

УДК 541.183

ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫХ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

© 2010 С.В. Картамыш, А.В. Перфильев, А.А. Юдаков, С.В. Суховерхов

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

Поступила в редакцию 07.05.2010

В статье рассмотрен новый метод модификации (гидрофобизации) поверхности природных и техногенных материалов с целью получения адсорбентов органических соединений из сточных вод. Приведены результаты промышленных испытаний гидрофобизированного керамзита в качестве загрузки фильтров очистных сооружений, а также результаты лабораторных исследований вспученных гидрофобизированных минералов Дальнего Востока – перлита и аргиллита. Показана эффективность применения полученных адсорбентов.

Ключевые слова: *сточные воды, предельно-допустимая концентрация, адсорбент, гидрофобизация*

Неочищенные поверхностные стоки с городских территорий оказывают негативное воздействие на гидрохимический режим водных объектов, соизмеримый с отрицательным эффектом от сброса не прошедших очистку хозяйственно-бытовых сточных вод. Причиной тому большие объемы поверхностных сточных вод, высокая концентрация загрязняющих веществ, наличие в воде нефтепродуктов (НП), специфических примесей продуктов неполного сгорания и ионов тяжелых металлов. Решение проблемы очистки поверхностных сточных вод в масштабе города – это сложный в техническом отношении и дорогостоящий процесс, реализуемый только в рамках специальных муниципальных программ, рассчитанных на длительную перспективу. Существенно снизить загрязнение естественных водотоков поверхностными сточными водами с застроенных территорий можно, если очищать ливневые и талые воды промышленных и автотранспортных предприятий, автозаправочных станций, дорог общего пользования, а также объектов, располагающихся в водоохраных зонах.

В российском законодательстве для защиты водных объектов от загрязнения предусмотрены следующие нормы. При сбросе сточных вод в водный объект в черте населенного пункта допустимые концентрации загрязняющих веществ в сточных водах не должны превышать ПДК для водоемов хозяйственно-питьевого и

культурно-бытового водопользования (ГН 2.1.5.1315-03). Для водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования ПДК нефтепродуктов составляет 0,3 мг/л. Однако на основании рыбохозяйственных характеристик водотоков, определяемых Федеральным агентством по рыболовству, водоемы, расположенные в черте населенных пунктов, практически всегда имеют ту или иную категорию рыбохозяйственного водопользования. При совместном использовании водного объекта для различных нужд, к составу и свойствам вод применяются наиболее жесткие нормативы качества воды из установленных. Поэтому важной особенностью организации очистки поверхностного стока с территорий предприятий является тот факт, что вода практически повсеместно должна быть очищена до норм ПДК рыбохозяйственного водоема (при условии выпуска очищенных стоков непосредственно в водный объект; в случаях, когда не производится расчет разбавления [1]). Согласно приказа Федерального агентства по рыболовству от 18 января 2010 г. «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов ПДК вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» ПДК нефтепродуктов в воде не должна превышать 0,05 мг/л.

Как показала практика, наиболее надежными и простыми в эксплуатации являются сооружения очистки поверхностных (ливневых и талых) сточных вод, включающих в себя: отстойник, нефтеловушку и фильтр доочистки [2]. В процессе отстаивания из стоков удаляются взвешенные нерастворимые частицы, концентрация которых колеблется в широких пределах. Усреднение концентрации и регулирование расхода сточных вод, а также выделение нерастворимых

Картамыш Сергей Владимирович, аспирант. E-mail: esoaudit-dv@inbox.ru

Перфильев Александр Владимирович, младший научный сотрудник. E-mail: berkut84@list.ru

Юдаков Александр Алексеевич, доктор технических наук, заместитель директора по научной работе и инновациям. E-mail: etcih@mail.ru

Суховерхов Святослав Валерьевич, кандидат химических наук, заведующий лабораторией молекулярного и элементного анализа. E-mail: svsv28@ich.dvo.ru

примесей из воды в очистных сооружениях составляют задачу метода механической очистки. Работа нефтеловушки также основана на принципе механической очистки. Их применяют для очистки сточных вод, содержащих грубодиспергированную нефть и нефтепродукты при концентрации более 100 мг/л. Остаточное содержание НП в сточной воде, прошедшей нефтеловушку, колеблется от 70 до 100 мг/л. Основным недостатком при очистке сточной воды в нефтеловушках является то, что они, как и другие механические системы, не снижают количества углеводородных пределов и не способны удалять эмульгированные и растворенные углеводороды.

