

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

С ПОМОЩЬЮ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

Изучена сорбционная очистка воды от нефтепродуктов с помощью трепела. Проведена оптимизация условий и параметров модифицирования трепела с целью получения гидрофобного сорбента. Предложена схема конструкции установки для очистки водных сред от нефтепродуктов с помощью природных сорбентов.

Введение

Нефть и нефтепродукты (НП) относятся к числу наиболее вредных веществ, загрязняющих природные воды. В связи с этим проблема очистки сточных вод (СВ), загрязненных НП, остается актуальной не только в связи с малыми значениями их ПДК (0,05 мг/дм³ для водоемов рыбохозяйственного назначения [1] и 0,1-0,3 мг/дм³ – культурно-бытового и хозяйственно-питьевого назначения [2]), но и потому, что они представлены в стоках практически всех промышленных предприятий.

Основными путями решения этой экологической задачи является совершенствование процессов, технологий и аппаратов для очистки СВ от загрязнений. Наибольшее распространение для очистки СВ от нефти и НП получили сорбционные процессы и их сочетание с другими методами [3, 4].

Традиционно в процессах сорбционной очистки нефтесодержащих СВ используются активированные угли [5]. Однако дороговизна и дефицитность активированных углей ограничивает их применение в водочистке. Поэтому разработка новых сорбентов, в том числе на основе доступных природных материалов, и разработка технологии и аппаратов сорбционной очистки нефтесодержащих СВ является весьма перспективной и выгодной с технологической, экономической и экологической точек зрения.

Как показывает обзор научно-технической литературы [6-11] наиболее перспективными и доступными сорбентами для очистки

нефтесодержащих СВ являются кремнеземы и алюмосиликаты, получаемые из местного сырья, а также их модифицированные формы. Ограничениями применения их в процессах сорбционной очистки нефтесодержащих вод является низкая естественная нефтепоглощительная емкость (нефтеемкость), которая может быть увеличена путем модифицирования их поверхности гидрофобизирующими соединениями различного происхождения.

Группой компаний ООО «ОЦНТ» для быстрой, глубокой и вместе с тем относительно дешевой очистки СВ изучаются и внедряются доступные и недорогие природные сорбенты на основе трепела [12-14], большие запасы которого имеются в различных регионах Российской Федерации (Хотынецкое месторождение в Орловской обл., Потанинское месторождение в Челябинской обл., Зикеевское месторождение в Калужской обл. и др.).

При создании нефтесорбента на основе трепела его необходимо модифицировать (гидрофобизировать), например, путем создания на поверхности его частиц гидрофобного слоя. На практике для гидрофобизации различных материалов широко применяют парафин, силиконовое или нефтяное масло, моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля, высокомолекулярные соединения и др. В последние годы наибольшее распространение получило использование кремнийорганических соединений (КОС) для придания различным материалам гидрофобных поверхностных свойств. При этом обработка материалов гидрофобизаторами может осуществляться погружением в растворы или расплавы последних, распылением по поверхности с последующим отверждением и т.п. [8, 9, 15-17].

Однако независимо от типа модификатора (гидрофобизатора) и способа его нанесения на материал при модифицировании решает-

Е.А. Баннова*,
начальник
аналитической
лаборатории, ООО
«Обнинский Центр
Науки и Технологий»

Е.П. Залозная,
инженер, ООО
«Обнинский Центр
Науки и Технологий»

Н.К. Китаева,
кандидат
химических наук,
Ученый секретарь,
ООО «Обнинский
Центр Науки
и Технологий»

С.М. Мерков,
начальник
экологической
лаборатории, ООО
«Обнинский Центр
Науки и Технологий»

М.В. Мучкина,
инженер, ООО
«Обнинский Центр
Науки и Технологий»

* Адрес для корреспонденции: bannovaea@mail.ru

ся несколько задач: с одной стороны, придание модифицированному материалу гидрофобных свойств, т.е. чтобы он перестал полностью или частично смачиваться водой, с другой стороны, сохранение формы, объема и в некоторых случаях пористой структуры исходного материала. Кроме того, при модифицировании любого материала важным становится не столько закрепление на поверхности различных соединений, сколько достижение наиболее прочной связи модификатора с материалом подложки, иначе под действием внешней среды произойдет его отторжение и продукт перестанет выполнять свои функции.

