

## ЭКОЛОГИЯ

УДК 628.162

### ВТОРИЧНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В СИСТЕМАХ ОЧИСТКИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

**В.Л. ГРУЗИНОВА***(Белорусский государственный университет транспорта, г. Гомель)*

*С учетом республиканских программ по рациональному использованию вторичных ресурсов основной акцент в области очистки сточных вод делается на получение фильтрующих и сорбционных материалов из отходов производств различных отраслей промышленности. В этой связи возможно использование отходов химической промышленности Республики Беларусь после соответствующей обработки. В некоторых случаях отходы производства (на основе полимеров) могут использоваться без дополнительной переработки, так как они уже обладают высокой величиной удельной поверхности, оптимальным объемом пор, диаметром волокон и т.д. Применяя материалы на основе отходов, появляется возможность снижения затрат на приобретение дорогостоящих полимерных сорбентов, обладающих схожими характеристиками. Статья содержит результаты исследований по применению отходов волокнистого полипропилена в качестве сорбента при очистке нефтесодержащих сточных вод транспортных предприятий. В ходе исследований задавались различные параметры сорбции (плотность загрузки материала, скорость фильтрации, начальное содержание нефтепродуктов в сточной воде) с целью установления такого режима работы очистных сооружений, при котором наблюдается максимальный эффект очистки сточных вод от нефтепродуктов и взвешенных веществ.*

**Введение.** Одна из важнейших причин появления в природной воде органических веществ – загрязнение ее промышленными стоками, возникающее в результате нарушения правил охраны водных источников, а также несовершенства или отсутствия специальных методов обработки сточных вод. Основным и наиболее опасным загрязнителем природных вод являются нефтепродукты. Источниками нефтесодержащих сточных вод могут быть предприятия по добыче нефти, ее переработке, а также транспортированию и хранению. Нефть не обладает строго определенным химическим составом. Она включает в себя множество разновидностей смолисто-углеводородных систем, свойства которых могут существенно отличаться друг от друга. Основные характеристики состава нефти, определяющие ее влияние на биосферу, зависят от содержания легкой фракции, циклических углеводородов (нафеновые и ароматические углеводороды), твердых парафинов, смол и асфальтенов, серы. Как сами нефти, так и их остатки мало растворимы в воде. Растворимость углеводородов нефти падает с повышением их молекулярного веса. Нефти, содержащие больше ароматических соединений, более растворимы в воде, чем нефти парафинового ряда [1]. Различие углеводородов, составляющих нефтепродукты, по химическому составу имеет большое значение для выбора методов очистки сточных вод, содержащих такие продукты. Необходимо иметь в виду, что алифатические и алициклические углеводороды не чувствительны к биологическому окислению. Растворимые в воде ароматические углеводороды механическими и физико-химическими способами не извлекаются.

Целью данной работы являлось изучение процесса сорбции нефтепродуктов из сточных вод железнодорожных предприятий с применением отходов волокнистого полипропилена. При проведении экспериментов задавались различные параметры процесса (плотность загрузки материала, скорость фильтрации, начальное содержание нефтепродуктов в сточной воде) для установления оптимального режима поглощения.

**Преимущества сорбционного удаления нефтепродуктов.** Основными загрязнителями сточных вод предприятий железнодорожного транспорта являются нефть, нефтепродукты и взвешенные вещества. При выборе метода очистки таких стоков основное внимание уделяют подбору сооружений по удалению нефтепродуктов, так как процесс выделения взвеси значительно легче и происходит параллельно.

Нефтепродукты содержатся почти во всех производственных стоках железнодорожных предприятий. Попадая в воду, основная масса нефтепродуктов быстро всплывает на поверхность и образует пленку различной толщины. Количество плавающих нефтепродуктов колеблется в широких пределах (от десятков миллиграммов до сотен граммов на литр воды) и зависит главным образом от организации технологического процесса, состояния оборудования, трубопроводов и т.п. Меньшая часть нефтепродуктов эмульгируется, превращаясь в мельчайшие шарики размером от десятых долей до сотен микрон, взвешенных в толще воды. Они образуются при сильном механическом перемешивании с водой в насосах, трубо-

проводах, лотках, при ударном воздействии струй промывочной жидкости на слой нефтепродуктов и т.п. Количество эмульгированных нефтепродуктов в воде колеблется обычно от единиц до сотен миллиграммов на литр, однако в отдельных случаях может быть и несколько большим. Тяжелые мазуты и пропиточные масла с плотностью выше единицы также обычно скапливаются на дне. Небольшое количество нефтепродуктов ( $5 \dots 20 \text{ мг/дм}^3$ ) может находиться в воде в коллоидном и растворенном состоянии [2].