В процессе работы фильтров доочистки наиболее важным фактором является тип используемой загрузки. Фильтрация через зернистый слой применяют как самостоятельный или завершающий (после отстаивания) этап механической очистки. При выборе фильтрующей загрузки предпочтение следует отдавать материалам, имеющим развитую удельную поверхность зерен и большую межзерновую пористость. Этим требованиям в наибольшей степени отвечают зернистые материалы. Увеличение межзерновой пористости и удельной поверхности обеспечивает увеличение гряземкости загрузки.

Использование адсорбентов в качестве загрузки материала в фильтрах доочистки относится к физико-химическим безреагентным методам очистки вод. Адсорбция представляет собой один из наиболее эффективных методов глубокой очистки сточных вод от растворенных органических веществ, в том числе НП. Преимуществами этого метода являются возможность извлечения веществ многокомпонентных смесей и, кроме того, высокая эффективность очистки, особенно слабоконцентрированных сточных вод. Адсорбционное поглощение растворенных веществ, проводится в аппаратах различных конструкций, наиболее простым из которых является насыпной фильтр, представляющий собой колонну с неподвижным слоем адсорбента, через который фильтруется сточная вода. Скорость фильтрования зависит от концентрации растворенных в сточных водах веществ и составляет 1-6 м/ч; крупность зерен адсорбента 1,5-5 мм. Наиболее рациональное направление фильтрование жидкости – снизу вверх, т. к. в этом случае происходит равномерное заполнение всего сечения колонны, и относительно легко вытесняются пузырьки воздуха или газов, попадающих в слой адсорбента вместе со сточной водой [3].

В настоящее время в мире существует несколько сотен [4] различных адсорбентов для очистки воды от вредных органических примесей.

Существующие адсорбенты можно разделить на природные и синтетические, а также на минеральные и органические. Одним из перспективных направлений в технологиях сорбционного извлечения углеводородов из природных и сточных вод является создание гибридных органико-минеральных адсорбентов. Такие композиционные материалы обладают рядом практически важных для адсорбентов характеристик – сорбционных, физико-механических, эксплуатационных и др. Адсорбционные свойства в значительной мере зависят от структуры пор, их величины, распределения по размерам. В соответствии с нормами IUPAC [5] поры разделяются на субмикropоры (радиусом до 0,2 нм), микropоры (0,2-1 нм), мезопоры (1-25 нм), макропоры (свыше 25 нм). Растворенные органические вещества заполняют объем микropор адсорбента, полная емкость которых соответствует поглощающей способности адсорбента. Активность адсорбента характеризуется количеством поглощаемого вещества на единицу объема или массы адсорбента (кг/м³; кг/кг).

Институтом химии ДВО РАН разработана и реализована технология [3] получения и применения недорогих, эффективных адсорбентов для очистки загрязнённых стоков от НП и других органических примесей. Адсорбент производится на основе природных и техногенных алюмосиликатных пористых материалов (керамзит, вспученный перлит, вспученный аргиллит, кирпичная крошка и др.) путём химико-термической гидрофобизации неполярными углеводородами поверхности частиц, в результате чего они не смачиваются водой, но активно впитывают НП и другие органические вещества. Гидрофобизация проводится в газовой фазе углеводородных соединений. Обработка в газовой фазе гидрофобизатора (им могут служить продукты и отходы переработки угля, древесины, торфа, нефти, горючих сланцев и пищевой промышленности) осуществляется за счет адсорбционных процессов, требующих минимального расхода гидрофобизатора (не выше 1% от массы сырья). Характер адсорбции двоякий: при температурах 450-500°C она проходит с образованием на поверхности раздела (минеральной подложки и гидрофобизатора) хемосорбционных соединений и при остывании до температуры конденсации гидрофобизатора (в общем случае до 150°C) образовавшаяся пленка дотраивается за счет процессов физической адсорбции (конденсации). В первом случае образуется устойчивая пленка со слабыми гидрофобными свойствами. Физическая конденсация дотраивает пленку и придает ей полную гидрофобность. Таким образом, процесс гидрофобизации проводится при начальной температуре сырья 450-600°C и далее при остывании до 150°C.