Целью работы является исследование возможности применения природного сорбента трепела в процессе сорбционной очистки нефтесодержащих СВ.

Для достижения поставленной цели в работе исследовалась возможность получения гидрофобного сорбента на основе модифицированного трепела и разрабатывалась конструкция установки сорбционной очистки нефтесодержащих СВ с помощью модифицированного трепела.

Материалы и методы исследования

В работе использовали трепел Зикеевского месторождения Калужской обл. марок М-80 и Д25 производства ЗАО «Сорбент», г. Калуга. Трепел разделяли на фракции методом ситования и предварительно высушивали при температуре 105 °С до постоянной массы.

В качестве гидрофобизаторов использовали: КОС – олигометилгидридсилоксан Пента-804 производства ООО «Пента-91», г. Москва, неполярные углеводороды – битум (БТ) и индустриальное масло (ИМ).

Модифицирование (гидрофобизацию) трепела проводили путем погружения его в раствор определенной концентрации гидрофобизатора в гексане.

Влагопоглощение трепела определяли путем измерения через определенное время массы влаги, поглощенной трепелом, помещенным в эксикатор над раствором сернокислого натрия, обеспечивающего постоянную влажность 95±2 %. Влагопоглощение трепела (W, мас. %) рассчитывали как отношение массы влаги к начальной массе трепела, выраженное в процентах.

В качестве модельных НП использовали смесь автомобильного бензина, трансмиссионного масла и дизельного топлива.

Нефтеемкость трепела ($K_{\text{Н}}$, г/г) определяли гравиметрическим методом путем насыще-

А.Ю. Чабань,
заместитель
руководителя
проекта, ООО
«АтомЭкоТрансфер»

А.В. Алексеев,
директор, ООО
«АтомЭкоТрансфер»

ния его в статических условиях НП с вязкостью 50 сСт при 20 °С и расчете отношения массы поглощенных нефтепродуктов к начальной массе трепела.

Исследование процесса сорбции НП в статических условиях проводили при температуре 20±2 °С на лабораторной установке по следующей схеме. В емкость заливали воду, содержащую 70 мг/дм³ НП, добавляли трепел и перемешивали суспензию с помощью механической мешалки в течение 1 ч. Затем для отделения очищенной воды от трепела суспензию фильтровали через фильтр с наноструктурной мембраной. Очищенную воду собирали в емкость для очищенной воды.

Отбирали пробы исходной (неочищенной) и очищенной воды и определяли в них концентрацию НП до и после сорбции, соответственно.

Концентрацию НП в воде определяли методом ИК-спектрофотометрии путем выделения эмульгированных и растворенных НП из воды экстракцией четыреххлористым углеродом, хроматографическом отделении НП от сопутствующих органических соединений других классов на колонке, заполненной оксидом алюминия, и количественном определении НП по интенсивности поглощения С Н связей в инфракрасной области спектра [18].

Вычисляли величину сорбции НП (А, мг/г) по формуле

$$A = (C_0 - C) \cdot V/m,$$

где C_0 и C – концентрация НП до и после сорбции, соответственно, мг/дм³; m – масса навески сорбента, г; V – объем раствора, из которого идет сорбция, см³.

Вычисляли степень очистки воды от НП (S, %) по формуле

$$S = (C_0 - C) \cdot 100/C_0.$$

Результаты и их обсуждение

Для изучения возможности получения гидрофобного сорбента на основе трепела и с целью оптимизации процесса модифицирования трепела изготовлены при разных условиях и параметрах модифицирования лабораторные образцы модифицированного трепела (табл. 1).