Различные формы содержания нефтепродуктов в стоках требуют применения различных методов их удаления. Удаление пленки с поверхности воды не вызывает затруднений, при этом используются сооружения механической очистки, например, нефтеловушки. Снижение концентрации растворенных нефтепродуктов вызывает большие сложности, при этом применяют более дорогостоящие сооружения физико-химической очистки. Большой интерес при очистке сточных вод от нефтепродуктов представляет применение материалов с высокими сорбционно-адгезионными свойствами. Сорбция – это равновесный динамический процесс поглощения вещества из окружающей среды твердым телом, жидкостью или газом. Сорбционная очистка рекомендуется для сточных вод, загрязненных ароматическими соединениями, слабыми электролитами или неэлектролитами, красителями, непредельными соединениями, гидрофобными алифатическими соединениями. Данный метод позволяет извлечь из сточных вод ценные компоненты с их дальнейшей утилизацией, а очищенную воду использовать в системах оборотного водоснабжения предприятий. В качестве сорбентов применяют различные искусственные и природные пористые материалы: активные угли, силикагели, алюмогели, отходы некоторых производств. Также применяются минеральные сорбенты (перлит, вермикулит, различные сорта глин), растительные (солома, кора, торф, древесная стружка) и синтетические материалы (полиуретан, полипропилен, полистирол и др. [3]). Метод сорбционного извлечения нефтепродуктов обладает рядом преимуществ по сравнению с другими: отсутствие вторичных загрязнителей, простота реализации и обслуживания, многократное использование сорбента путем регенерации. В настоящее время в качестве сорбентов рационально применять полимерные отходы химической промышленности, обладающие схожими характеристиками с известными сорбентами.

По результатам обследования железнодорожных предприятий Республики Беларусь установлено, что 87 % локомотивных депо в составе очистных сооружений используют сорбционные установки. Проектами предусматривается применение в качестве загрузки таких материалов, как пенополиуретан, активированный уголь, сипрон, кокс, вспененный полистирол, керамзит. Однако в настоящее время 90 % предприятий, имеющих удовлетворительные очистные сооружения, используют опилки или древесную стружку. Результаты анализов сточных вод свидетельствуют о том, что фильтры с такой загрузкой являются слабым звеном в технологической схеме и требуют совершенствования. Также подтверждается мнение о том, что использование данных материалов нецелесообразно, так как эффект очистки сточных вод от нефтепродуктов очень мал. Практика показывает, что при правильном выборе сорбционных материалов эффект очистки может достигать в среднем 80 %.

**Влияние различных факторов на извлечение нефтепродуктов из сточных вод.** Скорость процесса отделения воды от нефтепродуктов в большой степени зависит от стойкости нефтяных эмульсий. Устойчивость эмульсий в свою очередь определяется различными факторами, в том числе крупностью и концентрацией диспергированных частиц, величиной поверхностного натяжения жидкости, содержанием в воде механических примесей и химических веществ и рядом других факторов. Так, например, уменьшение размера частиц нефти в воде в результате испарения летучих компонентов является одной из причин образования стойких эмульсий; понижение величины поверхностного натяжения на границе раздела воды и нефти в результате наличия в воде поверхностно-активных веществ (ПАВ) и твердых частиц также приводит к созданию стойких эмульсий. В воде с высокой жесткостью при повышении температуры и увеличении минерализации количество всплывающей нефти уменьшается, а количество эмульгированной нефти возрастает. Механические примеси, находящиеся в сточных водах, способствуют образованию стойких эмульсий, так как благодаря им вокруг капелек эмульгированной нефти создаются защитные оболочки из твердых частиц (твердые эмульгаторы). Стойкие эмульсии загрязняют водоем на значительно большем расстоянии, чем пленочная нефть. Удалить эмульгированную нефть достаточно сложно. Это объясняется тем, что вода и содержащаяся в ней нефть образуют прямую эмульсию, основным свойством которой является устойчивость против слияния отдельных частиц. Поэтому для удаления этой части нефтепродуктов не приемлемы механические методы. Состав эмульсий в загрязненных водах зависит от сорта нефтепродуктов, а количество нефтепродуктов в воде может колебаться в больших пределах.

