

УДК 546.05

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ
СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ПРИ
ЛИКВИДАЦИИ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ**

Марченко Людмила Анатольевна
к.х.н., доцент

Белоголов Ефим Анатольевич
аспирант

Марченко Артем Андреевич
студент

Бугаец Ольга Николаевна
к.х.н., доцент

Боковикова Татьяна Николаевна
д.т.н., профессор
*Кубанский государственный технологический
университет Краснодар, Россия*

Исследованы технические характеристики ряда сорбционных материалов, оценена возможность их применения для очистки поверхностных и сточных вод от нефти и нефтепродуктов. Установлены закономерности процесса очистки нефтесодержащих вод, учитывающие процессы фильтрования и сорбции. Оценена сорбционная емкость сорбентов и проанализированы факторы, на нее влияющие, подобраны оптимальные условия проведения процесса сорбции в зависимости от условий и характера объектов очистки. Рассмотрена возможность доочистки нефтесодержащих вод от ионов тяжелых металлов синтезированным неорганическим сорбентом

Ключевые слова: СОРБЦИОННАЯ ЕМКОСТЬ, МОДИФИКАЦИЯ, СОРБЕНТЫ, ФИЛЬТРАЦИЯ, ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ, ПОЛЛЮТАНТЫ, НЕФТЕСОДЕРЖАЩИЕ ВОДЫ, ОЧИСТКА

UDC 546.05

**FEASIBILITY STUDY OF SORPTION
CLEANING IN THE OIL CONTAMINATION
LIQUIDATION**

Marchenko Lyudmila Anatolyevna
Cand.Chem.Sci, associate professor

Belogolov Efim Anatolyevich
postgraduate student

Marchenko Artem Andreevich
student

Bugaets Olga Nikolaevna
Cand.Chem.Sci, associate professor

Bokovikova Tatiana Nikolaevna
Dr.Sci.Chem., professor
*Kuban State University of Technology
Krasnodar, Russia*

In the article, we have investigated a number of characteristics of the sorption materials, the possibility of their use for the treatment of surface and waste water from oil and oil products. The rules of the cleaning oily water, the analytical solution for sorption purification process that takes into account the processes of filtration and sorption are listed. We have also estimated sorption capacity of sorbents and analyzed factors that influence it; the optimal conditions of the sorption process, depending on the conditions and the facilities for cleaning are sorted out. The possibility of purification of oil-contaminated water from heavy metal ions with the synthesized non-organic sorbent is shown

Keywords: ADSORPTION CAPACITY, MODIFICATION, SORBENTS, FILTRATION, HEAVY METAL IONS, POLLUTANTS, OILY WATER PURIFICATION

В современную эпоху нефть добывается на 15 % поверхности земного шара, в том числе, более чем на 1/3 поверхности суши [1,3]. Нефть и продукты ее переработки составляют неотъемлемую часть современного мира: это не только топливо, растворители, различные смазочные материалы и т.д., но еще и колоссальные денежные эквиваленты. В мире насчитывается более 40 тысяч нефтяных месторождений – потенциальных очагов воздействия на природные геосистемы, кроме того загрязнением окружающей среды

углеводородами всегда сопровождаются процессы переработки, транспортировки и хранения нефти. В настоящее время ежегодно во всем мире добывается от 2 до 3 млрд. т нефти, и по приближенным данным, ежегодно поверхность земного шара загрязняется порядка 30 млн. т нефти, однако прибыль от нефтедобычи и нефтепереработки несоизмерима с отрицательным влиянием этой отрасли на экологию нашей планеты. Проблемы нефтяного загрязнения окружающей среды с каждым годом все более обостряются и начинают приобретать глобальный масштаб, поэтому сегодня становится актуальной разработка технологии по ликвидации разливов нефтепродуктов, новых технологических схем очистки сточных вод от нефтезагрязнений, которые должны соответствовать современным требованиям - быть максимально доступными, удобными, экологически чистыми и экономически целесообразными[2,5].

Анализ литературных данных показал, что нет универсального метода и средств для очистки поверхности водоемов, грунта и сточных вод от нефти и нефтепродуктов, так как характеристика местности и водной среды, в конечном счете, будут определять выбор метода очистки, материалов и оборудования.

Среди методов успешно применяемых для решения этой задачи одним из самых эффективных способов является сорбционная очистка, к преимуществам которой относятся возможность удаления загрязнений самой широкой природы до любых остаточных концентраций, управляемость процессом, отсутствие вторичных загрязнений[4].

