

УДК 502.55, 628.192

Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов

Е. Е. СИРОТКИНА, Л. Ю. НОВОСЕЛОВА

Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
проспект Академический, 3, Томск 634021 (Россия)

E-mail: novoselova@ipc.tsc.ru

(Поступила 15.06.04; после доработки 17.11.04)

Аннотация

Обобщены наиболее интересные из описанных в литературе результаты по разработке и применению материалов для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов. Рассмотрены сорбенты, использующиеся как при ликвидации последствий аварийных разливов, так и при очистке нефтесодержащих сточных вод. Описаны природные (на растительной и минеральной основе), искусственные и синтетические сорбенты. Рассмотрены волокнистые (нетканые – в виде хаотически расположенных волокон, ваты, прессованные и др.) и используемые в дисперсном или гранулированном виде материалы. Отмечено, что комбинирование материалов, различных как по происхождению, так и по агрегатному состоянию, с проведением в случае необходимости дополнительной модификации (с целью усиления имеющихся или придания новых свойств) приводит к многократному повышению эффективности процесса очистки.

Оглавление

1. Введение	359
2. Адсорбенты для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов.....	361
2.1. Материалы, используемые в дисперсном и гранулированном видах	362
2.2. Волокнистые материалы	363
3. Материалы для очистки нефтесодержащих сточных вод	367
3.1. Очистка нефтесодержащих сточных вод на фильтрах из природных и искусственных материалов	368
3.2. Очистка нефтесодержащих сточных вод на комбинированных фильтрах	372
4. Заключение	375

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время перед обществом стоит глобальная задача, заключающаяся в том, чтобы освоение природных ресурсов и преобразование природных систем не сопровождалось деградацией окружающей среды. Загрязнение – это процесс ухудшения качества среды, как за счет привнесения в нее нехарактерных химических или биологических агентов, так и за счет физического воздействия. При рациональном использовании среда загрязняется слабо, восстанавливая свое качество за счет природных процессов саморегуляции и самоочищения (пассивная очистка). При нерациональном использовании сама среда не

в состоянии справиться с загрязнениями и требуется проведение активной очистки.

Как отмечено выше, выделяют физические (механическое, радиоактивное, световое, шумовое, электромагнитное и тепловое), биологические (биотическое, микро- и макробиологическое) и химические загрязнения биосферы. Классификация химических загрязнителей воды в зависимости от степени и особенностей воздействия химических веществ на живую среду выглядит следующим образом:

- биологически нестойкие органические соединения;
- малотоксичные неорганические соли;
- биогенные соединения;

– вещества со специфическими токсическими свойствами, в том числе тяжелые металлы, биологически жесткие (неразлагающиеся) органические синтетические соединения;
– нефтепродукты и др. [1–5].

Нефть и нефтепродукты (НП) составляют особую группу загрязнителей гидросферы. Загрязнение воды НП происходит при добыче, транспортировке и переработке нефти, использовании НП в качестве топлива для судовых двигателей, при промывке цистерн нефтеналивных судов, а также в результате стока воды с загрязненной НП территории суши и др. [3, 6–10, 73]. Из общей массы НП, попадающих ежегодно в моря и океаны, около 35 % составляют потери при транспортировке нефти, около 32 % выносятся реками, еще по 10 % поступает с городскими и промышленными отходами прибрежных районов, из атмосферы и природных источников [2, с. 19].

Растворимость нефти в воде незначительна, поэтому накопление НП происходит в первую очередь на поверхности и на дне водоемов [1–5, 11]. При толщине нефтяной пленки более 0.1 мм замедляются процессы как проникновения атмосферного кислорода в воду, так и удаления из воды углекислоты. Влияние НП на живые организмы проявляется в нарушениях физиологической активности, болезнях, вызванных внедрением углеводов в организм, изменениях в биологических особенностях среды обитания и т. д. Нефтепродукты

постепенно разрушаются водными микроорганизмами, но процесс этот идет медленно. Накопление нефтяных отложений на дне водоемов может приводить к созданию анаэробных условий и становиться источником вторичного загрязнения гидросферы.

Снижение концентрации нефти и НП в воде за счет самоочищения [12] происходит в результате их естественного распада, химического окисления, испарения легких фракций и биологического разрушения микроорганизмами, обитающими в водной среде. Как уже было отмечено, эти процессы характеризуются низкой скоростью, которая зависит в первую очередь от температуры среды. Так, сокращение массы нефти в пленке в первые дни после ее образования происходит преимущественно за счет испарения: за первые три дня потери достигают приблизительно 26 % при температуре воды 22–27 °С и 12 % при температуре 2–5 °С (рис. 1) [13].

В настоящее время для очистки воды от нефти и НП применяются различные методы: механические, физико-химические, химические, биохимические. Из физико-химических методов большой интерес представляет адсорбция, которая весьма эффективна и при многоступенчатой организации процесса способна обеспечить очистку до любого требуемого уровня. В качестве сорбентов используются как природные на растительной и минеральной основе (хлопок, торф, торфяной мох, опилки, древесные стружки, древесная мука, пенька, солома, глина, перлит и др.), так и искусственные и синтетические материалы на основе вискозы, гидратцеллюлозы, синтетических волокон, термопластических материалов, пенополиуретана и др. Для гидрофобизации сорбентов применяются парафин, силиконовое или нефтяное масло, моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля, высокомолекулярные соединения и др. Обработка материалов гидрофобизаторами осуществляется погружением в растворы или расплавы последних, распылением по поверхности с последующим отверждением и т. п. Сам гидрофобизатор должен обладать хорошей адгезией к материалу, равномерно распределяясь и полностью покрывая его, не вымываясь при эксплуатации и не растворяясь в НП. Максимальный эффект достигается в ре-

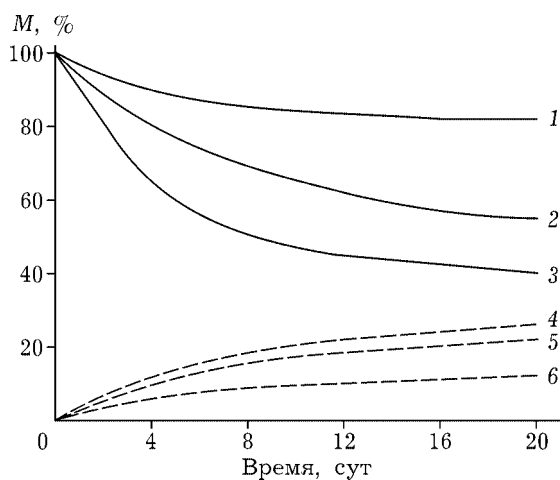


Рис. 1. Изменение массы нефтяной пленки M на поверхности воды (1–3) и на дне (4–6) в зависимости от температуры воды [13], °С: 2–5 (1, 6), 10–15 (2, 5), 22–27 (3, 4).

зультате подбора такого гидрофобизатора, применение которого позволяет исключить дополнительное введение в сорбент еще и активного вещества, обеспечивающего увеличение нефтеемкости полученного материала.

Около 25 лет назад для очистки водной поверхности от нефти был предложен адсорбент на основе соломы, обработанной полимерами (полиэтиленом, полипропиленом, полистиролом, поливинилхлоридом и т. д.). Сорбент изготавливался в виде тюфяков, обработка проводилась либо погружением соломы в раствор полимера, либо распылением его над материалом [14]. Однако такой сорбент не подлежал регенерации, обладал невысокой сорбционной емкостью, был довольно сложен в изготовлении.

Современные материалы более эффективны и технологичны. Так, предложен способ очистки воды от НП путем внесения адсорбентов в слой нефтепродуктов [15]. В качестве адсорбентов используются пористые материалы на основе шунгита, трепела, перлита, диатомита или опоки (размер частиц не более 500 мкм) и термопластичного гидрофобного полимера (размер частиц не более 300 мкм) в массовом соотношении минерал : полимер, равном 100 : (25–130). Смесь подвергается термической обработке при температуре расплава термопластичного полимера в течение 5–40 мин. В качестве термопластичного гидрофобного полимера используются полиэтилен высокого или низкого давления, отходы полиэтилена, полистирола, поливинилхлорида в виде порошка. После термообработки сорбент формуется в виде изделий различной конфигурации: дисков с толщиной 5–15 мм и диаметром 150–1000 мм; цилиндров с наружным диаметром 150–1000 мм, длиной 250–1000 мм и толщиной стенки 5–15 мм; непрерывной ленты шириной 50–1000 мм и толщиной 1.5–2.0 мм. Полученная лента сорбента с одной стороны дублируется нетканым полимерным материалом равной ширины и толщиной не более 1 мм при температуре, равной температуре плавления полимера нетканого материала. Диск, цилиндр или непрерывная лента помещаются в воду, загрязненную НП, и вращаются со скоростью 1–120 об/мин. Адсорбированные продукты постоянно снимаются ножами, щетка-

ми, отсосом. Также по этому способу адсорбент формуется в виде пластин различной конфигурации, которые погружаются в очищаемую воду и выдерживаются в течение времени, необходимого для удаления НП до ПДК, равной 0.05 мг/л. Регенерация осуществляется центрифугированием [15].

В настоящей работе сделана попытка обобщить и проанализировать некоторые приведенные в литературе данные по разработке и применению материалов для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов. Нами рассмотрены сорбенты, которые могут использоваться как при ликвидации последствий аварийных разливов, так и при очистке нефтесодержащих сточных вод (НСВ) нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятий, нефтебаз, автозаправочных станций, автомоек и т. д.

2. АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВОВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Аварийные разливы при нефтедобыче (выброс нефти на буровой платформе “Браво” в Северном море, на подводной скважине “Исток-1” в Мексике и др.) и транспортировке нефти и НП с использованием нефтепроводов, средств речной, морской, автомобильной доставки и т. д. (разрывы трубопроводов в Персидском заливе, в штате Луизиана, на Усинском нефтяном месторождении; авария танкера у побережья Франции 12 декабря 1999 г., при которой в воду поступило более 10 000 т сырой нефти и продуктов ее переработки [11] и др.) приводят к крупномасштабным потерям ценного сырья (от нескольких до десятков тысяч тонн) одновременно с очень опасным загрязнением окружающей среды [16].

Стратегия борьбы с аварийными разливами включает локализацию нефтяного пятна (слика), сбор основной массы разлитой нефти с поверхности воды с последующей ликвидацией остаточной пленки [16, 17].

Для локализации нефтяного слика на поверхности воды с одновременным поглощением разлитых НП, а также при ликвидации сплошных слоев НП толщиной до нескольких миллиметров в небольших акваториях часто используют сорбенты, заключен-

ные в проницаемые оболочки, в виде боновых ограждений различных конструкций и типов [18, 19].

При сборе разлитых нефти и НП адсорбенты используют в различных вариантах. Так, в дисперсном или гранулированном виде в тонком слое материалы в основном применяют для ликвидации отдельных пятен продуктов на поверхности воды. Ликвидацию сплошных слоев разлитых НП толщиной до нескольких сантиметров в небольшой акватории чаще всего осуществляют с помощью сорбентов, изготовленных в форме матов. Применение сорбентов в виде салфеток исключает некоторое уплотнение материала, которое иногда происходит при формировании матов и приводит к небольшому снижению емкости. В конструкциях же механизированных нефтесборщиков сорбенты используют в виде многослойных блоков, поглощающих оболочек и т. п., что обеспечивает сбор НП с поверхности воды, удаление их из поглощающих материалов с последующим отводом в сборник. Вышеперечисленные материалы для устранения аварийных разливов нефти и НП (маты, салфетки, боны, поглощительные оболочки и т. д.) изготавливаются на основе дисперсных, гранулированных и волокнистых сорбентов, подробное рассмотрение которых приведено ниже.

2.1. Материалы, используемые в дисперсном и гранулированном видах

Как упоминалось выше, из природных сорбентов весьма часто используются торф, торфяной мох, опилки, древесные стружки и др. Так, 1 кг торфяного мха поглощает 8.5 кг трансформаторного масла, 9.8 кг сырой нефти и 12.9 кг бензина [13].

Широко применяются искусственные сорбенты на основе природных перлитов, вермикулита, цеолитов, алеврита, кремнезема, силикатов, вулканических шлаков и т. д. Так, для сбора нефти с поверхности воды представляет интерес адсорбент на основе вспученного перлита, технология получения которого разработана специалистами Киевского политехнического института и Института коллоидной химии и химии воды АН Украины. Сорбционная емкость такого перлита состав-

ляет более 800 % собственной массы и максимальна при размере фракций 0.2–0.4 мм [13].

Модифицирование вспученного перлита кремнийорганическими соединениями (КОС) приводит к его гидрофобизации и повышению эффективности сбора плавающей нефти (нефтеемкость увеличивается в 3–4 раза). Другим преимуществом модифицированного КОС перлита перед вспученным является возможность его использования как для очистки открытых водоемов от НП, так и для обработки НСВ. При этом отмечают дешевизна названного материала, его технологичность (простота конструкции фильтров, а также легкость нанесения сорбента на водную поверхность с последующим сбором) в сочетании с повышенной сорбционной емкостью, составляющей около 8 г/г. Кроме того, модифицированный КОС перлит, отработанный в фильтре в динамическом режиме, в дальнейшем может быть использован для сбора плавающей нефти.

Некоторые синтетические материалы, например пенополиуретан, поглощают 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 [13].

Кроме того, сорбенты на основе пенополиуретана позволяют комплексно решать проблему сбора нефти с одновременным предотвращением ее растекания по воде. Для этого пенопласт получают непосредственно на водной поверхности предварительным смешиванием компонентов. Так, при смешивании на берегу или на борту судна полиэфира, раствора мочевины и толуилендиизоцианата с последующим сбросом полученной смеси в воду на нефтяное пятно происходит образование пенопласта, который не дает нефти растекаться и одновременно поглощает ее. Регенерированный путем механического отжима или отмывкой растворителем, такой пенопласт может быть использован многократно как обычный сорбент нефти [16].

Также в качестве сорбирующего материала предложено применять пластмассовые микробаллоны – пламилоны, разработанные в “БашНИПИнефть”. Пламилоны получают распылением в сушильных камерах смеси син-

ТАБЛИЦА 1

Показатели очистки водной поверхности от нефти с помощью микробаллонов размером $1 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-4}$ м [13]

Смола для микробаллонов	Плотность сорбента, г/см ³	Толщина пленки нефти, мм	Удельный расход микробаллонов, г/г	Степень очистки, %
Бакелит "В"	0.15–0.25	1.5	0.770	92
	0.15–0.25	1.0	0.052	97
	0.15–0.25	0.5	0.040	97
ФРВ-1А	0.12–0.20	1.5	0.128	86
	0.12–0.20	1.0	0.095	90
	0.12–0.20	0.5	0.056	91

тетической терморезактивной смолы, газообразователя и отвердителя. Эти материалы рекомендуют использовать при удалении с поверхности воды нефтяной пленки толщиной 0.5–1.5 мм (табл. 1) [13].

Сравнение характеристик вышеперечисленных сорбентов показывает, что наиболее высокой емкостью по нефти обладают пенополиуретан и микробаллоны на основе Бакелита "В" (табл. 2). Последние, однако, как отмечено выше, эффективны при ликвидации нефтяных пленок, толщина которых не превышает 1.5 мм. Кроме того, как и большинство синтетических материалов, и те, и другие токсичны (особенно в случае возникновения пожаров), что ограничивает возможности их применения. К основным же достоинствам природных адсорбентов относятся доступность, дешевизна, наличие достаточ-

ных сырьевых ресурсов, нетоксичность и др., что при практическом использовании компенсирует несколько пониженную нефтеемкость.

2.2. Волокнистые материалы

Волокнистые материалы (ВМ) высокоэффективны при ликвидации аварийных разливов нефти и НП для сбора последних с поверхности воды. Наиболее перспективно использование различных ВМ (гидрофобизированных, в ряде случаев дополнительно обработанных активным веществом) в виде матов, многослойных блоков и т. п. [16–18, 27–30]. Такие сорбенты можно использовать многократно, регенерируя их на месте механическим отжимом, обработкой растворителями, острым паром и др.

Часто в качестве основы таких адсорбентов используют природные ВМ, как на растительной (хлопок, лен, пенька), так и на минеральной (асбест и др.) основе [18, 20, 21, 24–28].

Так, известны сорбенты, представляющие собой волокнистый целлюлозный материал в виде технической ваты или отходов текстильного производства (массовая доля 93–97%), обработанный окисленным атактическим полипропиленом (ОАПП) (3–7 мас. %) [20] или блоксополимером бутадиена и 10–50% стирола (2–10 мас. %) [21]. К достоинствам этих материалов относятся высокая сорбционная емкость по нефти (до 30 г/г) и способность выдерживать большое количество циклов регенерации, что дает возможность их многократного использования. Недостатком же является тот факт, что при хранении и эксплуатации в фильтрах они подвержены микробиологическому разложению.

ТАБЛИЦА 2

Показатели очистки водной поверхности от нефти с помощью разных материалов

Материал	Нефтеемкость, г/г
Торфяной мох	9.8
Вспученный перлит	8.0
Пенополиуретан	20.0
Микробаллоны: на основе Бакелита «В»	
при толщине пленки, мм:	
1.0	19.2
0.5	25.0
на основе ФРВ-1А	
при толщине пленки, мм:	
1.5	7.8
1.0	10.5
0.5	17.9

Предложен сорбент, в состав которого входят волокнистый носитель (массовая доля 93.0–99.5 %), активное органическое вещество (0.4–5.0 мас. %) и гидрофобный компонент, в частности полибутадиен (массовая доля 0.1–2.0 %) [22, 23]. Активное вещество представляет собой смесь фракций алкилкарбоновых соединений $C_{10}-C_{16}$, $C_{17}-C_{20}$, $C_{20}-C_{25}$, взятых в соотношении 1 : 3 : 3. Недостатки этого материала – невысокая емкость и наличие таких дорогостоящих и дефицитных компонентов, как алкилкарбоновые кислоты.

Разработан сорбент, который получают модификацией природных целлюлозных волокнистых материалов 1,2-полидиенами на основе мономеров с числом углеродных атомов в цепи 4–5 в синдиотактической форме (молекулярная масса 100 000–300 000), взятыми в количестве 0.5–1.0 мас. % [24]. Полученный материал характеризуется высокими гидрофобностью, сорбционной емкостью, плавучестью, а также допускает более 10 циклов регенерации (табл. 3).

Целлюлозу обрабатывали 33 %-й водной эмульсией полидиенов при комнатной температуре и высушивали до постоянной массы. Установлено, что при использовании менее 0.5 % полидиенов для модификации сорбент характеризуется отрицательной плавучестью, а при использовании более 1.0 % – повышенными затратами на производство и пониженной сорбцией нефти. Сорбционная емкость предлагаемого материала (по товарной смеси западно-сибирских нефтей) составила 20.0 г/г [24].

Целлюлоза может быть гидрофобизирована и нерастворимым алюминиевым мылом путем осаждения его из водного раствора в количестве 1–15 % от массы целлюлозы эквимолекулярным по отношению к натри-

евому мылу количеством растворимой в воде соли алюминия [25].

