

*Бейшекеев К.К., Мырзахметов М.М., Джусипбеков У.Ж., Тогабаетов Е.Т.,
Ескозжиева А.Б., Абдурасулов А.И.*

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЕНТОВ

*K.K. Beishekeev, M.M. Myrzakhmetov, U.Zh. Dzhusipbekov, E.T. Togabaev,
A.B. Eskozhieva, A.I. Abdurasulov*

WASTEWATER TREATMENT FROM OIL USING SORBENTS

УДК: 628.16(043)

Приведено современное состояние очистки сточных вод с использованием сорбентов. Рассмотрены синтетические сорбенты, природные цеолиты, активированные угли, природные горелые породы, хлопкосодержащие сорбенты, их преимущества и недостатки.

Given the modern state of wastewater treatment with the use of sorbents. Considered synthetic sorbents, natural zeolites, activated carbons, natural burnt breed, containing cotton sorbents, their advantages and disadvantages.

Нефтесодержащие сточные воды - это стоки, загрязненные нефтепродуктами, а также взвешенными веществами и в некоторых случаях специфическими соединениями.

В сточных водах нефтепродукты могут находиться в свободном, связанном и растворенном состоянии. Крупнодисперсные, свободные нефтепродукты удаляются в результате отстаивания. Для удаления мелкодисперсных и связанных нефтепродуктов традиционно используют флотационные способы очистки, методы электрокоагуляции и электрофлотации. В результате этих процессов в воде остаются нефтепродукты до 20 мг/л. Более глубокая очистка от мелкодисперсных, особенно эмульгированных, нефтепродуктов до 10 мг/л достигается в процессах фильтрования. Удаление растворенных примесей до 0,5 - 1 мг/л происходит на стадии сорбционной доочистки [1,2,3].

Для производства нефтяных сорбентов применяют разнообразное сырье [4]. По структурному типу сорбенты делятся на волокнистые и объемно-пористые (с закрытой или открытой структурой пор). Волокнистые материалы представляют собой систему хаотично уложенных свободно распределенных в пространстве тонких нитей. Они, как правило, имеют пространственно-неориентированную структуру, позволяющую загрязнению контактировать с большой поверхностью в единицу времени. В процессе поглощения нефти волокна сорбентов способны раздвигаться, создавая специфическую структуру сорбент - нефть, которая после сбора начинает постепенно сжиматься под действием силы тяжести и отцеживать до 20-25% собранного нефтепродукта.

В настоящее время пористые синтетические органические сорбенты находят широкое применение для сбора нефти и нефтепродуктов, поскольку производятся в промышленных масштабах и часто являются отходами производства. Открытая чистая структура, высокая олеофильность этих материалов обеспечивают эффективность их использования в качестве нефтепоглотителей. Типичными представителями таких сорбентов служат поролон, карбамид-

ные пенопласты, материалы на основе полиуретановой пены и др. [5]. Такие материалы способны поглощать порядка 50 г нефти на 1 г сорбента, характеризуются высокой скоростью сорбции, плавучестью после сбора нефти.

В работе [6] рассмотрена возможность использования активированного угля в качестве сорбента для очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов. Предложена двухступенчатая установка с использованием в качестве сорбента на первой стадии очистки воды природной горелой породы, на второй стадии - хлопкосодержащего сорбента из отходов хлопкопрядильного завода. Природные горелые породы - метаморфизированный угленосный материал, состоящий из углистых и слабоуглистых аргиллитов, алевролитов или песчаников, подвергнутых обжигу при подземных пожарах. Горелая порода обладает достаточно развитой структурой микропор и может быть использована в качестве сорбента.

В процессе глубокой очистки производственных сточных вод от нефтепродуктов в работе в качестве сорбентов использовали доломит, диатомит и активированный уголь «БАУ». В ходе проведенных работ лучшие результаты показал препарат «БАУ», при этом концентрация нефтепродуктов в очищенной воде составляло 0,3 мг/л.

Авторами [7] исследована возможность применения для очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов природных цеолитов: клиноптилолита, морденита и других. Полученные ими результаты показали, что природный цеолит на основе клиноптилолита можно использовать в качестве фильтрующего материала для очистки нефтесодержащих сточных вод, при этом степень очистки составляет 34,5-66,7%. Разработан способ очистки воды от нефти и нефтепродуктов, включающий распыление хитина или хитозана над загрязненной поверхностью воды [8]. Такая обработка вызывает мгновенный разрыв на воде пленки нефти или нефтепродуктов и быструю сорбцию их на поверхности частиц сорбента. При использовании в качестве сорбента хитина степень очистки составляет 97,90-99,97%, хитозана - 99,52-99,37%. Однако в данном способе сорбенты используются только один раз. Известен способ, который предусматривает очистку нефтесодержащих сточных вод электрокоагуляцией с последующим пропусканием воды через сорбент. При этом электрокоагуляцию и сорбцию проводят при абсолютном давлении над поверхностью воды от 10 до 50 кПа, а в качестве сорбента используют полиакриламидное волокно. Наиболее высокая степень очистки сточной воды достигается при дополнительной очистке с

помощью озонирования. Применение данного способа позволяет очищать промышленные стоки до остаточной концентрации нефтепродуктов 0,1-0,3 мг/л.

