

УДК 665.61 : 628.16 : 503.36

Хусаинова А.А., маг.,
Степанова С.В., канд. техн. наук, доц.
(КНИТУ, г. Казань, Россия)

ОЧИСТКА ВОД ОТ РАСТВОРЕННЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ КИСЛОТОМОДИФИЦИРОВАННЫМИ РАСТИТЕЛЬНЫМИ ОТХОДАМИ

Исследована очистка вод от растворенных нефтепродуктов в динамических условиях путем использования в качестве фильтрующей загрузки отходов злаковых культур (плодовых оболочек пшеницы, ячменя и овса). Проведена модификация поверхности сорбционных материалов на основе растительных отходов 1 %-ным раствором серной кислоты. Показано, что наилучшая эффективность очистки модельных вод от нефти достигнута при применении в качестве фильтрующей загрузки образцов плодовых оболочек овса, обработанных в слабом растворе серной кислоты.

Ключевые слова: нефть, вода, отходы злаковых культур, модификация, серная кислота, очистка воды

Адсорбционный метод является наиболее эффективным способом очистки сточных вод от растворенных нефтепродуктов до значения ПДК, кроме того он используется для удаления эмульгированных углеводов, извлечения и утилизации ценных компонентов, а также применяется в очистке вод в системе оборотного водоснабжения промышленных предприятий.

Чаще всего при адсорбционной очистке воды используются активные угли из-за их высокоразвитой поверхности, имеющей большое сродство к органическим веществам. Недостатком их применения является то, что это дорогие материалы, необходима их регенерация, что увеличивает себестоимость процесса очистки.

В последние годы ведутся исследования по замене дорогих промышленных адсорбентов на сорбционные материалы растительного происхождения, основой которых является целлюлоза - легко поддающийся модификации биополимер (шелуха гречки, подсолнечника, овса и риса, скорлупа грецкого ореха и арахиса, кукурузные початки, отходы переработки трав, лиственной опад, солома злаковых культур, камышовая сечка, соцветия тростника, опилки и другие целлюлозосодержащие реагенты) [1, 2].

В Республике Татарстан на ОАО «Набережночелнинский элеватор» выращивается значительное количество злаковых культур и как следствие образуется большой перечень растительных отходов: плодовые оболочки зерен пшеницы (ПОЗП), овса (ПОЗО), ячменя

(ПОЗЯ), которые ежегодно образуются, хранятся на территории предприятия, являясь источником биологического загрязнения окружающей среды, сжигаются либо выбрасываются в отвал, в результате чего дополнительно создается экологическая нагрузка [3, 4].

Ранее проводились исследования по удалению пленки нефти с поверхности воды с помощью нативных [5, 6], химически [7] и модифицированных плазмой [8-11] растительных отходов, при этом эффективность очистки от нефти достигала 99,9 %. Так как адсорбционные материалы на их основе показали хорошие результаты, то в данной работе они исследовались в качестве адсорбционно-фильтрующей загрузки для очистки вод от растворенной нефти.

Для проведения фильтровально-сорбционной очистки использовали модельные растворы, содержащие нефть и дистиллированную воду. Для этого в воду добавляли нефть с расчетом на 1 дм³ воды 3 см³ нефти при постоянном перемешивании. Через каждые 20 мин после начала фильтрации через колонку (высота 30 см и диаметром 3 см) с образцами (расход 3 см³/мин) отбирались пробы очищенной воды, и определялась эффективность очистки воды от нефти для каждой загрузки [12].

Модификация поверхности растительных отходов проводилась следующим образом: плоскодонные колбы объемом 250 см³ наливало 200 см³ 1 % раствора H₂SO₄ и помещалось 20 г сорбционного материала. Содержимое колбы тщательно перемешивалось в течение 1 ч на качалке. По окончании контактирования сорбционный материал удалялся, несколько раз промывался дистиллированной водой до нейтральной среды, сушился при температуре 110±5 °С до постоянной массы.

На первом этапе работы исследовалась очистка вод от нефти в динамических условиях нативными адсорбционными материалами. В таблице 1 приведены результаты исследования.

На втором этапе работы исследованы образцы, модифицированные 1 % раствором серной кислоты (таблица 2).

Полученные данные показывают, что рассматривая время работы фильтров можно сказать о том, что наибольшая продолжительность работы достигается при использовании в качестве фильтрующей загрузки образца ПОЗО, обработанного 1 %-ным раствором серной кислоты.

Таблица 1 – Остаточная концентрация нефти в воде после проведения фильтровально-сорбционной очистки нативными образцами

Время, мин	ПОЗП (m=16,21 г)	ПОЗО (m=12,29 г)	ПОЗЯ (m=10,43 г)
20	0,014	0,03	0,022
40	0,06	0,05	0,083
60	0,07	0,08	0,1
80	0,08	0,1	0,15
100	0,09	0,15	0,19
120	0,1	0,19	0,2
140	0,15	0,21	0,21
160	0,21	0,25	0,23
180	0,23	0,30	0,25
200	0,36	–	0,31
220	0,45	–	0,36
240	0,58	–	0,4
260	–	–	0,45
280	–	–	0,55

Таблица 2 – Остаточная концентрация нефти в воде после проведения фильтровально-сорбционной очистки кислотомодифицированными образцами

