

Для сравнения полученных результатов значения ХПК и перманганатной окисляемости приводились к одинаковой исходной концентрации обрабатываемого раствора красителя в реакционном сосуде. На рисунке 7 приводятся зависимости ХПК и перманганатной окисляемости растворов исходного и обработанного различными дозами озона красителя «Конго красный», приведенные к исходной концентрации красителя 20 мг/л. При этом теоретическое значение ХПК данного раствора красителя при концентрации 20 мг/л составляет 30,4 мг O₂/л.

Данные, представленные на рисунке 7, показывают, что бихроматная и перманганатная окисляемости необработанного озонированного раствора красителя (при концентрации 20 мг/л) отличались более сильно, чем значения бихроматной и перманганатной окисляемости озонированных растворов красителя. С увеличением удельной дозы озона отношение бихроматной и перманганатной окисляемости стремилось к единице. При этом перманганатная окисляемость в большей степени характеризует содержание в исследуемой воде легкоокисляемых органических соединений, более подверженных процессам биологического окисления.

Заключение. В результате выполненных исследований на основе разработанного метода точного дозирования высоких удельных доз озона была исследована закономерность деградации дисазокрасителя «Конго красный» при озонировании, которая показала, что при увеличении удельной дозы озона увеличивается глубина деградации красителя, при этом образуются различные продукты распада. При удельной дозе озона, соответствующей разрушению хромофора красителя (0,75 мг озона/мг красителя) образуются продукты распада, имеющие спектры поглощения как в видимой, так и в ультрафиолетовой области. Вероятнее всего это нитро-, нитрозо- и оксипроизводные ароматических соединений, которые могут представлять высокую опасность для живых организмов. При этом, хотя значения бихроматной и перманганатной окисляемости и уменьшаются по сравнению с необработанным раствором красителя, но еще достаточно высоки. При удельной дозе озона 1,5 мг/мг красителя на спектре наблюдается практически полное исчезновение поглощения в видимой области и значительное снижение поглощения в ультрафиолетовом диапазоне выше 250 нм. Это свидетельствует о том, что происходит глубокая деградация первичных продуктов распада красителя. При последующем увеличении дозы озона до 2,25 мг/мг красителя практически полностью исчезает поглощение в ультрафиолетовом диапазоне выше 250 нм, что говорит о полном разрушении ароматических соединений с накоплением в обработанном растворе низкомолекулярных органических окислительных соединений, в основном органических кислот. Как известно, данные вещества

легко удаляются при осуществлении биологической очистки на городских очистных сооружениях. При введении максимальной исследованной удельной дозы озона 3 мг/мг красителя дальнейшего снижения поглощения в ультрафиолетовой области выше 250 нм не происходило, но увеличивалось поглощение в ультрафиолетовой области ниже 250 нм. Это можно объяснить тем, что при данной удельной дозе озона ароматические и другие высокомолекулярные соединения полностью деструктурируются, а образующиеся в результате реакции низкомолекулярные органические кислоты и другие окислительные соединения довольно устойчивы к действию озона, вместе с тем образующиеся в заметных количествах перекисные соединения могут обуславливать увеличение поглощения в ультрафиолетовой области ниже 250 нм. Таким образом, можно сделать вывод о том, что максимальная исследованная удельная доза озона была избыточной.

Данные наблюдения косвенно подтверждаются результатами изменения ХПК и перманганатной окисляемости обработанных растворов. При высоких удельных дозах озона данные показатели сближаются, что говорит об образовании в растворе сравнительно легко окисляемых как химическими, так и биологическими способами органических веществ.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Житенев, Б.Н. Применение озона для снижения окраски сточных вод текстильных предприятий легкой промышленности / Б.Н. Житенев, С.Г. Белов, Г.О. Наумчик // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2010. – № 2: Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – С. 90–97.
2. Лурье, Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 447 с.
3. Кожин, В.Ф. Озонирование воды / В.Ф. Кожин, И.В. Кожин. – М.: Стройиздат, 1974. – 159 с.
4. Разумовский, С.Д. Озон и его реакции с органическими соединениями / С.Д. Разумовский, Г.Е. Заиков. – М.: Наука, 1974. – 324 с.
5. Аналитическая химия. Химические методы анализа / О.М. Петрухин [и др.]; под общ. ред. О.М. Петрухина – М.: Химия, 1992. – 400 с.
6. Крикунова, К.Ф. Технический анализ при отделке тканей и трикотажных изделий / К.Ф. Крикунова, И.В. Крикунова. – М.: Легпромбытиздат, 1989. – 256 с.
7. Сильверштейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверштейн, Г. Басслер, Т. Моррил. – М.: Мир, 1977. – 590 с.
8. Берштейн, И.Я. Спектрометрический анализ в органической химии / И.Я. Берштейн, Ю.Л. Каминский. – Л.: Химия, 1986. – 199 с.

