

УДК 502.37

05.00.00 Технические науки

**ОЧИСТКА НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ
СТОЧНЫХ ВОД С ПОМОЩЬЮ
ПРИРОДНЫХ И ИСКУССТВЕННЫХ
СОРБЕНТОВ**

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*

Попова Ольга Сергеевна
инженер-эксперт
p_olgas@mail.ru
*ООО Азово – Черноморская Экспертная
Компания, Новороссийск, Россия*

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

Настоящая статья посвящена обзору существующих природных и искусственных сорбентов, применяемых для очистки вод от нефти и нефтепродуктов. Рассмотрены как популярные, широко применяемые сорбенты, так и новые технологии, такие как сорбент Версойл, сорбент на основе отходов производства оливкового масла, сорбент на основе отходов валяльно-войлочного производства. По каждой группе веществ описаны сорбционные свойства, а также основные их достоинства и недостатки. Выявлены преимущества от использования того или иного сорбента в зависимости от его стоимости и требований, предъявляемых к качеству очистки. Основные сорбционные свойства по наиболее популярным в настоящее время органическим и неорганическим сорбентам были представлены в виде таблицы, позволяющей провести их сравнительный анализ. Сделан вывод о наибольшей перспективности сорбентов, произведённых из растительных отходов

Ключевые слова: ОЧИСТКА ВОД,

UDC 502.37

Technical science

**PURIFICATION OF OILY WASTEWATER BY
USING NATURAL AND SYNTHETIC
SORBENTS**

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

Dvadnenko Marina Vladimirovna
Cand.Chem.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 for the Krasnodar region,
Krasnodar, Russia*

Popova Olga Sergeevna
engineer expert
p_olgas@mail.ru
*Azov-Black Sea Expert Company,
Novorossiysk, Russia*

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

This article reviews the existing natural and artificial sorbents used for water purification from petroleum and petroleum products. A popular, widely used sorbents and new technologies, such as Versoil sorbent, sorbent based on the waste of olive oil production, sorbent-based waste felting production are considered. There are advantages of the use of a sorbent depends on its cost and the requirements to the quality of purification. There are advantages of the use of a sorbent depends on its cost and the requirements to the quality of purification. Main sorption properties of the most popular at the moment organic and inorganic sorbents are presented in tabular form, which allows them to conduct a comparative analysis. It was concluded, that the most promising sorbents were produced from plant waste

Keywords: WATER PURIFICATION, SORPTION

СОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ,
НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ,
ОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ,
СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

CLEANING METHOD, INORGANIC SORBENTS,
ORGANIC SORBENTS, SORPTION PROPERTIES

В настоящее время развитие нефтяной промышленности происходит быстрыми темпами. При добыче, транспортировке, переработке, а также при различных авариях наблюдается загрязнение окружающей среды. Особую актуальность приобретает проблема загрязнения водных объектов. Такое загрязнение наносит ущерб не только окружающей среде, но и прежде всего здоровью человека.

При попадании на водную поверхность нефтепродукты быстро загрязняют обширные территории, образуя на поверхности тонкую плёнку. Такая плёнка нарушает естественный газообмен, препятствуя ему. Таким образом, на местные биоценозы оказывается негативное воздействие, что приводит к изменениям в экосистеме в целом.

В настоящее время существуют различные методы, позволяющие эффективно бороться с загрязнениями окружающей среды нефтью и нефтепродуктами. К стандартным методам относятся: механический, химический, физический, физико-химический, микробиологический. Кроме того для решения данной проблемы разрабатываются всё новые методы и технологии. К ним можно отнести биосорбционный метод, озонирование воды, очистка с помощью магнитов, чистка флотационно-кавитационным методом, очистка с помощью магнитных наночастиц [1], биологическая очистка [2] и другие.

Мировой опыт решения данной проблемы показывает, что наиболее эффективным, экологически безопасным, и экономически целесообразным является метод сорбционной очистки [3]. При выборе сорбционного материала большое внимание уделяется его сорбционным характеристикам, а также стоимости изготовления и доступности сырьевой базы [3, 4]. Кроме того, выбор того или иного сорбента во многом зависит

от различных факторов, таких как: требование к качеству очистки, состояния загрязняющих веществ, этап очистки и других.

В настоящее время ведётся активный поиск материала, позволяющего наиболее эффективно бороться с нефтяными загрязнениями и обладающего относительно низкой стоимостью.

Сейчас в мире производится или используется для ликвидации разливов нефти около двухсот различных сорбентов [5]. Каждый из них обладает достоинствами и недостатками.

Все сорбенты условно делят на природные и искусственные.

