УДК 665.6

С.Н. Бобрышева, к.т.н., доц., М.М. Журов, Государственное учреждение образования «Гомельский инженерный институт» МЧС Республики Беларусь

ЛИКВИДАЦИЯ РАЗЛИВОВ НЕФТИ, НЕФТЕПРОДУКТОВ И ЕЕ ВОДНЫХ ЭМУЛЬСИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН В КАЧЕСТВЕ АДСОРБЕНТА

В работе проводится краткий обзор способов очистки воды от нефти и нефтепродуктов. Авторами работы проведены эксперименты по ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов с применением адсорбентов на основе глин бентонитового класса. Проведена апробация полученного адсорбента для нефти и ее водных эмульсий и представлены результаты экспериментальных исследований с его применением.

Ключевые слова: адсорбент, нефть, нефтепродукты, бентонитовые глины, адсорбция, коагуляция, флотация, монтмориллонит, гидрофобность, гидрофобизация, соапсток.

Введение. Наличие в современном мире крупных нефтеперерабатывающих комплексов, большого количества промышленных предприятий, использующих оборотные системы водоснабжения с наличием нефти и ее водных эмульсий, разветвленной сети коммуникаций создает потенциальную угрозу загрязнения окружающей среды нефтью и нефтепродуктами. Это актуализирует вопросы разработки и применения новых методов ликвидации и очистки от этих загрязнений окружающей среды.

Основными способами очистки воды от нефти и нефтепродуктов являются: механический, химический, механохимический, биохимический (или биологический) и физико-химический.

Механическую очистку применяют для удаления из водных сред взвешенных веществ и частично загрязнений, находящихся в коллоидном состоянии. Для механической очистки используют решетки, песколовки, отстойники, жироловки, нефтеловушки, маслоотделители, гидроциклоны, фильтры и другие сооружения. Решетки служат для улавливания крупных загрязнений (тряпья, мочалы, бумаги и др.), песколовки - для улавливания нерастворенных минеральных примесей (песка, шлака, боя стекла и др.), отстойники - для очистки сточных вод от взвешенных веществ. Для очистки производственных сточных вод от большого количества жиров, нефти и масел используют жироловки, нефтеловушки и маслоотделители. Эти сооружения аналогичны отстойникам, но имеют оборудование для удаления большого количества всплывающих загрязнений. Одновременно они служат и для очистки воды от оселающих веществ.

Химическая очистка заключается в выделении загрязнений путем проведения реакций между ними и вводимыми реагентами. Такими реакциями являются реакции окисления и восстановления, реакции образования соединений, выпадающих в осадок, и реакции, сопровождающиеся газовыделением.

Механохимическую очистку применяют для выделения из водных сред нерастворенных загрязнений. Сущность ее состоит в том, что в воду добавляют коагулянты, которые способствуют удалению из нее загрязнений в процессе ее механической очистки.

Биохимическая (биологическая) очистка заключается в окислении остающихся в воде после механической очистки органических загрязнений с помощью микроорганизмов, способных в процессе своей жизнедеятельности осуществлять минерализацию органических веществ. Биохимическая очистка может происходить в условиях, близких к естественным (поля орошения поля фильтрации и биологические пруды), и в искусственно созданных условиях (биологические фильтры и аэротенки).

К физико-химическим методам очистки сточных вод относятся сорбция, экстракция, эвапорация, коагуляция, флотация, электролиз, ионный обмен, кристаллизация и др. [1].

Из физико-химических методов очистки сточных воды основными являются флотация и сорбция (адсорбция). Сорбционная очистка воды считается не без оснований одним из наиболее эффективных методов и успешно применяется для удаления из водных сред нефти и нефтепродуктов. Также эффективным методом очистки воды от подобных загрязнений является флотация.

