

УДК 628.316.13; <https://doi.org/10.37878.2708-0080/2020.021>

ПОЛУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ ВТОРИЧНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ



С.К. МЫРЗАЛИЕВА,

доктор химических наук, профессор,
начальник отдела
по подготовке научных кадров
Национального центра по комплексной
переработке минерального сырья РК,
<https://orcid.org/0000-0003-2997-0716>



Ж.Т. БАГАШАРОВА*,

кандидат технических наук, старший
научный сотрудник кафедры
«Технология металлов и минералов»
КазНУ им. аль-Фараби
при РГП «Национальный центр
по комплексной переработке
минерального сырья РК»,
<https://orcid.org/0000-0001-8996-8656>

Кафедра металлов и минеральных технологий КазНУ
им. аль-Фараби при РГП «Национальный центр по комплексной переработке
минерального сырья РК»
Республика Казахстан, 050036, г. Алматы, ул. Жандосова, 67

Мировая практика показывает, что наиболее перспективным и экономичным способом очистки воды от органических загрязняющих веществ является сорбционный метод. Степень очистки этим методом достигает 80–95% и зависит от химической природы адсорбента, площади адсорбционной поверхности и ее доступности, а также от химического строения вещества и его состояния в воде. Поэтому создание дешевых эффективных сорбирующих материалов широкого спектра действия с использованием доступного сырья природного и растительного происхождения представляется одним из наиболее перспективных путей решения названной проблемы. Установлено, что наибольшей нефтепоглощаемостью обладают сорбенты на основе кукурузных початков, зерновых отходов, шелухи гречки от 7,2 до 14,1 г/г., наименьшей нефтепоглощаемостью – березовый и активированный угли. Наименьшей способностью

*Автор для переписки. E-mail: zh.t_bagasharova@mail.ru

водопоглощения обладают сорбенты на основе скорлупы грецкого ореха, березовые угли и активированный уголь, значения которых колеблются от 1,3 до 2,1 г/г.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: вода, степень очистки, адсорбент, нефтяные загрязнения, сырье, растительное сырье.

ҚАЙТАЛАМА ӨСІМДІК ШИКІЗАТЫНАН СУДЫ МҰНАЙ ӨНІМДЕРІНЕН ТАЗАРАТЫН ТИІМДІ СОРБЕНТТЕР АЛУ

С.К. МЫРЗАЛИЕВА, химия ғылымдарының докторы, профессор, Қазақстан Республикасының минералдық шикізатты кешенді қайта өңдеу жөніндегі Ұлттық орталығының ғылыми мамандар даярлау бөлімінің меңгерушісі, <https://orcid.org/0000-0003-2997-0716>

Ж.Т. БАҒАШАРОВА, техника ғылымдарының кандидаты, Қазақстан Республикасының минералдық шикізатты кешенді қайта өңдеу жөніндегі ұлттық орталығындағы әл-Фараби атындағы ҚазҰУ «Металдар және минералдар технологиясы» кафедрасының аға ғылыми қызметкері, <https://orcid.org/0000-0001-8996-8656>

РМК «ҚР-ның минералды шикізатын кешенді қайта өңдеу ұлттық орталығы» жанындағы әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-нің Металдар мен минералдар технологиясы кафедрасы
Қазақстан Республикасы, 050036, Алматы қ., Жандосов к., 67

