

металлсодержащих сточных вод: Автореф. дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук: Иркутск 2002. - С. 3-5

2. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. Прилож. к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности», М. «Глобус», 1998г. - 302 с.

3. Курганов А.М., Федоров Н.Ф. Гидравлические расчеты систем водоснабжения и водоотведения: Справочник / Под общ. Ред. А.М. Курганова. - 3-е изд., перераб. и доп. - Л.: Стройиздат. Ленингр. Отд. - ние, 1986. - 440 с.

4. Лебедев И.А., Комарова Л.Ф. Совершенствование систем очистки воды с использованием перспективных фильтровальных материалов. Доклады 9-й Международной научно-практич. конференции. Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири (СИБРЕСУРС-9-2003): Томск: Изд-во Том. гос. ун-та, 2003. - С. 52-54.

5. Лебедев И.А., Комарова Л.Ф., Кондратюк Е.В. Очистка железосодержащих вод фильтрованием через волокнистые материалы. Ползуновский вестник. Общая и прикладная химия. Экология. 2004. №4, С.171-176.

6. Мерабишвили М.С. Бентонитовые глины: состав, свойства, использование. М: Атомиздат. 1979. - 188 с.

7. Дистанов У.Г., Михайлов А.С. Природные сорбенты СССР: 1990 - 168 с.

8. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов.-2-е изд., перераб. и доп.-М.: Химия, 1988 - 464 с.

9. Кузнецов Ю.В., Щебетновский В.Н., Трусов А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М.: Атомиздат. 1974 - 124 с.

ОЧИСТКА НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ФИЛЬТРОВАЛЬНО-СОРБЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

И.А. Лебедев, Л.Ф. Комарова, М.А. Полетаева, Е.Г. Коценко

Разработан метод очистки нефтесодержащих сточных вод фильтровально-сорбционным способом на минеральных базальтовых волокнах. Экспериментально получены оптимальные параметры очистки воды от нефтепродуктов. Разработана методика определения нефтепродуктов на примере бензина АИ-92 с применением ИК-спектрометрии.

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее распространенными загрязняющими веществами поверхностных вод остаются нефтепродукты, фенолы, легкоокисляемые органические вещества, аммонийный и нитритный азот и другие, основной источник которых – сточные воды различных производств, предприятий сельского и коммунального хозяйства. Понятно, что вышеперечисленные загрязнения оказывают существенное негативное воздействие на флору и фауну, но еще больший вред приносят продукты их разложения [1].

Нефтяные загрязнения нарушают ход естественных биохимических процессов, ведут к истощению запасов водного кислорода, расходуемого на окисление органических веществ. Наличие на поверхности воды нефтяной пленки резко снижает способность водоемов к самоочищению и поступлению в воду атмосферного кислорода, ведет к уси-

лению анаэробных процессов. Скорость накопления нефтепродуктов в водных и почвенных экосистемах от техногенного воздействия далеко опережает их естественную биodeградацию.

Несмотря на совершенствование способов добычи и переработки нефти, вида ее хранения и транспортировки, наличие разнообразных технологических схем очистки воды от нефтепродуктов в целом уровень загрязнения ими остается достаточно высоким. Нефтепродукты – это группа углеводородов нефти, мазута, керосина, масел и их смесей, которые, вследствие их высокой токсичности, принадлежат по данным ЮНЕСКО, к числу десяти наиболее опасных загрязнителей окружающей среды [2]. В воде могут находиться в эмульгированном и растворенном виде, а также образовывать плавающий слой на ее поверхности.

ОЧИСТКА НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ФИЛЬТРОВАЛЬНО-СОРБЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

Очистка сточных вод от нефтепродуктов необходима для создания замкнутых водооборотных циклов в промышленности. Но наиболее жесткие требования предъявляются к воде, сбрасываемой в естественные водоемы. Например, для водоемов рыбохозяйственного назначения ПДК не должна превышать 0,05 мг/л [3]. Поэтому очистка нефте содержащих сточных вод является одной из наиболее важных и технически сложных проблем.