Природные сорбенты. Сорбционными свойствами обладают многие природные материалы, такие как цеолиты, сапропели, торфы и т.д. Стоимость природных сорбентов в десятки раз ниже, чем искусственных, поэтому часто их не регенерируют [6]. Наиболее перспективным направлением является производство сорбентов на основе растительных остатков и отходов производства. В качестве примера можно привести древесные опилки, камышовая сечка, кора осины, шелуха гречихи, шелуха подсолнечника, отходы производства оливкового масла и другие.

Природные сорбенты в свою очередь подразделяют на неорганические и органические.

Неорганические сорбенты. К таким сорбентам относятся глины различных видов, диатомитовые породы (главным образом рыхлый диатомит – кизельгур), песок, цеолиты, туфы, пемза и т.п. [7].

С экологической точки зрения применение этого вида сорбентов для ликвидации нефтяных загрязнений в результате разливов нефти неэффективно. Причиной тому является оседание сорбентов, содержащих нефтепродукты, на дно водных объектов и накапливание их там. Таким образом, создаётся угроза вторичного загрязнения, и проблема остаётся нерешённой.

На данный момент разработан новый сорбент, Версойл. Он представляет собой вермикулитовый сорбент нефти и производится на основе вермикулита – природного минерала, образующегося в результате выветривания магнезиально-железистых слюд [8].

В качестве сорбентов возможно использование волокнистых материалов. Наиболее эффективным и технологичным является использование прессованного полипропиленового или базальтового волокна. Нефтепоглощение для прессованного полипропиленового волокна составляет 6,1–7,2 г/г, а для базальтового волокна 3,8–4,5 г/г.

Также в настоящее время происходит разработка новых сорбентов на основе природных алюмосиликатов. Данный тип сорбентов является наиболее перспективным для борьбы с загрязнениями нефтепродуктами. Этому способствуют такие их качества как низкая стоимость, доступность, возможность организации безотходного производства. Большинство из данных сорбентов являются экологически безопасными.

Основной проблемой, связанной с использованием природных материалов в качестве сорбентов является недостаточно выраженные сорбционные свойства этих материалов. Решение данной проблемы лежит в модификации такого материала, вследствие чего, улучшаются его сорбционные свойства и, следовательно, эффективность его использования.

В качестве сорбентов часто используют хлопок, торф, торфяной мох, опилки, древесные стружки, древесную муку, пеньку, солому, шелуху гречихи, шелуху подсолнечника, а также растительные отходы различных производств [9]. Наиболее широкое применение нашли древесные опилки, шерсть, торф, а также бурые угли.

В сорбционной очистке воды от органических загрязнителей используют в основном активные угли из-за их высокоразвитой поверхности, имеющей большое сродство к органическим веществам [10].

Для получения активных углей используются практически любые материалы, содержащие углерод. Исходным сырьём могут служить: древесина, уголь, отходы различных отраслей промышленности, полимеры. Гранулированные угли по отношению к нефтепродуктам (НП) и углеводородам обладают высокой сорбционной ёмкостью, около 60-200 мг/г. Данный факт позволяет их использование для доочистки нефтесодержащих сточных вод.

Ещё одним сорбентом, обладающим достаточно высокой нефтеёмкостью, сопоставимой с нефтеёмкостью модифицированного торфа, является шерсть. Недостатком её является недолговечность эксплуатации. Шерсть приходит в негодность после нескольких отжимов, вследствие насыщения её битумом.

Высокой нефтеёмкостью так же обладают древесные опилки. Недостатком, препятствующим широкому их применению для борьбы с нефтяными загрязнениями, является высокая влагоёмкость. Эту проблему можно решить путём обработки (пропитки) их различными водоотталкивающими составами, например жирными кислотами.

Подобным образом обстоят дела и с торфом, который по своей потенциальной сорбционной способности превосходит шерсть и опилки.

Сорбенты, полученные с помощью сапропеля, природного органического материала, представляют интерес в качестве нефтяных сорбентов. Их получение и использование является перспективным направлением. Причиной того являются их высокая гидрофобность, позволяющая держаться сорбенту на водной поверхности в течение не менее 72 часов как до поглощения им нефти, так и после; и экологическая безопасность.

Ещё одним перспективным сорбентом является сорбент, на основе валяльно-войлочного производства так называемый «кноп» - шерстяная пыль, образующаяся при шероховке валяльно-войлочных изделий [11].

Данный сорбент является новейшей разработкой, позволяющей эффективно бороться с нефтяными загрязнениями. Применение данного материала является экономически целесообразным.

