

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Перистый В.А., Япрынцева М.Н., Перистая Л.Ф., Индина И.В.

Белгородский государственный национальный

исследовательский университет

Белгород, Российская Федерация

regis.90@mail.ru

Аннотация

Проведено исследование глины месторождения Маслово Пристань и мела месторождения Зеленая Поляна Белгородской области в качестве сорбентов для очистки воды от нефтепродуктов. Выявлено, что в статических условиях сорбционная способность обоих сорбентов по отношению к нефтепродуктам отличается незначительно. Однако в динамических условиях более эффективным и технологичным сорбентом является модифицированная глина. Модифицирование осуществляли путем термообработки (спекания).

Введение

Нефть и нефтепродукты относятся к весьма распространенным и опасным загрязнителям природных вод и почвы. Это определяет актуальность разработки мероприятий по очистке сточных вод от углеводородных загрязнителей.

Нефтепродукты попадают в природную среду при добыче, переработке, транспортировке, хранении и использовании. Это может происходить при бурении скважин на нефтяных месторождениях, особенно в открытом море, при авариях танкеров, при повреждениях нефтепроводов и подземных нефтехранилищ (в частности, бензохранилищ автозаправочных станций). Загрязнение почвы и природной воды происходит при попадании сточных вод нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов, насосных станций, резервуарных парков, нефтеналивных установок, а также при очистке отстойников, танкеров и автоцистерн от старой нефти и нефтепродуктов. Кроме того, в природные воды поступают ливневые стоки с территории предприятий, АЗС, авторемонтных мастерских и т.п. [1].

Наиболее серьезное загрязнение водной среды углеводородами происходит при аварийных разливах нефти. Поступая в различные водные объекты, углеводороды оказывают негативное воздействие на обитающие в них организмы (гидробионты) и на другие организмы, составляющие пищевую цепь человека. В работе [2] представлены данные по наиболее значительным аварийным разливам нефти в водную среду в различных регионах России.

В настоящее время для очистки сточных вод от нефтепродуктов применяют механические, физико-химические, биологические методы, а

также биосорбцию. Однако основным и наиболее эффективным методом является сорбционная очистка [3].

Наиболее эффективным и распространенным сорбентом является активированный уголь. Также в последние годы появляются разработки с использованием нанотехнологий. Из литературных источников известно о получении из графита новой аллотропной модификации углерода, состоящей из слоев так называемых графенов толщиной 1 нм. Этот материал обладает уникальными сорбционными свойствами (1г поглощает 80 г нефти) и по фильтрующей способности он аналогичен мембранным фильтрам. Однако активированный уголь, а особенно сорбенты, полученные на основе нанотехнологий, являются очень дорогостоящими материалами [4]. С другой стороны стоимость местных природных минералов (глины, мела) примерно на три порядка дешевле. Это позволяет решать экологические вопросы более экономично. Так, стоимость активированного угля марки БАУ – 109 руб/кг, стоимость мела составляет 1,87 руб/кг, а природной глины 20 коп/кг. Причем, стоимость привозной глины составляет уже 2 руб/кг (в ценах 2010 года). Поэтому применение местных природных материалов обещает большие технико-экономические выгоды по сравнению с вышеназванными сорбентами.

Имеется достаточно много публикаций по использованию природных алюмосиликатов (глин и др.) для очистки воды от ионов тяжелых металлов [5,6,7]. Однако в опубликованной литературе встречается меньше работ по применению указанных сорбентов для очистки воды от нефтепродуктов. В частности в работах [8,9] сообщается о положительных результатах использования алюмокремниевого флокулянта-коагулянта на основе природного минерала – нефелина при очистке сточных вод от нефтепродуктов.

Целью работы является исследование эффективности использования природных сорбентов (мела и глины) для очистки воды от нефтепродуктов.

Исследуемые материалы и методы исследования

В качестве исследуемых образцов были выбраны следующие природные сорбенты: нативная глина месторождения Маслова Пристань и мел месторождения Зеленая Поляна Белгородской области. На территории Белгородской области разведано порядка 70 месторождений глин [10]. Глина – осадочная горная порода на основе высокодисперсных глинистых минералов с размером частиц менее 2 мкм. Глинистые минералы образовались как вследствие выветривания горных пород на поверхности Земли, так и в результате гидротермальных процессов, протекающих в недрах земного шара. Основным сорбционно-активным минералом в белгородских глинах является монтмориллонит [5,6,7]. На территории Белгородской области используется 13 месторождений мела. Однако месторождения мела разрабатываются практически повсеместно.

Содержание карбоната кальция в белгородском меле составляет более 95 масс. % [10].