Процесс гидрофобизации минеральной поверхности, по сути дела, состоит в замене водной пленки на водоотталкивающую, поэтому без полного удаления воды просто невозможен. Именно в этом кроется причина неосуществимости качественной низкотемпературной обработки даже при форсированных режимах механического перемешивания и высокой степени диспергирования гидрофобизатора. Только высокотемпературный нагрев обрабатываемого материала обеспечивает полную десорбцию молекул физически связанной воды с поверхности его частиц.

Способ и технология получения эффективных недорогих искусственно гидрофобизированных адсорбентов, для очистки загрязненных сточных и льяльных вод от органических примесей, в том числе и НП, защищены авторскими свидетельствами [6, 7] и Патентом РФ [8]. Способность адсорбента к селективной очистке сточных вод используется в простейших очистных сооружениях типа напорных и безнапорных фильтров. Степень очистки высокая (до 99%) при отсутствии вредных выделений в окружающую среду и без применения дополнительных реагентов. Особенность применения нового

адсорбента состоит в том, что собранный на поверхности гранул НП перемещается в открытые поры и процесс очистки продолжается до полного заполнения их объема, что существенно увеличивает время бесперебойной работы фильтра.

Важным преимуществом гидрофобизированного алюмосиликатного адсорбента, является возможность многократного восстановления его сорбционных свойств. Предприятиями Приморского края выпускается керамзитовый щебень, получаемый обжигом дробленного глинистого сланца. Керамзит достаточно дешевый, доступный и перспективный искусственный материал. Он является основным сырьем для гидрофобизации и использования его в качестве загрузки на очистных сооружениях производственных сточных вод.

Промышленные испытания. Партии обработанного керамзита использовались в фильтрах различной конструкции для очистки поверхностных сточных вод от НП на очистных сооружениях ОАО «Владивосток-АВИА». Результаты контрольных проверок приведены в табл. 1.

Таблица 1. Данные по эксплуатации фильтров с гидрофобизированным сорбентом Института химии ДВО РАН на очистных сооружениях ОАО «Владивосток-АВИА»*

Наименование объекта	Объем сорбента, м ³	Объем воды, м ³ /час	Объем воды всего, тыс. м ³	Концентрация нефтепродуктов до фильтра, мг/л	Концентрация нефтепродуктов после фильтра, мг/л	ПДК, мг/л
склад ГСМЦЗС	3	14,85	43,564	20	0,04	0,05
пункт разгрузки топлива	2	12,33	36,54	90	1,05	0,30
мойка автомашин	3	8,24	51,79	50	0,04	0,05