Для удешевления производства высокоэффективных волокнистых адсорбентов для сбора нефти и НП с поверхности водоемов и одновременного решения проблемы эффективной утилизации крупнотоннажных отходов, образующихся при переработке льняного сырья, авторами [26] разработаны адсорбенты на основе отходов льнопроизводств. Предварительная котонизация и последующая гидрофобизация с помощью ОАПП позволили получить сорбенты с емкостью по нефти 11–14 г/г, в то время как сам исходный материал обладал нефтеемкостью, равной приблизительно 4–5 г/г.

Очистка поверхности воды от загрязнений нефтью и НП возможна и с помощью хлопко-содержащего сорбента (для его получения используют хлопковые отходы прядильного производства), сформированного в маты, на внешнюю сторону которых напыляют тонкий слой машинного или трансформаторного масла [27]. Слой хлопко-содержащего сорбента в мате фиксируется между слоями хлопчатобумажной или синтетической ткани редкого плетения или хлопчатобумажной сетки. Расстояние между нитями у ткани или размеры ячеек у сетки, фиксирующих сорбент в мате, меньше размера частиц хлопко-содержащего сорбента. Длина и ширина мата 0.5–1.0 м, отношение его толщины к толщине слоя разлитой нефти или НП составляет (0.5 : 1.0)–(1 : 1).

На основе одного из отходов хлопкоперерабатывающих предприятий разработан сорбент СИНТАПЭКС, близкий по своим характеристикам поглощения нефти к ватину и синтепону, но более дешевый [18]. Поглощающая способность этого материала по широкому ряду НП (от бензина до масел) составляет 5–20 г/г. После сбора НП сорбент легко

ТАБЛИЦА 3

Результаты испытаний сорбента [24]

Массовая доля полидиенов, %	Сорбционная емкость по нефти, г /г	Время полной сорбции, с	Плавучесть
0.4	23	150	–
0.5	23	150	+
0.8	20	150	+
1.0	16	120	+
1.3	2	120	+

ТАБЛИЦА 4

Нефтеемкость некоторых материалов на основе целлюлозы, обработанных различными гидрофобизаторами

Материал	Гидрофобизатор	Емкость по нефти, г/г	Литературный источник
Целлюлозный материал [*]	ОАПП	30	[20]
	Блоксополимер бутадиена и стирола	–	[21]
	1,2-Полидиены	23	[24]
	Нерастворимое алюминиевое мыло	–	[25]
	Машинное или трансформаторное масло	–	[27]
	–	10–15	[18]
Лен	ОАПП	4–5	[26]
Лен**	ОАПП	11–14	[26]

*В виде ватина, технической ваты или отходов текстильного производства.

**Предварительное котонизирование материала.

отжимается и может использоваться многократно. Сорбент СИНТАПЭКС может применяться для ликвидации аварийных разливов не только в форме матов, но и в дисперсной форме в тонком слое, в виде цилиндрических боновых ограждений, а также в конструкциях механизированных нефтесборщиков, обеспечивающих поглощение, отжим и отвод нефти в сборник.

Анализ данных, приведенных в табл. 4, показывает, что все материалы на основе целлюлозы демонстрируют высокую нефтеемкость. Минимальная (4–5 г/г) в данном ряду емкость сорбента на основе льна, по-видимому, обусловлена увеличенным диаметром волокон льна как наиболее грубого материала. Увеличение емкости льняного сорбента может быть достигнуто предварительной котонизацией сырья [26].

Повышение способности сорбирующего материала к многократному циклическому использованию (особенно при сборе густых нефтей) обеспечивает применение многослойного сорбента [28], представляющего собой пропитанный активным веществом и гидрофобизатором материал из базальтовых волокон, снабженный армирующими, противосадочными и термостойкими элементами из базальтовой ткани. Использо-

вание указанного материала обеспечивает многоциклическость процесса очистки (число циклов достигает 2000–4000 для одного образца), высокую скорость сорбции (характерное время сорбции 10–20 с), высокую нефтеемкость и механическую прочность сорбента (пределом может служить уменьшение прочности базальтовых волокон вследствие усталостных процессов).

Сорбент представляет собой чередующиеся слои волокнистой основы из базальтовых волокон диаметром 0,2–2 мкм с удельной поверхностью 700–1400 м²/кг (70–93 мас. %). Эти слои пропитывают активным веществом из класса алкилкарбоновых кислот (1–5 %) и гидрофобизатором из класса алифатических эфиров алкилкарбоновых кислот (1–5 %), накладывают на них противосадочные элементы из базальтовой ткани с удельной поверхностью 200–300 м²/кг (3–5 %) и армируют элементами из базальтовой ткани (1–5 %) и термостойкими элементами с внешней стороны сорбента.

Методика получения сорбента включает несколько стадий. Базальтовое волокно (с удельной поверхностью 700–1400 м²/г) на 1,0–1,5 ч помещают в раствор, содержащий смесь алкилкарбоновых кислот фракций от C₉ до C₂₇ в органическом растворителе и али-

фатический эфир алкилкарбоновых кислот, затем высушивают. На слой высушенного материала накладывают противоусадочные элементы из базальтовой ткани, затем снова слой пропитанного базальтового волокна и сверху – слой армирующих элементов из базальтовой ткани. Для прочности слои прошивают. На полученное многослойное полотно (количество слоев зависит от требуемых характеристик) накладывают жгуты или ленты из базальтовой ткани (с удельной поверхностью 500–700 м²/г). Полученный многослойный сорбент разрезают на карты или полосы. Очистка поверхностей от нефти и НП за один рабочий цикл сорбция – десорбция включает контактирование очищаемой среды с сорбентом (предпочтительно в сепараторе), регенерацию сорбента острым паром, дополнительное введение активного вещества и гидрофобизатора (около 0.7–1.4 мас. %) [28]. К недостаткам этого материала можно отнести усложненность технологии его получения и повышенный расход модификаторов (гидрофобизатора и активного вещества), обусловленный частичным вымыванием последних в процессе эксплуатации.

В настоящее время в качестве материалов для адсорбционной очистки воды от нефти и НП все более широкое применение находят синтетические волокнистые материалы [30–35].

Так, известен материал на основе термопластичного полимера [31], хаотически расположенные волокна которого имеют диаметр 5–20 мкм и плотность 0.01–0.20 г/см³. Впитывание и удерживание жидкостей в нем происходит за счет капилляров, образованных волокнами, скрученными в клубочки и жгуты, причем содержание таких капилляров в материале достигает 60 %.

Предложен сорбент из нетканого волокнистого материала, пропитанного смесью фракций алкилкарбоновых кислот от C₉ до C₂₇ и алифатическими эфирами алкилкарбоновых кислот, армированный элементами из полиэтиленовых нитей в эпоксидной смоле или из термоволокон в термопластичных полимерах, и снабженный противоусадочными элементами из стекловолокна [29]. Емкость этого сорбента составляет около 42–46 кг/кг, число циклов работы – 23–36, снижение емкости в каждом цикле – 2–5 %.

Разработан материал для сорбции нефти и НП, представляющий собой нетканое полотно из гидрофобных полиолефиновых и/или гидрофобизированных полимерных волокон, скрепленных между собой (объемная плотность 0.01–0.06 г/см³) [30]. Места соединения волокон покрыты скрепляющей гидрофобизирующей полимерной пленкой из синтетического латекса. Содержание полимерной пленки в пересчете на сухой остаток составляет приблизительно от 3 до 15 % от массы волокна. Соотношение гидрофобных и гидрофобизированных волокон в материале варьируется в зависимости от условий использования (отрицательный или положительный диапазон температур). Полимерное полотно также может иметь и гофрированную структуру, и упрочняющую сетку. К недостаткам этого материала относятся сложность изготовления и невысокая емкость.

Волокнистые сорбенты, полученные из отходов термопластов (полиэтиленово-полипропиленовых одноразовых медицинских шприцев и пластмассовых бутылок на основе полиэтилентерефталата) [32–34], тестировались с помощью нефти месторождения Грушевое Западно-Сибирского региона, индустриального масла И-20А, дизельного летнего топлива и бензина АИ-92 [35]. В динамическом режиме определения сорбционной емкости моделировалась работа фильтрующей загрузки стационарных очистных сооружений, а в статическом – работа сорбентов в форме матов или бонов на водных поверхностях при ликвидации аварийных разливов нефти и НП (табл. 5).

Полученные данные сравнивали с характеристиками других известных на мировом рынке сорбентов. Так, статическая сорбционная емкость V_g “Питсорба” (Канада) составляет 6–7 г/г, “Турбосорбджета” (Франция) – около 4, “Сибсорбента” (Франция) – 8–9, БТИ-1 (Россия) – 12–15 г/г. Необходимо отметить, что перечисленные материалы (“Питсорб”, “Турбосорбджет” и др.) представляют собой сорбенты однократного применения, в то время как разработанные волокнистые продукты на основе отходов термопластов могут быть использованы многократно. На рис. 2 приведены зависимости сорбционной емкости образцов полимерных волокнистых ма-

ТАБЛИЦА 5

Сорбционная емкость V_g образцов полимерного волокна по углеводородным жидкостям, г/г [35]

Сорбент, материал	Динамический режим				Статический режим			
	Нефть	Диз. топливо	АИ-92	И-20А	Нефть	Диз. топливо	АИ-92	И-20А
ВМ из корпусов отработанных одноразовых шприцев, ПП	6.1	6.9	5.6	6.9	15.6	157	100	22.3
То же, ПЭ : ПП = 1 : 1	5.9	8.5	5.2	8.5	15.0	17.9	103	17.0
ВМ на основе использованной питьевой пластиковой тары, ПЭТФ	3.9	5.3	3.7	5.3	12.9	132	106	17.3
Паурсорб (Франция), ПП*								

Примечание. ВМ – волокнистый материал, ПП – полипропилен, ПЭ – полиэтилен, ПЭТФ – полиэтилен-терефталат.