Современное развитие научных исследований в области технологии очистки сточных вод от нефтепродуктов идет в направлении разработки принципиально новых методов с использованием физико-химических приемов и сочетания их с биологической очисткой и методами доочистки. Тем не менее, несмотря на большое число публикаций, посвященных различным методам удаления нефтепродуктов из воды, вопрос выбора наиболее эффективного остается нерешенным из-за целого ряда проблем:

- недостаточно проработаны фундаментальные основы строения, свойств и устойчивости коллоидных систем водонефтепродукты, формирующихся на различных производствах;
- существенное отличие сточных вод по химическому составу, условиям образования и существования требует проведения индивидуальных исследований для каждого конкретного случая, что весьма трудоемко;
- технология глубокой очистки воды от нефтепродуктов, как правило, диктует соблюдение особых условий, которые трудно выполнимы на практике;
- многие эффективные способы очистки от нефтепродуктов сопряжены с большими экономическими и ресурсными затратами.

Из существующих методов очистки нефтесодержащих вод наибольший интерес, с нашей точки зрения, представляет сорбция в совокупности с фильтрованием, тем более что оба процесса могут происходить на одном материале. На сегодняшний день предлагается использование различных материалов, в том числе и волокнистых, которые позволяют не только обеспечить необходимую степень очистки, но и снизить экономические затраты. В частности, нами изучен процесс очистки воды от взвесей базальтовыми волокнами [4].

Целью данной работы, является исследование процесса очистки нефтесодержащих вод фильтровально-сорбционными методами

с применением волокнистых материалов минерального происхождения.

МЕТОДИКА АНАЛИЗА НЕФТЕПРОДУКТОВ В ВОДЕ

Достоверность полученных экспериментальных данных в большинстве случаев зависит от того, насколько качественно и грамотно разработана методика анализа нефтепродуктов в воде до и после ее очистки. Поэтому при выборе метода анализа следует исходить из следующих данных:

- возможный интервал концентраций определяемого компонента;
- требуемая точность;
- специфичность;
- время проведения;
- стоимость.

Низкое содержание растворенных нефтепродуктов в воде и их многообразие создают дополнительные трудности в освоении и разработке методики анализа. При определении нефтепродуктов в воде следует устранить мешающее влияние веществ других классов. Применение методов анализа, в которых за «нефтепродукты» принимают суммарное содержание всех органических веществ, извлекаемых, каким бы то ни было растворителем, недопустимо. Для отделения от нефтепродуктов полярных органических веществ используют специальные сорбенты, через слой которых пропускают раствор выделенных из анализируемой пробы органических веществ в неполярном растворителе. Таким сорбентом может быть, например, оксид алюминия.

Для определения концентрации нефтепродуктов в исследуемых пробах может быть использован гравиметрический метод [5], который до последнего времени считался арбитражным. Тем не менее, при наличии в пробе летучих и нелетучих нефтепродуктов одновременно применение данного способа не представляется возможным, что является его существенным недостатком.

ГОСТом Р 51797-2001 ИК-спектрометрический метод определен в качестве арбитражного для определения нефтепродуктов в питьевой воде [6]. Используя этот метод можно производить измерения концентрации эмульгированных и растворенных нефтепродуктов от 0,05 до 50 мг/л. Физической основой метода является процесс резонансного возбуждения СН-связей в составе метиловых и метиленовых групп в интервале частот от 2700 до 3000 см⁻¹. В качестве экстрагента рекомендуется применять четыреххлористый

углерод. Здесь не требуется отгонки растворителя после извлечения им нефтепродукта из пробы, как в гравиметрическом, и потому предварительное удаление летучих нефтепродуктов и их определение делать не надо.

Поскольку содержание метиловых и метиленовых групп в разных нефтепродуктах различно, имеются соответствующие отклонения в их ИК-спектрах, однако отклонения невелики («веер» кривых для разных углеводородов относительно узкий). Указанное дает возможность построить калибровочный график по некоторой смеси углеводородов постоянного состава, отвечающей составу наиболее распространенных нефтепродуктов и занимающей в «веере» кривых срединное положение. При этом ошибка определения количества нефтепродукта будет незначительна [5].