На рис. 1 представлены результаты измерения максимального влагопоглощения модифицированного трепела.

Из данных рис. 1 видно, что изучаемые модификаторы по-разному влияют на спо-

способность трепела поглощать воду. Получено, что с увеличением концентрации БТ в реакционной смеси влагопоглощение модифицированного трепела по сравнению с исходным (немодифицированным) трепелом с размером частиц менее 0,08 мм снижается в 3 раза (с 33 до 11 мас. %), а трепела с размером частиц 0,8-1,25 мм – только на 30 % (с 22 до 16 мас. %). Напротив, концентрация КОС в реакционной смеси практически одинаково влияет на изменение влагопоглощения трепела как с размером частиц менее 0,08 мм, так и с размером частиц 0,8-1,25 мм - влагопоглощение трепела уменьшается в 2 раза при концентрации КОС в реакционной смеси, равной 5 мас. %.

Такое различие во влиянии модификаторов на степень гидрофобности модифицированного трепела связано, в первую очередь, с различием механизма образования гидрофобного покрытия для КОС и неполярных высокомолекулярных углеводов.

Для подтверждения предположения об увеличении гидрофобных свойств трепела в процессе модифицирования изучено влияние типа и концентрации модификатора в реакционной смеси на нефтеемкость трепела на примере крупнодисперсных образцов (табл. 2).

Рис. 1. Влияние концентрации модификатора в реакционной смеси на уменьшение влагопоглощения модифицированного трепела по сравнению с исходным. →
Размер частиц, мм: а – менее 0,08; б – 0,8-1,25.

