

УДК 66.067.8.081.3

А.А.ЮДАКОВ, Т.В.КСЕНИК, А.В.ПЕРФИЛЬЕВ, В.П.МОЛЧАНОВ

Гидрофобно-модифицированные сорбенты для очистки нефтесодержащих вод

Исследованы возможности получения из техногенных и природных материалов сорбентов с гидрофобными (олеофильными) свойствами. Представлены экспериментальные данные по их физико-химическим, технологическим и функциональным характеристикам. Приводятся примеры использования разработанной технологии и сорбентов на промышленных объектах при очистке загрязненных нефтепродуктами вод.

Ключевые слова: искусственная гидрофобизация, сорбент, адсорбция.

Hydrophobically modified sorbents for oily waste purification. A. A. YUDAKOV, T. V. KSENIK, A. V. PERFILYEV, V. P. MOLCHANOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

Possibilities of obtaining sorbents with hydrophobic (oleophilic) properties from technogenic (anthropogenic) and natural materials have been studied. Experimental data on their physicochemical, technological and functional characteristics are presented. Some examples of application of the obtained technology and sorbents at industrial enterprises for purification of waters polluted by oil products are given.

Key words: hydrophobically modified, sorbents, adsorption.

Перспективными методами очистки нефтесодержащих сточных вод, обеспечивающими практически любое конечное содержание нефтепродуктов, являются адсорбционные. Определяющую роль здесь играют функциональные свойства материалов – сорбентов, которые оцениваются рядом стандартных показателей: прочностью на истирание и раздавливание, суммарной пористостью (особенно значимой при улавливании нефтепродуктов до конечной концентрации 0,5 мг/л), сорбционной емкостью по метиленовому синему (наиболее важной при осветлении воды и поглощении СПАВ и нефтепродуктов до концентрации 0,1–0,3 мг/л), сорбционной емкостью по йоду, бензолу и фенолу (имеющей решающее значение при удалении СПАВ и нефтепродуктов до 0,1 мг/л и ниже) [4].

Анализ физико-химических процессов, происходящих при контакте адсорбента с водой, содержащей органические примеси, в том числе нефтепродукты, показывает, что вся поверхность адсорбента взаимодействует с присутствующими в водоорганической смеси молекулами, и лишь взаимное вытеснение молекул компонентов, различающихся энергией взаимодействия с атомами поверхности, приводит к избирательной адсорбции [3]. Из этого следует, что эффективные адсорбенты органических соединений из водных сред следует искать среди гидрофобных (олеофильных) материалов, где действуют преимущественно дисперсионные силы. Поскольку энергия дисперсионного взаимодействия тем больше, чем более многоэлектронными системами являются адсорбированные молекулы, взаимодействие органических молекул с углеродными структурами поверхности адсорбентов гораздо сильнее, чем углеродных сорбентов с молекулами воды. Следовательно,

ЮДАКОВ Александр Алексеевич – доктор технических наук, заместитель директора по научной работе и инновациям, КСЕНИК Татьяна Витальевна – научный сотрудник, ПЕРФИЛЬЕВ Александр Владимирович – аспирант (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), МОЛЧАНОВ Владимир Петрович – ведущий научный сотрудник (Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток). E-mail: etcih@mail.ru

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

на границе раздела адсорбент–водоорганическая смесь накапливаются преимущественно органические молекулы, являющиеся гораздо более сложными многоэлектронными системами, чем молекулы воды.

Так как гидрофобные материалы в естественных условиях встречаются сравнительно редко (сера, графит, алмаз, природные битумы), возникает потребность в искусственной гидрофобизации. Для этого подходят капиллярно-пористые вещества, не меняющие свойств при термической обработке, за исключением некоторого увеличения хрупкости при потере влажности.

Авторами выполнен цикл работ по получению и изучению гидрофобно-модифицированных техногенных и природных адсорбентов из алюмосиликатных материалов Дальневосточного региона. Среди них керамзитовый гравий (изготовители – ряд заводов Приморья), перлит Начикинского (п-ов Камчатка), аргиллит Зыбунного месторождений и вулканические туфы Тереховского месторождения (Приморский край), исследованные на предмет их использования в сорбционных методах очистки.