Исследования сорбционной способности глины и мела выше указанных месторождений были проведены со смазочным маслом марки VM-4, которое является типичным представителем целой серии нефтепродуктов и наиболее часто применяется в технике. Причем, в отличие от нефтепродуктов-топлив (карбюраторное, дизельное, реактивное, котельное), которые сгорают и поэтому в меньшей степени попадают в грунтовые воды и открытые водоемы, масло VM-4 (и другие смазочные масла) практически полностью (после эксплуатации) загрязняют биосферу.

Определение содержания нефтепродуктов в воде до и после адсорбции проводили гравиметрическим методом, который был усовершенствован в процессе работы. Произведена замена токсичных хлорорганических экстрагентов (хлороформа и четыреххлористого углерода) более экологически чистыми легкими углеводородами (гексаном и петролейным эфиром) с повышением точности анализа. Кроме того, использованный и усовершенствованный нами гравиметрический метод отличается доступностью и простотой. Точность указанного метода определения нефтепродуктов была подтверждена с помощью хроматографического анализа.

Методика проведения сорбции и определения равновесных концентраций нефтепродуктов в воде заключалась в следующем. Во всех опытах концентрации нефтепродуктов в воде специально были завышены. Эти концентрации превосходили в несколько раз растворимость нефтепродуктов и приближены к реальным концентрациям нефтепродуктов в сточных водах нефтеперерабатывающих заводов. Начальные концентрации вакуумного масла в воде составляли 162; 468; 972; 1944 и 3240 мг/л.

Очистку воды от нефтепродуктов осуществляли следующим образом. В склянку Дрекселя (без насадки) помещали образцы нефтепродукта, сорбента и приливали 100 мл дистиллированной воды. Закрывали склянку притертой пробкой и встряхивали в течение заданного времени. Затем суспензию сорбента отфильтровывали на фильтре Шотта, а содержащуюся в фильтрате неадсорбированную часть нефтепродукта экстрагировали гексаном. Экстракционные вытяжки помещали в предварительно взвешенную колбу и отгонку гексана осуществляли на дистилляционной установке. Остатки гексана высушивали в сушильном шкафу при температуре 110°C до постоянной массы. После остывания колбу с остатками нефтепродукта взвешивали.

По разности масс колбы (с остатками нефтепродукта) и пустой колбы вычисляли массу неадсорбированного нефтепродукта. Степень очистки воды от нефтепродукта рассчитывали по формуле:

$$\eta = (m_{исх.} - m_{ост.}) \cdot 100 / m_{исх.}, \text{ [масс. \%]}$$

где $m_{исх.}$ – масса исходного нефтепродукта, взятого на адсорбцию, г;
 $m_{ост.}$ – масса неадсорбированного нефтепродукта, извлеченного экстракцией, г.

Адсорбционную способность сорбента вычисляли по формуле:

$$A = m_{неф.} \cdot \eta / (m_{сорб.} \cdot 100), \text{ [г/г]}$$

где $m_{неф.}$ – масса нефтепродукта, взятого на адсорбцию, г;
 $m_{сорб.}$ – масса сорбента, г; η – степень очистки воды, %.

Содержание нефтепродукта в воде после сорбции вычисляли по формуле:

$$C_p = m_{неф.} (100 - \eta) \cdot 10 / 100, \text{ [мг/л]}$$

где $m_{неф.}$ – масса нефтепродукта, взятого на адсорбцию, мг; η – степень очистки воды, %.

Проведение сорбционной очистки воды от нефтепродуктов в динамических условиях осуществляли следующим образом. Сорбцию проводили в специальном приборе – адсорбционной колонке, которая представляет собой стеклянную трубку диаметром 20 мм, к нижней части которой припаян фильтр Шотта. Для приготовления модельной системы – эмульсии масло-вода использовали вышеуказанный нефтепродукт. Объем модельной системы не должен превышать объем адсорбционной колонки (100 мл).

Для увеличения объемной скорости прохождения загрязненной воды через слой сорбента в системе с помощью компрессора увеличивают давление. Остаточное содержание масла в воде определяется гравиметрическим анализом, аналогично выше представленному методу.

Степень очистки воды от нефтепродукта, адсорбцию и равновесную концентрацию нефтепродукта рассчитывали так же, как для сорбции в статических условиях.

Результаты и обсуждение

Было установлено, что для обоих сорбентов характерна физическая сорбция и незначительное снижение величины относительной сорбируемости при увеличении массового соотношения сорбат:сорбент.

Получены изотермы сорбции нефтепродуктов на нативной глине месторождения Маслова Пристань и мела Зеленая Поляна (рис.1). Они показывают, что для испытуемых природных материалов характерен сорбционный процесс полимолекулярного типа в указанной области концентраций. Также полимолекулярный S-образный характер адсорбции нефтепродуктов был установлен в наших предыдущих исследованиях при использовании в качестве сорбентов некоторых техногенных отходов (цитрогипса – отхода производства лимонной кислоты и некондиционного строительного песка) [11, 12].