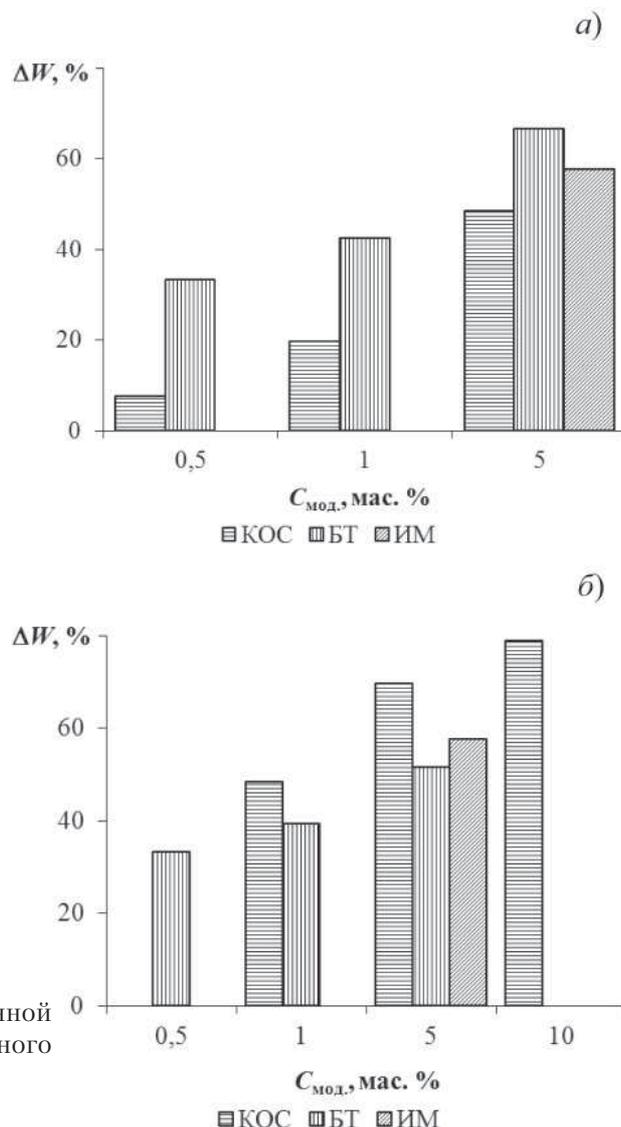


Таблица 1

Условия и параметры получения лабораторных образцов модифицированного трепела

№ п/п	Трепел		Модификатор	
	марка	размер частиц, мм	наименование	концентрация в реакционной смеси, мас. %
1	М-80	< 0,08	КОС	0,5
2	М-80	< 0,08	КОС	1
3	М-80	< 0,08	КОС	5
4	М-80	< 0,08	БТ	0,5
5	М-80	< 0,08	БТ	1
6	М-80	< 0,08	БТ	5
7	Д-25	0,8-1,25	КОС	1
8	Д-25	0,8-1,25	КОС	5
9	Д-25	0,8-1,25	КОС	10
10	Д-25	0,8-1,25	БТ	0,5
11	Д-25	0,8-1,25	БТ	1
12	Д-25	0,8-1,25	БТ	5
13	Д-25	2,8-5,0	БТ	1
14	М-80	< 0,08	ИМ	5
15	Д-25	0,8-1,25	ИМ	5

Из данных *табл. 2* видно, что нефтеемкость модифицированного трепела значительно выше, чем немодифицированного (исходного) трепела. При этом нефтеемкость трепела, модифицированного БТ, несколько выше, чем нефтеемкость трепела, модифицированного КОС, при одинаковых концентрациях модификатора в реакционной смеси.

Использование сорбентов для очистки СВ от НП будет определяться не только значениями ее нефтеемкости, но зависеть также от сорбционной емкости сорбента по отношению к НП, измеренной при определенной концентрации НП в водной среде.

Для изучения эффективности очистки воды от НП с помощью модифицированного трепела была сконструирована лабораторная установка. Ее основными составными элементами являются сорбционная емкость, где вода, загрязненная НП, обрабатывается трепелом, и фильтр, где происходит осветление очищенной воды, заключающееся в очистке воды уже

Таблица 2

Влияние модификатора на нефтеемкость модифицированного трепела с исходным размером частиц 0,8-1,25 мм

№ п/п	Модификатор		Нефтеемкость*, г НП/г сорбента
	наименование	концентрация в реакционной смеси, мас. %	
1	КОС	1	0,75
2	КОС	5	0,79
3	КОС	10	0,85
4	БТ	0,5	0,9
5	БТ	1	0,95
6	БТ	5	1,02

* – нефтеемкость немодифицированного трепела – 0,50 г НП/г сорбента

Таблица 3

Сорбционная емкость модифицированного трепела и эффективность очистки воды от НП с помощью трепела
Исходная концентрация НП 70-75 мг/дм³;
соотношение сорбент : раствор = 1:500

№ п/п	Трепел		Модификатор		Сорбционная емкость, А, мг/г	Степень очистки, S, %
	марка	размер частиц, мм	наименование	концентрация в реакционной смеси, мас. %		
1	М-80	< 0,08	КОС	0,5	34,7	97,4
2	М-80	< 0,08	КОС	1	35,8	98,5
3	М-80	< 0,08	БТ	0,5	36,1	99,0
4	М-80	< 0,08	БТ	1	36,7	99,7
5	Д-25	0,8-1,25	КОС	1	35,3	98,3
6	Д-25	0,8-1,25	КОС	5	36,0	98,9
7	Д-25	0,8-1,25	БТ	1	36,2	99,1
8	Д-25	0,8-1,25	БТ	5	36,6	99,5
9	Д-25	0,8-1,25	ИМ	5	36,1	99,0

от частичек трепела. Исходная загрязненная вода и очищенная вода анализируются на содержание НП. В фильтре лабораторной установки используется фильтрующий элемент с наноструктурной мембраной [19].

В *табл. 3* представлены результаты очистки воды от НП с помощью модифицированного трепела на лабораторной установке.