Новейшей разработкой в области сорбционной очистки от нефтяных загрязнений является сорбент на основе отходов производства оливкового масла. По своим экономическим характеристикам (себестоимости и затратам при ликвидации нефтяных загрязнений) сорбент не уступает, а в некоторых случаях превосходит имеющиеся аналоги. Себестоимость сорбента оценивается в \$ 0,75 за кг [12].

Кроме природных сорбентов существуют искусственные сорбенты. Они разрабатываются на основе природных перлитов, вермикулита, цеолитов, алеврита, кремнезема, силикатов, вулканических шлаков и т. д. [7].

Кроме сорбентов на основе природных материалов применяются также синтетические сорбенты.

Некоторые синтетические материалы, например пенополиуретан, поглощает нефть и НП в количестве, в 20 раз превышающем собственную массу. Такой пенопласт может поглотить с поверхности воды слой нефти толщиной до 10 мм и снизить содержание нефти в воде с 4000-6000 до 10-14 мг/л [7].

Эти сорбенты не обладают высокой удерживающей способностью нефтепродуктов, т.е. у них происходит ее десорбция. В результате чего необходимо вновь повторять ту же операцию, возможно не раз [13].

Наиболее широкое применение синтетические сорбенты нашли в странах, в которых нефтехимическая промышленность достигла высокого развития. Примерами таких стран служат страны ЕС, Япония и США. Наиболее часто такие сорбенты изготавливаются из полипропиленовых волокон, формируемых в нетканые рулонные материалы разной толщины.

Кроме того, используют полиуретан в губчатом или гранулированном виде, формованный полиэтилен с полимерными наполнителями и другие виды пластиков.

Сравнение различных природных и органических материалов представлено в таблице 1.

Таблица 1

Свойства различных материалов для сбора нефти

Материал	Нефтепоглощение, г/г	Водопоглощение, г/г	Степень отжима нефти, %
Природные органические материалы			
Солома пшеничная (сечка)	4,1	4,3	36
Камышовая сечка: листья	6,1	4,6	31
Шелуха гречихи	3,0-3,5	2,2	44
Кора осины / сосны	0,5/0,3	0,8/0,8	25/0
Уголь бурый измельченный	1-2	0,2	-
Синтетические органические материалы			
Пенополистирол: гранулы	9,3	4,5	0
Волокно	7,0-12,0	6,0-11,5	80-90
Полипропилен: гранулы	1,6	0,8	0
Смола карбамидоформальдегидная:			
Куски	23,3	0,1	0
Порошок	39,6	0,1	60
Поролон: листовой гранулированный	14,5-35,2 36,9	1,3-25,9 30,7	75-85
Синтепон	46,3	42-52	94
Лавсан (волокно)	4,7-14,1	4,3-13,9	60-82
Неорганические материалы			
Вспененный никель	2,9	3,0	0
Стекловолокно	5,4	1,7	60
Графит модифицированный	40,0-60,0	0,5-10,0	10-65
Перлит	5,0 - 7,0	0,5	0
Базальтовое волокно модифицированное	37	0,5	27

Проанализировав все вышеперечисленные сорбенты можно сделать вывод о том, что каждый материал имеет свои достоинства и недостатки. Идеального материала, сочетающего в себе оптимальное соотношение качества очистки, безопасности использования и стоимости на данный момент не существует.

Выбор того или иного сорбента зависит от многих факторов, в том числе от масштабов загрязнения, его локализации, а также от стоимости самого сорбента. Наиболее эффективный результат достигается путём поэтапной очистки с использованием различных технологий и материалов.

Необходимо отметить, что наиболее перспективным направлением в использовании сорбентов является разработка и применение материалов на основе растительных отходов. Такие сорбенты при попадании в окружающую среду не наносят ей экологический ущерб. Также создание таких сорбентов поможет частично решить проблему утилизации отходов.

Таким образом, использование различных сорбентов помогает решить проблему загрязнения окружающей среды, что в свою очередь позволяет повысить безопасность жизнедеятельности человека.

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. 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.
3. Двадненко М.В., Привалова Н.М., Кудяева И.Ю., Степура А.Г. Адсорбционная очистка сточных вод // Современные наукоемкие технологии. – 2010. – №10. – С.214-215.
4. Двадненко М.В., Привалова Н.М., Кудяева И.Ю., Степура А.Г. Выбор адсорбента для очистки сточных вод // Современные наукоемкие технологии. – 2010. – №10. – С.213-214.
5. Аренс В.Ж., Гридин О.М. Эффективные сорбенты для ликвидации нефтяных разливов // Экология и промышленность России. – 1997. – февраль. – С. 32-37
6. Климов Е. С., Бузаева М. В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод: Монография. – Ульяновск: УлГТУ, 2011. 201 с.