*Для динамического режима данных нет, для статического сорбционная емкость составляет 13–25 г/г.

териалов от количества регенерационных циклов. Видно, что даже после 15 циклов использования предложенных сорбентов их емкость сохраняется на уровне 50–70 % от первоначальной.

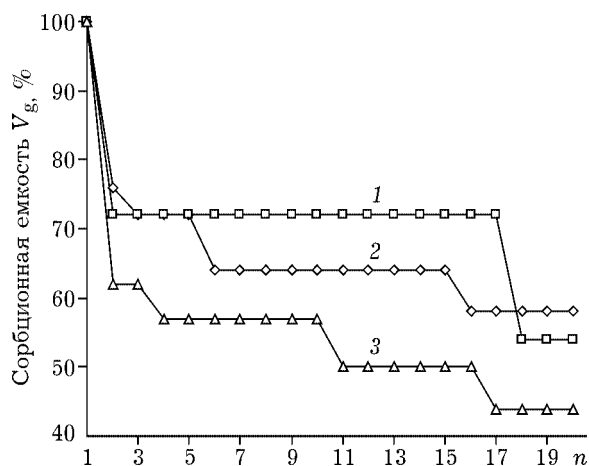


Рис 2. Сорбционная емкость полимерного волокна из отходов термопластов по нефти в режиме промокания при многократных циклах насыщения n (сорбция – регенерация) [35]: 1 – волокно, приготовленное из отработанных одноразовых медицинских шприцев (полипропилен); 2 – полученное из отработанной бутылированной тары (полиэтилентерефталат); 3 – гибридное волокно, приготовленное из утиля полипропилена и полиэтилена (отработанные корпуса и штоки одноразовых медицинских шприцев).

В результате проведенных исследований авторами [35] сделан вывод о том, что полученные волокнистые сорбенты на основе отходов изделий из термопластов могут успешно конкурировать с зарубежными аналогами.

3. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

Как отмечено выше, при нерациональном использовании окружающая среда сама не в состоянии справиться с загрязнениями и требуется проведение активной очистки, в том числе очистки производственных растворов и газов, сточных вод (СВ) и др. Очистка СВ до норм промышленного водоснабжения с утилизацией регенерационных растворов (например, сбыв в качестве товарной продукции и др.) характеризуется высокой экономичностью и позволяет не только предотвратить сброс в водоемы сточных вод, но и решить проблему обеспечения народного хозяйства дополнительными водными ресурсами [2–5, 73].

В общем случае для подбора и оптимального сочетания методов очистки [9, 53–56,

59–72] необходимы анализ структурно-химического и фазово-дисперсного состава очищаемой воды с соблюдением требований к качеству очищенной. При этом необходимо учитывать изменения характера и фазово-дисперсного состояния примесей в процессе очистки. После выбора схемы очистки, как для групп, так и для отдельных примесей в пределах группы, необходим подбор материалов для ее осуществления.

В данной работе мы остановимся на проблемах очистки НСВ – вод нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятий, нефтебаз, автозаправочных станций, автомоек и т. д. К загрязнителям, наиболее характерным для НСВ, относятся в первую очередь нефть и НП, поверхностно-активные вещества, тяжелые металлы и др. Однако предметом исследования настоящей работы выбраны вопросы очистки НСВ от нефти и НП.

3.1. Очистка НСВ на фильтрах из природных и искусственных материалов

В связи со сложностью процесса для очистки СВ применяются, как правило, многослойные комбинированные “фильтры” (материалы, устройства, установки, в которых реализуются различные процессы, начиная с фильтрации, коалесценции и заканчивая собственно адсорбцией) в сочетании с многоступенчатостью самих очистных технологий. Однако во многих работах приводятся данные по исследованию отдельных материалов для эффективной очистки СВ от НП. Понятно, что для комплексного изучения работы многокомпонентных систем необходимо детальное исследование свойств всех составляющих. Видимо, в дальнейшем авторы предполагают использование этих сорбентов как отдельно взятых (назовем их условно фильтрами), так и в различных комбинациях с другими материалами (комбинированные фильтры).

Материалы, используемые в дисперсном и гранулированном видах. Большинство авторов, пишущих на эту тему, обращают внимание не только на эффективность, но и на распространенность и доступность (а значит, и низкую цену) исследуемых сорбентов. Последним (ценовым) требованием чаще всего

наилучшим образом отвечают природные материалы и материалы на основе различных отходов (производственных, технологических, бытовых и др.). По степени очистки первенство, как правило, принадлежит искусственным и синтетическим сорбентам.

Рассмотрим более подробно вопросы применения природных и искусственных материалов, используемых в дисперсном и гранулированном видах для очистки НСВ [36–38, 42, 46–53, 55–58].

Так, для очистки СВ различных производств предложено использовать мелкодисперсные глины месторождений Башкирии. Применение этих глин на очистных сооружениях некоторых нефтеперерабатывающих предприятий позволило достичь снижения содержания НП в 5.4–7.3 раза [36, 37]. Кроме того, исследования по утилизации отработанных глин показали возможность их введения в смеси для производства строительных материалов, что позволяет считать описанные сорбционные технологии экологичными и безотходными [38].

Известно, что для очистки различных водных сред от разных типов загрязнителей могут успешно применяться такие природные сорбенты, как цеолиты [39–41]. В работе [42] исследовались процессы извлечения НП из вод, загрязненных нефтью, бензином и маслами, с применением природных цеолитов, представленных минералами группы гейландклиноптилолит Сахаптинского (Красноярский край) и Холинского (Читинская обл.) месторождений. Показано, что применение цеолитов позволяет очистить загрязненные воды от эмульгированных нефтепродуктов (ЭНП) на 100 %, а от растворенных нефтепродуктов (РНП) – на 86 %. Наибольшей емкостью по НП характеризуется холинский цеолит, соотношение Si : Al для которого составляет 5.5, в отличие от сахаптинского (Si : Al = 5.0). Последнее подтвердило предположение о том, что адсорбционная активность цеолитов увеличивается с ростом соотношения Si : Al. Особое внимание уделено механизмам удерживания загрязнителей цеолитами, которые, по мнению авторов, заключаются либо в образовании поверхностных соединений и комплексов с участием активных поверхностных групп (в том числе, и гидроксильных), либо в поглощении частиц-загрязнителей, размер

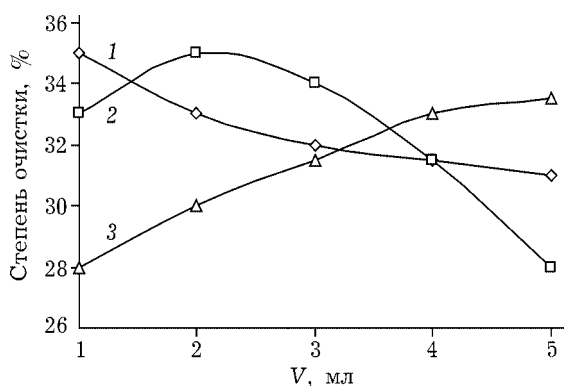


Рис. 3. Кривые фильтрования водных растворов талаканской нефти (1) и ее фракций на исходном хонгурине [46]: 2 – бензиновая фракция; 3 – дизельная фракция.

которых меньше диаметра входных “окон” каналов кристаллов [42–45].

Изучение возможностей использования природных и модифицированных цеолитов в процессах очистки воды от НП продолжено, в частности, на примере цеолитов месторождения Хонгуруу (Якутия) [46]. Максимальная сорбция углеводородов талаканской нефти на хонгурине в статических условиях составляла $12 \cdot 10^{-3}$ мг/г, динамическая сорбционная емкость этого материала достигала 1.7 мг/г. На рис. 3 представлены результаты извлечения растворенных углеводородов в динамическом режиме.

Активация цеолита прокаливанием при 350°C в течение 2 ч приводила к увеличению удельной поверхности материала и последующему повышению его сорбционной емкости в среднем с 30 до 50 %.

Регенерация отработанных цеолитов может осуществляться обработкой растворителями, острым паром, центробежной сепарацией. Также возможна их утилизация путем введения в смеси для получения строительных материалов, например при производстве кирпича в качестве добавки, улучшающей структуру и увеличивающей пористость получаемого материала. Насыщенные НП цеолиты могут использоваться в качестве активного восстановительного флюса в процессе рудной электроплавки и т. д. В случаях, когда как регенерация, так и утилизация отработанных материалов затруднены настолько, что становятся экономически нецелесообразными, возможно их однократное применение.

Часто для очистки СВ от нефти и НП на нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятиях, нефтебазах, автозаправочных станциях, для тонкой очистки пластовых и промышленных вод применяют углеродсодержащие сорбенты [47, 48, 100].

Так, возможно очищение водных систем от НП адсорбцией углеродсодержащим сорбентом [47]. Материал после использования регенерируют промывкой растворителем при температурах от 0 до 149°C .

В качестве углеродсодержащего адсорбента используют интеркалированный графит, полученный из его окисленных форм и содержащий 0.1–0.5 мас. % высокодисперсного химически модифицированного аморфного диоксида кремния [48]. После насыщения сорбент регенерируют промывкой растворителем с последующей сушкой при 120 – 140°C . Порог насыщения сорбента нефтью условно устанавливают по достижении соотношения массы нефти к массе сорбента M_n/M_c , равного 20.

