,7	79,7	54,2	87,1
	60	27,4	75,9	47,0	85,8
	90	21,6	71,6	39,7	83,2
Обработка на установке циркуляционного типа осадков с гидродинамическим излучателем	60	99,4	99,5	95,8	99,8
	120	92,7	98,4	91,2	99,9
	180	63,5	94,3	78,5	95,6
	300	44,6	86,8	65,9	93,2
	480	33,2	81,4	54,3	90,9
	600	28,8	74,4	45,4	85,3

С увеличением продолжительности остаточное содержание тяжелых металлов в твердой фазе иловой суспензии уменьшается для двух вариантов ультразвуковой обработки. При использовании электроакустического излучателя достигается более полное удаление тяжелых металлов.

Для корректного сравнения эффективности двух вариантов ультразвуковой обработки использовали удельный расход энергии ( $E$ , Дж/г), который для электроакустического излучателя рассчитывали по формуле

$$E_a = N T / (V_a C),$$

для гидродинамического излучателя по формуле

$$E_z = P B T / (V_z C),$$

- где  $N$  – мощность излучателя, Вт;  
 $T$  – продолжительность обработки, с;  
 $V_a$  – объем суспензии, обрабатываемой электроакустическим излучателем,  $\text{дм}^3$ ;  
 $C$  – концентрация суспензии,  $\text{г/дм}^3$ ;  
 $P$  – гидравлическое сопротивление кавитатора, Па;  
 $B$  – объемный расход иловой суспензии,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;  
 $V_z$  – объем суспензии, обрабатываемой в установке с гидродинамическим излучателем,  $\text{дм}^3$ .

Для учета энергозатрат на обработку в гидродинамическом излучателе, связанных с перекачиванием жидкости, вместо гидравлического сопротивления кавитатора использовали величину напора, создаваемого насосом.

Удельный расход энергии на обработку иловой суспензии электроакустическим излучателем составил 240 – 4300 Дж/г, в гидродинамическом излучателе 120 – 1200 Дж/г. Для достижения сравнимых показателей снижения содержания тяжелых металлов в твердой фазе иловой суспензии расход энергии на ультразвуковую обработку при использовании гидродинамического излучателя в условиях эксперимента был более чем в 1,5 раза ниже.

Ультразвуковая обработка иловой суспензии концентрацией 9,91 г/дм<sup>3</sup> также обеспечивает переход части тяжелых металлов в водную фазу, при этом их остаточное содержание исследуемых тяжелых металлов в твердой фазе меньше, чем для более концентрированной суспензии в среднем на 8 – 10%.