В связи с этим, экспериментальное исследование свойств различных сорбентов по отношению к органическим поллютантам, растворенным в воде, оценка возможности их использования для снижения загрязнения природной среды и минимизации воздействия различных производств на окружающие экосистемы, остается актуальной задачей и требует более совершенного и рационального подхода.

Нами исследованы свойства сорбционных материалов и оценена возможность их использования для очистки нефтесодержащих вод обеспечивающей экологическую безопасность окружающей среды при обращении с нефтью и нефтепродуктами.

В результате работы мы:

- Обобщили представления о нефтесодержащих водах, методах их очистки, эффективности используемого при этом оборудования.

- создали базу данных, в которую входят характеристики наиболее часто используемых сорбентов и сведения о целесообразности их применения при выбранных условиях эксплуатации.

- оценили сорбционную емкость сорбентов и проанализировали факторы, на нее влияющие.

- теоретически проанализировали и подобрали наиболее оптимальные условия проведения процесса сорбции в зависимости от условий и характера объектов очистки.

- теоретически рассчитали возможность доочистки нефтесодержащих вод от ионов тяжелых металлов.

Оценка существующих методов очистки объектов окружающей среды от нефтяных загрязнений позволяет выявить наиболее эффективные и перспективные направления, к которым, прежде всего, относятся физико-химические методы, в том числе сорбционные методы. Проведенный анализ литературных данных показал, что на сегодняшний день отсутствуют систематизированные данные по эффективности использования различных типов сорбентов, сопоставительный анализ, а также границы применимости сорбентов.

При оценке эффективности сорбентов были исследованы их основные характеристики: нефтеемкость, влагоемкость и плавучесть.

В качестве поллютантов в работе исследовались тяжелые нефтепродукты наиболее часто находящиеся в обращении – керосин ТС-1, .

дизельное топливо (летнее), мазут Ф-5 и сырая нефть. Следует отметить, что вязкость выбранных нами нефтепродуктов имеет десятикратное различие и составляет 36,2 мм²/с - для мазута и 1,25 2 мм²/с - для керосина, что важно для практического применения результатов исследований. В качестве сорбентов, для сравнения, использовали сорбент СТГГ, представляющий собой терморасщепленный графитовый тонкодисперсный материал, сорбент Лесорб-Экстра -гранулированный сорбционный материал на основе вспученных и гидрофобизированных природных алюмосиликатов, Эколан– сорбент на основе древесных опилок и неорганический сорбент на основе совместно осажденных гидроксидов алюминия и железа , синтезированный на кафедре неорганической химии КубГТУ. Практическая значимость последнего, исходя из наших предположений, заключается в доочистке нефтесодержащих сточных вод от ионов тяжелых металлов. Известно, что сорбция нефти и нефтепродуктов различными сорбентами существенно зависит от плотности самого сорбента, времени его насыщения, вязкости нефти, толщины пленки нефти на поверхности.

Основным показателем, характеризующим эффективность сорбентов, является их сорбционная емкость, то есть способность поглощать максимально возможное количество сорбата единицей массы сорбента. Определение нефтеемкости проводилось по ТУ 2164-001-23074353-97.

Нами определена полная сорбционная емкость сорбентов, время сорбции составляло 5, 10, 20, 40, 60 минут.

Данные по определению нефтеемкости сорбентов по нефти приведены в табл. 1.

Таблица 1 - Нефтеемкость сорбентов по нефти

Сорбент	время				
	5 мин.	10 мин.	20 мин.	40 мин.	60 мин.
СТРГ	38,9	41	43	44,8	46
ЛЕСОРБ ЭКСТРА	18,6	19,3	19,4	19,5	19,8
ЭКОЛАН	7,2	10,3	11,3	11,5	11,5

Анализ полученных данных показывает, что в процессе сорбции нефти, сорбенты насыщаются ею в течение 10 минут, в дальнейшем происходит медленное заполнение пространства между порами в капиллярной структуре сорбентов. С целью определения возможности использования сорбентов для очистки промышленных сточных вод от нефтепродуктов была изучена их сорбционная активность по отношению к дизельному топливу, керосину, мазуту в статических условиях. Данные по определению сорбционной емкости по мазуту, ДТ и керосину приведены в табл. 2, 3,4.

