

УДК 502.37

05.00.00 Технические науки

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ОЧИСТКИ ВОД ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ**

Привалова Наталья Михайловна
к.х.н., доцент,
dodoka57@mail.ru

Двадненко Марина Владимировна
к.х.н., доцент,
meriru@rambler.ru
*Кубанский Государственный Технологический
университет, Краснодар, Россия*

Некрасова Алина Александровна
Эксперт
midel80@mail.ru
*ЭКЦ ГУ МВД России
по Краснодарскому краю, Краснодар, Россия*

Привалов Дмитрий Михайлович
Магистр
privaldo@mail.ru
*Кубанский Государственный Технологический
университет, Краснодар, Россия*

В настоящее время существуют сорбенты, как природные, так и модифицированные, которые позволяют одновременно очищать воды от различных загрязнителей, например от ионов тяжёлых металлов и нефтепродуктов. Был получен новый модифицированный сорбент с использованием золь-метода. Данный сорбент представляет собой гранулы совместно осаждённых гидроксидов магния и алюминия, имеющих слоистую структуру. Для характеристики структуры исследуемых систем был проведен рентгенофазовый анализ. Изучение механизма взаимодействия сорбента с ионами тяжелых металлов проводили путем исследования химического состава сорбента и состояния адсорбированных ионов методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Сделан вывод, что модифицированный неорганический сорбент на основе гидроксидов магния и алюминия обладает рядом отличительных особенностей и преимуществ перед другими фильтрующими материалами

Ключевые слова: ОЧИСТКА ВОД,
СОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ,
НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ,
ОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ,
СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Doi: 10.21515/1990-4665-127-025

UDC 502.37

Technical sciences

**PERFECTION OF CLEARING OF WATERS
FROM PETROLEUM TECHNOLOGY**

Privalova Natalia Mikhailovna
Cand.Agr.Sci., associate professor
dodoka57@mail.ru

Dvadenko Marina Vladimirovna
Cand.Agr.Sci., associate professor
meriru@rambler.ru
*Kuban State University of Technology,
Krasnodar, Russia*

Nekrasova Alina Aleksandrovna
Expert
midel80@mail.ru
*ECC MD MIA of Russia in the Krasnodar, region,
Krasnodar, Russia*

Privalov Dmitry Mihailovich
Master
privaldo@mail.ru
*Kuban State University of Technology,
Krasnodar, Russia*

Nowadays there are sorbents, both natural, and modified, which allow to clear waters from variety of pollutants simultaneously, for example from ions of heavy metals and petroleum. We have received a new modified sorbent with use of a sol-method. The given sorbent represents beads in common besieged magnesium hydroxide and aluminum having layered structure. For the characteristic of the structure of the researched systems we have carried out an X-ray analysis. Studying the mechanism of interaction of the sorbent with ions of heavy metals was carried out with the use of the research of chemical structure of the sorbent and the condition of adsorbed ions by methods of IR spectroscopy and X-ray analysis. The conclusion was made, that modified inorganic sorbent on a basis of magnesium hydroxide and aluminum has a number of distinctive features and advantages comparing to other filtering materials

Keywords: WATER PURIFICATION, SORPTION
CLEANING METHOD, INORGANIC SORBENTS,
ORGANIC SORBENTS, SORPTION PROPERTIES

В настоящее время проблема загрязнения окружающей среды приобретает всё большую актуальность. Одним из видов загрязнения окружающей среды является загрязнение нефтью, тяжёлыми металлами и другим токсическими веществами как сточных, так и поверхностных вод.

Загрязнения водных ресурсов является одним из наиболее опасных, так как вода является источником жизни для растительности, а также средой обитания для многих животных. Просачиваясь в почву, загрязнённые воды насыщают её вредными веществами. Таким образом, почва и сама становится источником загрязнения.

Существуют различные способы очистки вод, позволяющие эффективно извлекать загрязняющие вещества, в том числе тяжёлые металлы и нефтепродукты, содержащиеся в них в различных видах. Существующие способы и методы очистки обладают своими достоинствами и недостатками[1,4,5]. Необходимость использования того или иного способа определяется видом, масштабом загрязнения, составом и состоянием загрязняющих веществ[7-12]. Не последнюю роль в выборе того или иного сорбента играет его стоимость, а именно экономическая эффективность.