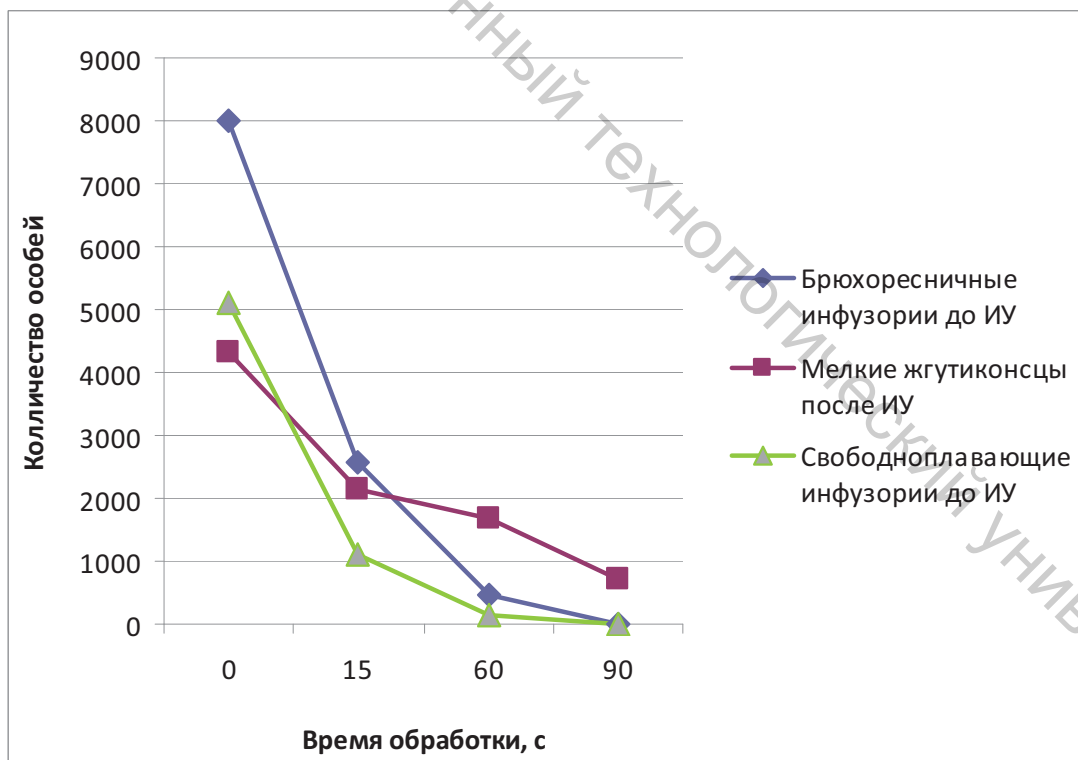
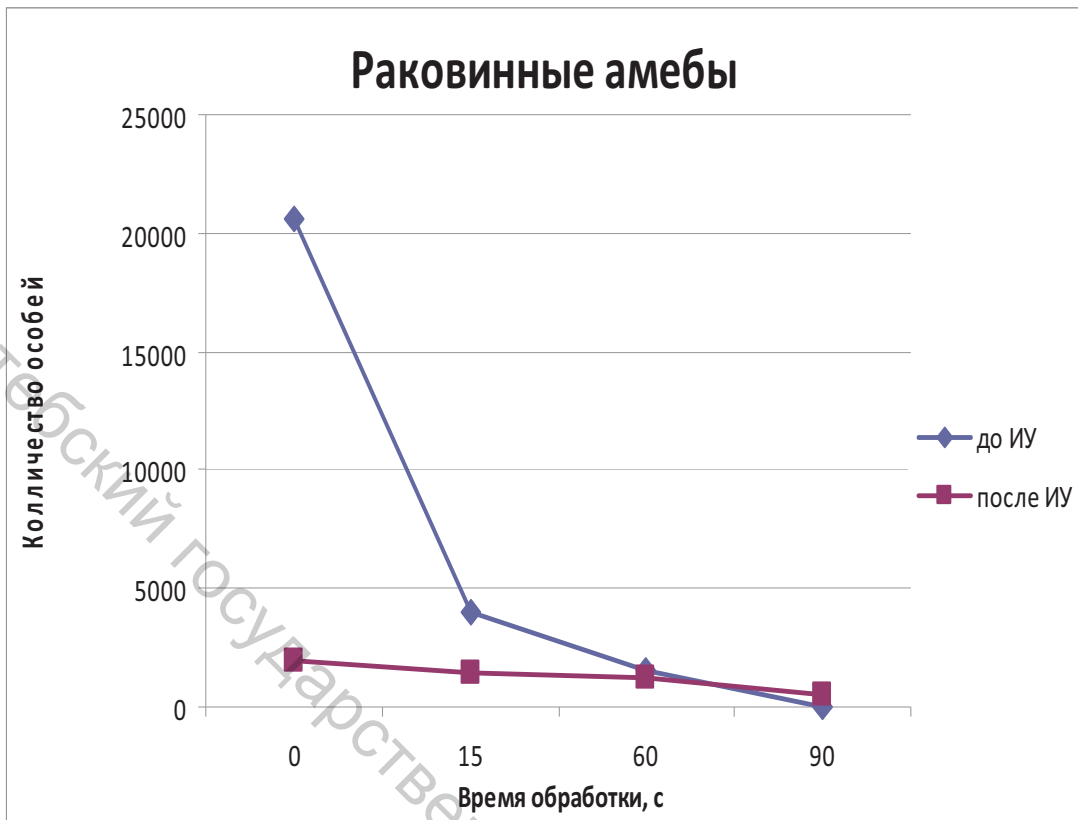
Для связывания и последующего отделения тяжелых металлов, перешедших в водную фазу, могут использоваться ионообменные материалы [8]. Если они вводятся в обработанную иловую суспензию перед ее разделением, то достигаемый эффект по снижению содержания тяжелых металлов выше на 2 – 5%.

Результаты исследований свидетельствуют, что ультразвуковая обработка суспензии активного ила снижает содержание тяжелых металлов в твердой фазе до показателей, которые позволяют ее использовать в качестве компонента почвогрунтов и для рекультивации нарушенных земель [9].

Важным показателем, который учитывается при использовании избыточного активного ила в качестве компонента почвогрунтов, является содержание фосфора. Исследование влияния ультразвуковой обработки на распределение фосфора между фазами избыточного активного ила (сухой остаток 22,27 г/дм<sup>3</sup>) показало, что содержание фосфатов в жидкой фазе возрастает более, чем в 5 раз (с 20 до 103 мг/дм<sup>3</sup>) при удельном расходе энергии 8300 Дж/г.