Таблица 2 - Сорбционная емкость сорбентов по керосину

Сорбент	Сорбционная емкость, г/г					
	5 мин.	10 мин.	20 мин.	40мин.	60 мин.	
СТРГ	33,7	38,5	40,1	40,7	39,7	
ЛЕСОРБ ЭКСТРА	14,7	16	16,4	16,6	16,5	
ЭКОЛАН	5,8	7,1	7,3	7,5	7,6	

Таблица 3 - Сорбционная емкость сорбентов по дизельному топливу ДТ

Сорбент	Сорбционная емкость, г/г					
	5 мин.	10 мин.	20 мин.	40мин.	60 мин.	
СТРГ	47,3	47,8	47,7	48	48,5	
ЛЕСОРБ ЭКСТРА	15,5	16	16,4	17	17,4	
ЭКОЛАН	6,6	6,9	7,6	8,4	8,4	

Таблица 4 - Сорбционная емкость сорбентов по мазуту

Сорбент	Сорбционная емкость, г/г					
	0 мин.	5 мин.	10 мин.	30 мин.	60 мин.	120 мин.
СТРГ	0	33,7	38,5	40,1	40,7	39,7
ЛЕСОРБ ЭКСТРА	0	14,7	16	16,4	16,6	16,5
ЭКОЛАН	0	5,8	7,1	7,3	7,5	7,6

Как видно, СТГ практически полностью насыщается дизельным топливом за 10 мин. Такого быстрого насыщения не наблюдается для других исследуемых сорбентов.

Из результатов экспериментов по определению сорбционной емкости сорбентов видно, что поглощаемость керосина всеми исследуемыми сорбентами меньше, чем дизельного топлива. Это объясняется различиями в вязкости нефтепродуктов, т.е. с ростом вязкости поглотительная способность увеличивается.

Эффективность процесса сорбции оценивали флуориметрическим и хроматографическим методами по степени извлечения нефтепродуктов из растворов. Сорбенты оставляли в контакте с раствором на 1 час, после чего твердую фазу отделяли декантацией, нефтепродукты экстрагировали гексаном при соотношении водной и органической фаз 5:1 и количественно определяли их остаточное содержание по интенсивности флуоресценции экстракта согласно стандартной МВИ «Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природной, питьевой и сточной воды флуориметрическим методом на анализаторе «Флюорат-02-1» , допущенной для целей государственного экологического контроля. Градуировочные растворы готовили для каждого поллютанта по «Методике приготовления исходного раствора в гексане нефтепродукта, составляющего основу загрязнения пробы»; рабочие растворы получали разбавлением исходных растворов[8].

Аналитический контроль сорбционных процессов проводили также методом газовой хроматографии на приборе «Кристалл 2000М» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой «Quadrex» (длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм) с фазой диметилпропилсилоксан в режиме программированного нагрева. Типичные хроматограммы представлены на рис. 1,2,3,4,5,6.