К основным достоинствам ИК-спектрометрического метода можно отнести экспрессность и возможность определения содержания летучих и нелетучих нефтепродуктов совместно. Недостаток заключается в возникновении отклонения в ИК-спектрах, что приводит к необходимости построения калибровочного графика для конкретного нефтепродукта.

Сравнивая преимущества и недостатки рассмотренных выше способов, для проведения исследований нами был выбран метод ИК-спектроскопии на приборе SPECORD-71-IR, позволяющий определять содержание нефтепродуктов в воде на уровне ПДК.

В качестве загрязняющего воду нефтепродукта, при приготовлении модельных растворов, применялась фракция бензина АИ-92 с температурой кипения выше 110°С. Для экстракции из пробы использовали четыреххлористый углерод в связи с тем, что он имеет окна прозрачности в интересующей нас области спектра [7]. К тому же указанный неполярный растворитель из-за относительно однородного диэлектрического поля химически инертен по отношению к анализируемому веществу [8].

На рис. 1 приведен калибровочный график определения содержания растворенных нефтепродуктов в анализируемой пробе. Как видно, графическая зависимость носит линейный характер с величиной достоверности аппроксимации $R^2=0,995$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований процесса очистки нефтесодержащих вод фильтровально-сорбционными способами нами была

смонтирована экспериментальная установка, схема которой представлена на рисунке 2. С помощью мешалки 1 в расходной емкости 2 готовился модельный раствор, расход которого контролировался ротаметром 3. Очищаемая вода поступала сверху в колонку 4 диаметром 25 мм, и пройдя через слой фильтрующего материала направлялась в емкость для сбора фильтрата 6. С помощью ртутного дифманометра 5 фиксировался потерянный напор на фильтре. Вода до и после фильтра подвергалась анализу на нефтепродукты методом ИК-спектроскопии по разработанной методике.

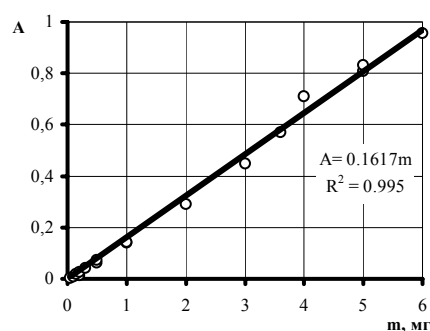


Рисунок 1 – Калибровочный график для определения содержания бензина АИ-92 в воде ИК-спектроскопией

В качестве фильтровальной загрузки использовался волокнистый материал, полученный из расплава горных пород (базальта) на одном из барнаульских заводов. Данное волокно, с нашей точки зрения, является перспективным сорбентом для очистки воды. Оно не гниет, не выделяет токсичных веществ в воздушной и водной среде, негорюче, невзрывоопасно, не образует вредных соединений с другими веществами, имеет неограниченный срок годности. Средний диаметр волокна 6-8 мкм, плотность 25 кг/м³. В зависимости от способа получения волокно может быть промасленным и воздушным [9].

Для проведения процесса очистки использовали как воздушное, так и промасленное волокно. В целях изучения эффективности очистки воды и потерь гидродинамического напора фильтрующей загрузки, для каждого из вышеперечисленных материалов изменялась плотность укладки в фильтрующей колонке. Скорость движения воды через колонку поддерживалась 10 м/ч. Эксперимент проводился в динамических условиях, при пропускании модельного раствора объемом до 70 л с начальной концентрацией бензина АИ-92 в воде $C_n = 3 \pm 30$ мг/л. Эта концентра-

ОЧИСТКА НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ФИЛЬТРОВАЛЬНО-СОРБЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

ция соответствует средней для нефтесодержащих стоков, подаваемых после механической очистки на физико-химическую.

На рис. 3 представлены результаты эксперимента, при загрузке фильтровальной ко-

лонки, как промасленным, так и воздушным волокном. Плотность укладки составляла 100 кг/м^3 , высота фильтровального слоя $h = 2 \div 6 \text{ см}$.