* - срок эксплуатации фильтра 3 года

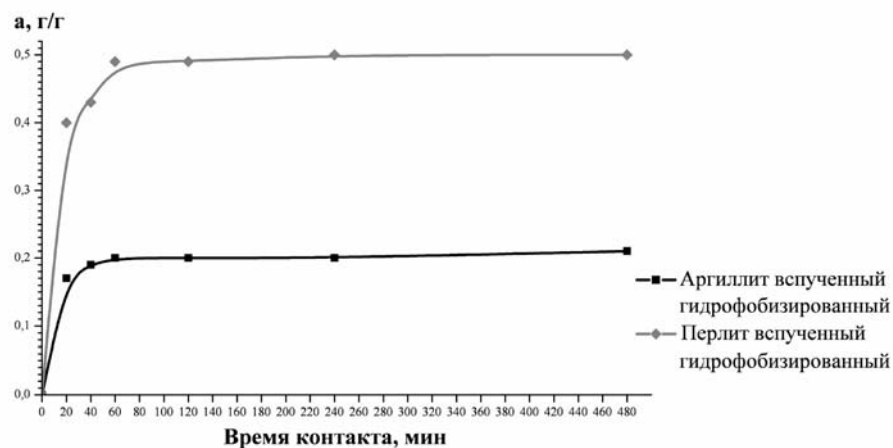
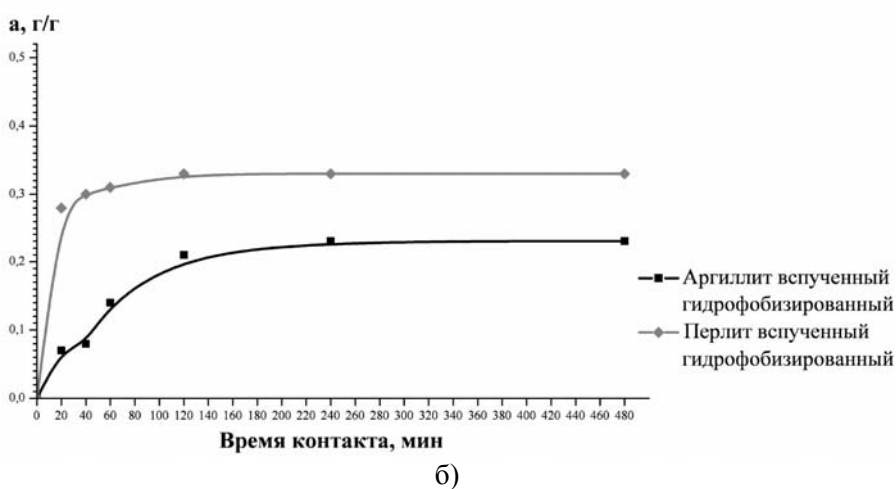
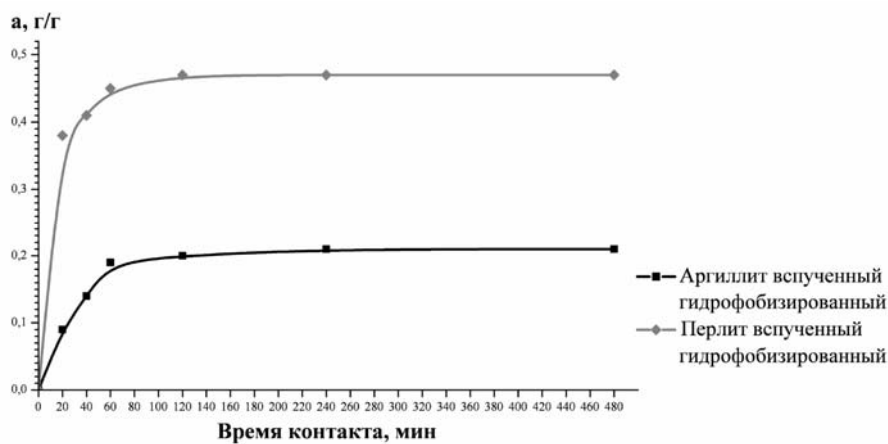
Очистка поверхностных сточных вод от НП до требований ПДК не была достигнута только в одном случае (на пункте разгрузки топлива), что объясняется высоким их содержанием в неочищенном стоке. Эффективность очистки составила – 98,8%.

Лабораторные исследования. Помимо керамзита, в Институте химии ДВО РАН в лабораторных условиях проводится исследование адсорбционных свойств вспученных гидрофобизированных природных минералов – перлита (Начикинское месторождение, п-ов Камчатка) и аргиллита (Зыбунное месторождение, Приморский край). В качестве условий эксплуатации исследуемых материалов было выбрано их применение для очистки поверхности воды от НП. Модельные системы «нефть в воде»,

имитирующие разлив НП, получали путём нанесения пятна НП на поверхность воды. В качестве органических загрязнителей использовались: мазут топочный марки М-100 [9], дизельное топливо [10], масло моторное универсальное М8В [11], масло индустриальное И-40А [12]. Для осуществления контакта с загрязнителем адсорбент равномерно наносили на поверхность пятна. Время контакта составляло 120 мин., фракция материала 5–7 мм. Определение исходных и остаточных массовых концентраций НП в воде проводилось методом ИК-спектрофотометрии. Результаты сорбции НП из воды в статических условиях приведены в табл. 2. Кинетические закономерности сорбции НП в статических условиях приведены на рис. 1.