Авторами [49] предложено сорбировать нефть алюмосиликатом (использованы полые микросферы, выделенные из золы угольных тепловых электростанций) с последующим ее выжиганием при свободном доступе воздуха до прекращения горения.

Для очистки НСВ часто используются такие традиционные сорбенты, как угли (с предварительной активацией и без нее). Применяются гранулированные и порошкообразные, обеззоленные и малозольные микропористые активированные угли (АУ), сорбенты ТККУ (термоконтактного коксования угли), буроугольные сорбенты типа БКЗ, АБД и др. [50–53, 55]. Исходным сырьем для получения АУ служат практически любые углеродсодержащие материалы: уголь, торф, древесина и др. [54, 55]. Процесс изготовления высококачественных АУ довольно сложен и длителен, что обуславливает повышение стоимости материала и приводит к необходимости его многократного использования. Наиболее приемлемыми для очистки воды считаются угли типа КАД-йодный, АГ-3, БАУ, ДАК, АГМ. Причем угли типа КАД-йодный, АГ-3 и БАУ обладают большей емкостью по отношению к веществам с малыми размерами молекул; БАУ и ДАК эффективны при адсорбции

ТАБЛИЦА 6

Сравнение эффективности очистки модельных нефтесодержащих вод на микропористых адсорбентах [78]

Адсорбент	Степень очистки, %	
	Растворенные углеводороды	Эмульгированные углеводороды
УДП оксида алюминия	70–80	60–70
ОДМ-2Ф	20–40	25–40
Хонгуриин	10–15	5–10

Примечание. Исходное содержание нефтепродуктов в растворенных и эмульгированных углеводородах составляет 5.7 и 500 мг/л соответственно.

НП, а КАД-йодный, АГМ и АГ-3 – при доочистке биохимически очищенных СВ [56].

Для эффективного применения пористых углеродистых материалов в качестве сорбентов необходимы также знания об основных свойствах частиц адсорбента и свойствах более крупных агрегатов частиц, в частности слоев адсорбента. Так, авторы [52] для определения пористости слоев полидисперсных материалов провели денситометрические измерения и оценку с помощью теории комплексообразования и номограмм. Изучены углеродистые материалы двух видов: из АУ и материалов, полученных активированием каменноугольного пека диоксидом углерода, а также из интеркаляционных соединений трихлорида железа с графитом.

Авторы [74] исследовали процессы очистки СВ с использованием в качестве адсорбентов соединений алюминия. Как известно, оксид алюминия является эффективным сорбирующим материалом: он широко используется в хроматографии в качестве носителя, в производстве катализаторов, в процессах очистки и т. д. В настоящее время большой интерес вызывают ультрадисперсные материалы. Так, установлено [75, 76, 78, 87–89, 91, 92], что для извлечения нефти и НП из водных растворов и эмульсий можно эффективно использовать синтетические сорбенты на основе ультрадисперсных порошковых материалов (УДП), в частности оксидно-гидроксидных фаз алюминия (ОГА). Показано [75], что при адсорбции на названных УДП растворенных и эмульгированных в воде нефти, дизельного топлива и бензина наиболее высокая степень очистки воды наблюдается для дизельного топлива (98 %). Увеличение соотношения адсорбент – раствор в статических условиях приводит к повышению степени

очистки, однако эффективность использования адсорбента при этом снижается.

Полученные в разных условиях и обладающие разной удельной поверхностью УДП оксида алюминия применяли для очистки воды от минеральных масел [76]. Начальное содержание масел в воде составляло 109 мг/л. Очистку проводили в две стадии. После первой содержание масла в воде составляло около 20 мг/л, после второй (брали свежую порцию сорбента) обнаруживались лишь следовые количества масла. Очищаемая вода находилась в контакте с сорбентом в течение приблизительно 30 мин, содержание последнего составляло 5 г/л. В результате исследований авторами [76] сделан вывод о том, что количество поглощаемого масла слабо зависит от удельной поверхности полученных сорбентов, в то время как сам процесс очистки в описанном случае представляет собой полойное заполнение поверхностных пор дисперсных материалов.

Возможности применения для очистки воды от НП таких синтетических и природных микропористых материалов как УДП оксида алюминия, минерального адсорбента ОДМ-2Ф (алюмосиликатный полифункциональный адсорбент на основе природных опал-кристобалитовых пород, суммарный объем пор $0.7 \text{ см}^3/\text{г}$ [77]) и природного цеолита хонгуриина исследовали в работе [78]. Концентрация растворенных НП контролировалась ИК-спектроскопией, эмульгированных – фотоколориметрически с использованием красителя “Судан” [79, 80].

Из приведенных данных (табл. 6, рис. 4) видно, что наиболее эффективным из вышеперечисленных материалов является адсорбент на основе ОГА. Высокая сорбционная способность этого УДП обусловлена, по мнению

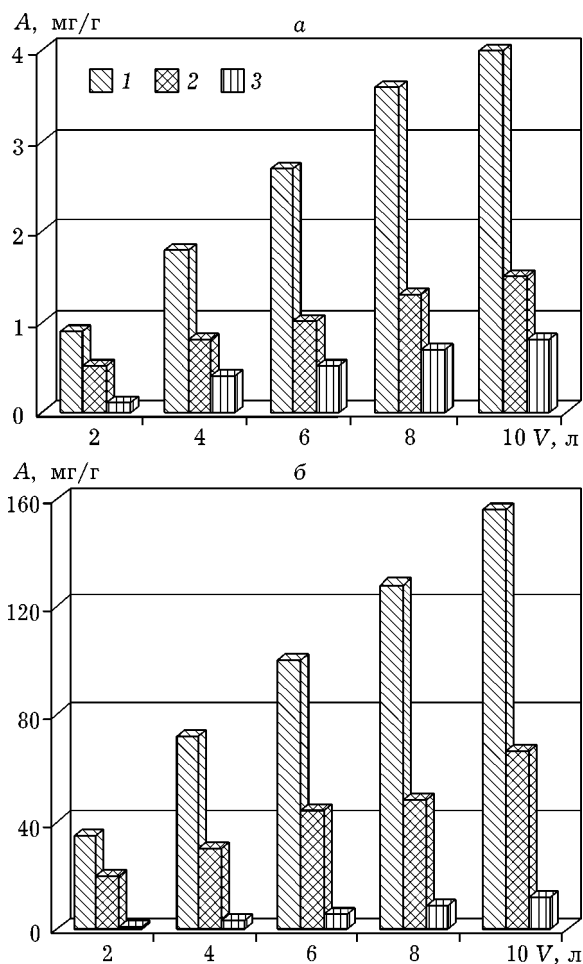


Рис. 4. Сорбция растворенных (а) и эмульгированных (б) нефтепродуктов микропористыми сорбентами [78]: 1 – оксид Al; 2 – ОДМ-2Ф; 3 – хонгурин.

авторов, наноразмерной природой частиц материала, которая обуславливает возрастание молярной поверхностной свободной энергии, сопровождающееся резким увеличением емкостных характеристик материала [78, 81]. К основным достоинствам природных минеральных адсорбентов относятся их доступность, дешевизна и наличие достаточных сырьевых ресурсов [78].

Волокнистые сорбенты для очистки сточных вод. В литературе практически нет данных о применении для очистки НСВ ВМ в чистом виде. Понятно, что, несмотря на дешевизну, доступность и другие преимущества подобных сорбентов, последние имеют и некоторые недостатки, препятствующие их использованию в этом качестве. К таким недостаткам можно отнести невысокие механическую и термическую стойкость, а также

неустойчивость к длительному воздействию влаги и химических реагентов (агрессивных сред). В то же время искусственные и синтетические ВМ для очистки НСВ используются весьма широко и эффективно [32–35, 66, 82–86].

Так, например, хорошими адсорбентами являются углеродсодержащие ВМ, полученные из различного сырья в разных условиях [83, 84]. Показана возможность использования углеродно-волоконистых сорбентов на основе гидратцеллюлозного волокна, модифицированного соединениями переходных металлов, для сорбционной очистки воды [83]. Названный материал выпущен электростальским НПО “Неорганика” в виде нетканого полотна марки АНМ. Проведены исследования по очистке воды полученным сорбентом с помощью имитационных растворов органических соединений. Фильтр содержал 29 г материала АНМ, скорость фильтрации составляла 14 м/ч, время контакта – 8 с. Результаты экспериментов показали, что названный углеродно-волоконистый материал демонстрирует высокую эффективность при извлечении нефтяных углеводородов из водных растворов керосино-газойлевой фракции, как при высоком, так и при пониженном их содержании (180 и 5 мг/л). Причем конечное содержание углеводородов в имитационных растворах, подвергнутых очистке с использованием сорбента АНМ, составляло около 6 мг/л (при исходной 180 мг/л) и 0.29 мг/л (при исходной 5 мг/л).

Для повышения избирательной сорбционной способности по отношению к высшим углеводородам предложен сорбционный материал на основе гидрофобного базальтового волокна [85]. Получение его осуществлялось разбивкой гидромассы базальтовых волокон и гидрофобизатора (состоявшего из 160–170 мас. ч. воды и 0.025–0.03 мас. ч. кремнийорганического соединения в расчете на 1 мас. ч. волокна) с последующими формованием и сушкой. Базальтоволокнистый материал получали с плотностью 70–150 кг/м³, диаметром волокон 0.5–2.0 мкм и отношением длины к диаметру от 100 до 1000. Уменьшение количества гидрофобизатора приводило к появлению гидрофильных зон в материале и последующему снижению его сорбционной

способности. Увеличение количества гидрофобизатора сверх оптимального снижало срок “жизни” кремнийорганических эмульсий, а повышение его концентрации приводило к коагуляции составов и затрудняло равномерность обработки волокна. Полученный гидрофобный уплотненный материал применялся в качестве адсорбента высших углеводов из водных растворов алканоламинов. При интенсивной эксплуатации сорбент не терял своих свойств, а степень извлечения углеводов даже после длительной работы предложенного материала составляла 90 % [85].