Эмульгированию нефти способствует наличие в воде щелочей и поверхностно-активных веществ, которые используются при обмывке ремонтируемых деталей. В отличие от плавающих, удаление эмульгированных нефтепродуктов представляет большие трудности, так как они могут длительное время находиться в воде, не укрупняясь и не всплывая. Слиянию отдельных частичек препятствует наличие у них электрического заряда, под действием которого вокруг частицы образуется «броня» из молекул воды, ионов растворенных солей и щелочей, поверхностно-активных веществ, частиц глины, шлама и т.д.

Подъемная сила, обусловленная разностью плотностей воды и нефтепродукта вследствие малого размера эмульгированных частичек, оказывается недостаточной, чтобы обеспечить их всплытие, и они либо движутся вместе с водой, либо оседают на дно, образуя пропитанный нефтью осадок.

**Выбор сорбционного материала.** Учитывая вышеизложенные факты, были проведены испытания четырех полипропиленовых материалов на возможность применения их в системах очистки нефте-содержащих сточных вод. Три образца разработаны непосредственно как сорбенты и получены методом пневмоэкструзии, но при различной частоте вращения и подаче сырья в зону обработки. Четвертый образец представляет собой отходы химического производства (Светлогорский завод «Химволокно») и не подвергался дополнительной обработке, однако имеет близкое к остальным образцам значение поглощающей способности. Средняя массовая емкость поглощения каждого образца соответственно составляет: первого – 13,3 г/г; второго – 7,94; третьего – 11,16; четвертого – 8,12 г/г.

При рекомендации образцов к использованию в системах очистки необходимо также учитывать и экономический эффект от внедрения предлагаемых материалов. Как отмечалось, образцы 1, 2 и 3 получены путем пневмоэкструзии. Средняя стоимость 1 кг таких материалов составляет 9 у.е. Стоимость 1 кг образца № 4 составляет 0,2 у.е. Поэтому с учетом значительного экономического эффекта, а также незначительного отличия сорбционных свойств дальнейшие исследования по очистке сточных вод проводились на четвертом образце при различных значениях плотности укладки материала и скорости фильтрации воды.

**Методика проведения эксперимента.** Экспериментальная сорбционная установка представляет собой систему емкостей с возможностью регулирования скорости и расхода потока жидкости. В емкость, заполненную сорбционным материалом при различной плотности его укладки, с постоянным расходом и напором поступает сточная вода с заранее определенной концентрацией нефтепродуктов и взвешенных веществ. Задаваясь различной скоростью фильтрации, устанавливали соответствующий режим движения. Направление фильтрационного потока – сверху вниз. Через определенные промежутки времени отбирали пробы и определяли содержание нефтепродуктов и взвешенных веществ в очищенной воде. Далее вычисляли средний эффект очистки по каждому показателю. Эффект очистки сточной воды от загрязняющих веществ Э, %, определяли по формуле:

$$\text{Э} = \frac{C_n - C_k}{C_n} \cdot 100,$$

где  $C_n$  – начальная концентрация загрязняющих веществ, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_k$  – конечная концентрация загрязняющих веществ, мг/дм<sup>3</sup>.

Результаты эксперимента представлены в таблицах 1, 2.

Графики зависимости эффекта очистки сточных вод от параметров процесса сорбции представлены на рисунках 1 – 4. Форма графиков идентичная. Максимальный эффект очистки наблюдается при скорости фильтрации 2,2 м/ч. При увеличении скорости до 5 м/ч эффективность удаления взвешенных веществ снижается. При увеличении плотности загрузки эффект очистки постоянно увеличивается. Однако максимальный эффект очистки наблюдается при скорости фильтрации 2,2 м/ч. При увеличении скорости до 5 м/ч эффективность удаления взвешенных веществ снижается. При увеличении плотности загрузки эффект очистки сточной воды от нефтепродуктов постоянно увеличивается. Однако при скорости фильтрации 5 м/ч увеличение эффекта очистки более резкое.