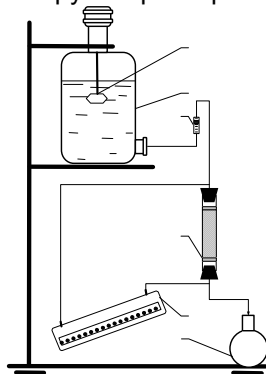


Рисунок 2 – Схема экспериментальной установки для очистки нефтесодержащих вод: 1 – мешалка; 2 – расходная емкость-смеситель; 3 – ротаметр; 4 – фильтровальная колонка; 5 – ртутный дифманометр; 6 – емкость для сбора фильтрата

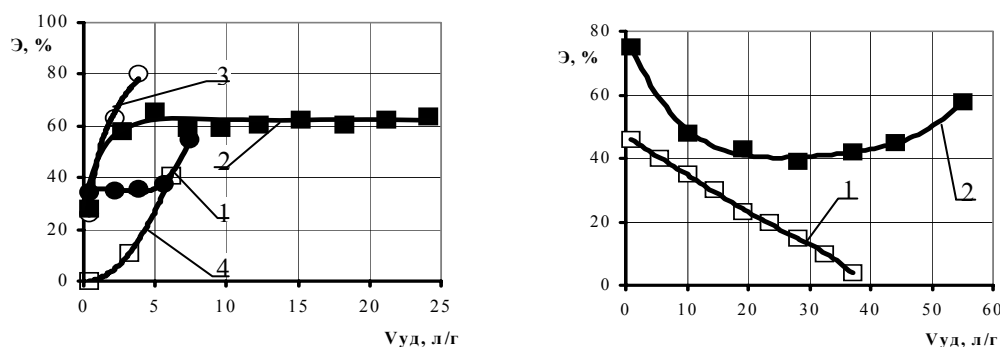


Рисунок 3 – Зависимость эффекта очистки ($\mathcal{E}$) от удельного объема ($V_{уд}$) воды при плотности укладки 100 кг/м^3 : а) Высота загрузки – $h = 6 \text{ см}$, промасленное волокно: 1 – ● – $C_n = 3 \div 6$; 2 – ■ – $C_n = 10 \div 30$, воздушное волокно: 3 – ○ – $C_n = 3 \div 6$; 4 – □ – $C_n = 10 \div 30$; б) Высота загрузки – $h = 2 \text{ см}$, промасленное волокно: 1 – ■ – $C_n = 15 \div 29$, воздушное волокно: 2 – □ – $C_n = 10 \div 13$

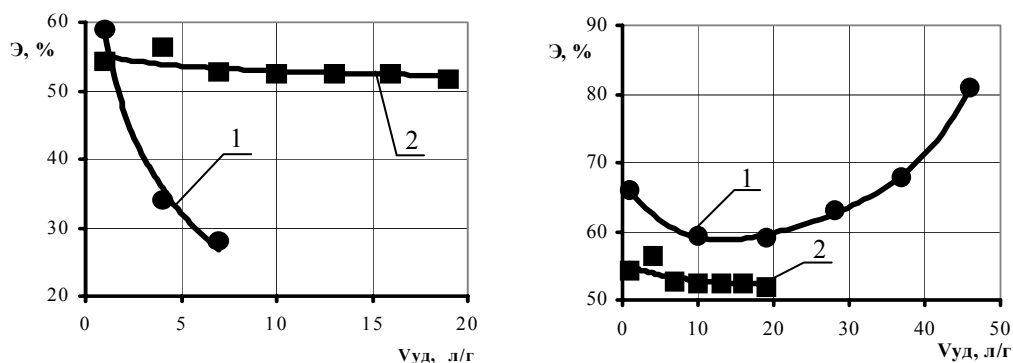


Рисунок 4 – Зависимость эффекта очистки ($\mathcal{E}$) от удельного объема ($V_{уд}$) воды при фильтрации на промасленном волокне с начальной концентрацией нефтепродуктов $C_n = 3 \div 30 \text{ мг/л}$: а) Плотность укладки – $\rho = 400 \text{ кг/м}^3$ 1 – ● – $h = 2 \text{ см}$; 2 – ■ – $h = 7 \text{ см}$ б) Высота загрузки – $h = 7 \text{ см}$ 1 – ● – $\rho = 100 \text{ кг/м}^3$; 2 – ■ – $\rho = 400 \text{ кг/м}^3$