Изучению физико-химических и фильтрационных свойств ряда ВМ, производящихся на предприятиях России, посвящено исследование, описанное в [86]. В качестве объектов исследования взяты базальтовая вата, прессованное базальтовое волокно с глинисто-целлюлозным связующим (производитель – Федеральный научно-производственный центр “Алтай”), нетканый углеродный ВМ [84], полипропиленовый волокнистый нетканый материал. Стоит отметить, что нетканый углеродный ВМ в своей основе имеет карбонизованную композицию поликапроамида и пека и обладает пористой фибриллярной структурой со следующими параметрами: диаметр фибрилл 0.1–3.0 мкм, суммарный объем пор 2–3 см³/г. Исследования показали, что наиболее эффективными сорбентами являются прессованное базальтовое волокно и нетканый углеродный материал, использование которых позволяет достичь степени очистки воды от НП, равной 70–80 %. Высокая стоимость волокнистого углеродного материала ограничивает возможности его применения в промышленных масштабах. Фильтры на основе базальтовой ваты и нетканого ПП-материала продемонстрировали меньшую эффективность (степень очистки 50–70 %), видимо, вследствие низкой пористости названных материалов (88 и 84 % соответственно). Таким образом, установлено, что наиболее перспективным из предложенного ряда сорбентов является прессованное базальтовое волокно, которое обладает высокой адсорбционной способностью по нефти и НП, прочностью, термостойкостью, доступностью и низкой стоимостью. Кроме того, показано, что базальтовое волокно не слеживается, не уплотняется по-

током воды, увеличивая сопротивление фильтра, не требует дополнительных удерживающих перегородок и др. [86].

Выше (см. подраздел 2.2) уже упоминалось об исследованиях синтетических волокнистых сорбентов, полученных из отходов термопластов (полиэтиленово-полипропиленовых одноразовых медицинских шприцев и пластмассовых бутылок на основе полиэтилентерефталата) [32–35]. Следует напомнить, что в динамическом режиме определения сорбционной емкости названных материалов по нефти, индустриальному маслу, дизельному летнему топливу и бензину АИ-92 моделировалась работа фильтрующей загрузки стационарных очистных сооружений (см. табл. 5) [35]. Таким образом, изучены возможности использования указанных материалов в качестве волокнистых сорбентов для очистки НСВ в динамическом режиме.

3.2. Очистка НСВ на комбинированных фильтрах

Комбинированные фильтры-адсорберы представляют собой разнообразные сочетания материалов, различных как по происхождению (природные, искусственные и синтетические), так и по агрегатному состоянию (порошкообразные, гранулированные, измельченные и т. д.; волокнистые – нетканые в виде хаотически расположенных волокон, ваты, прессованные и др.) Кроме того, материалы могут быть дополнительно подвергнуты модификации (химической и/или физической и др.) с целью усиления имеющихся или придания новых свойств. Такой подход позволяет разрабатывать новые очистные технологии, включающие большое количество материалов, и схемы очистки, допускающие гибкую перенастройку и характеризующиеся высокой эффективностью [88, 89, 93, 94].

Синтетические сорбенты на основе УДП, в частности ОГА, активно предлагаются к использованию в различных эффективных комбинациях с другими материалами [78, 87–89, 91–93].

Так, в [87–89] показано, что сочетание в одном фильтре адсорбентов разных типов приводит к многократному повышению емкостных

характеристик такого фильтра. Опробованы комбинации некоторых ВМ: гидрофобизированной целлюлозы, углеродных ВМ (“Вискумак”, г. Мытищи Московской обл.; углеткань, Пермь) и базальтового волокна различных модификаций (БСТВ-1, Кемерово), с высокодисперсными порошками алюминия [87]. Сравнительная оценка эффективности волокнистых адсорбентов показала, что наилучшие результаты демонстрирует углеткань, высокая стоимость которой, однако, позволяет рекомендовать ее к применению лишь в бытовых фильтрах для очистки питьевой воды. Целлюлоза же отличается неустойчивостью к гниению во влажном состоянии. Исходя из вышесказанного, для использования в конструкциях промышленных фильтров рекомендовано гидрофобизированное базальтовое волокно [89].

В [87] подробно описаны исследования процессов очистки воды от ЭРНП и РНП на многослойных фильтрах, содержащих как УДП на основе ОГА, так и волокнистые полипропиленовые и базальтовые сорбенты. Некоторые полученные данные приведены на рис. 5.

Установлено, что использование в одном фильтре одновременно гидрофильных и гидрофобных адсорбентов расширяет круг решаемых с их применением задач. Разделение ультрадисперсного оксидного адсорбента, обладающего высокой насыпной плотностью, на слои с помощью ВМ приводит к снижению сопротивления фильтра. Кроме того, волокнистые гидрофобные адсорбенты удовлетворительно работают при высоких содержаниях НП в режиме коалесценции. При содержании НП, не превышающем 10 мг/л, ВМ в роли коллекторов НП неэффективны [87]. Отмечено, однако, что применение именно полипропиленовых ВМ позволило авторам [90] достичь максимальной емкости по НП. По-видимому, полипропиленовый ВМ, полученный на основе отходов ПП-изделий и взятый в качестве объекта исследований авторами [87], не обеспечивает высокой степени очистки из-за характерной гладкой поверхности. Необходимо либо дальнейшее усовершенствование технологии получения, либо использование специальной модификации.

Одна из проблем, возникающих при использовании многослойных фильтров на ос-

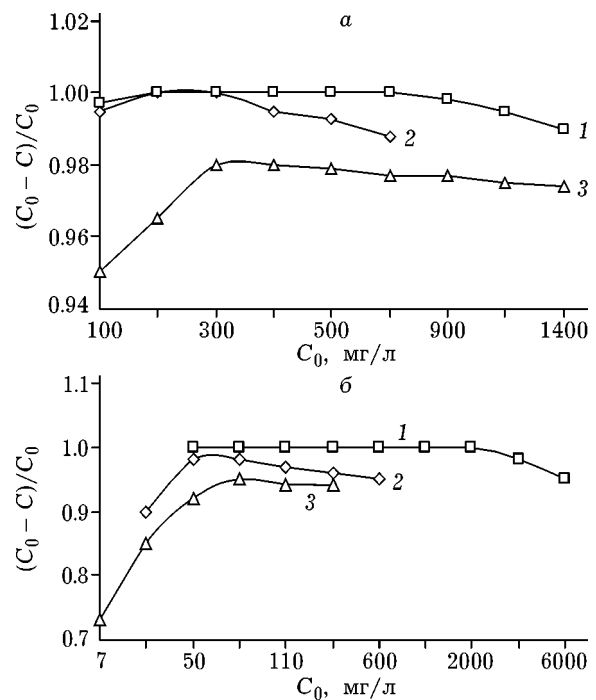


Рис. 5. Влияние исходной концентрации эмульгированных нефтепродуктов на степень очистки на фильтрах оксид + базальтовое волокно (а) и оксид + полипропиленовое волокно (б) [87]: 1 – дизельное топливо, 2 – нефть, 3 – бензин.

нове высокодисперсных сорбентов (УДП оксида алюминия, базальтового супертонкого волокна, полиамидного ВМ и др.), обусловлена высоким сопротивлением слоев адсорбентов, затрудняющим процесс фильтрации и снижающим пропускную способность аппаратуры. Максимальное сопротивление наблюдается в тонком слое на границе ВМ – порошок, для снижения которого желательно разделять волокнистый и порошкообразный материалы слоем пористого – керамической мембраной, нетканым материалом и др. В результате предполагается достичь ощутимого увеличения фильтроцикла [91].

На основе новой оригинальной адсорбционной технологии в Институте химии нефти СО РАН разработана и с 1995 г. запущена в опытную эксплуатацию на Томской нефтебазе ОАО “Томскнефтепродукт” станция фильтрации для очистки СВ от НП [92]. Фильтрадсорбционная установка “Север-3” на основе многослойных адсорбентов (и в первую очередь, оксидных) способна эффективно очищать воду, исходное содержание НП в которой составляет от 25–30 до 300 мг/л и

более. Степень очистки по взвешенным и эмульгированным НП достигает, как правило, 100 % (при эффективном удалении и РНП). В очищенной воде содержание НП составляет от 0.2 до 0.8 мг/л и даже при превышении ресурса работы фильтров в 2–3 раза достигает 1.6–2 мг/л.

Многослойный фильтр для очистки воды как от РНП, так и от ЭНП, включает в себя адсорбент на основе прессованного базальтового волокна и слои адсорбента на основе ОГА [78]. Через базальтовое волокно фильтруется основная часть нефтяной эмульсии, в то время как РНП и их капли с размером менее 1 мкм сорбируются УДП ОГА. В результате степень очистки повышается с 77 (для однослойного фильтра из прессованного базальтового волокна) до 97 % (для описанного многослойного).

Как неоднократно упоминалось выше, сочетания материалов для очистки НСВ могут быть весьма разнообразными. Рассмотрим использование природных сорбентов в таких комбинированных фильтрах [95–97].

Так, в Томском государственном архитектурно-строительном университете разработана и рекомендована к применению установка по очистке СВ мойки автомобилей, снабженная фильтрами кассетного типа с комбинированной загрузкой из гранулированного торфа и ВМ из отходов ПП. Использование этой установки позволяет перейти на оборотную бессточную систему водоснабжения “грязного цикла” с очисткой стоков автомоек. Применение кассетных фильтров обеспечивает снижение содержания взвесей с 500 до 3–5 мг/л, НП – с 900 до 0.5–5 мг/л. Волокнистая загрузка фильтров регенерируется центрифугированием и вторично используется, а отработанный торф утилизируется в виде топливных брикетов [95].