Время, мин	ПОЗП (m=18,63 г)	ПОЗО (m=13,65 г)	ПОЗЯ (m=11,5 г)
20	0,03	0,03	0,016
40	0,1	0,03	0,03
60	0,12	0,04	0,07
80	0,12	0,05	0,08
100	0,15	0,05	0,1
120	0,48	0,05	0,12
140	0,86	0,06	0,15
160	0,91	0,06	0,23
180	1,45	0,08	0,16
200	–	0,1	0,21
220	–	0,13	0,25
240	–	0,13	0,28
260	–	0,15	0,45
280	–	0,16	0,56
300	–	–	0,71

Для нестационарных периодических процессов характерна фронтальная отработка слоя адсорбента. Такую модель кинетики адсорбции в неподвижном слое называют динамикой адсорбции. Поэтому на следующем этапе работы проведен расчет кинетики и динамики сорбции нефти из водных растворов химически

модифицированными сорбционными материалами, на основе отходов злаковых культур (таблица 3).

Как видно из данных таблицы 3 для модифицированных образцов ПОЗП коэффициент внешнего массопереноса составляет $0,30 \text{ мин}^{-1}$, для ПОЗЯ - $0,31 \text{ мин}^{-1}$, для ПОЗО - $0,31 \text{ мин}^{-1}$.

Таблица 3 - Значения кинетики и динамики сорбции из водных растворов кислотомодифицированными образцами

Параметры	ПОЗП	ПОЗЯ	ПОЗО
L_0 , м	0,14	0,15	0,15
h , м	0,07	0,075	0,075
τ_0 , ч	0,08	0,09	0,08
τ_{np} , ч	0,42	0,035	0,042
k	0,04	0,01	0,04
$d_{экв}$, м	0,00081		
D , м ² /ч	0,00150	0,00151	0,00153

Адсорбционный процесс складывается из последовательно протекающих стадий диффузии молекул поглощаемого вещества из потока жидкости к внешней поверхности зерен адсорбента (внешняя диффузия), проникновения достигших наружной поверхности зерен молекул внутри пористого зерна адсорбента к местам сорбции (внутренняя диффузия) и собственно сорбции. Расчеты показали, что величины β_n для всех рассмотренных сорбционных материалов близки по значению. По величине эффективного коэффициента диффузии ПОЗП ($0,00150 \text{ м}^2/\text{ч}$) и ПОЗЯ совсем немного уступают ПОЗО ($0,00153 \text{ м}^2/\text{ч}$).

Расчетные данные показывают возможность использования химически модифицированной шелухи в качестве фильтрующего сорбционного материала для очистки нефтесодержащих вод.

Библиографический список

1. Каменщиков Ф. А., Нефтяные сорбенты. / Каменщиков Ф. А., Богомольный Е. И. - Москва-Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2014. – 268 с
2. Долгих О.Г., Овчаров С.Н. Использование углеродных адсорбентов на основе растительных отходов для очистки нефтезагрязненных сточных вод / Долгих О.Г., Овчаров С.Н. // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. 2010. – №1 (22). – С. 6-12.

3. Левчук А. А. Разработка способа получения полисахаридного сорбента с улучшенными экологическими характеристиками для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов. Автореф. дис. ... канд. техн. наук.: 03.02.08. - Краснодар, 2012. - 20 с.
4. Долгих О.Г., Овчаров С.Н. Получение нефтесорбентов карбонизацией лузги подсолнечника / Долгих О.Г., Овчаров С.Н. // Экология и промышленность России. – Ноябрь 2011. - С. 4-6.
5. Низамов Р.Х. Использование отходов растительного происхождения в качестве сорбентов нефти / Р.Х. Низамов, С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев, С.В. Фридланд // Безопасность жизнедеятельности. - 2010. - № 4. - С. 28-31
6. Алексеева А.А. Применение листового опада в качестве сорбционного материала для ликвидации аварийных нефтяных разливов / А.А. Алексеева, С.В. Степанова // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. - 2015. - № 7. - С. 9-13.
7. Доможиров В.В. Исследование возможности увеличения гидрофобных свойств шелухи овса растворами химических реагентов / В.В. Доможиров, С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев // Экологические проблемы горнопромышленных регионов: материалы докладов и выступлений участников Международной молодежной конференции (12-13 сентября 2012 года). - Казань, 2012. - С. 101-107.
8. Доможиров В.В. Исследование удаления нефтяных пленок с водной поверхности плазмообработанными отходами злаковых культур. 1. Лузгой овса / В.В. Доможиров, С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. - 2011. - № 12. - С. 110-118
9. Трушков С.М. Исследование удаления нефтяных пленок с водной поверхности плазмообработанными отходами злаковых культур. 2. Лузгой пшеницы / С.М. Трушков, С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. - 2011. - № 13. - С. 129-136
10. Кондаленко О.А. Исследование удаления нефтяных пленок с водной поверхности плазмообработанными отходами злаковых культур. 3. Лузгой ячменя / О.А. Кондаленко, С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета. - 2011. - № 15. - С. 244-251.
11. Шаймарданова А.Ш. Исследование влияния плазменной обработки на сорбционные свойства березового опада по отношению к нефти / А.Ш. Шаймарданова, С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев // Вестник Казанского технологического университета. - 2014. - № 14. - С. 215-218
12. ПНД Ф 14.1:2.116-97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных и сточных вод методом колоночной хроматографии с гравиметрическим окончанием / ГУАК Госкомэкологии России. Мин-во ООС ИР РФ. - М., 2004 г. - 18 с.