Әлемдік тәжірибе көрсеткендей, суды органикалық ластанушы заттардан тазартудың ең перспективалы және үнемді тәсілі – сорбциялық әдіс. Осы әдіспен тазарту дәрежесі 80–95%-ға дейін жетеді және адсорбенттің химиялық табиғатына, адсорбциялық беттің ауданына және оның қол жетімділігіне, сондай-ақ заттың химиялық құрылысына және оның судағы түріне байланысты. Сондықтан табиғи және өсімдік тектес қол жетімді шикізатты пайдалана отырып, кең ауқымды әсер ететін арзан тиімді сорбциялаушы материалдарды жасау осы проблеманы шешудің ең перспективалы жолдарының бірі. Ең сіңіргіштігі жоғары сорбенттер – жүгері собығы, астық қалдықтары, қарақұмық қабығы 7,2 – ден 14,1 г/г-ге дейін, ең аз мұнай сіңіргіш-қайың және белсендірілген көмір. Су сіңірудің ең аз қабілеттілігі грек жаңғағының қабығы, қайың көмірі және белсендірілген көмірде байқалады, олардың мәні 1,3–тен 2,1 г/г-ге дейін ауытқиды.

ТҮЙІН СӨЗДЕР: су, тазалау дәрежесі, адсорбент, мұнаймен ластану, шикізат, өсімдік шикізаты.

OBTAINING EFFECTIVE SORBENTS FROM SECONDARY PLANT RAW MATERIALS FOR WATER PURIFICATION FROM OIL PRODUCTS

S.K. MIRZALIEVA, doctor of chemical Sciences, Professor

Head of the Department for training of scientific personnel national center for complex processing of mineral raw materials of the Republic of Kazakhstan, <https://orcid.org/0000-0003-2997-0716>

Zh.T. BAGASHAROVA, candidate of Technical Sciences, RSE «National center for complex processing of mineral raw materials of the Republic of Kazakhstan», The senior researcher Department of «Technology of metals and minerals»

KazNU al-Farabi at RSE «NC KPMS RK», <https://orcid.org/0000-0001-8996-8656>

Department of Metals and Mineral Technologies of KazNU al-Farabi
at RSE «National center for complex processing of mineral raw material
of the Republic of Kazakhstan»

Republic of Kazakhstan, 050036, Almaty, Zhandosova str., 67

As world practice shows, the most promising and economical way to purify water from organic pollutants is the sorption method. The degree of purification by this method reaches 80–95% and depends on the chemical nature of the adsorbent, the area of the adsorption surface and its availability, as well as on the chemical structure of the substance and its state in water. Therefore, the creation of cheap effective sorbing materials of a wide spectrum of action using available raw materials of natural and plant origin is one of the most promising ways to solve this problem. It has been established that sorbents – corn cobs, grain waste, buckwheat husks from 7.2 to 14.1 g/g, the lowest oil absorption – birch and activated charcoal – have the greatest oil absorption capacity. The walnut shells with birch and activated charcoal values ranging from 1.3 to 2.1 g/g had the lowest water absorption capacity.

KEY WORDS: water, degree of purification, adsorbent, oil pollution, raw materials, vegetable raw materials.

Нефть входит в список десяти главных загрязнителей биосферы. Проблема устранения нефтяных загрязнений, возникающих в результате техногенной деятельности человека, приобретает всевозрастающий интерес. Исследования по очистке природной и сточной воды от загрязнения нефтепродуктами являются актуальными и определяются рядом факторов: увеличивающимися частотой и объемом аварийных разливов нефти, низкой самоочищающей способностью природных объектов, большой опасностью для жизнедеятельности всех живых организмов. Разлив нефтепродуктов на воде является значительной экологической катастрофой, последствия которой губительны для всего живого. Нефть является продуктом длительного распада и очень быстро покрывает поверхность вод плотным слоем нефтяной пленки, которая препятствует доступу воздуха и света. Кроме того, нефтью и продуктами переработки нефти загрязняются все объекты окружающей среды: гидросфера, почва, атмосфера. Чтобы не допустить всех этих негативных последствий, необходимо оперативно устранять последствия загрязнения нефтью и нефтепродуктами [1].

К современным мерам предотвращающим загрязнение гидросферы относятся:

- совершенствование международного экологического законодательства;
- увеличение капиталовложений в новые технологии транспорта, добычи и переработки нефти;
- разработка новых методов для очистки поверхности.

