

*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 загрязнениям контактировать с большой поверхностью в единицу времени. В процессе поглощения нефти волокна сорбентов способны раздвигаться, создавая специфическую структуру сорбента - 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 нефтепоглочителей. 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 м<sup>2</sup>/г. Например, для буроугольного сорбента удельная поверхность мезопор с радиусом в интервале 1,5-4,5 нм составляет 107-240 м<sup>2</sup>/г и при оптимальных условиях получения может достигать 268 м<sup>2</sup>/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/см<sup>3</sup>.

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 SiO<sub>2</sub> 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.**