Материал поступил в редакцию 12.05.11

BELOV S.G., NAUMCHIK G.O. Working out of the method of precise measuring of high specific doses of ozone while treating water

The article deals with the problems connected with precise measuring of ozone which appears while working out of ozone technologies of purification water. The method of precise of high specific doses of ozone on the basis of usage of fixed volume of gaseous ozone oxygen mixture has been offered for the first time. The chemical method of ozone analysis with usage of Mor salt has been worked out. It's necessary to add that the given method doesn't contain the drawbacks of iodine metrical method. The coefficient of ozone distribution between gaseous and water phases in even state have been specified. The influence of specific ozone dosage on COD of products of azodye-stuff destruction has been shown in the article.

УДК 628.316

Яловая Н.П., Строкач П.П., Борсук И.П.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ИЗ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

Введение. Поверхностный сток с территории городов и промышленных предприятий является интенсивным фактором антропо-

генной нагрузки на природные водные объекты. Обусловлено это тем, что при существующих системах очистки хозяйственно-бытовых

Строкач Петр Павлович, к.т.н., профессор кафедры инженерной экологии и химии Брестского государственного технического университета.

Яловая Наталья Петровна, к.т.н., доцент, директор института повышения квалификации и переподготовки кадров Брестского государственного технического университета.

Беларусь, БрГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.

Борсук Ирина Павловна, инженер Коммунального унитарного предприятия «Брестское дорожно-эксплуатационное предприятие».

Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология

и производственных сточных вод загрязненность водных объектов продолжает нарастать в основном за счет сброса в них поверхностного стока, так как основное количество поверхностного стока поступает в водоемы без очистки (в том числе 100 % с территорий жилых массивов), а имеющиеся на отдельных промпредприятиях сооружения по очистке ливневых вод практически не эксплуатируются в связи с их физической и моральной изношенностью. Наиболее неблагоприятное влияние на санитарное состояние водоемов оказывают содержащиеся в поверхностном стоке нефтепродукты.

Неблагоприятное воздействие нефтепродуктов сказывается различными способами на организм человека, животный мир, водную растительность, физическое, химическое и биологическое состояние водоема.

Входящие в состав нефтепродуктов низкомолекулярные алифатические, нафтеновые и особенно ароматические углеводороды оказывают токсическое и в некоторой степени наркотическое воздействие на организм, поражая сердечно-сосудистую и нервную системы [1]. Наибольшую опасность представляют полициклические конденсированные углеводороды типа 3,4-бензпирена, обладающие канцерогенными свойствами. Нефтепродукты обволакивают оперение птиц, поверхность тела и органы других гидробионтов, вызывая заболевания и гибель [2].

Предельно-допустимая концентрация нефтепродуктов в водоемах общесанитарного пользования равна 0,3 мг/дм³, в рыбохозяйственных водоемах – 0,05 мг/дм³. Присутствие канцерогенных углеводородов в воде недопустимо [3].

Отрицательное влияние нефтепродуктов, особенно пленочных, в концентрациях 0,001–10 мг/дм³ сказывается и на развитии высшей водной растительности и микрофитов [4].

В присутствии нефтепродуктов ухудшается газообмен с атмосферой, содержание растворенного в воде кислорода, в результате чего жизнедеятельность обитателей водоема угнетается, вплоть до их гибели. Так, при концентрации нефтепродуктов в водоеме 0,05–0,1 мг/дм³ погибают икра и молодь рыб, при концентрации 0,1–1 мг/дм³ – планктон (простейшие организмы, обитающие в водоеме и являющиеся пищей для рыб), а концентрация 10–15 мг/дм³ – смертельна для взрослых особей рыб. Кроме прямого токсического воздействия, нефтепродукты, попавшие в водоем, при концентрации 0,05–0,5 мг/дм³ придают воде и рыбе неприятный «керосиновый» запах. Всего лишь 1 грамм любого нефтепродукта делает непригодным для употребления 2000 л (дм³) воды. Наличие запаха обусловлено самими нефтепродуктами и продуктами их химического и биохимического окисления, среди которых встречаются соединения более токсичные, чем исходные вещества [5, 6].

Методы очистки поверхностных вод от нефтесодержащих загрязнений. В настоящее время используются различные методы очистки поверхностных вод от нефтесодержащих загрязнений.

Методы механической очистки. Механическая очистка является одним из основных и самым распространенным методом обработки нефтесодержащих сточных вод. Этот вид очистки осуществляется в песколовках, отстойниках, гидроциклонах, центрифугах, флотаторах и фильтрах.

В практике очистки сточных вод песколовки используются для задерживания тяжелых нерастворимых примесей. По направлению основного потока сточной жидкости песколовки подразделяют на горизонтальные и вертикальные; горизонтальные в свою очередь делятся на песколовки с прямолинейным и круговым движением воды.

Отстаивание воды для выделения из нее нерастворимых оседающих и всплывающих механических примесей (взвешенных веществ, эмульгированных масел, нефти и ее продуктов и т. п.) является одним из наиболее распространенных в практике очистки сточных вод способов разделения суспензий. Отстаивание производится в горизонтальных, вертикальных, радиальных или комбинированных отстойниках.