Использование глины месторождения Маслова Пристань и мела месторождения Зеленая Поляна при исходной концентрации вакуумного

масла в воде 3,2 г/л и массовом соотношении сорбент:сорбат = 15:1 после трехминутной сорбции показало значение сорбции и степени очистки 54,0 мг/г, 83,5 % и 56,5 мг/г, 87,2% соответственно. Данные, представленные выше, показывают, что сорбционная активность обоих сорбентов практически одинаковая, мел лишь в незначительной степени превосходит глину по этому показателю. А при более низких концентрациях нефтепродукта мел значительно уступает глине по эффективности очистки воды. Процесс фильтруемости для нативной глины по сравнению с мелом обладает малой скоростью, что в значительной степени ограничивает возможность применения данного сорбента при промышленном внедрении метода.

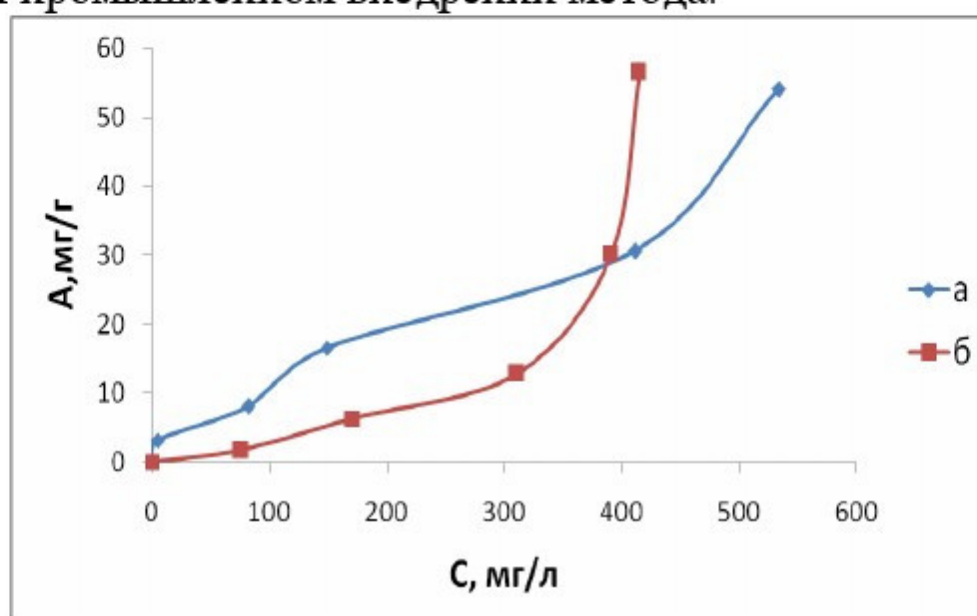


Рис. Изотермы сорбции вакуумного масла марки VM-4 природными сорбентами: а) глиной месторождения Маслова Пристань; б) мелом месторождения Зеленая Поляна ($t=25^{\circ}\text{C}$, масса сорбента 5 г, объем воды 100 мл)

Поэтому была выполнена работа по модификации исследуемой природной глины и проведению сорбционной очистки модельных систем в динамических условиях. Положительный результат высокой скорости фильтрации был достигнут в результате термической обработки глины путем ее спекания. Однако спекшуюся глину при этом необходимо измельчать, так как кусковая обожженная глина при прочих равных условиях имеет значительно более низкую поглотительную способность, что влечет за собой дополнительные энергетические, а, следовательно, и экономические затраты.

При начальной концентрации нефтепродуктов в воде 486 мг/л величина адсорбции смазочного масла VM-4 в динамических условиях на модифицированной глине составила 8,3 мг/г, а на меле 6,6 мг/г. Для аналогичных начальных концентраций в статических условиях величина сорбции нативной глиной составили 8,1 мг/г.

Заключение

Выявлено, что сорбционная активность обоих природных сорбентов (мела и глины) в статических условиях практически одинаковая, однако

процесс фильтруемости для нативной глины по сравнению с мелом обладает малой скоростью.

Показано, что в динамических условиях сорбционная способность модифицированной глины несколько выше, чем у мела месторождения Зеленая Поляна.

Термообработка природной глины (спекание) позволяет значительно повысить ее фильтруемость при сохранении высокой сорбционной способности, как и у природной (сырой) глины. Это открывает путь для промышленного внедрения данного модифицированного природного сорбента с целью очистки воды от нефтепродуктов.

Из технологических соображений в качестве сорбента для очистки производственных сточных вод от углеводородных загрязнителей можно использовать модифицированную глину месторождения Маслова Пристань.