Необходимо отметить, что наиболее эффективный результат достигается при стадийной очистке с использованием различных технологий и материалов на разных стадиях. Наиболее перспективным направлением в данной области является исследование и разработка сорбционных методов очистки. В пределах этого направления особое внимание уделяется природным материалам, так как они являются экологически безопасными и их использование является экономически эффективным[2,3,6].

Основной проблемой, связанной с использованием природных материалов в качестве сорбентов является недостаточно выраженные сорбционные свойства этих материалов. Решение данной проблемы может

решить модификация такого материала, вследствие чего, улучшаются его сорбционные свойства и, следовательно, эффективность его использования[11,12].

Некоторые сорбенты, как природные, так и модифицированные позволяют одновременно очищать воды от различных загрязнителей, например от ионов тяжёлых металлов и нефтепродуктов. Примером такого сорбента может служить новейшая разработка – модифицированный сорбент, полученный с использованием золь-метода.

Данный сорбент представляет собой гранулы совместно осаждённых гидроксидов (СОГ) магния и алюминия, имеющих слоистую структуру. Перспективность использования данного вещества обуславливается простотой его изготовления, высокой устойчивостью, а также более низкой стоимости на единицу сорбционной ёмкости, по сравнению с синтетическими смолами, применяемыми для аналогичных целей.

Отличительной чертой данного сорбента является то, что впервые в процессе очистки от ионов тяжелых металлов в концентрациях, превышающих предельно допустимые нормы, предлагается использовать смесь двух гидроксидов металлов в соотношении 70:30, полученных путем совместного осаждения.

Применение данного сорбента возможно для очистки сточных вод промышленных предприятий от ионов тяжёлых металлов. Кроме того, он может использоваться для очистки вод от нефтепродуктов.

Технология получения вышеуказанного модифицированного сорбента довольно проста и заключается в следующем. Совместно осажденные гидроксиды алюминия и магния были получены непрерывным способом, путём сливания одновременно в пятикратный объем воды из трех бюреток растворов нитратов алюминия, магния и гидроксида натрия, при этом раствор интенсивно перемешивался магнитной мешалкой, скорость сливания реагентов 2-3 мл в минуту, рН осаждения 9,5-10,5 в зависимости от

содержания Mg(II), при этом концентрация нитрата алюминия оставалась постоянной, а концентрацию нитрата магния изменяли таким образом, чтобы соотношение Al(III) –Mg(II) составляло, соответственно, 50:50, 70:30 и 30:70 весовых процентов. Содержание алюминия и магния в смеси контролировали рентгенофлуоресцентным методом анализа. Осадок выдерживали в маточном растворе в течение 24 часов, отмывали дистиллированной водой методом декантации до отрицательной реакции на ионы NO_3^- как в растворе, так и в самом осадке, затем осадок отжимали и подвергали гранулированию, помещая пастообразный материал в формы и высушивая при температуре 120 °С.

Данный модифицированный сорбент предполагается использовать в качестве загрузки фильтра. Для того чтобы эффективно использовать сорбент в назначении фильтрующего материала, необходимо чтобы он обладал определёнными свойствами, прежде всего зернистой структурой. Этого можно достичь путём гранулирования сорбента. Выбор размера гранул зависит от гидравлического сопротивления аппарата скорости массообмена. Таким образом, размер гранул является компромиссным решением между стремлением снизить гидравлическое сопротивление аппарата и обеспечить высокие скорости массообмена.

Существует достаточно большое количество способов получения гранулятов различных неорганических сорбентов. Выбор того или иного способа зависит от состава синтезируемого сорбента и используемого сырья. Основными факторами при выборе способа гранулирования модифицированного сорбента на основе гидроксидов магния и алюминия являлись прочность полученных гранул и их гарантированная доступность для процессов массообмена. Учитывая тот факт, что гидроксид магния имеет способность к поликонденсации с образованием механически прочных структур, не следует в данном случае добавлять связующее вещество.