В последнее время для очистки нефтесодержащих сточных вод находят применение многоярусные отстойники, в которых рабочий объем разделен наклонными пластинами на отдельные зоны отстаивания – ярусы, что обеспечивает тонкослойное отстаивание. В таких отстойниках практически исключено влияние плотностных и конвекционных потоков на процесс отстаивания, а равномерное распределение рабочего потока, обеспеченное в начале сооружения, сохраняется по всей длине последнего, поэтому коэффициент использования объема может составлять 80–85%. Высота отстаивания в этих сооружениях равна расстоянию по вертикали между пластинами и во много раз меньше высоты слоя отстаивания в обычных отстойниках, а, следовательно, продолжительность процесса осветления сточной воды до требуемой степени очистки значительно меньше. Тонкослойные многоярусные отстойники имеют значительно (в 4–6 раз) меньшие объемы и занимают меньшие площади. Для очистки нефтесодержащих сточных вод механическим способом используются также напорные, открытые и многоярусные гидроциклоны [7].

Исходная вода поступает в гидроциклоны через тангенциальный ввод, обеспечивающий вращательное движение потоку. В напорных гидроциклонах, имеющих сравнительно небольшой диаметр цилиндрической части (15–1000 мм), примеси выделяются в результате воздействия центробежных сил. Поэтому соответственно сокращается продолжительность процесса и уменьшается необходимый для очистки объем по сравнению с объемом отстойников. В открытых и многоярусных гидроциклонах, диаметр которых составляет 2–12 м, центробежные силы столь незначительны, что могут не учитываться при расчете. Однако при вращательном движении потока создаются условия, способствующие агломерации взвесей, а, следовательно, более интенсивному их выделению. Кроме того, при движении потока по спирали более полно используется объем аппарата. Перечисленные преимущества позволяют выполнять открытые гидроциклоны меньшего объема по сравнению с отстойниками; они работают при больших удельных гидравлических нагрузках, что позволяет сократить площади, требуемые для размещения очистных сооружений.

Флотационная очистка. Одним из способов удаления из сточных вод нерастворенных примесей является флотация. В основе этого процесса лежит молекулярное слипание примесей и пузырьков тонкодиспергированного в воде воздуха или другого газа. Слипание обусловлено уменьшением поверхностной энергии флотированной частицы и пузырька воздуха в пограничных слоях раздела фаз при смачивании частицы. Смачиваемость частиц может быть изменена введением в сточные воды реагентов. Повышение устойчивости пузырьков воздуха достигается введением реагентов-пенообразователей.

Образование агрегатов «частица-пузырек воздуха» зависит от частоты их столкновений друг с другом, от химического взаимодействия находящихся в воде веществ, при котором непосредственно на поверхности частиц формируется пузырек газообразных продуктов взаимодействия, от стабильности избыточного давления и т. д.

В зависимости от принятого способа образования пузырьков различают несколько видов флотации: компрессионная (напорная), пневматическая, пенная (пенное сепарирование), химическая, вибро-, био- и электрофлотация и др.; в зависимости от удаления компонентов сточной воды различают ионную и селективную флотацию; в зависимости от конструкции применяемых аппаратов и оборудования различают эжекторную, импеллерную, каскадно-адгезионную флотацию и др. Наиболее широкое применение в практике очистки нефтесодержащих сточных вод получили установки компрессионной флотации, отличающиеся простотой конструкции и надежностью в работе.

Для доочистки сточных вод используют в большинстве случаев методы фильтрования и сорбции на минеральных и искусственных (синтетических) материалах.

Фильтрование представляет собой процесс разделения неоднородных систем при помощи пористых перегородок, которые задерживают одни фазы этих систем и пропускают другие. Фильтры подразделяют на периодически действующие и непрерывные. В фильтрах первого типа фильтрующая перегородка неподвижна, второго – она непрерывно перемещается по замкнутому пути. При этом в фильтрах периодического действия на всех элементах перегородки одновременно осуществляются одни и те же процессы, например, поступление суспензии, образование осадка или его удаление. В фильтрах непрерывного действия на различных элементах

перегородки происходят разные процессы в зависимости от того, на каком участке замкнутого пути находится в данный момент рассматриваемый элемент перегородки; так, на один участок перегородки поступает суспензия, а на других ее участках образуется и удаляется осадок.

При очистке сточных вод фильтры используются в качестве последней ступени очистки и могут быть встроены в виде съемных кассет в отстойниках или монтируются в здании очистных сооружений.

В практике доочистки нефтесодержащих сточных вод нашли применение неорганические материалы природного происхождения (кварцевый песок, дробленый гранит, антрацит и др.), неорганические искусственные материалы (керамзит, керамзитовый песок, глинозольный керамзит, аглопорит, шунгизит, шлаковая пемза, перлитовый песок, зольный гравий) [8].

Предприятия различных отраслей промышленности ежегодно сбрасывают в отвалы миллионы тонн отходов, некоторые виды которых могут рассматриваться как исходное сырье для получения фильтрующих материалов. Условно их можно классифицировать на: шлаки металлургической промышленности; отходы угледобычи и углеобогащения; отходы горной промышленности; отходы промышленности стройматериалов.

Коагуляционная очистка. Для повышения качества очистки нефтесодержащих сточных вод, особенно с тонкодисперсными взвешками, применяют коагуляционную очистку. Коагуляция происходит под воздействием реагентов, называемых коагулянтами. При введении коагулянтов в сточную воду они обволакивают взвешенные частицы, полностью меняя их поверхностные свойства и нейтрализуя их заряд. В результате происходит слипание взвешенных частиц в крупные агломераты, имеющие большую скорость осаждения. Коагулянты не только вызывают укрупнение частиц загрязнений, но и образуют, гидролизуясь, малорастворимые продукты, способные объединяться в крупные хлопья.