Таблица 1

Результаты сорбционного удаления нефтепродуктов

Высота слоя сорбента, м	Плотность укладки сорбента, кг/м <sup>3</sup>	Скорость фильтрации, м/ч	Начальная концентрация нефтепродуктов, мг/дм <sup>3</sup>	Конечная концентрация нефтепродуктов, мг/дм <sup>3</sup>	Средний эффект очистки сточных вод, %, от нефтепродуктов
0,16	25	0,566	6,01	4,05	32,6
		0,089	14,35	7,15	50,15
	50	1,075	10,3	3,88	62,31
		2	36,71	19,7	46,33
		5	37,13	19,06	48,68
	75	1	15,2	3,25	78,65
		2,2	12,1	3,91	67,66
		5	35,63	9,01	74,72

Таблица 2

Результаты сорбционного удаления взвешенных веществ

Высота слоя сорбента, м	Плотность укладки сорбента, кг/м <sup>3</sup>	Скорость фильтрации, м/ч	Начальная концентрация взвеси, мг/дм <sup>3</sup>	Конечная концентрация взвеси, мг/дм <sup>3</sup>	Средний эффект очистки сточных вод, %, от взвеси
0,16	50	1,0	20,74	7,36	64,5
		2,2	20,74	4,29	79,3
		5,3	20,74	10,99	47
	75	1	16,2	3,07	81,05
		2,2	32,57	3,74	88,52
		5	60,41	16,37	72,9

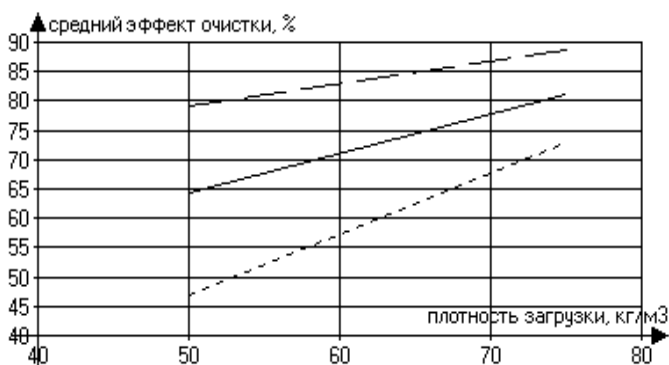


Рис. 1. Зависимость эффекта очистки сточной воды от взвешенных веществ от плотности загрузки материала:  
 — при скорости 1 м/ч; — — — при скорости 2,2 м/ч; ······ при скорости 5 м/ч

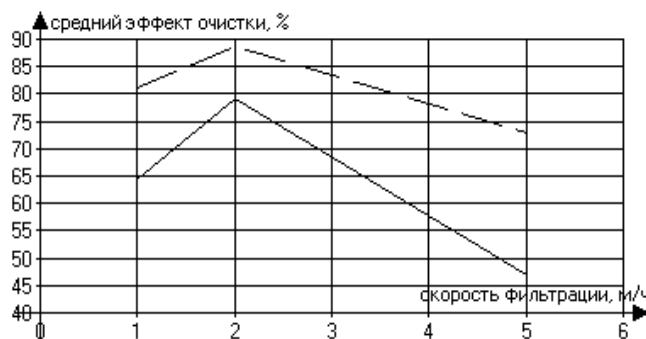


Рис. 2. Зависимость эффекта очистки сточной воды от взвешенных веществ от скорости фильтрации:  
 — при плотности загрузки 50 кг/м<sup>3</sup>; — — — при плотности загрузки 75 кг/м<sup>3</sup>

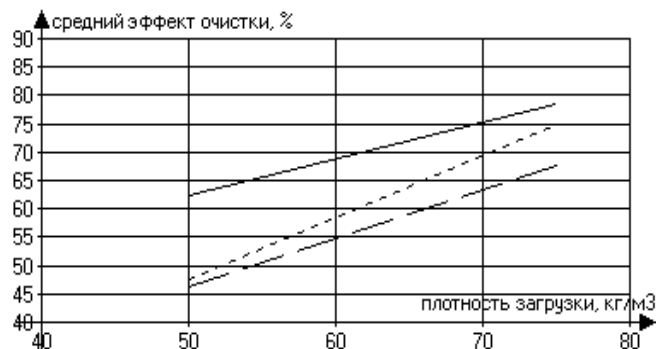


Рис. 3. Зависимость эффекта очистки сточной воды от нефтепродуктов от плотности загрузки материала:  
 — при скорости 1 м/ч; — — — при скорости 2,2 м/ч; ······ при скорости 5 м/ч