Керамзитовый гравий – легкий пористый техногенный материал ячеистого строения, получаемый при обжиге легкоплавких глинистых пород (с содержащимися в них выгорающими добавками), способных вспучиваться при быстром нагревании до температуры 1050–1300°C в течение 25–45 мин. Морозоустойчив, огнестоек. Водопоглощение 8–20%.

Вулканический туф – осадочная горная порода из вулканического пепла, вулканических бомб и других обломков, выброшенных во время извержения вулкана и уплотнившихся. Часто имеет примесь невулканических пород. Образование породы связано с выпадением обломков при извержении, иногда – с переносом их водными потоками. По составу туф Тереховского месторождения относится к базальтовым.

Перлит – горная порода вулканического происхождения. На кромке потока лавы, в местах первичного соприкосновения магматических расплавов и земной поверхности в результате быстрого охлаждения лавы формируется вулканическое стекло – обсидиан. В дальнейшем подземные воды проникают сквозь обсидиан, в результате гидратации образуется гидроксид обсидиана – перлит [6]. Отличается наличием конституционной воды (более 1%).

Аргиллит – твердая порода, образующаяся в результате уплотнения, дегидратации и цементации глин. По минералогическому и химическому составу аргиллиты очень сходны с глинами, но отличаются большей твердостью и неспособностью размокать в воде. Сложены в основном глинистыми минералами гидрослюдистого монтмориллонитового и хлоритового типов с примесью частиц кварца, слюды, полевых шпатов.

Для увеличения пористости природных материалов проводили их вспучивание путем совмещения процессов испарения находящейся в них трудноудаляемой связанной воды с переходом вещества породы из твердого состояния в пиропластическое. Порообразователем в данном случае служит вода, которая, переходя из твердого в парообразное состояние, увеличивает

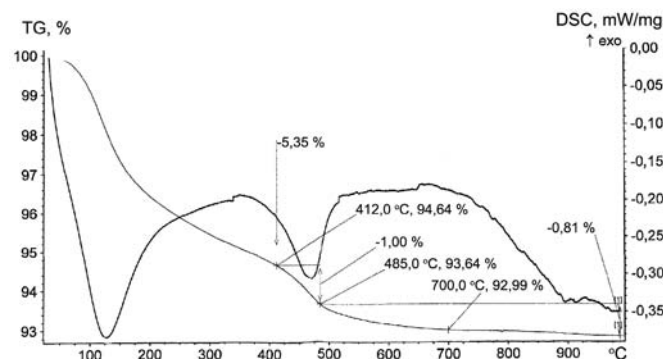


Рис. 1. Термогравиметрический анализ аргиллита

увеличивается в объеме. Вспучивание проводили в муфельной печи методом термического удара. С помощью термогравиметрического анализа (рис. 1) и экспериментальным путем на специально созданном для этих целей лабораторном реакторе определена температура

Режимы вспучивания аргиллита (месторождение Зыбунное, Приморский край)

Исходные данные				Результат					
Масса навески m_0 , г	Объем навески V_0 , см^3	Насыпная плотность ρ_0 , $\text{г}/\text{см}^3$	Фракция, мм	при термopодготовке		при термическом ударе			
				Потеря влаги Δm		Масса m'' , г	Объем V'' , см^3	Насыпная плотность ρ'' , $\text{г}/\text{см}^3$	Коэффициент вспучивания K
				г	%				
150,00	105,00	1,43	+3–5	1,24	0,08	140,78	450,0	0,31	4,28
100,09	90,00	1,11	+5–7	1,09	1,08	95,32	350,0	0,27	3,89
50,08	50,00	1,00	+5–7	0,47	0,94	45,75	140,0	0,33	2,80
50,15	45,00	1,11	+3–5	Не проводилась		41,60	170,0	0,24	3,78
70,21	75,00	0,93	+5–7	0,67	0,95	62,13	200,0	0,31	2,67

сушки и вспучивания для перлита (350–400°C) и аргиллита месторождения Зыбунного (450°C, табл. 1); этот этап для последнего может быть пропущен ввиду малой потери влаги при первичной обработке (около 1% и менее). Температура термоудара для исследуемых материалов – 1150°C в течение 60 с. Ее увеличение до 1250°C позволяет снизить время термоудара до 5–10 с (ГОСТ 25226-96: Щебень и песок перлитовые для производства вспученного перлита. Технические условия). После обработки вспученного перлита объем материала за счет изменения пористости увеличился до 6 раз, коэффициент вспучивания составил 4,0–6,0.