В настоящее время минеральные коагулянты заменяют высокомолекулярными флокулянтами органического и неорганического происхождения. Процесс, происходящий под действием флокулянтов, называется флокуляцией.

Действие флокулянтов основано на адсорбции макромолекул или их ассоциатов одновременно на нескольких частицах взвесей и связывание их в сетчатую структуру, т.е. укрупнение частиц загрязнений через образование «мостиковых» связей между ними. Одновременно имеет место нейтрализация зарядов и коагуляция частиц.

Наиболее широкое применение для очистки сточных вод получил неионный флокулянт полиакриламид (ПАА). Технический ПАА представляет собой желто-зеленую желеобразную массу. Его использование при дозе 1 мг/л для очистки сточной воды с содержанием нефтепродуктов 200 мг/л обеспечивает эффективность их задержания, равную 29–30%. Наиболее результативно применение ПАА вместе с минеральными реагентами.

Однако при всем многообразии методов очистки поверхностного стока от нефтепродуктов строительство очистных сооружений требует отчуждения больших площадей и соответствующих капитальных затрат. Особенно в условиях тесной городской застройки, даже располагая необходимыми материальными средствами, не всегда представляется возможность разместить на соответствующей территории нормально работающие очистные сооружения. Поэтому основной тенденцией в настоящее время является внедрение ин-

тенсивных экологических технологий, которые позволят уменьшить размеры площадей под очистные сооружения и повысить качество очистки воды.

Сорбционная очистка. В свете требований санитарных органов о доведении качества очистки сточных вод до нормативов сброса очищенной воды в водоемы рыбохозяйственного назначения большой интерес представляют разработки с использованием сорбентов.

По принципу действия сорбенты для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов можно разделить на две основные группы – адсорбенты и абсорбенты.

Адсорбенты – это материалы, для которых характерен процесс поглощения нефти путем физической поверхностной адсорбции. Явление адсорбции возникает из-за наличия сил взаимного притяжения между молекулами адсорбента и нефти на границе раздела соприкасающихся фаз. В связи с этим количество поглощаемого вещества в первую очередь зависит от свободной площади и свойств поверхности адсорбента.

Наиболее распространенными методами увеличения площади поверхности адсорбентов являются измельчение, увеличение пористости и грануляция.

Абсорбенты – это материалы, для которых характерен диффузионный процесс поглощения нефти и нефтепродуктов всем своим объемом. Эффективность данного процесса прежде всего зависит от химического сродства молекул сорбента и впитываемой жидкости, а также от структуры абсорбента. Впитывание нефти в абсорбент протекает в результате начальной быстропотекающей адсорбционной стадии, при которой нефть смачивает поверхность абсорбента, а затем более медленно проникает в пористую структуру материала и заполняет все имеющиеся пустоты под действием, в основном, капиллярных сил.

По исходному сырью сорбенты для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов можно разделить на неорганические и органические в соответствии с таблицей 1.

Глинистые породы, цеолиты, пироксеноиды, фосфаты и некоторые другие материалы применяются в качестве неуглеродных природных сорбентов. Использование таких минеральных сорбентов обусловлено их высокой сорбционной емкостью, избирательностью, сравнительно низкой стоимостью и доступностью.

Глинистые минералы относятся к числу основных минералов слоистых силикатов. Слоистыми (листовыми) называют минералы, в которых атомы в кристаллической решетке располагаются по отдельным слоям. Глинистые породы являются наиболее перспективными материалами для производства сорбентов. Глины встречаются и в качестве породообразующего материала, и в составе почв, они могут целиком слагать породу или составлять небольшую ее часть, заполняя трещины или выступая в качестве цементирующего вещества, связывающего более крупные частицы.

Глинистые породы, в состав которых входят материалы с регулярной структурой – наиболее распространенные минеральные сорбенты для очистки воды.

По структуре и физико-химическим свойствам их можно разделить на две группы [9, 10]: дисперсные кремнеземы осадочного происхождения, на 68–99 % состоящие из аморфной двуокиси кремния, и слоистые и слоисто-ленточные алюможелезomagниевые силикаты.

К дисперсным кремнеземам осадочного происхождения относятся опоки (тонкопористая осадочная порода), обладающие повышенным

Таблица 1. Классификация сорбентов для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов по исходному сырью

Неорганические сорбенты		Органические сорбенты			
Естественные минералы	Искусственные минералы	Каустобиолиты	Природное сырье растительного и животного происхождения и отходы их переработки	Органоминеральные	Синтетические
Дисперсные кремнеземы Цеолиты Слоистые силикаты	Перлит Керамзит Силикагель	Торф	Шелуха зерновых Мох, листва Кора, опилки	Сланцы Сапропель Нефтьшламы	Полипропилен Полиуретан Тефлон

содержанием Fe_2O_3 и MgO , трепел с повышенным содержанием Al_2O_3 и диатомит, имеющий преимущественно макропористую структуру.