Дробленые сорбенты, получаемые активацией парогазовой смесью буроугольных полукоксов, обладают развитой мезопористой структурой. В зависимости от условий получения удельная поверхность мезопор в таких материалах может достигать 450 м²/г. Например, для буроугольного сорбента удельная поверхность мезопор с радиусом в интервале 1,5-4,5 нм составляет 107-240 м²/г и при оптимальных условиях получения может достигать 268 м²/г, что определяет перспективы их применения для очистки воды от нефтепродуктов [9].

В работе [10] полученные сорбенты были исследованы для сорбции нефтепродуктов в статических условиях из модельных растворов. Экспериментальными исследованиями установлено, что максимальная сорбционная емкость полученного сорбента по нефтепродуктам наблюдается в области значений pH 7,0-7,5, оптимальное время сорбции составляет 240 мин. При оптимальных значениях pH и времени сорбции методом неизменной концентрации и переменных навесок была получена изотерма сорбции нефтепродуктов на углеродном сорбенте.

В способе [11] для очистки поверхности воды от нефти и нефтепродуктов применен сорбент, представляющий собой гидролизный лигнин, обработанный аммиачной водой. Проводят отмывку водой, затем подвергают аэрозольной обработке паром с последующей сушкой при 110-125°C до влажности 7-12%. Предложенный сорбент позволяет очищать поверхность воды от нефти и нефтепродуктов со степенью очистки 100%.

Авторами [12] получен новый адсорбент и разработан высокоэффективный способ очистки воды от нефти. Результаты испытаний показали, что адсорбент практически не растворяется в воде и не вызывает никаких химических изменений в ее составе. Кроме того, установлено, что при сжигании адсорбента с адсорбированной нефтью не образуются канцерогенные вещества. Адсорбент применяли в виде порошка, его насыпная масса - 0,78 г/см³.

Предложен способ очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов, который заключается в пропускании их через слой горелой породы с размерами частиц 0,12-0,5 мм со скоростью фильтрации 1,30 см/с с последующей очисткой через слой хлопкосодержащего сорбента со скоростью фильтрации 1,50 см/с, причем контактирование очищаемой воды с сорбентами ведут до тех пор, пока количество нефтепродуктов в ней не обеспечит отношение $m_{\text{нефть}} / m_{\text{сорбент}} = 5$ для горелой породы и 24 - для хлопкосодержащего сорбента. Способ позволяет обеспечить высокую степень очистки и удешевить процесс [13].

Существует способ [14], относящийся к разработке способа очистки сточных вод, содержащих эмульгированные смазочно-охлаждающие жидкости и неэмульгированные нефтепродукты. Сущность данного способа заключается в том, что сточные воды обрабатывают коагулянтном, в качестве которого используют природный бишофит в

количестве 1-40 мл/л при температуре сточной воды 20-80°C. При этом степень очистки от нефтепродуктам составляет 97,8 %.

В способе [15] предлагается устройство для очистки воды от нефтепродуктов фильтрованием. Фильтр для очистки воды от нефтепродуктов содержит фильтрующую загрузку из торфа в смеси с пористыми наполнителями и связующим при соотношении 5-10:1-3:0,1-0,9 об.ч. и торфяные фильтрующие элементы патронного типа. В фильтре для очистки воды от нефтепродуктов, содержащем корпус и фильтрующую загрузку из материала растительного происхождения, в качестве материала используют модифицированный торф. Степень очистки от нефтепродуктов составляет 95%.

Известен способ очистки поверхности воды от нефти [16], который используется при очистке водных бассейнов от разлитой нефти или нефтепродуктов. В данном способе в качестве сорбента используют модифицированный аэросил. Аэросил представляет собой аморфный непористый высокодисперсный порошок SiO₂ с размером частиц 4-40 мкм. Частицы аэросила, модифицированного органическими группами, имеют глобулярную структуру. Большая степень дисперсности аэросила и привитые на поверхности группы обеспечивают высокую сорбционную активность. За счет этого аэросил используют в количестве 0,2-8% от веса нефти или нефтепродукта. Нижний предел характерен для высокопарафиновых нефтей с высоким содержанием асфальтенов и смол. Для сбора большинства отечественных нефтей расход реагента не превышает 1%. Для сбора легких нефтей и некоторых нефтепродуктов (например, соляровая фракция) расход реагента не превышает 8%. Модифицированный аэросил адсорбирует на своей поверхности нефть и нефтепродукты, и частицы, слипаясь, образуют твердые комки, которые легко удаляются травлением. Высокая дисперсность в сочетании с гидрофобной поверхностью полностью исключают возможность потопления как комков, так и непрозрачивавшего реагента и тем самым исключается возможность засорения дна водного бассейна.