Таблица 2. Сорбция в статических условиях

Адсорбент	Органический загрязнитель	$C_{исх}$, мг/л	$C_{ост}$, мг/л	Эффективность очистки, %
аргиллит вспученный гидрофобизированный	диз. топливо	$236,46 \pm 23,65$	$0,820 \pm 0,210$	99,65
перлит вспученный гидрофобизированный	диз. топливо	$236,46 \pm 23,65$	$0,325 \pm 0,110$	99,86
аргиллит вспученный гидрофобизированный	мазут топочный М-100	$200,86 \pm 20,09$	$3,930 \pm 0,980$	98,04
перлит вспученный гидрофобизированный	мазут топочный М-100	$200,86 \pm 20,09$	$2,810 \pm 0,700$	98,60



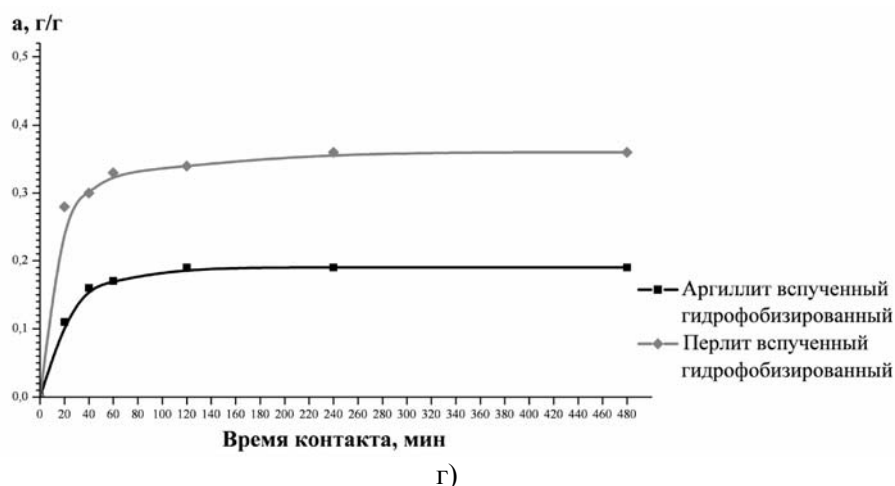


Рис. 1. График кинетики сорбции в статических условиях (а – по мазуту топочному М-100, б – по дизельному топливу, в – по маслу М8В, г – по маслу И-40А)

Как видно из рис. 1, исследуемые адсорбенты наиболее эффективны в первые 40–60 мин. сорбции. Сорбционное равновесие достигается в течение 4-х ч. Селективность полученных адсорбентов к различным типам углеводо-

родов исследовалась методом газовой хроматографии. Результаты исследования селективности исследуемых адсорбентов к углеводородам приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3. Концентрация предельных углеводородов до и после сорбции по мазуту

Углеводород	Исходная концентрация УВ, мг/л	Адсорбент	
		аргиллит вспученный гидрофобизированный	перлит вспученный гидрофобизированный
		остаточная концентрация УВ, мг/л	
C ₂₀ H ₄₂	38,086	1,015	0,829
C ₂₂ H ₄₆	29,081	0,618	0,463
C ₂₄ H ₅₀	27,614	0,587	0,430
C ₂₆ H ₅₄	15,941	0,378	0,255
C ₂₈ H ₅₈	13,607	0,234	0,191
C ₃₀ H ₆₂	7,671	0,188	0,166
C ₃₂ H ₆₆	4,669	0,099	0,063
C ₃₄ H ₇₀	4,402	0,103	0,076
C ₃₆ H ₇₄	3,202	0,051	0,052
Сумма	144,272	3,272	2,526

Таблица 4. Концентрация предельных углеводородов до и после сорбции по диз. топливу