Литература

1. Лозановская И.Н., Орлов Д.С., Садовникова Л.К. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М.: Высшая школа, 1998. 287 с.
2. Галиулин Р.В., Башкин В.Н. Загрязнение водной среды углеводородами: риск, профилактика и ремедиация // Вода: химия и экология. 2011. № 07. С.19-24.
3. Воронов Ю.В., Яковлев С.В. Водоотведение и очистка сточных вод / Под общ. ред. Ю.В. Воронова. – М.: Изд-во АСВ, 2006. 704 с.
4. Лукашевич О.Д., Малиновская Т.Д., Филичев С.А. Очистка природных и сточных вод и нанозффекты: ретроспективный анализ и перспективы // Вода: технология и экология. 2008. №3. С. 3-9.
5. Везенцев А.И. Сравнительная оценка способности нативных монтмориллонитовых глин Белгородской области и угля сорбировать ионы свинца / А.И. Везенцев, Л.Ф. Голдовская-Перистая, М.А.Трубицын [и др.] // Сорбенты – как фактор качества жизни и здоровья: материалы III Международной научной конференции (г.Белгород, 22-24 сентября 2008 г.). – Белгород: Изд-во БелГУ, 2008. – С.84-87.
6. Воловичева Н.А., Везенцев А.И., Голдовская-Перистая Л.Ф. Сравнительная оценка способности нативных глин Белгородской области сорбировать ионы железа (III) из водных растворов // Нано- и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах: материалы Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи (г.Белгород, 14-17 сентября 2010 г.). – Белгород: Изд-во БелГУ, 2010. – С.37-40.
7. Голдовская-Перистая, Л.Ф. Изотерма сорбции ионов стронция монтмориллонит-гидрофлюидными глинами / Л.Ф.Голдовская-Перистая, Н.А.Воловичева, А.И.Везенцев [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т.11.Вып.2. С.165-171.
8. Волкова М.А. Новый высокотехнологичный алюмокремниевый флокулянт-коагулянт как альтернатива известным реагентам водоочистки / М.А. Волкова, М.И. Дегтев, П.Г. Кудрявцев [и др.] // Сборник статей Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической науки, практики и образования» (19 – 21 мая 2009 года, г. Курск). Часть 2. – С.19-22.

9. Пат. 2225838 Российская Федерация, МПК⁷ С 01 F/56. Способ получения алюмосиликатного коагулянта / Кручинина Н.Е., Турниер В.Н., Лисюк Б.С., Ким В. Заявл. 26.11.02; опубл. 20.03.04, Бюл. №8.

10. Петин А.Н. Экология Белгородской области / А.Н. Петин, Л.Л. Новых, В.И. Петина [и др.]. Москва: Изд-во МГУ, 2002. – 288с.

11. Перистый В.А. Сравнительная оценка сорбционной способности активированного угля и цитрогипса по отношению к нефтепродуктам / В.А.Перистый, Л.Ф.Перистая, И.В.Индина [и др.] // Научные ведомости БелГУ. Серия Естественные науки. 2009. Вып.9/2. №11(66). С.90-94.

12. Япрынцева М.Н., Перистый В.А., Перистая Л.Ф. Сорбционные характеристики некондиционного песка Разуменского месторождения для очистки сточных вод от нефтепродуктов // Нано- и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах: материалы Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи (г.Белгород, 14-17 сентября 2010 г.). – Белгород: Изд-во БелГУ, 2010. – С.167-169.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ ПОЧВЫ, ЗАГРЯЗНЕННОЙ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Прокофьева Е.Н.¹, Елагина Ю.А.¹, Бондаренко А.В.¹, Руэлло М.Л.²

¹ ФГОБ УВПО «Липецкий государственный технический университет»,
г.Липецк, Российская Федерация
prokofeva@yml.com

² *Università Politecnica delle Marche, Ancona, Italy*

Одним из последних наиболее распространенных антропогенных воздействий на окружающую среду является увеличение площади земель, загрязненных тяжелыми металлами, нефтепродуктами и другими химическими веществами. Особенно актуальна эта проблема для городов, на территории которых расположены крупные промышленные предприятия. Современные методы оценки уровня загрязнения почвы основаны на извлечении общего количества поллютанта в образце грунта и последующем детектировании. Однако распределение поллютанта в почве осуществляется между почвенным раствором и твердой фазой. Поэтому при одинаковом общем содержании поллютанта может существенно отличаться так называемая подвижная часть, которая и обуславливает опасность загрязнения почвы.

В противовес официальным методам различные научные группы проводят исследования по разработке альтернативных методов анализа, которые учитывали бы структурные особенности почвы, например, ее способность адсорбировать. Примером такого метода является метод диффузионного градиента в тонких пленках (DGT-technique), предложенный William Davison и Hao Zhang [1] для оценки уровня загрязнения почвы ионами тяжелых металлов. Данный метод также