Результаты эксперимента показали, что насыпная плотность вспученных материалов после обработки уменьшается приблизительно в 5 раз; коэффициент вспучивания, характеризующий пористость материалов, составляет 3,0–4,5 (аргиллит) и 4,0–6,0 (перлит).

Для искусственной гидрофобизации исследуемых материалов и дальнейшей регенерации отработанного сорбента разработаны технология и специальное устройство (рис. 2) [1, 2, 4, 5]. Обязательным этапом модификации материалов является предварительная термopодготовка сырья – сушка при 450°C, в процессе которой с поверхности частиц полностью удаляется физико-механически связанная влага. Затем технологический объем вакуумируется, и материал обрабатывается в атмосфере газифицированного гидрофобизатора, в качестве которого могут выступать мазут, соляр, жидкий битум и другие органические вещества. Собственно процесс гидрофобизации

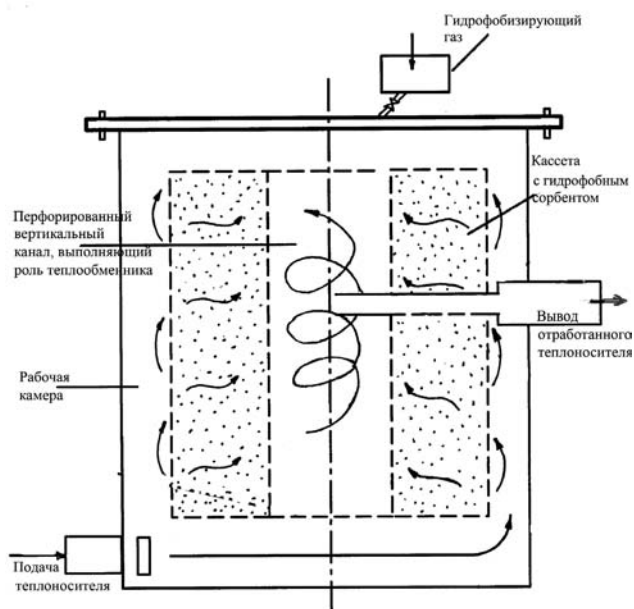


Рис. 2. Схема устройства для искусственной гидрофобизации материалов

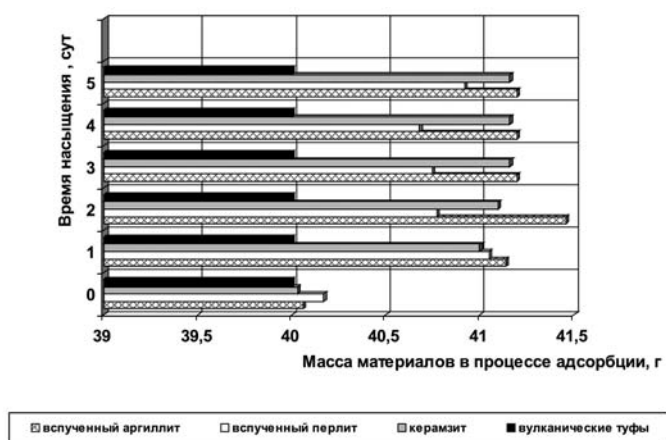


Рис. 3. Кинетика насыщения мазутом ряда гидрофобизированных материалов

до 280°C, нечувствительность к действию температур при нормальных условиях, стабильность во времени, отсутствие слеживаемости, устойчивость к воздействию кислот и щелочей в интервале pH 5,0–8,5.

Кинетика насыщения ряда гидрофобно-модифицированных материалов мазутом из водомазутной смеси представлена на диаграмме (рис. 3). При использовании для этих целей более легких углеводородных веществ конечные результаты аналогичны по абсолютной величине, т.е. также зависят от величины открытой пористости, но скорость насыщения существенно выше.