Известно, что для улучшения качества очистки вод от нефтепродуктов применяются детергенты - поверхностно-активные вещества, которые уменьшают поверхностное натяжение на границе вода-нефтепродукт. В результате чего вместо пленки образуется капли, которые легче смешиваются с водой и, спустя некоторое время, разлагаются. Такой способ снижает опасность для живых организмов, обитающих на поверхности, например, птиц, но вместе с тем опасность для рыб при использовании этой технологии возрастает. Установлено, что пленка нефтепродуктов на поверхности оказывает минимальное влияние на развитие зародышей. В тоже время при незначительном добавлении детергента опасность для них возрастает почти в 100 раз. Поэтому при разработке способов очистки водных сред от нефтепродуктов необходимо учитывать тот вред, который наносит популяции рыб дисперсия нефтепродуктов в воде [2].

В связи с этим разработка эффективного способа очистки промышленных технологических и сточных вод от нефти и нефтепродуктов, в том числе их водных эмульсий является актуальной.

Основная часть. В исследованиях использовались бентонитовые глины отечественных разработок. К бентонитам относятся тонкодисперсные высокопластичные глины, основную роль в составе которых играет монтмориллонит. Способность монтмориллонита приобретать определенную степень дисперсности и склонность к принудительному диспергированию под действием внешних нагрузок позволяет представить глины как твердотельную матрицу с высокой возможностью модификации [3]. Для придания бентонитовой глине необходимых свойств (гидрофобности), проводили модификацию глины с использованием отходов жировых производств Республики Беларусь. На Гомельском жировом комбинате отбирались и использовались для целей гидрофобизации соапстоки жирных кислот).

Модификацию глины проводили с использованием следующего технологического приема: измельчение глины с применение планетарной мельницы совмещалось с модификацией путем нанесения модификатора (промазывания) на стенки размольных стаканов. В процессе размола происходит образование новых активных поверхностей вещества (увеличивается удельная поверхность) и его модификация. При этом количество вводимого модификатора для придания глине необходимой гидрофобности составило не более 3 мас.%. Степень гидрофобности полученного модифицированием адсорбента определялась путем сравнения гидрофобизированного образца с исходной глиной по величине влагопоглощения и водоотталкивания. Результаты испытаний сведены в таблицу 1.

Таблица 1 – Результаты испытаний адсорбента на гидрофобность

Состав модификатора	Влагопоглощение, %	Водоотталкивание, ч
Без гидрофобизатора	3,26	Сразу впитывает влагу
3% соапстоков	2,8	>6

На следующем этапе исследований была проведена апробация полученного адсорбента.

1. В емкость с водой наливали слой нефть, куда после механическим способом на слой нефти насыпали гидрофобный адсорбент. Результаты показали, что пылевая пленка необработанной глины не участвует в адсорбции и быстро тонет в бензине и воде [4]. При использовании же разработанного адсорбента на поверхности нефти образуется

относительно устойчивая пленка, при этом адсорбент пропитывается нефтью, агломерирует и легко удаляется с поверхности воды (рисунок 1);

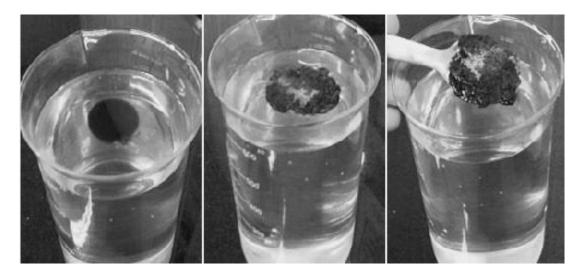


Рисунок 1 – Поглощение слоя бензина разработанным адсорбентом

2. В емкость с содержанием нефтепродуктов с помощью специального устройства вводится сложная смесь воздуха воды и дисперсного адсорбента. На поверхности воды образуется пена. В пену флокулы, содержащие нефтепродукты, адсорбент и другие загрязняющие вещества (рисунок 2).

В ходе проведения исследовательской работы авторами предложен новый способ очистки промышленных технологических и сточных вод от нефтепродуктов, который включает несколько физических процессов: коагуляцию, адсорбцию и флотацию загрязнений разработанным адсорбентом на основе бентонитовой глины. Т.о. способ очистки промышленных технологических и сточных вод от нефти и нефтепродуктов включает флотацию с применением твердых частиц минерального гидрофобного адсорбента дисперсностью 15 - 20 мкм, при массовом соотношении адсорбента к нефтепродуктам 1/(1-10), модифицированного соапстоками жирных кислот в количестве 3 – 5 мас.%. Результаты экспериментов приведены в таблице 1.