Опока не размокает в воде, ее особенностями являются мезопористая структура и высокая механическая устойчивость. Размер основного количества пор составляет 6,0–10,0 нм.

К слоистым алюможелезосиликатам относятся вермикулит и монтмориллонит, составляющие основу бентонитовых глин и «отбеливающих земель». Эти сорбенты обладают значительной емкостью по отношению к полярным веществам, которая по хемосорбционному и молекулярному механизму достигает удвоенного значения катионообменной емкости. Чаще всего монтмориллонит оказывается самым эффективным глинистым минералом для очистки воды от различных органических примесей. Площадь поверхности монтмориллонита достигает 766–833 $\text{м}^2/\text{г}$, плотность – 2000–3000 $\text{кг}/\text{м}^3$, твердость – 1–2.

На основе глинистых материалов также создаются материалы, которые могут использоваться как в качестве сорбентов, так и в строительстве. Одним из таких материалов является керамзит [11]. Керамзит гидрофобен, не тонет в воде, не загрязняет акваторию и дно водного бассейна, биологически безвреден. Характер модификации керамзита зависит от степени грануляции и доли введенной в глинистый материал железной пыли перед термообработкой. Модифицированный керамзит, благодаря наличию железа, может быть убран с поверхности воды при помощи обычных магнитных устройств. Удаление нефтяной фазы из керамзита может быть осуществлено термическим методом или центрифугированием. Сорбционная способность модифицированного железом керамзита составляет 0,45 кг нефти на кг сорбента.

Несомненный интерес представляют сорбенты на основе гидрофобного и олеофильного диоксида кремния с развитой удельной поверхностью. В качестве одного из таких сорбентов используется модифицированный органическими группами аэросил, представляющий собой аморфный непористый высокодисперсный порошок с размером частиц 4–40 мкм. В качестве модификатора используют различные органические вещества, радикалы которых и определяют название сорбента, например метилаэросил, диметилаэросил. В качестве сорбента может быть использован и пирогенный диоксид кремния. Пирогенный диоксид кремния тоже представляет собой мелкодисперсный порошок с частицами субмикронного размера.

Технология обработки нефтепродуктов сорбентами. Технология обработки сорбентом заключается в его распылении на поверхность воды с углеводородным загрязнением, после чего для интенсификации процесса сорбции проводят перемешивание. При этом происходит как молекулярная адсорбция, так и адгезия углеводорода к поверхности сорбента. Если сорбент используют для удаления с водной поверхности открытых акваторий, перемешивание осуществляется при естественном волнении моря, озера, реки. Нефтеемкость сорбента составляет 6 $\text{кг}/\text{кг}$. Насыщенный углеводородами сорбент слипается в глобулы размером 0,5–6 см, которые могут быть легко удалены с поверхности воды. После отделения от воды на сите сорбент направляют на узел рекуперации углеводородов или сжигают вместе с ними. Основным недостатком сорбента является его гранулометрический состав, поскольку пирогенный диоксид кремния («аэросил», «белая сажа») является чрезвычайно тонкодисперсным пылящим на воздухе порошком, что затрудняет работу с ним и неоправданно увеличивает расход при распылении на водную поверхность.

Перлит представляет собой минеральный материал на основе оксида кремния. На основе перлита создано множество нефтяных сорбентов [12–15]. Получение их основано на уникальных свойствах вспученного перлита: перлит имеет незначительные размеры, небольшую насыпную плотность – 100 $\text{кг}/\text{м}^3$ и огромную удельную поверхность – 1000 $\text{м}^2/\text{кг}$. Удельная теплота смачивания водой – 340 $\text{мДж}/\text{м}^2$. Пористость невспученного перлита – 30–40 %, плотность – 1400–2200 $\text{кг}/\text{м}^3$; после же вспучивания объем увеличивается в 15–20 раз, плотность уменьшается до 90–140 $\text{кг}/\text{м}^3$, а пористость возрастает до 90 %. К

одному из недостатков перлита можно отнести наличие у него слабых водоотталкивающих свойств.

Одним из широко используемых направлений в практике создания и использования сорбентов являются сорбенты на основе торфа. Торф – многокомпонентное природное образование, имеющее в своем составе различные минеральные и органические соединения. Общее содержание неорганической части оценивают показателем зольности. Количество золы в торфе и ее состав определяют водно-минеральным режимом торфообразования. Учитывая генетическую природу неорганической части торфа, различают первичную и вторичную золу. Первичная зола обусловлена биогенной миграцией, т.е. источником поступления зольных элементов в торф является минеральная часть растений-торфообразователей. Вторичная зола формируется за счет воздушной и водной миграций элементов, т.е. источником ее поступления является атмосферная пыль, грунтовые и поверхностные воды. В связи с этим все виды торфа можно подразделить на нормальнозольные и высокозольные. За границу между этими категориями принята наибольшая первичная зольность низинного торфа, равная 12 %, и верхового торфа 6 %. Средняя зольность для торфов низинного типа составляет 7,6 %, переходных торфов 4,7 %, верховых 2,4 % [16].