Как видно из рисунка 3а, при $h=6$ см, в начале процесса эффект очистки растет для обоих типов загрузки. При работе на промасленном волокне эффект очистки стабилизируется при $V_{уд} = 5$ л/г и $C_n = 10\div 30$ мг/л на уровне 60 %; для $C_n = 3\div 6$ мг/л составляет в среднем 38 %, затем резко возрастает до 55 %. На воздушном волокне при таких же начальных концентрациях с увеличением пропущенного объема эффект очистки резко возрастает.

Из рисунка 3б видно, что эффект очистки на промасленном минеральном волокне в начале процесса снижается с 75 % до 40 %, затем плавно возрастает до 60 %, а при использовании воздушного волокна стабильно снижается с 45 % до 5 %. Это позволяет сделать следующий вывод: промасленное минеральное волокно предпочтительней применять в практике водоочистки от растворенных нефтепродуктов, так как оно обладает большей сорбционной активностью, чем воздушное, а следовательно, и большим эффектом очистки.

На основании вышесказанного, дальнейший эксперимент был посвящен изучению фильтровально-сорбционных свойств промасленного волокна.

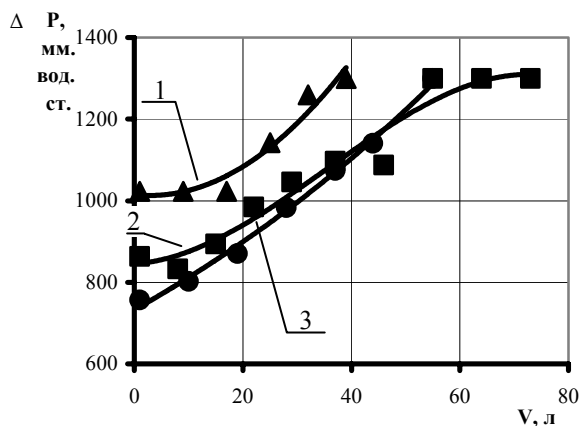
Результаты исследования процесса фильтрования через промасленное волокно при плотности укладки 400 кг/м^3 , представлены на рисунке 4а. При пропускании модельного раствора через загрузку высотой $h=2$ см эффект очистки резко снижается, предположительно, за счет пристеночного эффекта. При высоте $h=7$ см наблюдается постоянство степени очистки, которая составляет приблизительно 53 %.

Сравнивая результаты фильтрования через загрузку одинаковой высоты ($h=7$ см), но различной плотностью 100 и 400 кг/м^3 , видим, что степень очистки не опускается ниже 50 % (рисунок 4б). При использовании загрузки с большей плотностью эффект очистки ниже, чем при меньшей. Данный факт можно объяснить тем, что поры фильтровального материала в процессе очистки заполняются сорбированными микропузырьками воздуха, которые в загрузке с большей плотностью медленнее сдвигаются с занимаемых позиций, уменьшая поверхность взаимодействия нефтепродукта с волокном и увеличивая пристеночный эффект. По мере протекания процесса все большая поверхность массопердачи высвобождается от микропузырьков воздуха, то есть происходит «зарядка фильтра». Данное свойство приводит к плавному

росту эффекта очистки при плотности загрузки 100 кг/м^3 .

Одним из важнейших параметров процесса фильтрования является потерянный напор (ΔP , мм. вод. ст.). Данная величина, в нашем случае, характеризуется собственным гидравлическим сопротивлением волокнистой загрузки и сопротивлением накапливаемых загрязнений. Как правило, процесс очистки производят до определенного значения ΔP , при котором сохраняется постоянная скорость фильтрования и достигается заданная степень очистки. Чем меньше потерянный напор, тем менее энергоемкий процесс очистки. Поэтому определение оптимальной высоты слоя загрузки и ее плотности является важной задачей.