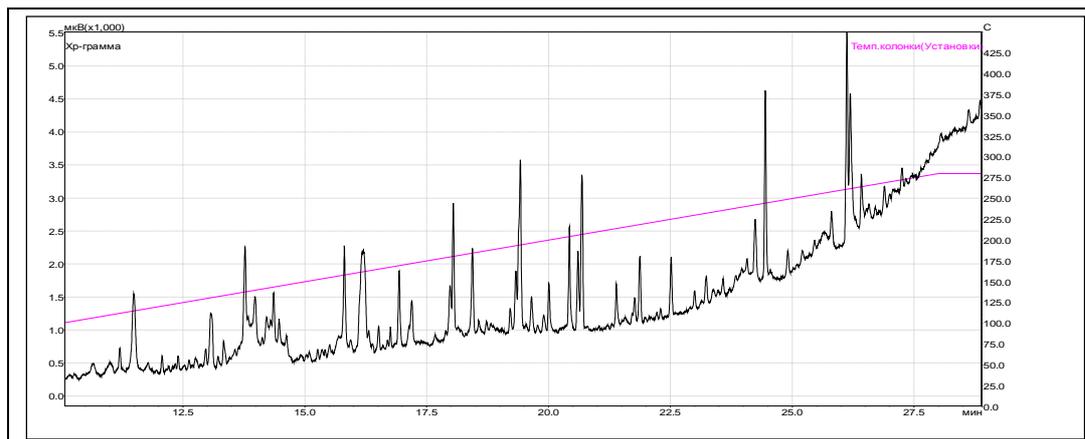


Рисунок 1 – Хроматограмма экстракта керосина до очистки сорбентом
Эколан

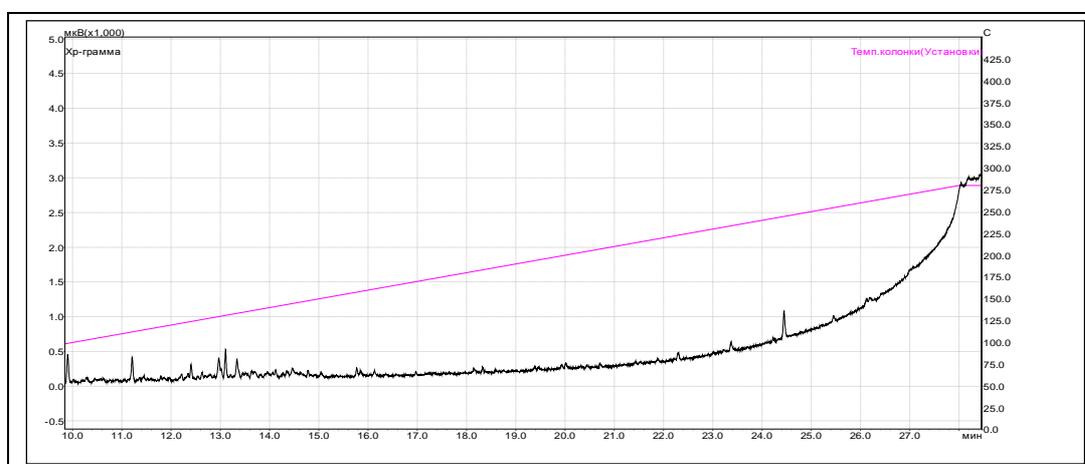


Рисунок 2 – Хроматограмма экстракта керосина после очистки

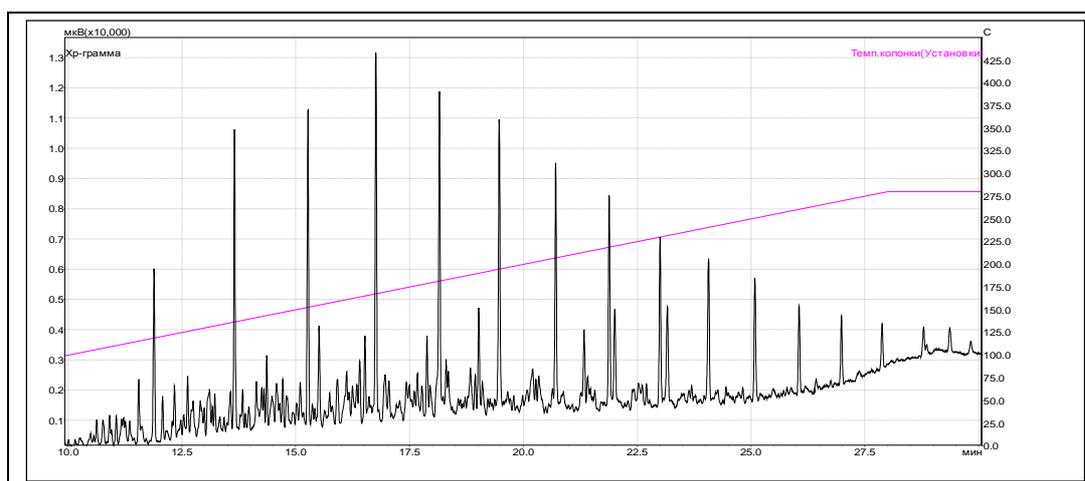


Рисунок 3 – Хроматограмма экстракта ДТ (летнее) до очистки

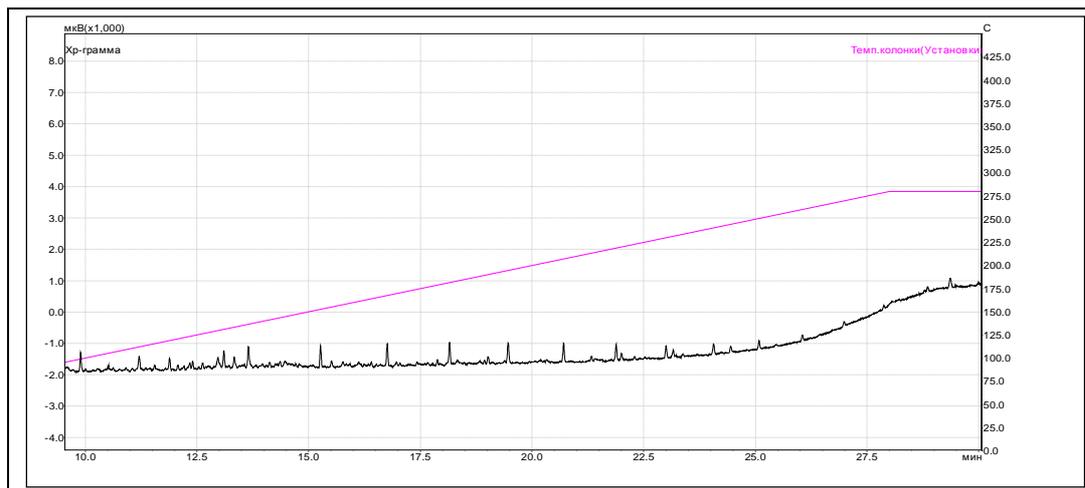


Рисунок 4 – Хроматограмма экстракта ДТ (летнее) после очистки

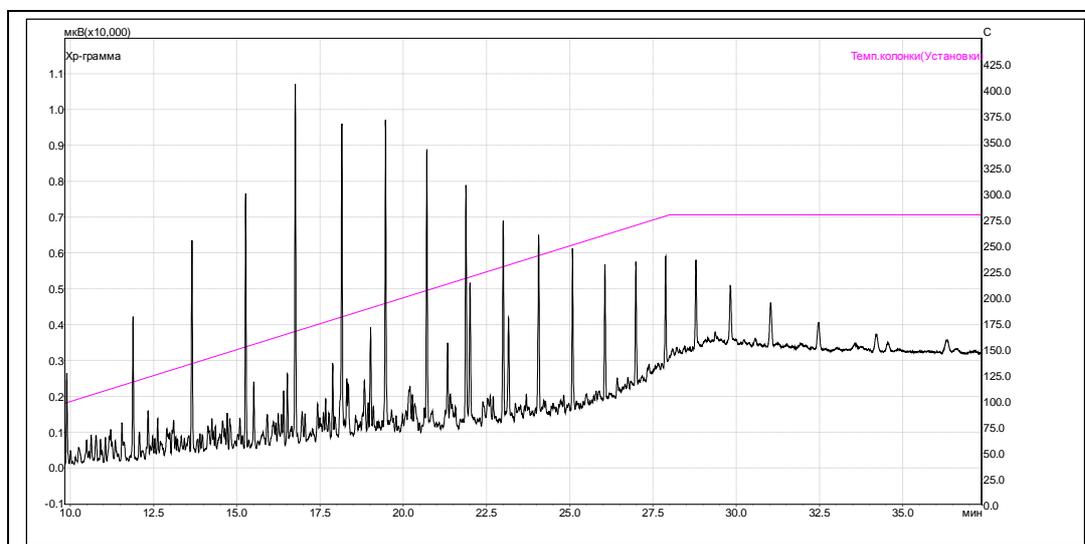


Рисунок 5 – Хроматограмма экстракта нефти до очистки

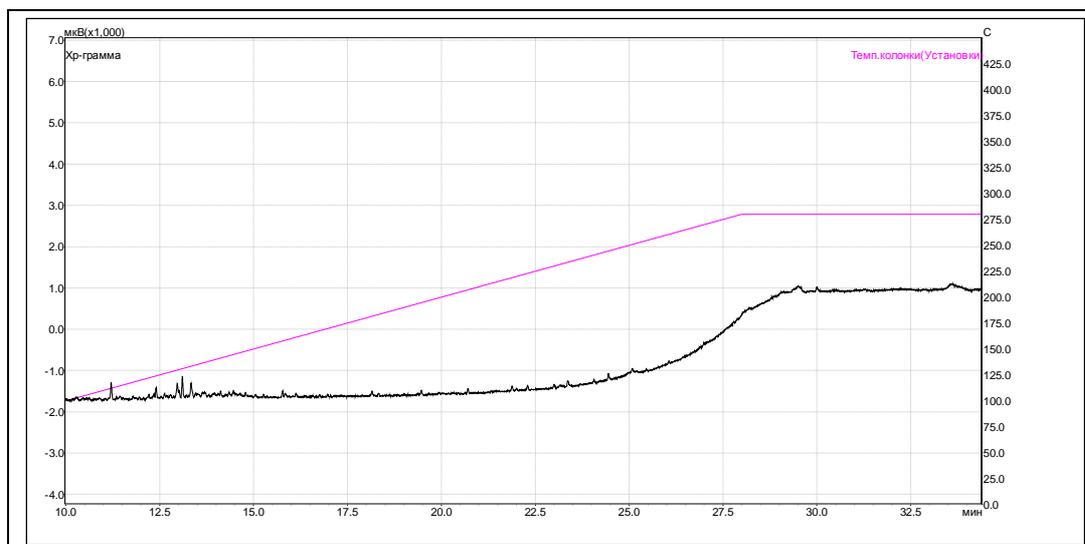


Рисунок 6 – Хроматограмма экстракта нефти после очистки

Эффективность процесса оценивали по степени извлечения $S(\%)$ нефтепродуктов из растворов по формуле:

$$S = (C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}) \cdot 100 / C_{\text{исх}},$$

где $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{кон}}$ – исходная и конечная концентрации нефтепродуктов в растворе, мг/дм³. На основании проведенных исследований делаем вывод о том, что рассматриваемые сорбенты целесообразно применять в процессах сорбционной очистки при ликвидации нефтяных загрязнений.

Учитывая особенности состава сточных вод нефтяной промышленности, содержащей ионы Pb, Cu, Zn, Ni, Mn, V, нами дополнительно проведен эксперимент доочистки нефтесодержащих вод от ионов металлов. Для этого предложен совместно осажденный сорбент на основе гидроксидов железа и алюминия, используемый в качестве фильтрующей загрузки.