В результате перенасыщения водной фазой частицы, образующие структуру торфа, могут быть несколько раздвинуты водой, поэтому полная влагоемкость, т.е. максимальное содержание воды, вмещающееся в торфе и равное объему его пор, может превышать общую пористость сухого торфа. Максимально-адсорбционная влагоемкость торфа, т.е. способность удерживать вследствие молекулярного притяжения наибольшее количество связанной воды, может достигать 100 % массы сухого вещества.

Капиллярная влагоемкость торфа, т.е. способность удерживать в порах максимальное количество капиллярной влаги, – величина переменная, зависящая от состава торфа, поверхностного увлажнения и других факторов и достигает величины 400–2500 % на сухое вещество.

Для торфа характерно увеличение нефтеемкости при уменьшении влагоемкости. Нефтеемкость товарного торфа (влажность 50–65 %) колеблется в пределах от 0,94 до 2,11, а сухого – от 1,11 до 2,29 $\text{кг}/\text{кг}$.

Анализируя результаты исследования по изучению влияния различных физико-химических и структурных характеристик торфа на его сорбционную способность, можно сделать вывод, что наибольшее влияние на нефтеемкость торфа оказывает содержание в нем влаги, наименьшее – размер его частиц. Установлено, что наибольшей нефтеемкостью обладает гидрофобный, низкозольный, слаборазложившийся торф, высушенный до 6–9 % и размолотый до 1 мм.

Таким образом, высокая сорбционная способность торфа, а также дешевизна, общедоступность и наличие огромных запасов делают его уникальным сырьем для производства сорбентов. В то же время, применение торфа в таком качестве требует регулирования его влагоемкости.

Сапропель является одним из многокомпонентных природных биогенных органо-минеральных образований озерно-болотного генезиса. Накопление сапропелей и илов в водоеме происходит за счет поступления веществ с водосбора, а также за счет веществ, образующихся в результате внутриводоемных процессов. Органическое вещество сапропелей формируется за счет органического вещества терригенного происхождения, остатков фито- и зоопланктона, макрофитов и растворенного, коллоидного вещества. Органические вещества, поступающие с водосборов, содержат большое количество гумусовых веществ и сравнительно бедны углеводно-белковым комплексом. Основные компоненты органического вещества сапропелей, образованные из фито- и зоопланктона и макрофитов, являются веществами углеводно-белкового комплекса. Основными группами химических веществ в органической части сапропелей являются гуминовые и легкогидролизуемые вещества. Содержание последних обратно пропорционально содержанию гуминовых кислот.

Сапропель является высокодисперсным материалом. Фракционный состав сапропелей зависит от соотношения органической и

неорганической составляющих, генетически связанных с условиями формирования донных отложений. С увеличением зольности сапропелей в среднем снижается содержание грубодисперсных фракций.

Естественная влажность сапропелей изменяется от 100 до 3000 % на сухое вещество. Она зависит от содержания органического вещества, структуры агрегатов и уплотненности донных отложений. При высушивании сапропель образует пористые частицы с высокой удельной поверхностью. При этом, чем ниже исходная зольность сапропеля, тем выше пористость и ниже удельный вес полученных при высушивании порошков. При пропитке нефтью этих порошков образуется устойчивый агломерат, плавающий на поверхности воды и легко собираемый известными способами. При использовании высокозольных сапропелей удельный вес частиц, пропитанных нефтью, становится выше удельного веса воды, вследствие чего частицы оседают на дно.

Другим необходимым условием получения эффективного сорбента для очистки водной поверхности от нефти является обеспечение гидрофобности частиц сапропеля. Сапропель органического или органоминерального типа используют в виде порошкообразного материала, высушенного до показателя консистенции не больше нуля и обработанного гидрофобным агентом – раствором смеси высших жирных кислот, с числом атомов углерода не менее 14, например, стеариновой, пальмитиновой, маргариновой, в летучих органических растворителях. Данные кислоты являются твердыми и легко транспортируются. Объем использованных жирных кислот непосредственно влияет на технологическую и экономическую эффективность сорбента.

В качестве материалов при производстве сорбентов для поглощения нефти и нефтепродуктов используется значительное множество видов растительного и природного сырья: лузга гречки и подсолнечника, шелуха овса и риса, черная скорлупа грецкого ореха, кукурузные початки (отходы), отходы переработки трав, опавшая листва, солома, камышовая сечка, соцветия тростника, а также мхи.

Нефтепоглощающая способность растительных отходов является главным критерием, который следует учитывать при производстве того или иного вида сорбента, поскольку нефтеемкость производимого сорбента напрямую зависит от изначальной нефтеемкости чистого сырья.

Недостатком многих растительных сорбентов является то, что они впитывают влагу. Этот фактор отрицательно сказывается на нефтеемкости сорбентов. Кроме того, за счет поглощенной воды увеличивается вес сорбента и ухудшается его плавучесть. В связи с этим во многих случаях в процессе производства сорбентов их гидрофобизируют.

Синтетические органические сорбенты (особенно пористые) находят все более широкое применение для сбора разлитой нефти и нефтепродуктов, поскольку доступны, производятся в промышленных масштабах и часто являются отходами производства.

Отличительной особенностью синтетических полимерных материалов является возможность изменять их пористую структуру в очень широких диапазонах при одном и том же химическом строении.