Для характеристики структуры исследуемых систем был проведен рентгенофазовый анализ. Гексагональная решетка продуктов соосаждения в системе СОГ алюминия и магния построена из упорядоченных слоев $Mg(OH)_2$, между которыми располагаются неупорядоченные слои гидроксида алюминия, однако, данную точку зрения разделяют не все авторы рассматриваемых работ. Поэтому заранее нельзя предсказать структуру продуктов соосаждения в интересующих нас систем.

Образцы совместно осажденных гидроксидов, подсушенные при определенной температуре, измельчали в агатовой ступке и уплотняли в кюветах, в которых проводили съемку.

Полученные данные рентгенофазового анализа позволяют сделать вывод, что в процессе соосаждения образуется не алюминат магния, а «двойные слоистые структуры», построенные из упорядоченных слоев гидроксида магния, между которыми расположены неупорядоченные слои оксогидроксида алюминия.

Изучение механизма взаимодействия сорбента с ионами тяжелых металлов проводили путем исследования химического состава сорбента и состояния адсорбированных ионов методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Установлено, что на всех спектрах в области поглощения свободных групп OH^- наблюдается смещение полосы 3690 см^{-1} в низкочастотную область, что говорит об уменьшении количества этих групп в сорбенте при адсорбции на нем ионов металлов. В то же время появляются интенсивные широкие полосы с максимумом в области 2455 см^{-1} , которые могут соответствовать валентным колебаниям OH^- групп гидроксидов, а также гидроксокомплексов. На спектре образца с адсорбируемыми ионами меди наблюдается не только уменьшение интенсивности полосы свободных групп OH^- , но и появление четких полос новой фазы – водного сульфата с частотами полос 600, 780, 870, 10075, 1115, 1135, 1630, 3275 и 3414 см^{-1} . Образование новых фаз подтверждается

результатами рентгенофазового анализа: на рентгенограммах зафиксировано образование новой кристаллической фазы $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 6,98; 5,31; 3,47; 2,71; 2,62; 2,42; 2,30; 2,27; 2,02; 1,54 \text{ \AA}$), а также оксида меди ($d = 2,53; 2,33; 1,95; 1,87; 1,71; 1,59, 1,51 \text{ \AA}$).

Таким образом, механизм сорбции для двухзарядных ионов металлов описывается как реакциями ионного обмена, так и «неионообменной сорбцией»: ионы магния в структуре сорбента замещаются катионами Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , кроме того, на поверхности сорбента катионы тяжелых металлов, попадая в щелочную среду, образуют труднорастворимые гидроксиды, а для цинка и гидроксокомплексы, по схеме:



Произведение растворимости гидроксидов меди (II), кадмия (II), цинка и свинца(II) в сотни раз меньше произведения растворимости гидроксида магния, поэтому равновесие химического взаимодействия смещается в сторону образования труднорастворимых гидроксидов. Кроме того, из адсорбента в воду дополнительно диффундируют ионы магния, что также способствует повышению pH среды. Диффузия катионов магния возможна благодаря невысокой прочности связей с кристаллической решеткой катионита. Таким образом, формируются мицеллы гидроксидов тяжелых металлов с дальнейшим укрупнением их в агрегаты, образованием и ростом коллоидной структуры за счет сил электростатического взаимодействия между положительно заряженной поверхностью зерен адсорбента и отрицательно заряженными мицеллами гидроксидов тяжелых металлов. Из этого следует, что поглощение ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} происходит не только за счет ионного обмена сорбируемых катионов с ионами магния, но и за счет образования гидроксидов, аква- и гидроксокомплексов, образующихся в результате взаимодействия металлов с OH –группами на поверхности сорбента.

Сорбция ионов меди сопровождается образованием химических соединений.

Полученный сорбент позволяет эффективно производить очистку вод, загрязнённых ионами тяжёлых металлов при их совместном присутствии. Его использование также возможно для извлечения и последующей концентрации ионов тяжёлых металлов из загрязнённых сточных вод различных промышленных предприятий. Данный модифицированный сорбент может применяться как компонент фильтров, используемых для очистки сточных и талых вод, например в снегоплавильных установках.