На первом этапе двухстадийного способа очистки НСВ (равно как и природных) исходная вода пропускается через двухслойный фильтр, состоящий из слоя угля (используется ископаемый уголь с удельной поверхностью 25–150 м²/г) и слоя песка, на второй стадии – через однослойный фильтр на основе того же угля, что и на первой стадии. После насыщения фильтр регенерируется промывкой сначала водой, а затем щелоч-

ным раствором при барботировании. Способ характеризуется следующей эффективностью: содержание НП в исходной воде составляет 3–7 мг/л, в очищенной – до 0.1–0.2 мг/л [96].

Повышение эффективности и снижение себестоимости процесса очистки нефтесодержащих вод достигалось за счет применения природного адсорбента (горелой породы) и хлопкосодержащих отходов прядильного производства [97]. Как известно, горелые породы (ГП) представляют собой метаморфизированный угленосный материал, состоящий из углистых и слабоуглистых аргиллитов, алевролитов или песчаников, подвергнутых обжигу при подземных пожарах. Они сопутствуют каменному углю и имеются во всех угольных бассейнах [98]. На первой стадии [97] очищаемая вода пропускалась через адсорбент из ГП, на второй – через хлопкосодержащий сорбент до тех пор, пока количество НП в ней не обеспечивало соотношения масс нефти и сорбента: для ГП – $M_n : M_c = 5$, для хлопкосодержащего сорбента – $M_n : M_c = 24$.

Режим пропускания очищаемой воды через слои сорбентов играет важную роль в достижении наиболее высокой степени очистки. Так, для первой стадии выбраны (или рассчитаны по известным методикам [99]) следующие условия: диаметр гранул ГП 0.12–0.5 мм, толщина сорбционного слоя 150 мм, высота и диаметр колонок 1 м и 100 мм соответственно, избыточное давление 0.15 атм, время фильтрации 3.2 с, скорость фильтрации 1.30 см/с (табл. 7).

ТАБЛИЦА 7

Очистка сточной воды от нефтепродуктов с помощью горелой породы [97]. Содержание нефтепродуктов 100 мг/л

Толщина слоя адсорбента, мм	Скорость фильтрации, см/с	Остаточное содержание нефтепродуктов, мг/л
45	1.3	4.5
75	1.3	1.0
100	1.3	0.7
125	1.3	0.6
150	1.3	0.5
100	1.5	0.8
100	2.1	1.5

ТАБЛИЦА 8

Очистка сточной воды от нефти и нефтепродуктов с помощью хлопкосодержащего сорбента [97].
Толщина слоя сорбента 100 мм, скорость фильтрации 1.5 см/с, время фильтрации 3.5 с

Содержание нефтепродуктов, мг/л	Остаточное содержание нефтепродуктов, мг/л
1	Не обн.
3	Не обн.
5	Не обн.
10	0.01

Для второй стадии (доочистка воды от нефти и НП до ПДК 0.01 мг/л) наиболее приемлемы следующие условия: толщина сорбционного слоя 100 мм, высота и диаметр колонок 1 м, избыточное давление 0.15 атм, время фильтрации 3.5 с, скорость фильтрации 1.50 см/с (табл. 8).

При реализации указанных условий фильтрации вода с исходным содержанием НП 100 мг/л очищается до содержания последних 0.5–0.9 мг/л (на первой стадии – через слой ГП), с исходным содержанием НП 1–10 мг/л – до содержания НП 0.01 мг/л (на второй стадии – через слой хлопкосодержащего сорбента). После 10-кратной регенерации сорбента из ГП остаточное количество нефти в очищаемой воде составляло 8.1 мг/л. Пятикратная регенерация хлопкосодержащего сорбента позволила очистить воду до содержания НП не более 0.05 мг/л [97].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе мы попытались обобщить и проанализировать некоторые приведенные в литературе данные по разработке и применению материалов для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов, используемых как при ликвидации последствий аварийных разливов, так и при очистке нефтесодержащих сточных вод нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятий, нефтебаз, автозаправочных станций, автомоек и т. д. Описаны природные (на растительной или минеральной основе), искусственные и синтетические сорбенты. Рассмотрены волокнистые (нетканые в виде хаотически расположенных волокон,

ваты, прессованные и др.) материалы и материалы, используемые в дисперсном и гранулированном видах.

На основании анализа литературных данных можно сделать следующие выводы. Для ликвидации сплошных слоев разлитых нефтепродуктов наиболее эффективны волокнистые сорбенты, заключенные в проницаемые оболочки в форме матов, основным методом использования которых является так называемое промокание. Нефтеемкость материалов в этих случаях характеризуется величиной сорбции нефти в статическом режиме. Сорбенты в дисперсном или гранулированном виде наиболее целесообразно применять для ликвидации отдельных пятен нефтепродуктов на поверхности воды.

Очистка нефтесодержащих сточных вод наиболее эффективна при использовании многослойных комбинированных фильтров, сочетающих в себе сорбенты, различные как по происхождению (природные и синтетические), так и по агрегатному состоянию. Нефтеемкость материалов в этом случае характеризуется величиной сорбции нефти в динамическом режиме. Кроме того, стоит отметить возможность дополнительной модификации используемых материалов с целью усиления имеющихся или придания новых свойств. Такой подход в целом позволяет разрабатывать новые очистные технологии, в которых используется большое количество материалов и схем очистки, допускающих гибкую перенастройку и характеризующихся высокой эффективностью и т. д.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 А. Д. Смирнов, Сорбционная очистка воды, Химия, Ленинград, 1982.
- 2 А. Аширов, Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов, Химия, Ленинград, 1983.
- 3 И. В. Вольф, Н. И. Ткаченко, Химия и микробиология природных и сточных вод, Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1973.
- 4 Экология и приборостроение: Инф. сб., Под ред. Т. И. Петровой, Информприбор, Москва, 1992.
- 5 Г. А. Роев, В. А. Юфин, Очистка сточных вод и вторичное использование нефтепродуктов, Недра, Москва, 1987.
- 6 Ю. А. Израэль, А. В. Цыбань, Антропогенная экология океана, Гидрометеиздат, Ленинград, 1989.
- 7 А. Б. Горницкий, Л. М. Гурвич, О. Г. Миронов и др., Методы и средства борьбы с нефтяным загрязнением вод Мирового Океана, Гидрометеиздат, Ленинград, 1989.