С увеличением высоты загрузки возрастает ее сопротивление. В этом позволяет убедиться зависимость представленная на рисунке 5. Как и следовало ожидать, максимальное сопротивление создает загрузка высотой 7 см, что в условиях эксперимента, при гидростатическом напоре 1300 мм. вод. ст. позволило очистить 40 л модельного раствора. Уменьшение высоты слоя фильтровального материала приводит к увеличению объема очищаемой жидкости до 75 л.



Начальная концентрация: $C_n = 3\div 30$ мг/л

Высота загрузки — h , см

1 — $\blacktriangle$ — $h=7$; 2 — $\blacksquare$ — $h=6$; 3 — $\bullet$ — $h=2$

Рисунок 5 — Зависимость потерянного напора (ΔP) от пропущенного объема (V) воды при плотности укладки 100 кг/м^3

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований можно говорить о возможности применения промасленного минерального волокна на основе базальта для очистки сточных вод от нефтепродуктов. В качестве оптимальных

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2006

ОЧИСТКА НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ФИЛЬТРОВАЛЬНО-СОРБЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

параметров процесса фильтрации рекомендуется плотность укладки 100 кг/м^3 , скорость 10 м/ч , высоту загрузки не менее 6 см . Соблюдение вышеперечисленного позволит обеспечить очистку от нефтепродуктов свыше 60% .

Работа выполнялась по гранту Президента РФ МК-2282. 2005. 5, для поддержки молодых ученых кандидатов наук.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. Т.2. – Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2003. – 884 с.
2. Крылов И.О. Установка доочистки сточных и ливневых вод от нефтепродуктов/ И.О. Крылов, С.И. Ануфриев, В.И. Исаев// Экология и промышленность России. – 2002, июнь. – С. 17-20.
3. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ори-

ентировочно безопасного уровня воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. Изд. ВНИРО. Москва, 1999.

4. Лебедев И.А., Интенсификация очистки воды от взвесей методом фильтрации/ И.А. Лебедев, В.А. Сомин, Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова// Инженерная экология. – 2006, №2. – С. 20-27.

5. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.

6. Государственный контроль качества воды. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 776 с.

7. Сильверстейн Р., Басслер Г., Морил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. – М: Мир, 1977. – 590 с.

8. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 328 с.

9. Вата и маты из БСТВ: Гигиенический сертификат № 3464-К // Завод минерального волокна. – 2002.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ ВОДНО-МАСЛЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

М.В. Андрюхова, И.Н. Аржанова, О.А. Напилкова

Исследована возможность улучшения разделяющей способности композитной органической мембраны из поливинилиденфторида путем оптимизации рабочих условий ультрафильтрационного процесса разделения водно-масляных эмульсий. Определены зависимости селективности и проницаемости мембраны от состава разделяемой эмульсии. Изучено влияние поверхностно-активных веществ на эффективность мембранного разделения.

ВВЕДЕНИЕ

Во многих отраслях машиностроения при обработке металлических изделий широко используются различные вспомогательные и смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ). В связи с этим, в больших количествах образуются водно-масляные эмульсии и эмульсионно-содержащие сточные воды, которые перед подачей на очистные сооружения должны быть разделены на две фазы: водную и масляную, так, чтобы количество углеводородов (УВ) в водной фазе не превышала значения предельно-допустимой концентрации (ПДК) [2, 4].

В качестве перспективного современного метода для утилизации водно-масляных растворов в различных отраслях промышленности вот уже более 20 лет используются мембранные методы разделения, в том числе ультрафильтрация (УФ) [1]. Ультрафильтра-

ция – процесс мембранного разделения растворов высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений. Движущей силой УФ является разность давлений по обе стороны мембраны (рабочее давление). Обычно этот процесс проводят при незначительных давлениях $0,3\text{--}1 \text{ МПа}$ ($3\text{--}10 \text{ бар}$).

Разработка новых деталей, инструментов, методов обработки, а также новых СОЖ повышает требования к используемым мембранным методам.

В рамках представленных в данной статье исследований, лежит конкретная производственная задача улучшения ультрафильтрационного разделения отработанных водно-масляных эмульсий, используемых на одном из предприятий фирмы Daimler Chrysler (Германия). В течение 15 лет на этом предприятии весьма успешно использовалась композитная органическая мембрана из