Модифицированный неорганический сорбент на основе гидроксидов магния и алюминия обладает рядом отличительных особенностей и преимуществ перед другими фильтрующими материалами. А именно:

- высокая сорбционная ёмкость, которая позволяет проводить очистку природных и сточных вод одновременно от ионов тяжёлых металлов, нефтепродуктов, фосфатов и хлорорганических соединений;
- на эффективности очистки вод не отражаются колебания концентраций одного или нескольких загрязняющих веществ. Модифицированный сорбент позволяет даже при низких температурах воды одновременно извлекать весь комплекс загрязнений;
- простота, надёжность, эффективность технологии производства;
- регенерация загрузки непосредственно в фильтре в течение часа;
- в результате технологического процесса образуется небольшое количество экологически безопасных отходов.

Применение данного сорбента является экономически эффективным и обусловлено следующими факторами:

- обладает более низкой, по сравнению с сорбентами аналогичного назначения, стоимостью. Стоимость за тонну составляет 100 тыс. рублей,

что в 5-10 раз меньше стоимости активированного угля и ионообменных смол;

- при использовании модифицированного сорбента снижается количество применяемых химических веществ, например хлора, коагулянтов и флокулянтов;

- применение в очистке сточных вод сорбента позволит повысить экологическую безопасность и эффективность сооружений;

- очистка сточных вод позволяет избежать платежей и штрафов за сброс неочищенных стоков.

Таким образом, сорбент является перспективной разработкой и, возможно, в будущем будет широко использован для очистки сточных вод.

Подобная очистка позволит вторичное использование вод в производственном цикле, что окажет существенное влияние на сбережение ресурсов. Такая технология сделает возможным переход к устойчивому водопотреблению и созданию замкнутых производственных циклов.

В настоящее время стоимость процесса производства является весьма важным фактором, который необходимо учитывать при выборе технологии. Экономически предприятию гораздо выгоднее в процессе производства использовать минимум свежей воды. Использование очищенных сточных вод в повторных производственных циклах позволяет минимизировать потребление чистой воды, а также количество сточных вод.

Существуют предположения, что данный модифицированный сорбент можно использовать для очистки вод от нефтяных загрязнений, однако исследования в этом направлении до настоящего времени не проводились. Таким образом, изучение взаимодействия данного сорбента с нефтепродуктами, содержащимися в воде, для борьбы с загрязнениями является актуальной научной задачей.

Литература

1. Привалова Н.М., Двадненко М.В., Марочкина С.Г., Лявина Е.В. Магнитожидкостная очистка промышленных нефтезагрязненных сточных вод // Успехи современного естествознания. – 2009. – №7. – С.151-152.
2. Двадненко М.В., Привалова Н.М., Кудаева И.Ю., Степура А.Г. Выбор адсорбента для очистки сточных вод // Современные наукоемкие технологии. – 2010. – №10. – С.213-214.
3. Двадненко М.В., Привалова Н.М., Кудаева И.Ю., Степура А.Г. Адсорбционная очистка сточных вод // Современные наукоемкие технологии. – 2010. – №10. – С.214-215.
4. Двадненко М.В., Привалова Н.М., Беленькова Ю.И. Обезвреживание и очистка сточных вод // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2012. – № 2. – С. 56.
5. Боковикова Т.Н., Степаненко С.В., Капустянская Ж.В., Марченко Л.А., Двадненко М.В., Привалова Н.М., Ефименко С.А. // Способ очистки нефтесодержащих сточных вод. Патент на изобретение RUS 2333158 20.12.2006
6. Двадненко М.В., Привалова Н.М., Лявина Е.Б., Процай А.А., Динченко Ю.В. Использование сорбционной технологии для очистки нефтесодержащих сточных вод // Фундаментальные исследования. – 2009. – № 5. – С.45-46.
7. Привалова Н.М., Двадненко М.В., Хруцкий К.Ю., Лявина Е.В. Биологическая очистка промышленных нефтезагрязненных сточных вод // Успехи современного естествознания. – 2009. – №5. – С.81-82.
8. Привалова Н.М., Двадненко М.В., Некрасова А.А., Попова О.С., Привалов Д.М. Исследование методов очистки вод от загрязнений нефтью и нефтепродуктами // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. – 2015. №113. С.307-306.
9. Привалова Н.М., Двадненко М.В., Некрасова А.А., Попова О.С., Привалов Д.М. Исследование методов очистки вод от загрязнений нефтью и нефтепродуктами // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского аграрного университета. – 2015. №113. С.307-316.
10. Привалова Н.М., Двадненко М.В., Некрасова А.А., Попова О.С., Привалов Д.М. Очистка нефтесодержащих сточных вод с помощью природных и искусственных сорбентов // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского аграрного университета. – 2015. №113. С.297-306.
11. Щербаков В.Г., Ксандопуло С.Ю., Александрова А.В. Сорбционные свойства плодовой оболочки современного подсолнечника к растительному маслу и другим неполярным органическим жидкостям // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 2003. №5-6. С.27-28.
12. Овчинникова А.А., Александрова А.В. Исследование способов модификации свойств полисахаридных сорбентов // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2011. № 71. С.171-188.