Процесс очистки сточных вод, содержащих нефтепродукты осуществлялся как за счет внешней диффузии сорбируемых ионов к поверхности зерна адсорбента, так и внутренней диффузии ионов по мезо- и макропорам внутрь зерна, т.е. протекает в смешанно-диффузионной области кинетики сорбции [6,7].

Испытания показали, что полученный сорбент позволяет производить очистку сточных и промывных вод гальваноцеха до норм ПДК.

Дальнейшее развитие работы планируется в направлении расширения области применения синтезированных нами сорбентов и внедрение их в производство.

Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы», соглашение №14.В37.21.0819.

Список литературы

1. Л.А. Марченко. Синтез неорганических сорбентов на основе гидроксидов металлов и их систем. [Текст] / Л.А. Марченко, Т.Н. Боковикова, О.В. Новоселецкая, Н.Н. Полуляхова // Изв.вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. Ростов-на Дону. 2005. Приложение к № 1. С.54-63.
2. Л.А. Марченко. Технологические особенности получения сорбентов на основе гидроксидов металлов [Текст] / Л.А.Марченко, О.В. Новоселецкая, В.В. Шерстова, Н.Г. Шкода // Современные наукоемкие технологии. - М.- 2005. № 5. С. 43.
3. Л.А. Марченко. Сорбционная доочистка сточных вод [Текст] / Л.А. Марченко, Т.Н. Боковикова, А.С. Шабанов // Экология и промышленность России. 2007. № 10. С.53-55.
- 4.Л.А. Марченко. Влияние совместно-осажденных гидроксидов на сорбцию ионов тяжелых металлов[Текст] / Л.А. Марченко, А.А. Марченко // Сорбционные и хроматографические процессы.2009. Том 9, выпуск 6, 2009г, с.868-877.
5. Л.А. Марченко. Новые пути синтеза сорбентов для решения сложных технологических задач. [Текст] / Л.А. Марченко, Т.Н. Боковикова, Е.А.Белоголов, А.А. Марченко// Сорбционные и хроматографические процессы.2009. Том 9, выпуск 6, 2009г, с. 877-883.
- 6.Л.А. Марченко.Прикладные проблемы совершенствования сорбционного концентрирования ионов тяжелых металлов сорбентами со структурой брусита [Текст] / Л.А. Марченко, А.А. Марченко, А.С. Шабанов, А.С. Гакало //В мире научных открытий. 2010. №1 (07), часть 4,с. 73-79.
7. А.А. Марченко. Ресурсосберегающие технологии безопасной утилизации загрязнителей из нефтесодержащих сточных вод [Текст] /А.А.Марченко// Сборник трудов Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «производство. Технология. Экология». 2011г., с.224-228.
- 8.З.А. Темердашев. Очистка вод от углеводородов с использованием углеродсодержащих сорбентов в динамическом режиме[Текст]/ З.А. Темердашев, Н.В. Киселева, Т.Н. Мусорина// защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе.2009.№11,с.39-42.