Из данных *табл. 3* видно, что в исследуемых условиях все образцы модифицированного трепела эффективно очищают воду от НП – средняя степень очистки от НП составила 98,4 %.

На основании проведенных экспериментальных исследований предложена технология очистки нефтесодержащих вод с помощью природных сорбентов, включающая следующие основные стадии очистки:

- ◆ стадия предварительной очистки, на которой удаляются «плавающие» НП и взвешенные вещества;
- ◆ стадия (стадии) сорбционной очистки, на которой удаются диспергированные (преимущественно эмульгированные) и растворенные НП;
- ◆ стадия мембранной доочистки, на которой из очищенной воды удаляются частицы отработанного сорбента.

На стадиях предварительной и сорбционной очистки предлагается использовать сорбенты на основе модифицированного трепела.

Схема установки для очистки водных сред от НП с использованием природных сорбентов и схема движения очищаемой воды в установке представлены на *рис. 2* и *3*, соответственно.

Представленная на *рис. 2, 3* установка состоит из трех основных секций: секции I, предназначенной для предварительной очистки воды от НП и взвешенных частиц; секции II, предназначенной для удаления диспергированных в воде НП; секции III, предназначенной для удаления растворенных загрязнений. Установка позволяет достичь следующих основных параметров очистки водных сред:

