

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ И ЦИТРОГИПСА ПО ОТНОШЕНИЮ К НЕФТЕПРОДУКТАМ*

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

*Белгородский
государственный
университет
Россия, 308015, г. Белгород,
ул. Победы, 85*

*E-mail:
peristaya@bsu.edu.ru*

Установлено, что по способности сорбировать нефтепродукты (в частности, вакуумное масло) цитрогипс – отход производства лимонной кислоты на предприятии «Цитробел» (г. Белгород) – несколько уступает активированному углю, однако его использование экономически целесообразно и позволяет решать экологические проблемы.

Ключевые слова: активированный уголь, цитрогипс, сорбция, нефтепродукты, вакуумное масло.

Введение

В декабре 2006 года партией «Единая Россия» был принят проект «Чистая вода», который в 2008 году стал государственной программой [1, 2].

Одной из основных целей реализации проекта, непосредственно относящейся к теме нашего исследования, является защита природной воды от попадания в неё загрязняющих химических веществ, в том числе нефтепродуктов, предотвращение сбросов сточных вод в водные объекты [2].

Опасность сточных вод состоит в том, что они могут загрязнять почву, поверхностные и подземные природные воды, являющиеся источниками питьевого водоснабжения.

Нефть и нефтепродукты относятся к весьма распространённым и опасным загрязнителям водных объектов.

В процессе переработки нефти получают топливо, которое подразделяется на моторное (карбюраторное, дизельное, реактивное) и котельное (мазут), а также различные смазочные масла, твердые и полутвердые смеси углеводородов (парафин, вазелин), нефтяные битумы.

Карбюраторное топливо – это бензины, лигроины и керосины; дизельное топливо – газойли, соляровые фракции [3, 4].

По результатам 2007 года, в структуре продукции, выпускаемой российскими нефтеперерабатывающими заводами (НПЗ), примерно 31% составляет дизельное топливо, 29% – топочный мазут, 17% – автомобильный бензин, 4% – авиационный керосин, 19% – другие нефтепродукты [5].

В Белгородской области широко используются бензин, мазут, керосин, в основном в качестве топлива.

* Работа выполнена при поддержке гранта БелГУ ВКГ 042-09.



Мазут используется в котельных на Белгородской и Губкинской тепловых электростанциях как резервный вид топлива [6]. Белгородская область является не только потребителем нефтепродуктов, но и зоной их транспортировки. По территории области проходят нефтепроводы, наиболее крупные из которых: Белгород – Сумы и Воронеж – Белгород. В нефтепроводах транспортируемыми нефтепродуктами являются бензин и дизельное топливо [7].

Состав нефти и нефтепродуктов, после попадания их в природные водоёмы, постепенно изменяется в результате физических, химических и биологических процессов.

В течение нескольких дней до 25% нефтяного пятна исчезает за счет испарения и растворения низкомолекулярных фракций, причем ароматические углеводороды растворяются лучше нафтенов и парафинов с открытой цепью. Биохимическое разложение основной массы нефтяной плёнки происходит так медленно, что в течение нескольких недель или даже месяцев нефть находится на поверхности воды. Легче протекает микробиологическое разложение парафинов. Более стойкие циклопарафины и ароматические углеводороды сохраняются в водной среде гораздо дольше. К тому же, ароматические углеводороды обладают большей токсичностью по сравнению с парафинами [8]. Тяжелые фракции нефти в воде практически не разлагаются, они образуют в ней стойкие эмульсии, которые со временем коагулируют с образованием смолистых сгустков, опускающихся на дно. Химическое окисление нефти в водной среде протекает значительно медленнее, чем биохимическое. Нефть, сброшенная в северные моря, может сохраняться несколько десятков лет, вызывая серьёзные нарушения жизнедеятельности гидробионтов [9, 10].

Все вышесказанное определяет актуальность разработки мероприятий по предотвращению нефтяного загрязнения биосферы и способов очистки сточных вод от нефтепродуктов. Для очистки сточных вод от нефтепродуктов применяют механические, физико-химические и биологические методы [11–15].