Варьируя исходными компонентами при синтезе пористых материалов, можно получать адсорбенты с заранее заданными свойствами: гидрофобными или гидрофильными. Наиболее гидрофобными адсорбентами являются материалы, полученные на основе стирола и дивинилбензола.

Изучение и анализ информации по современным сорбционным материалам для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов показали, что основными характеристиками, определяющими эффективность их применения, являются:

- сорбционная емкость при различных температурах;
- скорость сорбции при различных температурах;
- удерживающая способность;
- плавучесть (на поверхности воды);
- плотность;
- влажность;

- сорбционная влажность;
- водопоглощение.

Очистка нефтесодержащих загрязнений графитовым сорбентом «Ливсор-С». Одним из наиболее распространенных в настоящее время сорбентов является терморасщепленный графитовый сорбент «Ливсор-С».

«Ливсор-С» предназначен для удаления и сбора аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на морских и пресноводных акваториях, в портах, на территориях и акваториях нефтяных терминалов, территорий промышленных предприятий, объектов по хранению, транспортировке и переработке нефти и нефтепродуктов, на грунтах, примыкающих к трубопроводам или нефтехранилищах, для очистки промышленных сточных вод от нефтепродуктов и загрязняющих веществ, для извлечения конденсата природных газов и др. [17].

«Ливсор-С», являющийся продуктом термического вспучивания окисленного графита в газовой фазе, представляет собой серо-черный материал в виде пухоподобных валиков толщиной 0,4–0,6 м и длиной 1,5–3,0 мм.

Сорбент гидрофобен, инертен к кислотам и щелочам, не растворим в газовом конденсате, бензине и других органических растворителях. «Ливсор-С» отличается от применяемых в настоящее время сорбентов своими физическими свойствами, структурой и высокой величиной адгезии; имеет развитую поверхность макропор, которая удерживает жидкие углеводороды в количествах, в несколько раз превышающих массу самого сорбента.

«Ливсор-С» сохраняет свои сорбционные свойства как при положительной так и при отрицательной температурах окружающей среды.

Основные показатели сорбента приведены в таблице 2.

Для предотвращения распространения по водной поверхности и сбора аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на морских и пресноводных акваториях применяются боны заградительные сорбирующие.

Соединенные между собой боны ограждают пятно разлива, преграждая его дальнейшее распространение. Боны представляют собой рукава от 3 до 15 м длиной диаметром от 150 до 500 мм из тканого материала, наполненные «Ливсор-С», с помощью которого они удерживаются на поверхности воды.

Путем стягивания пятна разлива с помощью заградительных бонсов совместно с нанесенным на пятно «Ливсор-С» в сторону нефтесборной емкости осуществляется один из способов ликвидации пятна.

Количество «Ливсор-С», необходимое для поглощения пятна разлива, зависит не только от его сорбирующих возможностей, но и от площади, занимаемой пятном, поскольку даже при незначительном разливе пятно, если ему принудительно не оказано препятствие, растекается по поверхности воды до пленочного состояния. В таких случаях расход «Ливсор-С» в единицах массы (кг) определяется площадью пятна (m^2), умноженной на минимальную толщину слоя «Ливсор-С» 0,001–0,002 м (1-2 мм) и умноженную на насыпную плотность (kg/m^3).

В общем случае расход «Ливсор-С» G (кг) определяется по формуле:

$$G_s = S_i \cdot h_i \cdot \rho_i / Q,$$

где $S_i \cdot h_i \cdot \rho_i$ – площадь (m^2) разлива нефти, толщина слоя нефти (m) и ее плотность (kg/m^3) соответственно;

Q – сорбционная емкость, kg/kg .

Для установления оптимального времени контакта сорбента с поглощаемой жидкостью при отработке методик по определению сорбционной емкости была изучена кинетика процессов сорбции (рис. 1).

Анализ результатов исследований, приведенный на рисунке 1, показал, что поглощение до 75–80% нефти для большинства сорбентов наблюдается в течение первых 60 минут, в последующие 60 минут поглощается еще 15–20%, а для поглощения остальных 5% необходимо от 60 до 300 и более минут.

Таблица 2. Основные характеристики терморазделенного графитового сорбента «Ливсор-С»

Наименование показателя физико-химических, технических характеристик сорбента	Значение показателя
Кажущаяся плотность, кг/м ³	5
Насыпная плотность, кг/м ³	7-10
Диапазон рабочих температур, °С	от -35 до +400
Сорбционная емкость, кг/кг, при температуре +(15-20) °С по нефти	40
бензину	30
Сорбционная емкость, кг/кг, при температуре +3 °С по нефти	50
бензину	35
Изменение сорбционной емкости по нефти после пребывания сорбента в воде в течение 10 суток, %, не более	5
Плавучесть в нефтенасыщенном состоянии, сутки, не менее	4
Вид изделия	Порошок, подушки, боны, пластины, рукава
Материал для получения сорбента	Графит
Гарантийный срок хранения	1 год
Технология нанесения	Порошок наносится специальным устройством, прочие изделия просто накладываются
Технология сбора	Порошок собирается нефтесборщиком или сеткой, другие изделия просто снимаются
Возможность регенерации поглощенных нефтепродуктов	Отжим позволяет регенерировать до 96% поглощенных нефтепродуктов
Методы и способы утилизации сорбента	Отжим, сжигание в котельных, производство графитовой смазки