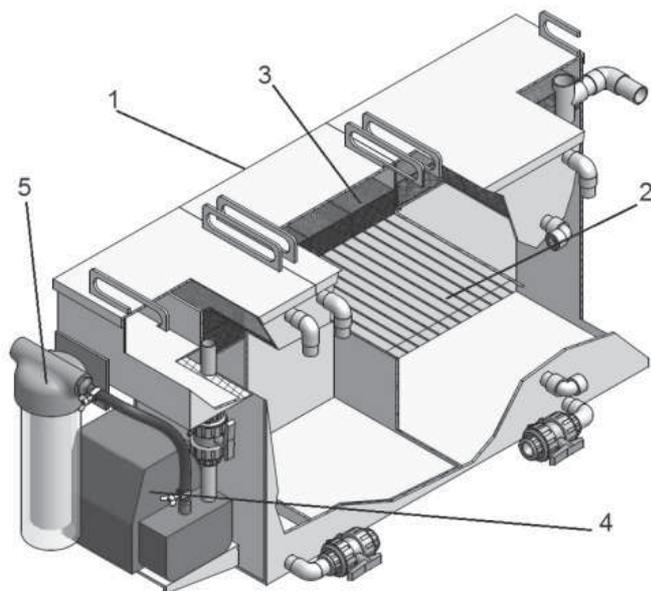


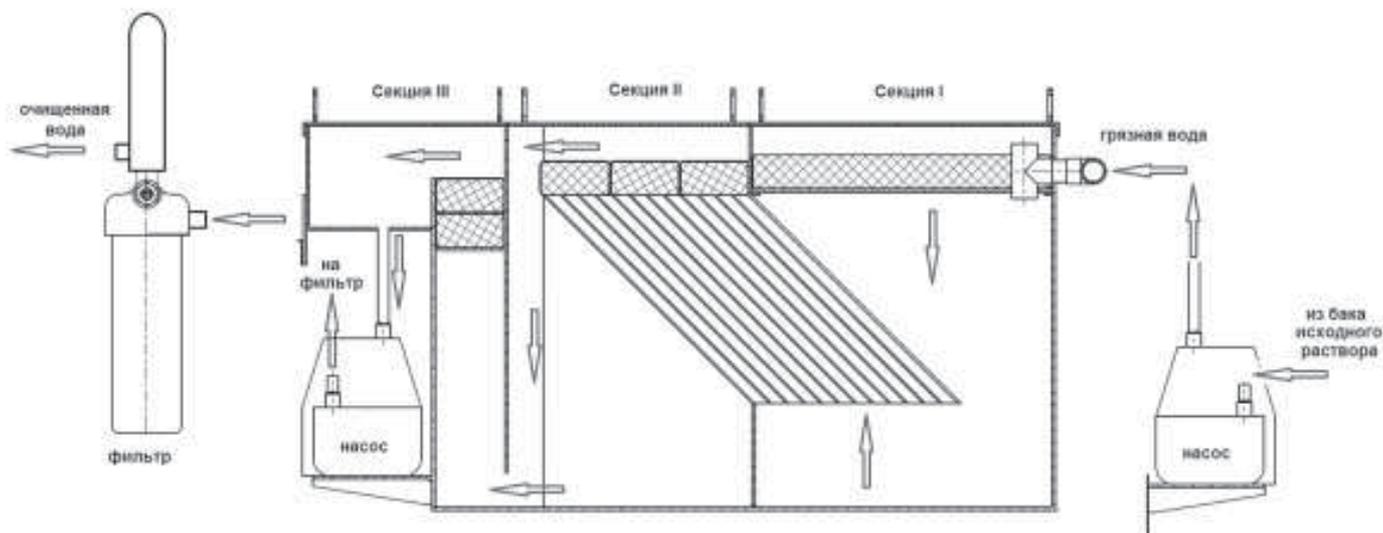
Рис. 2. Схема установки для очистки водных сред от НП:
1 – корпус установки; 2 – коалесцентная решетка; 3 – сорбент; 4 – насос; 5 – фильтр финишной доочистки.

- ◆ содержание НП снижается с 70 до 0,05 мг/дм³;
- ◆ содержание взвешенных веществ снижается с 1000 до 1 мг/дм³ и меньше.

Установка для очистки нефтесодержащих вод с помощью природных сорбентов может быть использована при очистке:

- ◆ дождевых и талых вод с территорий АЗС, автостоянок, складов ГСМ, промплощадок предприятий, гаражных хозяйств;
- ◆ воды от охлаждения оборудования (компрессорных станций, гидропрессов, точечно-сварочного оборудования и т. п.);
- ◆ воды от мойки грузовых автомобилей;
- ◆ паровых конденсатов;
- ◆ СВ от прокатных и литейных цехов заводов цветной и черной металлургии.

Рис. 3. Схема движения воды в установке для очистки водных сред от НП.



Заключение

Проведенные исследования по сорбционной очистке воды от НП позволяют рекомендовать модифицированный трепел как высокоэффективный и относительно недорогой сорбент для очистки водных сред от загрязнений НП.

Работа выполнена в рамках Государственного контракта № 16.515.11.5009 с Министерством образования и науки РФ.

Литература

1. СанПиН 2.1.5.980-00. Гигиенические требования к охране поверхностных вод. М.: Изд-во стандартов. 2000.
2. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М.: Изд-во стандартов. 2003.
3. Артемов А.В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтяных загрязнений / А.В. Артемов, А.В. Пинкин // Вода: химия и экология. 2008. № 1. С. 19-25.
4. Сироткина Е.Е. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов / Е.Е. Сироткина, Л.Ю. Новоселова // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 13. С. 359-377.
5. Бузаева М.В. Сорбционные свойства активированного угля АГ-3 по отношению к нефтепродуктам / М.В. Бузаева, Е.Н. Калюкова, Е.С. Климов // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. № 10. С. 1743-1745.
6. Варданян М.А. Доочистка нефтесодержащих сточных вод сорбционным методом на вспученном перлите и разработка технологии. Дис. ... канд. техн. наук. Ереван. 2001. 144 с.

7. Климов Е.С. Очистка поверхностных вод от нефтепродуктов природными сорбентами / Е.С. Климов, А.А. Лукьянов, В.В. Дубровина, М.В. Бузаева, О.А. Давыдова // Современные наукоемкие технологии. 2010. № 7. С. 218-218.

8. Бузаева М.В. Повышение качества очистки сточных вод от нефтепродуктов // Изв. Самарского научного центра РАН. 2005. Т. 2. С. 256-258.