Помимо дезинтеграции структур, изменения состава фаз суспензии активного ила обработка ультразвуком может приводить к существенному изменению свойств клеточных мембран и в конечном итоге – к их разрушению. Для суспензии активного ила, которая подвергается воздействию ультразвука в процессе биологической очистки, разрушение микроорганизмов может стать лимитирующим фактором, ограничивающим выбор режима обработки.

Микроскопический анализ свидетельствует, что с увеличением затрат энергии наблюдается дезинтеграция ила структур активного ила и увеличение доли частиц с размерами менее 10 мкм. Микробиологический анализ показал, что с увеличением продолжительности обработки происходит уменьшение количества живых особей микроорганизмов, таких как раковинные амёбы (*Arcella vulgaris*), брюхопесочные инфузории (*Aspidisca* sp.), свободноплавающие инфузории (*Trachelophyllum pusillum*), мелкие и крупные жгутиконосцы (*Peranema trichophorum*) (рис. 1). Для раковинных амёб характерно увеличение встречаемости разрушенных раковин. С увеличением времени обработки увеличивается количество поврежденных, деформировавшихся и видоизмененных особей (рис. 2).



до ИУ – суспензия активного ила после вторичных отстойников  
 после ИУ – избыточный активный ил после илоуплотнителей

Рисунок 1 – Динамика изменения численности живых особей микроорганизмов в зависимости от времени обработки ультразвуком (мощность излучателя 315 Вт).

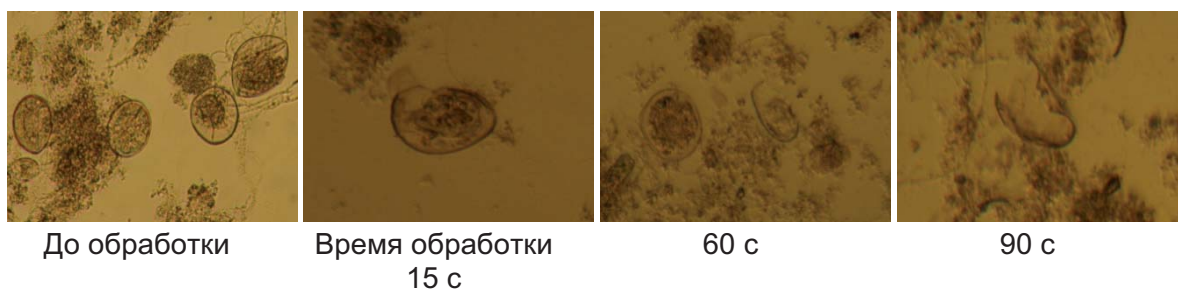


Рисунок 2 – Изменение состояния раковинных амёб (*Arcella vulgaris*) в зависимости от продолжительности ультразвуковой обработки (мощность излучателя 315 Вт)

Значительное уменьшение численности живых особей отмечается как для иловой суспензии, так и для избыточного активного ила. Однако влияние ультразвуковой обработки на состояние живых микроорганизмов в меньшей степени сказывается для уплотненного избыточного активного ила.

Разрушение микроорганизмов сопровождается значительным увеличением ХПК жидкой фазы обрабатываемой суспензии (более чем в 5 раз – с 310 до 1550 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> при удельном расходе энергии 4300 Дж/г)

Таким образом, в работе установлено, что при ультразвуковой обработке наблюдаются значительные изменения состава фаз суспензии активного ила. Тяжелые металлы из твердой фазы переходят в жидкую, и этот процесс в наибольшей степени выражен для свинца и цинка и в наименьшей – для меди и кадмия. Степень удаления тяжелых металлов зависит главным образом от расхода энергии на ультразвуковую обработку и в меньшей степени – от вида излучателя. Содержание тяжелых металлов в твердой фазе избыточного активного ила, подвергнутого ультразвуковой обработке, ниже предельных значений, установленных для осадков, используемых в составе почвогрунтов.

При ультразвуковой обработке более чем в 5 раз возрастает содержание фосфатов в жидкой фазе иловой суспензии. Ультразвуковая обработка сопровождается разрушением микроорганизмов, что нужно учитывать при выборе режима ультразвуковой обработки активного ила в процессе биологической очистки сточных вод.