Сорбция является эффективным физико-химическим методом очистки сточных вод. В зависимости от вида применяемого сорбента и типа адсорбера, метод сорбционной очистки может применяться на различных стадиях. Чаще всего его применяют перед биологической очисткой (на этапе физико-химической очистки). Сорбционный метод в последние годы используется в комплексе с биологической очисткой (биосорбционный метод). Его можно также использовать для доочистки биологически очищенных сточных вод, при глубокой очистке от растворенных органических веществ производственных сточных вод и возврате их в систему оборотного водоснабжения.

В качестве сорбентов используют различные материалы: золу, кокс, торф, силикагели, алюмогели, глины, шунгит и др. Эффективным сорбентом нефтепродуктов считаются активированные угли, однако, это дорогостоящий сорбент. Например, стоимость угля марки БАУ составляет 109 рублей за килограмм. Поэтому весьма актуальным является использование отходов производства в качестве эффективных сорбентов нефтепродуктов.

Целью данной работы является сравнительная оценка сорбционной способности активированного угля и цитрогипса для очистки сточных вод от нефтепродуктов.

Методы исследования

В настоящей работе в качестве сорбентов использовали активированный уголь марки БАУ I и цитрогипс, который является отходом производства лимонной кислоты на ЗАО «Цитробел» (г. Белгород).

Исследования были проведены со следующими нефтепродуктами: сырая нефть, керосин и вакуумное масло ВМ-4.

В предыдущих исследованиях нами уже была определена возможность использования цитрогипса в качестве сорбента для очистки сточных вод от нефтепродуктов [16].



Методика проведения сорбционной очистки воды от нефтепродуктов заключается в следующем. В склянку Дрекселя помещают 100 мл дистиллированной воды, нефтепродукт и сорбент определенной массы. Производят встряхивание в течение заданного времени. Полученную смесь фильтруют под вакуумом на фильтре Шотта. Фильтрат из приёмной колбы Бунзена переносят в делительную воронку и дважды производят экстрагирование непоглотившегося нефтепродукта хлороформом (расход хлороформа: 10 мл на каждую экстракцию). По разности масс нефтепродукта, взятого на анализ, и непоглотившегося нефтепродукта рассчитывают массу сорбированного нефтепродукта: $m_{\text{сорб.}} = m_{\text{исх.}} - m_{\text{непогл.}}$. Сорбцию рассчитывают по формуле: $A = m_{\text{сорбата}} / m_{\text{сорбента}}$ (мг/г).

Результаты исследования и их обсуждение

Была исследована зависимость сорбционной активности от следующих факторов: природа нефтепродуктов, их концентрация в воде, массовое соотношение сорбент : сорбат, продолжительность сорбции.

Предварительные исследования сорбционной способности активированного угля и цитрогипса показали следующее. Сорбция сырой нефти, керосина и вакуумного масла ВМ-4 активированным углем, соответственно, составила 7.3 мг/г, 9.5 мг/г и 9.5 мг/г (при массовом соотношении сорбента к сорбату приблизительно 100 : 1). Сорбция была непродолжительной (3 минуты). Степень очистки воды от указанных нефтепродуктов, соответственно, составила: 83%, 92% и 95%.

Сорбция сырой нефти, керосина и вакуумного масла ВМ-4 цитрогипсом была величиной примерно того же порядка, что и углем. Она, соответственно, составила 7.4 мг/г, 7.9 мг/г и 8.7 мг/г.

Использование цитрогипса при исходной концентрации нефти в воде 374 мг/л и массовом соотношении сорбент : сорбат – 134 : 1 после пятнадцатиминутной сорбции позволило понизить концентрацию нефти в воде до 3.0 мг/л. При исходной концентрации керосина в воде 406 мг/л и массовом соотношении сорбент : сорбат – 123 : 1 его остаточная концентрация в воде составила 11.0 мг/л. При этом эффективность очистки воды от нефти достигла 99.2% , а от керосина – 97.3%.