Таким образом, анализ научно-технической и патентной литературы показывает, что известные способы очистки сточных вод от нефти не всегда эффективны, вызывают необходимость проведения дополнительных технологических стадий, требуют значительных энергетических и материально-технических затрат, необходимости применения специального оборудования, а также использования различных химических и прочих методов воздействия, усложняющих технологический процесс. Поэтому возникает необходимость в разработке новых методов очистки сточных вод от нефти. Композиционные материалы на основе бурых углей Казахстана, технология получения которых разработана в Институте химических наук им. А.Б.Бектурова не имеют вышеприведенных недостатков. Универсальные свойства и полифункциональность композиционных материалов, а также экологическая чистота и доступная технология получения позволяют использовать их

для очистки воды от нефти. Кроме того, данные материалы оказывают положительное влияние на физико-химические и др. показатели воды, а отработанный сорбент - можно применять в качестве компонента твердого топлива.

Для отработки технологических режимов и уточнения параметров процесса очистки сточных вод, полученных после отделения нефти от неорганических солей с использованием композиционных материалов на основе бурых углей необходимо проведение опытно-промышленных исследований предложенной технологий.

Литература:

1. Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты.-М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. - 268 с.
2. Роев Г.А., Юфин В.А. Очистка сточных вод и вторичное использование нефтепродуктов. - М.: Недра, 1987. - 224 с.
3. Рябчиков В.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. - М.: Делипринт, 2004. 300 с.
4. Горожанкина Г.И., Пинчукова Л.И. Сорбенты для сбора нефти: сравнительные характеристики и особенности применения //Трубопроводный транспорт нефти. - 2000.-№ 4.-С. 12-17.
5. Ануфриева Н.М., Нестерова М.П. Исследование пенополиуретана как средства удаления нефти с поверхности водоемов //Водные ресурсы. - 1996. -№ 4. - С. 149-154.
6. Ягафаров И.Р. Совершенствование методов и средств для обезвреживания и ликвидации нефтешламовых накопителей. Автореф. к.т.н. Уфа:ГУП. - 2006. - 18 с.
7. Мартынова Т.М., Межевич Н.Е. Очистка сточных вод от нефтепродуктов природными цеолитами// Энергосбережение и водоподготовка. - 2002. - №4. - С. 17-18.
8. А.С. 783329. СССР. Способ очистки поверхности воды от нефти и нефтепродуктов /Сафронова Т.М., Пластун В.И. Гриденко В.В. опубл. 30.11.80., Бюл. №44.-2с.: ил.
9. Веприкова Е.В., Рудковский А.В., Щипко М.Л. Очистка воды от гуминовых веществ на бурогольных сорбентах //Химия твердого топлива. - 2007. - № 6. - С. 47-52.
10. Домрачева В.А., Трусова В.В. Исследование сорбции нефтепродуктов сорбентом на основе бурого угля в статических условиях //Экология. - 2001. - № 4. - С. 25-32.
11. Пат. 2023810 Россия. Сорбент для очистки воды от нефти и нефтепродуктов /Э.И. Аракелян, В.А. Ишханов, В.С. Лыткин, В.И. Каменный, Е.Б. Горяева; опубл. 11.30.1994, Бюл. №4. -2с.: ил.
12. Халилова Х.Х., Мамедов М.К. Способ очистки воды от нефтяных загрязнений // Химия и технология воды. - 2008.-№3,-С. 30-37.
13. Пат. 2179953 Россия. Способ очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов /Г.Г. Ягафарова, В.П. Сафронов, В.Б. Барахнина, И.Р. Ягафаров, Э.М. Гатауллина, И.Р. Ягафаров, А.Х. Сафаров; опубл. 27.02.2002, Бюл. № 2. -2с.: ил.
14. А.С. 1458321. СССР. Способ очистки сточных вод от нефтепродуктов. /Зайденберг А.З., Рябченко В.А., Дюккиев Е.Ф.; опубл. 04.20.97. Бюл. № 12. -2с: ил.
15. Пат. 2100284 Россия. Устройство для очистки воды от нефтепродуктов. /Б.И. Масленников, Т.И. Мазунова, А.Б. Кортиков, Ю.А. Шульман; опубл. 27.12.97. Бюл. № 36. - 2с: ил.
16. А.С. 834085. СССР. Способ очистки поверхности воды от нефти и нефтепродуктов /Токунов В.И., Хейфец И.Б., Бойко В.В.; опубл. 30.05.81. Бюл. № 20. -2с: ил.

Рецензент: к.т.н. Баканов К.Т.