Рис. 1. Кинетика поглощения нефти сорбентом «Ливсор-С»

Таким образом, установлено, что изменение скорости сорбции во времени можно условно разделить на две стадии. Поглощательная способность сорбента максимально реализуется в течение первых 120 минут контакта сорбента с сорбатом, именно в течение этого времени происходит интенсивное поглощение, и эта стадия процесса является определяющей для оценки сорбирующей способности материала. На второй стадии процесса сорбции скорость поглощения значительно снижается вплоть до достижения насыщенного состояния, свидетельствующего о максимально возможном заполнении пустот сорбента, которое достигается в течение последующих 120-300 минут.

Извлечение насыщенного нефтью либо нефтепродуктами «Ливсор-С» производится следующими способами:

- вакуумными установками;

- плавающей воронкой, погруженной по самые края в воду, в которую боными вместе с водой заводится «Ливсор-С», откуда он насосами откачивается в береговую или судовую емкость;
- сетчатыми сачками.
Насыщенный «Ливсор-С» после сбора с поверхности воды помещается в полиэтиленовые мешки для хранения и транспортировки с последующим отделением твердой фазы (сорбента) от жидкой (собранной нефти).
Отделение «Ливсор-С» от собранного продукта осуществляется:
- отжатием на центрифуге или вальцах;
- термической возгонкой – испарением жидкой фазы без доступа воздуха;
- экстракцией – извлечением (вымыванием) жидкой фазы.

Собранный продукт в виде рыхлой, слабо текучей массы утилизируют путем сжигания, брикетирования или захоронения в открытых траншеях, котлованах на специально отведенных территориях.

Таким образом можно сказать, что терморасщепленный графитовый сорбент «Ливсор-С» является эффективным средством для удаления и сбора аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. Высокая его сорбционная способность и плавучесть на поверхности воды, а также дешевизна, общедоступность, делают его незаменимым продуктом в очистке воды.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Красовицкая, М.Л. Вопросы гигиены атмосферного воздуха в районе нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий. – М.: Медицина, 1972. – 170 с.
2. Нельсон-Смит, А. Загрязнение моря нефтью. – Л.: Гидрометеоздат, 1973. – 124 с.
3. Zafirion, O.C. Improved method for characterizing environmental hydrocarbons by gas chromatography // Anal. Chem. – 1973. – Vol. 45. – N 6. – P. 952–956.
4. Миронов, О.Г. Биологические аспекты загрязнения морей нефтью и нефтепродуктами // Изв. АН СССР. Сер. геогр. – 1972. – № 2. – С. 52–59.
5. Ворошилова, А.А. О бактериальном окислении нефти и ее миграции в природных водах / А.А. Ворошилова, Е.В. Дианова // Микробиология. – 1950. – Т. 19. – Вып. 3. – С. 203–210.
6. Проблемы химического загрязнения вод Мирового океана / Под ред. Нестеровой, 1989.
7. Сумароков, М.В. Утилизация нефтесодержащих сточных вод на промышленных предприятиях / М.В. Сумароков, Н.Ф. Абрамов, В.М. Астрецов // Современное состояние и тенденции развития больших городов в СССР и за рубежом: Экспресс-информация. – М.: МГЦНТИ, 1990.
8. Производство и применение фильтрующих материалов для очистки воды: Справ. пос. – Л.: Стройиздат, 1985. – С. 12.
9. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1976. – 510 с.
10. Смирнов, А.Д. Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.
11. Способ удаления нефти и нефтепродуктов с поверхности воды: А.с. 1062340 СССР. – Би, 1983, № 47.
12. Способ гидрофобизации вспученного перлитового песка: А.с. 1171585 СССР. – Би, 1985, № 29.
13. Гидрофобный адсорбент для сбора нефти с поверхности воды: А.с. 1193947 СССР. – Би, 1985, № 43.
14. Способ получения гидрофобного адсорбента для извлечения нефтепродуктов из водных сред: патент РФ № 2055637. – Би, 1996, № 7.
15. Цуцаева, В.В. Текстильный горошек – эффективный сорбент для ликвидации разливов нефти / В.В. Цуцаева, М.М. Пуговкин, М.Ю. Савушкина // Нефтяное хозяйство. – 1991. – № 8. – С. 33–34.
16. Крупное, Р.А. Использование торфа и торфяных месторождений в народном хозяйстве / Р.А. Крупное, Е.Т. Базин, М.В. Попов – М.: Недра, 1992. – 233 с.
17. Сорбент графитовый терморасщепленный «Ливсор-С». Технические условия: ТУ ВУ 190747181.001-2006.

Материал поступил в редакцию 07.04.11

YALOVAJA N.P., BORSUK I.P. Research of process of removal petroleum of containing pollution from superficial waters

The advantages both lacks of known methods and ways of clearing of superficial waters from petroleum are considered. Is investigated technology сорбционной clearing petroleum of containing pollution терморасщепленным graphite сорбентом "Ливсор-with".