Таким образом, концентрация сырой нефти и керосина понизилась до значений, позволяющих такие сточные воды направлять на сооружения полной биологической очистки, для которых допустимая концентрация нефти и нефтепродуктов составляет 25 мг/л. Применение цитрогипса понижает концентрацию нефти до значений (3.0 мг/л), допустимых для сброса промышленных сточных вод в городскую канализацию (5 мг/л).

С целью сравнительной оценки сорбционной способности исследуемых сорбентов к нефтепродуктам эксперименты по сорбции были проведены при одинаковых условиях, указанных в таблице. При этом исходная концентрация нефтепродукта в воде (3.3 г/л) была того же порядка, что и в реальных сточных водах нефтеперерабатывающих заводов (2–5 г/л).

Таблица

Сравнительная оценка сорбционной способности активированного угля БАУ I и цитрогипса ($V_{H_2O} = 100$ мл; $m_{\text{сорбента}} = 5$ г; $\tau = 3$ мин.) по отношению к вакуумному маслу

Сорбент	Концентрация ВМ-4 в воде, г/л	Массовое соотношение сорбент : сорбат	m(ВМ-4) непогл., мг	m(ВМ-4) поглощ., мг	Сорбция, мг/г	Степень очистки воды, %
БАУ I	3.3	15:1	3.5	326.5	65.3	98.9
Цитрогипс	3.3	15:1	24.2	305.8	61.2	92.6

Результаты, представленные в таблице, показывают, что при массовом соотношении сорбент : сорбат = 15 : 1 сорбция вакуумного масла ВМ-4 активированным углем и цитрогипсом соответственно составила 65.3 мг/г и 61.2 мг/г. При этом степень очистки воды от вакуумного масла с первым сорбентом составляет 98.9%, а со вторым – 92.6%.

Хотя цитрогипс несколько уступает активированному углю по способности сорбировать вакуумное масло, его применение для очистки сточных вод от нефтепродуктов экономически целесообразно ввиду того, что он является отходом производства, в то время как уголь – весьма дорогой сорбент. Использование цитрогипса – потенциального источника загрязнения окружающей среды – для очистки сточных вод от нефтепродуктов позволяет одновременно решать как экономические, так и экологические задачи. В связи с этим были проведены дополнительные исследования сорбционных характеристик цитрогипса, в том числе такой важной характеристики как изотерма сорбции.

На рисунке приведена изотерма сорбции вакуумного масла цитрогипсом. Начальные концентрации вакуумного масла в воде составляли 165, 550, 990, 1980 и 3300 мг/л. В данной области концентраций изотерма сорбции имеет S-образный характер, что свидетельствует о полимолекулярной сорбции (относится ко II типу изотерм) [17, с. 145].

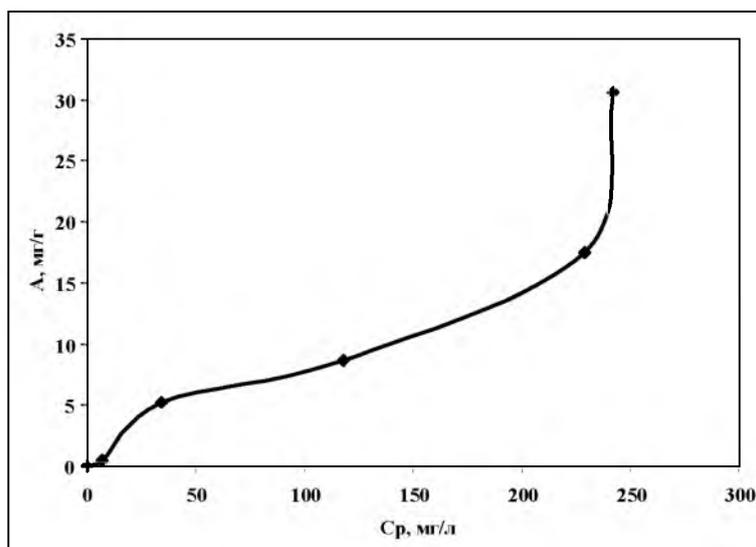


Рис. Изотерма сорбции вакуумного масла ВМ-4 цитрогипсом

Таким образом, проведенные исследования показали, что цитрогипс хотя и несколько уступает активированному углю по сорбции вакуумного масла и, соответственно, по эффективности очистки сточных вод от этого нефтепродукта, его можно рекомендовать для этих целей по экономическим соображениям. Указанный сорбент позволяет производить в течение трёх минут очистку водных растворов от вакуумного масла почти на 93%. Установлен S-образный характер изотермы сорбции в диапа-

зоне исходных концентраций 0.16–3.3 г/л.