- 8 Л. М. Гурвич, *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*, 1 (2004) 21.
- 9 Л. М. Гурвич, *Химия и технология воды*, 12 (1990) 934.
- 10 Р. Н. Алиев, *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*, 2 (2004) 28.
- 11 L. Mazeas, H. Budzinski, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 2 (2002) 130.
- 12 Е. А. Кайдалов, Ю. В. Козлов, Т. П. Исакова, Тез. докл. 41-й науч.-техн. конф. студентов и аспирантов ХГТУ, Хабаровск, 2002, с. 14.
- 13 Л. Г. Телегин, Б. И. Ким, В. И. Зоненко, *Охрана окружающей среды при сооружении и эксплуатации газонефтепроводов*, Недра, Москва, 1988.
- 14 Заявка 5433887 Япония, 1979.
- 15 Пат. 2182118 РФ, 2002.
- 16 О. С. Мочалова, Л. М. Гурвич, Н. М. Антонова, *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*, 3 (2004) 20.
- 17 Заявка 10139308 Германия, 2003.
- 18 Р. Н. Хлесткин, Н. А. Самойлов, *Материалы 4-й Международной конф. "Химия нефти и газа"*, т. 2, STT, Томск, 2000, с. 191.
- 19 А. И. Вылкован, Л. С. Венцелис, В. М. Зайцев, В. Д. Филатов, *Современные методы и средства борьбы с разливами нефти*, Центр-Техинформ, С.-Петербург, 2000.
- 20 В. М. Бембель, Л. П. Госсен и др., В сб.: *Теоретические и практические основы физико-химического регулирования свойств нефтяных дисперсных систем*, изд. ИХН СО РАН, Томск, 1997, с. 117.
- 21 Пат. 2097125 РФ, 1997.
- 22 Пат. 2071829 РФ, 1997.
- 23 Пат. 2071828 РФ, 1997.
- 24 Пат. 2152250 РФ, 2000.
- 25 Заявка 96105798/25 РФ, 1998.
- 26 Г. С. Щеголева, Е. Е. Сироткина, *Материалы докл. Международ. симп. "Контроль и реабилитация окружающей среды"*, Томск, 1998, с. 179.
- 27 Пат. 2091539 РФ, 1997.
- 28 Пат. 2197321 РФ, 2003.
- 29 Пат. 2132225 РФ, 1999.
- 30 Пат. 2166362 РФ, 2001.
- 31 Пат. 2126715 РФ, 1999.
- 32 Пат. 2093618 РФ, 1997.
- 33 Пат. 2117719 РФ, 1998.
- 34 ТУ 2282-001-49396 305-99. *Материалы волокнистые синтетические*.
- 35 Г. Г. Волокитин, А. Н. Доронин, А. П. Кошин, Т. С. Шепеленко, *Материалы 4-й Международ. конф. "Химия нефти и газа"*, т. 2, STT, Томск, 2000, с. 519.
- 36 О. В. Горбань, С. В. Ковтуненко, Т. Г. Биктимирова и др., Сб. науч. статей "Нефть и газ", вып. 2, Уфа, 1997, с. 65.
- 37 С. А. Обухова, О. В. Горбань, *Нефтепереработка и нефтехимия*, 8 (1997) 68.
- 38 О. В. Горбань, С. Л. Ларионов, С. А. Обухова, *Материалы науч.-практ. конф. "Проблемы защиты окружающей среды на предприятиях нефтепереработки и нефтехимии"*, Уфа, 1997, с. 175.
- 39 И. В. Мелихов, Д. Г. Бердоносова, Г. И. Сигейкин, *Успехи химии*, 71, 2 (2002) 50.
- 40 Э. М. Мовсумзаде, М. Л. Павлов, Б. Г. Успенский, Н. Д. Костина, *Природные и синтетические цеолиты, их получение и применение*, ГИИТЛ "Реактив", Москва, 2000.
- 41 К. Е. Колодезников, П. Г. Новгородов, В. В. Степанов, *Перспективы применения цеолитовых пород месторождения Хонгуруу, Якутск*, 1993.
- 42 В. Н. Герасимова, И. Н. Попов, *Материалы 4-й Международ. конф. "Химия нефти и газа"*, т. 2, STT, Томск, 2000, с. 467.
- 43 Ю. Ю. Лурье, А. И. Рыбникова, *Химический анализ производственных сточных вод*, Химия, Москва, 1974.
- 44 В. Н. Смирнская, *Цеолитсодержащие вяжущие повышенной водостойкости и изделия на их основе*: Дис. ... канд. хим. наук, Томск, 1998.
- 45 К. В. Топчиева, *Каталитические и кислотно-основные свойства цеолитных систем*, Наука, Новосибирск, 1977.
- 46 В. Н. Герасимова, Е. А. Глазкова, Е. Б. Стрельникова, *Материалы 5-й Международ. конф. "Химия нефти и газа"*, Изд-во ИОА СО РАН, Томск, 2003, с. 582.
- 47 Пат. 4758346 US, 1988.
- 48 Пат. 2117635 РФ, 1998.
- 49 Пат. 2090258 РФ, 1997.
- 50 V. Mavrov, I. Dobrevaki, V. Peneva et al., *Water Sci. Technol.*, 21, 1 (1989) 141.
- 51 Wei-Chi Ying, E. A. Dietz, G. C. Woehr, *Environ. Progr.*, 9, 1 (1990) 1.
- 52 Elzbieta Vogt, Bronislaw Buczek, *Inz. i ochr. srod.*, 5, 1 (2002) 79.
- 53 И. Л. Мархасин, В. Н. Измайлова, Л. Х. Утяшева и др., *Очистка сточных вод от нефтепродуктов, жиров и белков (основы технологии)*, Под ред. И. В. Петрянова-Соколова, ВИНТИ, Москва, 1988.
- 54 Л. Р. Чистова, Л. М. Рогач, В. С. Пехтерева и др., *Водоснабжение и санитарная техника*, 8 (1988) 22.
- 55 М. Н. Тимошенко, Н. А. Клеменко, *Химия и технология воды*, 12, 8 (1990) 727.
- 56 Л. И. Кузубова, С. В. Морозов, *Очистка нефтесодержащих сточных вод*, изд. ГПНТБ СО РАН, Новосибирск, 1992.
- 57 А. Ю. Годымчук, О. Б. Назаренко, О. В. Кисткина, Тр. 5-го Международ. науч. симп. им. акад. М. А. Усова студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященный 100-летию горно-геологического образования в Сибири "Проблемы геологии и освоения недр", STT, Томск, 2001, с. 202.
- 58 Р. Петрусь, М. Мальований, Й. Варчол и др., *Хім. пром-сть України*, 2 (2003) 20.
- 59 Ю. А. Заславский, В. Ф. Богданов, *Судостроительная промышленность. Промышленная энергетика, охрана окружающей среды и энергоснабжение судов*, 11 (1990) 47.
- 60 С. Peterman, *Galvanotechnik*, 82, 3 (1991) 949.
- 61 L. Smith-Vargo, *Water Eng. Manag.*, 138, 3 (1991) 27.
- 62 В. Л. Пибалк, Б. Г. Варфоломеев, В. И. Литвиненко, Т. Д. Ланина, *Хим. пром-сть*, 8 (1991) 510.
- 63 Л. М. Курков, Д. М. Бриль, *Химия и технология воды*, 12, 10 (1990) 918.
- 64 А. И. Калинин, Е. Б. Королева, В. В. Муховиков и др., *Базовые принципы создания метода практической реализации систем экологической безопасности*, Ленинград, 1989.
- 65 S. P. Morrissey, D. R. F. Harleman, *Rept/MIT. Dep. Civ. Eng.*, 331 (1990) 1.
- 66 М. М. Кардаш, Н. Б. Федорченко, А. А. Федорченко, *Хим. волокна*, 1 (2003) 66.
- 67 В. Н. Филиппов, А. П. Зиновьев, *Марушкинские чтения, "Теория и практика массообменных процессов хим. технологии"*, *Материалы 2-й Международ. науч. конф.*, Изд-во УГНТУ, Уфа, 2001, с. 164.
- 68 L. A. Huchler, *Hydrocarbon Processing*, 82, 11 (2003) 108.
- 69 А. И. Грищенко, Г. С. Акопова, В. М. Максимов, *Экология. Нефть и газ*, Наука, Москва, 1997.
- 70 В. И. Ильин, *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*, 2 (2004) 19.

- 71 А. И. Родионов, В. М. Клушин, В. Г. Систер, Технологические процессы экологической безопасности, Калуга, 2000.
- 72 Информационный сборник "Вода. Нефть. Жиры. Масла. Выделение и утилизация", ВИНТИ, Москва, 1995.
- 73 Д. Э. Паулсен, М. Норман, Д. Гетлиф, *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*, 10 (2003) 23.
- 74 H. L. Fleming, in: *Alumina Chem.: Sci. a Technol. Handbook*, Westerville, 1990, p. 263.
- 75 Е. А. Глазкова, О. В. Глазков, В. Г. Иванов и др., *Нефтехимия*, 40, 5 (2000) 397.
- 76 Г. И. Волкова, Т. А. Солодова, Материалы 4-й Междунар. конф. "Химия нефти и газа", т. 2, STT, Томск, 2000, с. 464.
- 77 И. А. Демин, А. А. Данилов, *Вода и экология: проблемы и решения*, 3 (2001) 28.
- 78 Е. А. Глазкова, Е. Б. Стрельникова, Материалы 5-й Междунар. конф. "Химия нефти и газа", Изд-во ИОА СО РАН, Томск, 2003, с. 585.
- 79 И. М. Кувшинников, В. М. Жильцова, Н. Н. Дьяконова, *Журн. аналит. химии*, 49, 11 (1994) 1170.
- 80 В. М. Бельков, Чой Санг Уон, *Хим. пром-сть*, 5 (1998) 14.
- 81 H. Zhang, R. J. Penn, R. G. Hamers, J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. B*, 103, 22 (1999) 4656.
- 82 К. В. Шлапак, Н. В. Дубровская, Г. Н. Шibaева, Межвуз. темат. сб. тр. "Повышение эффективности работы систем водоснабжения, водоотведения, очистки природных и сточных вод", Ленинград, 1991, с. 68.
- 83 Ю. Г. Кряжев, С. А. Кудрин, Г. П. Хохлова, С. И. Сенкевич, Материалы 5-й Междунар. конф. "Химия нефти и газа", Изд-во ИОА СО РАН, Томск, 2003, с. 555.
- 84 Пат. 2112090 РФ, 1998.
- 85 А. с. 1673204 РФ, 1991.
86. Е. А. Глазкова, Е. Б. Стрельникова, В. Г. Иванов, Материалы 5-й Междунар. конф. "Химия нефти и газа", Изд-во ИОА СО РАН, Томск, 2003, с. 592.
- 87 Е. А. Глазкова, О. В. Глазков, В. Г. Иванов, Материалы 4-й Междунар. конф. "Химия нефти и газа", т. 2, STT, Томск, 2000, с. 447.
- 88 Е. Е. Сироткина, В. Г. Иванов, Е. А. Глазкова и др., *Нефтехимия*, 38, 2 (1998) 151.
- 89 Е. Е. Сироткина, В. Г. Иванов, О. В. Глазков и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 5, 4 (1997) 429.
- 90 Understanding Oil Spills and Oil Spill Response, EPA, Office of Emergency and Remedial Response, USA, Environmental Protection Agency, 1994-366-674-814/10046, p. 10.
- 91 О. В. Глазков, А. П. Алексеев, Л. Д. Смирнова, В. Г. Иванов, Материалы 4-й Междунар. конф. "Химия нефти и газа", т. 2, STT, Томск, 2000, с. 442.
- 92 О. В. Глазков, Е. А. Глазкова, Л. Д. Смирнова, В. Г. Иванов, Там же, с. 437.
- 93 Пат. 2106898 РФ, 1998.
- 94 В. В. Подлеснюк, Л. Е. Фридман, Т. Е. Митченко и др., *Химия и технология воды*, 13, 6 (1991) 499.
- 95 А. Ф. Рехтин, Тр. Междунар. науч. конф. "Геологические проблемы урбанизированных территорий", Изд-во ТГАСУ, Томск, 1999, с. 160.
- 96 А. с. 1632463 РФ, 1991.
- 97 Пат. 2179953 РФ, 2002.
- 98 В. З. Мельцер, Фильтровальные сооружения в коммунальном водоснабжении, Стройиздат, Москва, 1995.
- 99 Л. Г. Касаткин, Основные процессы и аппараты химической технологии, Химия, Москва, 1971.
- 100 Toyota Masahiro, Inagaki Michio, *Carbon*, 38, 2 (2000) 199.