7. Телегин Л. Г., Ким Б. И., Зоненко В. И. Охрана окружающей среды при сооружении и эксплуатации газонефтепроводов // Недра. – Москва, 1988.
8. Месяц С.П. Версойл – природный сорбент для снижения нефтяных загрязнений // Наука Москвы и регионов. – 2004. – № 2. – С. 64-69
9. Сироткина Е. Е., Новоселова Л. Ю. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов // Химия в интересах устойчивого развития – 2005. – №3. – С. 359 – 377.
10. Шведчиков Г.В. Новая технология борьбы с нефтяными загрязнениями на основе гидрофобных и олеофильных сорбентов // Общество. Среда. Развитие – 2010. – №3. – С. 225 – 228
11. Низамов Р.Х. Очистка нефтезагрязненных вод сорбционными материалами на основе отходов валяльно-войлочного производства: дис. канд. техн. наук – Казань, 2011. – 183 с.
12. Маалул С. Борьба с нефтяным загрязнением гидросферы сорбентом из отходов производства оливкового масла: дис. канд. техн. наук – Москва, 2002. – с. 124
13. Технологии воды: [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://t-water.ru/index.php/water-ecology/276-sorbenty-vdnf-sbora-nefty> (дата обращения: 26.02.2015)

References:

1. Privalova N.M., Dvadenko M.V., Marochkina S.G., Ljavina E.V. Magnitozhidkostnaja ochildka promyshlennyh neftezagryaznennyh stochnyh vod // Uspehi sovremennogo estestvoznaniya. – 2009. – №7. – S.151-152.
2. Privalova N.M., Dvadenko M.V., Hruckij K.Ju., Ljavina E.V. Biologicheskaja ochildka promyshlennyh neftezagryaznennyh stochnyh vod // Uspehi sovremennogo estestvoznaniya. – 2009. – №5. – S.81-82.
3. Dvadenko M.V., Privalova N.M., Kudaeva I.Ju., Stepura A.G. Adsorbcionnaja ochildka stochnyh vod // Sovremennye naukoemkie tehnologii. – 2010. – №10. – S.214-215.
4. Dvadenko M.V., Privalova N.M., Kudaeva I.Ju., Stepura A.G. Vybora adsorbenta dlja ochildki stochnyh vod // Sovremennye naukoemkie tehnologii. – 2010. – №10. – S.213-214.
5. Arens V.Zh., Gridin O.M. Jeffektivnye sorbenty dlja likvidacii nefjtjanyh razlivov // Jekologija i promyshlennost' Rossii. – 1997. – fevral'. – S. 32-37
6. Klimov E. S., Buzaeva M. V. Prirodnye sorbenty i kompleksony v ochildke stochnyh vod: Monografija. – Ul'janovsk: UIGTU, 2011. 201 s.
7. Telegin L. G., Kim B. I., Zonenko V. I. Ohrana okruzhajushhej sredy pri sooruzhenii i jekspluatacii gazonefteprovodov // Nedra. – Moskva, 1988.
8. Mesjac S.P. Versojl – prirodnyj sorbent dlja snizhenija nefjtjanyh zagryaznenij // Nauka Moskvy i regionov. – 2004. – № 2. – S. 64-69
9. Sirotkina E. E., Novoselova L. Ju. Materialy dlja adsorbcionnoj ochildki vody ot nefiti i nefteproduktov // Himija v interesah ustojchivogo razvitija – 2005. – №3. – S. 359 – 377.
10. Shvedchikov G.V. Novaja tehnologija bor'by s nefjtjanymi zagryaznenijami na osnove gidrofobnyh i oleofil'nyh sorbentov // Obshhestvo. Sreda. Razvitie – 2010. – №3. – S. 225 – 228
11. Nizamov R.H. Ochildka neftezagryaznennyh vod sorbcionnymi materialami na osnove othodov valjal'no-vojlochnogo proizvodstva: dis. kand. tehn. nauk – Kazan', 2011. – 183 s.
12. Maalul S. Bor'ba s nefjtjanym zagryazneniem gidrosfery sorbentom iz othodov proizvodstva olivkovogo masla: dis. kand. tehn. nauk – Moskva, 2002. – s. 124

13. Tehnologii vody: [Elektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: <http://t-water.ru/index.php/water-ecology/276-sorbenty-vdnf-sbora-nefty> (data obrashhenija: 26.02.2015)