Список литературы

1. Документы VII съезда Всероссийской политической партии «Единая Россия» // Единая Россия. – 2006. – № 47 (от 4 декабря 2006 г.).
2. Всероссийская политическая партия «Единая Россия». Об основных направлениях по проекту «Чистая вода» и о деятельности рабочей группы партийного проекта «Чистая вода». – М., 2008. – 7 с.
3. Общая химическая технология: В 2 т. Т. I / Под ред. С. И. Вольфковича. – М.; Л.: Госхимиздат, 1953. – 632 с.
4. Справочник нефтехимика: В 2 т. Т.1 / Под ред. С.К. Огородникова. – Л.: Химия, 1978. – 496 с.
5. Нефтеперерабатывающая отрасль России и рынок нефтепродуктов. Аналитический обзор. Департамент консалтинга. http://www.markeing.rbc.ru/rev_short/31867401.shtml



6. Голдовская Л.Ф. Химия окружающей среды. – 2-е изд. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 295 с.
7. Паспорт Белгородской области за 2005 год: Статистический сборник. – Белгород: Белгородстат, 2006.
8. Лейте В. Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод / Пер. с нем. Под ред. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1975. – 200 с.
9. Лозановская И.Н., Орлов Д.С., Садовникова Л.К. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. – М.: Высшая школа, 1998. – 287 с.
10. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию. – М.: Мир, 1997. – 232 с.
11. Торочешников Н.С., Родионов А.И., Кельцев Н.В., Клушин В.Н. Техника защиты окружающей среды. – М.: Химия, 1981. – 368 с.
12. Роев Г.А., Юфин В.А. Очистка сточных вод от нефтепродуктов. – М.: Недра, 1987. – 224 с.
13. Охрана труда и экологическая безопасность в химической промышленности / А.С. Бобков, А.А. Блинов, И.А. Роздин, Е.И. Хабарова. – М.: Химия, 1997. – 400 с.
14. Воронов Ю.В., Яковлев С.В. Водоотведение и очистка сточных вод / Под общ. ред. Ю.В. Воронова. – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2006. – 704 с.
15. Кобызева Н.В., Гатауллин А.Г., Силищев Н.Н., Логинов О.Н. Использование иммобилизованной микрофлоры для очистки сточных вод от нефтепродуктов // Вода и экология. – 2008. – №1. – С. 74-79.
16. Индина И.В., Япрынцева М.Н. Исследование возможности использования цитрогипса для очистки сточных вод от нефтепродуктов // Сборник статей Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической науки, практики и образования» (19 – 21 мая 2009 года). Ч. 2. – Курск, 2009. – С. 116-119.
17. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: учеб. для вузов. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.

COMPARATIVE EVALUATION OF ACTIVATED CARBON AND CITROGYPSUM SORPTION CAPACITY TO PETROCHEMICALS

**V.A. Perysty,
L.F. Peristaya,
I.V. Indina,
M.N. Yapryntsev**

*Belgorod State University
Pobedy Str., 85, Belgorod,
308015, Russia
E-mail: peristaya@bsu.edu.ru*

Citrogypsum is a waste in the production of citric acid on the "Citrobel" plant (Belgorod). It is found that its sorptive capacity to petrochemicals in particular to vacuum oil is slightly below that of activated carbon. However the use of citrogypsum makes economic sense and permits to solve the ecological problems.

Key words: activated carbon, citrogypsum, sorption, petrochemicals, vacuum oil.