9. Юдаков А.А. Гидрофобизированный алюмосиликатный сорбент для очистки высокотемпературных сточных вод от органических загрязнителей / А.А. Юдаков, Т.В. Ксеник, И.А. Филиппова, Ф.И. Понаморев, Н.Г. Янушкевич, Г.И. Зайцева, С.В. Лейман, // Экология и промышленность России. 2004. № 8. С. 22.

10. Картамыш С.В. Применение гидрофобизированных адсорбентов для очистки поверхностных сточных вод от нефтепродуктов / С.В. Картамыш, А.В. Перфильев, А.А. Юдаков, С.В. Суховерхов // Изв. Самарского научного центра Российской академии наук. 2010. Т. 12. № 1(5). С. 1226-1231.

11. Месяц С.П. Изменение морфологии поверхности вермикулита для получения сорбентов нефти на его основе / С.П. Месяц, С.П. Остапенко // Вестник МГУ. 2009. Т. 12. № 4. С. 747-750.

12. Мартынов П.Н. Исследование сорбционных и ионообменных свойств трепела и его химически модифицированного продукта / П.Н. Мартынов, Е.А. Подзорова, А.Ю. Чабань, В.С. Анисимов, А.Н. Ратников, К.В. Петров // Вода: химия и экология. 2009. № 10. С. 11-16.

13. Шилина А.С. Очистка водных сред с помощью трепела – природного сорбента Зикеевского месторождения Калужской

Ключевые слова:
трепел,
модифицирование,
сорбент,
сточные воды,
нефтепродукты

области / А.С. Шилина, В.К. Милинчук, П.Н. Мартынов, Е.А. Подзорова, А.Ю. Чабань // Вода: химия и экология. 2009. № 11. С. 25-29.

14. Анисимов В.С. Исследование возможности применения трепела для очистки водных сред / В.С. Анисимов, П.Н. Мартынов, С.М. Мерков, К.В. Петров, Е.А. Подзорова, А.Ю. Чабань, А.С. Шилина // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2010. № 1. С. 62-66.

15. Лисичкин Г.В. Химическое модифицирование поверхности минеральных веществ // Соровский образовательный журнал, 1996. № 4. С. 52.

16. Химическая энциклопедия в 5 т. М.: Сов. Энциклопедия. 1990. Т. 2. С. 509-517.

17. Губкина Т.Г. Способы получения гидрофобных сорбентов нефти модификацией поверхности вермикулита органосилоксанами / Т.Г. Губкина, А.Т. Беляевский, В.А. Маслобоев // Вестник МГТУ. 2011. Т. 14. № 4. С. 767-773.

18. ПНДФ 14.1:2:4 .68-2000. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах питьевых, природных и очищенных сточных вод методом ИК-спектрофотометрии с использованием Концентрагомера КН-2. М.: Изд-во стандартов. 2000. 14 с.

19. Мартынов П.Н. Новый класс наноструктурных фильтрующих материалов в технологиях очистки жидких сред АЭС с ВВЭР / П.Н. Мартынов, Г.В. Григорьев, И.В. Ягодкин, Р.Ш. Асхадуллин, В.П. Мельников, С.С. Скворцов, А.М. Посажеников, В.В. Григоров // Тяжелое машиностроение. 2010. № 4. С. 5-8.

E.A. Bannova, E.P. Zaloznaya, N.K. Kitaeva, S.M. Merkov, M.V. Muchkina, A.Yu. Chaban, A.V. Alekseev

TREATING WASTE WATER POLLUTED BY OIL PRODUCTS USING NATURAL SORBENTS

The adsorption purification of water from the oil products using tripoli was studied. The conditions and parameters of modification of tripoli were optimized in order to obtain a hydrophobic sorbent. The plant design to treat water from the oil products using natural sorbents was developed.

Key words: tripoli, modification, sorbent, waste water, oil products