Исследование вулканических туфов на предмет применения в качестве сорбентов органических примесей показало их неэффективность.

В экспериментах по лабораторной очистке модельного раствора при комнатной температуре установлено, что применение вспученных гидрофобизированных сорбентов на основе перлита и аргиллита достаточно эффективно, но наиболее доступным материалом с удовлетворительными свойствами для опытно-промышленного производства в Примор-

происходит при охлаждении (естественном или принудительном) материалов от 450–500°C (температура обработки) до 150–180°C. Получаемый сорбент является комплексным продуктом, поскольку в основе его производства – нанесение на минеральную основу (алюмосиликат) органической наноразмерной по толщине пленки, в результате чего он приобретает необходимые характеристики – термостабильность

Таблица 2

Показатели очистки промышленных стоков предприятий Приморского края гидрофобно-модифицированным керамзитовым гравием

Предприятие	Тип стока, загрязнения	Содержание примесей, мг/л	
		исходное	после очистки
Склад ГСЭН ОАО «Владивосток АВИА»	ГСМ в сточной воде	73,6	1,18
Владивостокский инструментальный завод	Проба из отстойника термоучастка pH 3 после нейтрализации известью pH 9	35–40	2
Владивостокская нефтебаза	Плавающие нефтепродукты	69,2	0,60
	Нефтепродукты в сточной воде	137,5	0
	Ионы железа	3,5	0,02
АО «Огат», г. Владивосток (замкнутый цикл)	Сточная вода после мойки автомобилей и двигателей		
	нефтепродукты	12,75	0
	взвешенные вещества	616	80
Танкер – сборщик льяльных вод «Ухта», БАМР Находка	Льяльная вода. Нефтепродукты	30–40	0

ском крае на данном этапе является керамзитовый гравий. Пористость этого техногенного материала зависит от вида сырья (легкоплавкие глиняные гранулы правильной формы или глинистый дробленый сланец), выгорающих добавок (торфяная крошка, угольная пыль, естественные органические примеси), выделяющих газ и водяные пары, которые и вспучивают частично расплавленную массу, образуя в ней поры. При исследовании керамзита различных заводов Приморья отмечались изменения объемной массы зерна от 0,4 до 1,3 г/см³, т.е. зерна имели структуру от пенообразной до совершенно лишенной пор. Для получения качественного сорбента подходит глиняный керамзит с насыпной объемной массой не более 0,70–0,75 т/м³ при пористости зерна не менее 25%. Гидрофобизированный керамзит в настоящее время производится по технологии Института химии ДВО РАН в опытно-промышленном масштабе и используется на ряде предприятий (табл. 2).

Таким образом, нами подтверждены возможность и эффективность проведения искусственной гидрофобизации техногенных и природных пористых материалов. Модификация последних привела к улучшению их сорбционных свойств по отношению к углеводородам: полученный гидрофобно-модифицированный продукт обладает объемной гидрофобностью и способностью смачиваться органическими жидкостями группы масла и топлива, причем из смеси воды с органическим загрязнителем последний извлекается селективно. Результаты исследований позволяют предполагать, что искусственные гидрофобные сорбенты найдут широкое применение в очистке сточных вод предприятий и водных акваторий.

Авторы благодарят д.г.-м.н. Ю.П.Трухина и д.г.-м.н. В.А.Степанова за помощь в отборе и первичной обработке перлитов Начикинского месторождения.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. 1539191. Способ гидрофобизации пористых материалов / Зубец В.Н., Юдаков А.А. и др. Бюл. № 4.
2. А. с. 1031956. Устройство для гидрофобизации сыпучего материала / Юдаков А.А., Зубец В.Н. и др. Бюл. № 28.
3. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990.
4. Пат. РФ 47080. Устройство для термохимической обработки дисперсных материалов / Юдаков А.А., Сергиенко В.И., Ксеник Т.В. 2005.
5. ТУ 5717-010-02698192-2006. Сорбенты гидрофобизированные алюмосиликатные / Юдаков А.А., Ксеник Т.В. 2006.
6. Перлит и вермикулит. Геология, методика разведки и технология / под ред. В.В.Петрова. М.: Госгеолтехиздат, 1962. 123 с.