Рисунок 2 – Пенный продукт

Таблица 1 - Результаты экспериментов при флотации

NoNo	Содержание	Содержание	Содержание	Степень
п/п	соапстока в	нефтепродуктов в воде	нефтепродуктов в воде	очистки
	адсорбенте, %	до флотации, мг/л	после флотации, мг/л	воды, %
1.	3%	100	0,051	94,9
2.	4%	100	0,050	95
3.	5%	100	0,048	95,2
4.	10%	100	0,054	94,6
5.	15%	100	0,066	93,4

3. В волокнистый материал (рисунок 3) плотностью 0,45 до 0,50 г/см³, включающий когезионно соединенные в точках касания полимерные волокна диаметром 50 – 60 мкм, модифицированые наполнителем в виде, поляризованных в поле коронного разряда напряженностью 10 – 20 кВ/см, частиц минерального наполнителя, дисперсностью 15- 20 мкм, в количестве 10 – 15%, вводили твердые частицы минерального сорбента, адгезионно закрепленные на поверхностях волокон. В качестве твердых частиц минерального сорбента, используется бентонитовая глина дисперсностью 30 –40 мкм в количестве 5 – 20 мас.%, модифицированная соапстоками жирных кислот (рисунок 4), результаты испытаний сведены в таблицу 2;

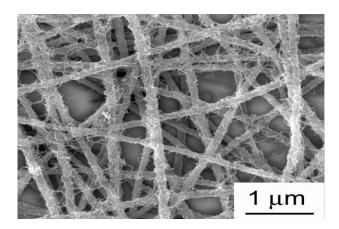


Рисунок 3 — Электронно-микроскопические изображения разных участков срезов полимерного волокнистого материала

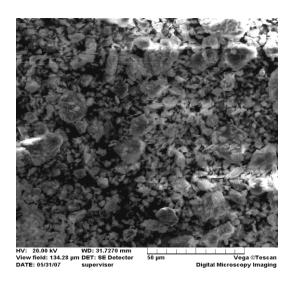


Рисунок 4 — Электронно-микроскопические изображения модифицированной бентонитовой глины

Таблица 2 - Результаты испытаний образцов

тиолици 2 т соультиты непытипин образцов								
Характеристика полученного	Концентрация адгезионно закрепленного							
сорбента	модифицированного порошка адсорбента, %							
	4	5	10	20	21			
Сорбционная емкость по нефти и маслу, г/г сорбента	37	37	39	43	43			
	40	40	43	47	47			

Вывод. Таким образом, экспериментально показана возможность применения бентонитовых глин в качестве адсорбентов для нефти и ее водных эмульсий: качестве дисперсного сыпучего материала; добавки для очистки вод флотацией; добавки в сорбционный волокнистый материал. По результатам работы подана заявка на патент: разработан эффективный комбинированный сорбент для сбора и локализации нефти и нефтепродуктов, а также их водной эмульсии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. http://www.baurum.ru/_library/?cat=sewage_settlements&id=1508.
- 2. Борьба с разливами нефтепродуктов опасна для морской фауны.[Электронный ресурс] 22 марта 2009. Режим доступа: http://x-files.org.ua.
 - 3. Мальцев А. Нанотехнологии: вчера, сегодня, завтра /Интеграл, № 5,2003, С. 23-28.
- 4. Бобрышева С.Н., Журов М.М., Кашлач Л.О. Новые результаты разработки отечественных адсорбентов для нефти и нефтепродуктов./ ЧС: образование и наука, №2 (7), 2012, C.28-33.
- 5. Бобрышева С.Н., Буякевич А.Л., Боднарук В.Б., Кашлач Л.О. Дисперсные системы в технологиях предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций./ ЧС: образование и наука, №1(6), 2011, С.59-68.