References:

1. Privalova N.M., Dvadnenko M.V., Marochkina S.G., Ljavina E.V. Magnitozhidkostnaja ochistka promyshlennyh neftezagryznennyh stochnyh vod // Uspehi sovremennogo estestvoznaniya. – 2009. – №7. – S.151-152.
2. Dvadnenko M.V., Privalova N.M., Kudaeva I.Ju., Stepura A.G. Vybora adsorbenta dlja ochistki stochnyh vod // Sovremennye naukoemkie tehnologii. – 2010. – №10. – S.213-214.

3. Dvadnenko M.V., Privalova N.M., Kudaeva I.Ju., Stepura A.G. Adsorbciionnaja ochildka stochnyh vod // Sovremennye naukoemkie tehnologii. – 2010. – №10. – S.214-215.

4. Dvadnenko M.V., Privalova N.M., Belen'kova Ju.I. Obezvrezhivanie i ochildka stochnyh vod // Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh t fundamental'nyh issledovanij. – 2012. – № 2. – S. 56.

5. Bokovikova T.N., Stepanenko S.V., Kapustjanskaja Zh.V., Marchenko L.A., Dvadnenko M.V., Privalova N.M., Efimenko S.A. // Sposob ochildki neftesoderzhashhih stochnyh vod. Patent na izobretenie RUS 2333158 20.12.2006

6 Dvadnenko M.V., Privalova N.M., Ljavina E.B., Procaj A.A., Dinchenko Ju.V. Ispol'zovanie sorbcionnoj tehnologii dlja ochildki neftesoderzhashhih stochnyh vod // Fundamental'nye issledovanija. – 2009. – № S5. – S.45-46.

7. Privalova N.M., Dvadnenko M.V., Hruckij K.Ju., Ljavina E.V. Biologicheskaja ochildka promyshlennyh neftezagrzaznennyh stochnyh vod // Uspehi sovremennogo estestvoznanija. – 2009. – №5. – S.81-82.

8. Privalova N.M., Dvadnenko M.V., Nekrasova A.A., Popova O.S., Privalov D.M. Issledovanie metodov ochildki vod ot zagrzaznenij nef'tju i nefteproduktami // Politematicheskij setevoj jelektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta.-2015.№113. S.307-306.

9. Privalova N.M., Dvadnenko M.V., Nekrasova A.A., Popova O.S., Privalov D.M. Issledovanie metodov ochildki vod ot zagrzaznenij nef'tju i nefteproduktami // Politematicheskij setevoj jelektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo agrarnogo universiteta.2015.№113.S.307-316.

10. Privalova N.M., Dvadnenko M.V., Nekrasova A.A., Popova O.S., Privalov D.M. Ochildka neftesoderzhashhih stochnyh vod s pomoshh'ju prirodnyh i iskusstvennyh sorbentov // Politematicheskij setevoj jelektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo agrarnogo universiteta.2015.№113.S.297-306.

11. Shherbakov V.G., Ksandopulo S.Ju., Aleksandrova A.V. Sorbcionnye svojstva plodovoj obolochki sovremennogo podsolnechnika k rastitel'nomu maslu i drugim nepoljarnym organicheskim zhidkostjam // Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Pishhevaja tehnologija. 2003. №5-6. S.27-28.

12. Ovchinnikova A.A., Aleksandrova A.V. Issledovanie sposobov modifikacii svojstv polisaharidnyh sorbentov // Politematicheskij setevoj jelektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta. 2011.№ 71.S.171-188.