Углеводород	Исходная концентрация УВ, мг/л	Адсорбент	
		аргиллит вспученный гидрофобизированный	перлит вспученный гидрофобизированный
		остаточная концентрация УВ, мг/л	
C ₁₀ H ₂₂	310,405	0,805	0,756
C ₂₀ H ₄₂	10,891	0,206	0,111
C ₂₂ H ₄₆	6,673	0,087	-
C ₂₄ H ₅₀	5,216	0,055	0,053
C ₂₆ H ₅₄	-	-	-
C ₂₈ H ₅₈	2,454	0,020	0,069
C ₃₀ H ₆₂	1,611	-	0,021
C ₃₂ H ₆₆	-	-	-
Сумма	337,173	1,173	1,010

Выводы: данные промышленных и лабораторных испытаний говорят об эффективности предложенного метода модификации (гидрофобизации) поверхности природных и техногенных материалов с целью улучшения их сорбционных свойств по отношению к органическим соединениям (в частности, загрязнителям водных объектов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Министерство природных ресурсов РФ. Методика разработки нормативов допустимых сбросов веществ и микроорганизмов в водные объекты для водопользователей // Утверждена приказом МПР РФ от 17 декабря 2007 г. № 333.
2. ГУ ДВО ВНИИ природы. Данные проектов ПДС за 2006-2009 гг.
3. Юдаков, А.А. Алумосиликатный сорбент для очистки высокотемпературных сточных вод от органических загрязнителей / А.А. Юдаков, Т.В. Ксеник, И.А. Филиппова и др. // Экология и промышленность России. – 2004. – Август. – С. 22.
4. Гридин, О.М. О нефтяных разливах и спасительных сорбентах // Нефть и бизнес. – 1996. – № 5. – С. 10–13.
5. Аристов, Ю.И. Современные подходы к исследованию и описанию процессов сушки пористых тел. Монография / Ю.И. Аристов и др. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. – 300 с.
6. А.с. 975671 РФ. Способ гидрофобизации поверхности полидисперсных материалов / Зубец В.Н., Юдаков А.А.
7. А.с. 1539191 РФ. Способ гидрофобизации пористых материалов / Зубец В.Н., Юдаков А.А.
8. Пат. РФ 47080. Устройство для термохимической обработки дисперсных материалов. / Юдаков А.А., Сергиенко В.И. и др. // Решение о выдаче патента от 10.08.2005.
9. ГОСТ 10585-99. Топливо нефтяное. Мазут. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2005.
10. ГОСТ 305-82. Топливо дизельное. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2003.
11. ГОСТ 10541-78. Масла моторные универсальные и для автомобильных карбюраторных двигателей. – М.: Изд-во стандартов, 1995.
12. ГОСТ 20799-88. Масла индустриальные. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2000.

APPLICATION OF HYDROPHOBIZED ADSORBENTS FOR SURFACE SEWAGE TREATMENT FROM OIL PRODUCTS

© 2010 S.V. Kartamysh, A.V. Perfilyev, A.A. Yudakov, S.V. Suhoverhov

Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok

In article the new method of modification (hydrophobization) the surfaces of natural and technogenic materials with the purpose of reception the adsorbents of organic compound from sewage is examined. Results of industrial tests of hydrophobized haydite as loading filters of sewage disposal plants, and also results of laboratory researches expanded-bed hydrophobized minerals of the Far East – perlite and argillite are brought. Efficiency of application of the received adsorbents is shown.

Key words: *sewage, maximum-permissible concentration, adsorbent, hydrophobization*

Sergey Kartamysh, Post-graduate Student. E-mail: ecoaudit-dv@inbox.ru
Alexander Perfilyev, Minor Research Fellow. E-mail: berkut84@list.ru
Alexander Yudakov, Doctor of Technical Sciences, Deputy Director on Scientific Work and Innovations. E-mail: etcih@mail.ru
Svyatoslav Suhoverhov, Candidate of Chemistry, Chief of the Laboratory of Molecular and Elemental Analysis. E-mail: svs28@ich.dvo.ru