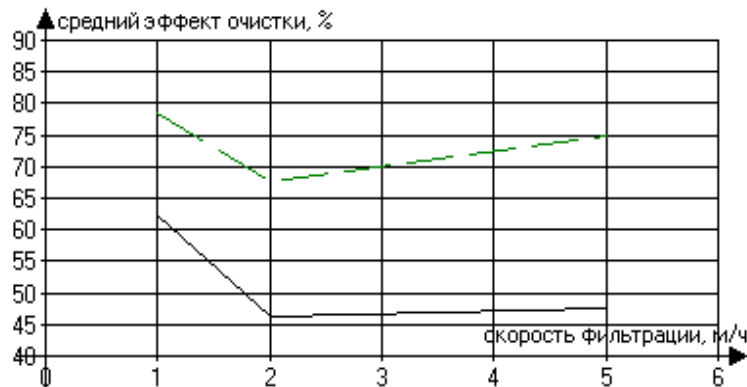


Рис. 4. Зависимость эффекта очистки сточной воды от нефтепродуктов от скорости фильтрации:  
 ———— — при плотности загрузки 50 кг/м<sup>3</sup>; — · — — — при плотности загрузки 75 кг/м<sup>3</sup>

Форма графиков идентичная. Максимальный эффект очистки наблюдается при скорости фильтрации 1 м/ч. Однако при большей плотности загрузки расхождение в эффекте очистки менее значительное. Минимальный эффект очистки наблюдается при скорости 2 м/ч.

**Заключение.** Анализируя полученные графические зависимости, представленные на рисунках 1 – 4, можно сделать следующие выводы:

- при увеличении плотности укладки сорбционного материала эффект очистки сточных вод от нефтепродуктов и взвешенных веществ увеличивается;
- максимальный эффект очистки от взвешенных веществ наблюдается при скорости фильтрации 2,2 м/ч;
- максимальный эффект очистки от нефтепродуктов наблюдается при скорости фильтрации 1 м/ч.

Окончательно можно установить, что оптимальному удалению нефтепродуктов и взвешенных веществ будут соответствовать следующие параметры: плотность загрузки 75 кг/м<sup>3</sup>; скорость фильтрации 1 м/ч. При этом эффект очистки по нефтепродуктам составляет в среднем 78,65 %, по взвешенным веществам – 81,05 %.

На основании проведенных исследований были разработаны рекомендации по применению отходов волокнистого полипропилена в системах очистки нефтесодержащих сточных вод и проект стандарта организации «Загрузка фильтрующая полимерная очистных сооружений нефтесодержащих сточных вод. Порядок обращения». Рекомендации утверждены приказом Управления Белорусской железной дороги № 322НЗ от 02.05.2007 к применению на предприятиях железнодорожного транспорта Республики Беларусь. На основании данного приказа в настоящее время начаты исследования по внедрению предложенной технологической схемы очистки сточных вод на Транспортном РУП «Локомотивное депо Лунинец».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Абросимов, А.А. Экология переработки углеводородных систем / А.А. Абросимов. – М.: Химия, 2002. – 608 с.
2. Водоснабжение и водоотведение на железнодорожном транспорте: учебник для вузов ж-д транспорта / В.С. Дикаревский [и др.]. – М.: ИГ «Вариант», 1999. – 440 с.
3. Евсева, Л.А. Защита водоемов больших городов от загрязнения нефтесодержащими сточными водами / Л.А. Евсева. – М.: ГОСИНТИ, 1978. – 32 с.
4. Технические свойства полимерных материалов: учеб.-справ. пособие / В.К. Крыжановский [и др.]. – СПб: Изд-во «Профессия», 2003. – 240 с.
5. Полимерные волокнистые melt-blown материалы / Гольдаде В.А. [и др.]. – Гомель: ИММС НАН Б, 2000. – 260 с.

Поступила 05.10.2007