#### Список использованных источников

1. Akin, B. (2008), Waste Activated Sludge Disintegration in an Ultrasonic Batch Reactor. CLEAN – Soil, Air, Water. 2008, Vol 36, №4, p. 360–365
2. Bartholomew, R. Conversion of Biosolids: An Innovative Alternative to Sludge Disposal. Pennsylvania Department of Environmental Protection. (October 2002). [www.epa.gov/owm/mtb/epa-biosolids.pdf](http://www.epa.gov/owm/mtb/epa-biosolids.pdf) (Доступ 02.09 2010)
3. Deng J., Fen X., Qiu X. Extraction of heavy metal from sewage sludge using ultrasound-assisted nitric acid. Chemical engineering journal. 2009, vol. 152, №1, p. 177-182
4. Марцуль, В. Н. Исследование процесса аккумуляции тяжелых металлов активным илом / В. Н. Марцуль, А. Б. Мошев // Экотехнология и ресурсосбережение. – 2000. – № 4. – С. 57-60.
5. Вайцехович, П. Е. Исследование и оптимизация гидродинамических кавитационных диспергаторов / П. Е. Вайцехович, О. А. Петров // Труды Белорус. гос. технол. ун-та. Серия III : Химия и технология неорганических веществ. – Минск : БГТУ, 2000. – Вып. VIII. – С. 237-244.
6. ГОСТ 26717 – 85 Удобрения органические. Метод определения общего фосфора.
7. Булатов, А. И. Справочник инженера–эколога нефтеперерабатывающей промышленности по методам анализа загрязнителей окружающей среды : в

3 ч. Ч. 1. Вода / А. И. Булатов, П. П. Макаренко, В. Ю. Шеметов. – Москва, : ООО «НедраБизнесцентр», 1999. – 641 с.

8. Патент Республики Беларусь № 9053 Способ удаления тяжелых металлов из избыточного активного ила / А. А. Саховский, И. М. Грошев, И. Э. Головнев, В. Н. Марцуль, Н. А. Минин, Л. В. Головнева ; заявит. и патентообл. БГТУ
9. ТУ ВУ 300003249.001-2008. Удобрение и почвоулучшающая добавка из осадков сточных вод. – Введ. в действие с 01.09.2009

*Статья поступила в редакцию 19.10.2010 г.*

#### SYMMARU

The effect of ultrasonic treatment on the composition of the phases of the suspension of activated sludge of sewage treatment facilities. Focus of research has been activated sludge, selected after the secondary sedimentation tanks and excess activated sludge is compacted. It is established that ultrasonic treatment shows considerable changes in the composition phase of the suspension of activated sludge. Heavy metals from the solid phase into the liquid state and this process is most pronounced for lead and zinc and the lowest for copper and cadmium. The degree of removal of heavy metals depends mainly on the energy consumption for ultrasonic treatment, and to a lesser extent on the type of radiator. The content of heavy metals in the solid phase of excess activated sludge subjected to ultrasonic treatment, lower limit values for precipitation used in the soil.

УДК 665.64.097.3

### ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

*И.Ю. Козловская, В.Н. Марцуль*

Каталитический крекинг является основным процессом глубокой переработки нефти. Он обеспечивает получение высокооктановых товарных бензинов, а также ценного сырья для нефтехимии. Выход продуктов крекинга и их качество в значительной степени определяются используемым катализатором.

Катализатор крекинга представляет собой композиционный материал, состоящий из матрицы и цеолита, модифицированного ионами редкоземельных элементов. При модификации цеолитов происходит перераспределение кислотных центров и сужаются каналы цеолита за счет отложения в них части оксидов редкоземельных элементов, что обуславливает повышение селективности катализатора [1].

Цеолиты, входящие в состав катализатора, представляют собой кристаллические водные алюмосиликаты, содержащие в качестве катионов элементы I и II групп периодической системы. Они относятся к группе каркасных алюмосиликатов, образованных при сочленении через общие вершины тетраэдров  $[AlO_4]$ - и  $[SiO_4]$ - [2]. В катализаторах крекинга наиболее часто используется цеолит типа Y [1], структурная формула которого ближе всего соответствует элементарной ячейке состава  $(Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ln^{3+})_x/n[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$  [2]. Структура каналов цеолита Y – трехмерная, каналы имеют параллельные направления [3]. Содержание цеолита в катализаторе составляет от 3 до 25% [4].

В качестве матрицы чаще всего используют специально синтезированные многокомпонентные алюмосиликаты, содержащие 30–45% глинозема, которые имеют минимальную активность, но обладают комплексом свойств, необходимых для обеспечения термической стабильности катализатора [1].