Нефть и нефтепродукты удаляют с помощью различных методов и технических средств, обеспечивающих локализацию нефтяного загрязнения, сбор нефти с помощью механических средств, поглощение ее сорбентами, рассеивание нефтяных пленок химическими или биологическими препаратами, сжигание нефти и др. Как показывает мировая практика, наиболее перспективным и экономичным способом очистки воды от органических загрязняющих веществ является сорбционный метод. Степень очистки этим методом достигает 80–95% и зависит от химической природы адсорбента, площади адсорбционной поверхности и ее доступности, а также от химического строения вещества и его состояния в воде. Поэтому создание дешевых эффективных сорбирующих материалов широкого спектра действия с использованием доступного сырья природного и растительного происхождения представляется одним из наиболее перспективных путей решения данной проблемы.

Актуальность работы заключается в безреагентной физико-химической обработке природных материалов (отходы переработки сельскохозяйственных продуктов, отходы деревообрабатывающих предприятий) для получения эффективных нефтяных сорбентов. Подтверждена эффективность сорбционной технологии очистки сточных вод на стадии доочистки с использованием сорбентов на основе вторичного растительного сырья.

Сорбционный метод очистки воды является наиболее экологически безопасным и экономически целесообразным. При выборе сорбционного материала большое внимание уделяется его сорбционным характеристикам, а также стоимости изготовления и доступности сырьевой базы. Кроме того, выбор того или иного сорбента зависит от различных факторов, таких как: требование к качеству очистки, содержания загрязняющих веществ, этапы очистки и другие. Сорбционные методы весьма эффективны для извлечения из сточных вод ценных растворенных веществ с их последующей утилизацией и использованием очищенных технологических вод в системе оборотного водоснабжения промышленных предприятий [3].

Сейчас в мире более 300 компаний производят различные сорбенты, но на рынке наиболее известны несколько десятков наименований. Каждый из сорбентов обладает преимуществами и недостатками. Классифицируют сорбенты по различным признакам:

- исходное сырье;
- дисперсность;
- пористость структуры;
- характер смачивания водой;
- специальные свойства;
- плавучесть.

Как показывает практика, для наиболее эффективного и экономически выгодного проведения работ по локализации аварийного разлива нефти и нефтепродуктов необходимо определить критерии выбора сорбента [2–4].

К ним можно отнести:

- структура сорбента: сыпучий материал;
- время полного насыщения сорбента: минимальное;
- токсичность: экологически безвреден;
- диапазон рабочих температур: от минусовых до плюсовых;
- плавучесть: высокая;
- технологичность, определяющая возможность нанесения и сбора сорбента;
- возможность утилизации сорбента.

В зависимости от климатических условий существенным являются свойства сорбента по показателю рабочих температур. Также при очистке объектов от нефти и нефтепродуктов сорбенты должны обеспечивать ликвидацию с возможностью наиболее полной очистки с наименьшими затратами. При этом одним из важных показателей сорбента является возможность регенерации, простота регенерации и величина стоимости сорбента.

Все сорбенты делятся на неорганические, природные органические и органоминеральные, а также синтетические [5].

На практике для удаления нефтепродуктов из воды все чаще применяются материалы, способные поглощать и удерживать на своей поверхности нефть. Эти материалы можно классифицировать:

- по материалу аппретируемой подложки – на минеральные и органические;
- по типу сорбента – на природные и синтетические;
- по гидродинамическим свойствам – на тонущие с поглощенной нефтью и плавающие на поверхности воды;
- по состоянию поверхности – на естественные и модифицированные.

Перспективные нефтесорбенты должны обладать высокой нефтеемкостью (плавучестью), низким водопоглощением и высокопористой поверхностью. Главным требованием, предъявляемым к материалам, сорбирующим углеводороды нефти, является наличие у материала высокоразвитой пористой структуры с гидрофобной поверхностью.

Нефтеемкость – показатель эффективности сорбента по отношению к нефти. Важнейшими характеристиками являются скорость поглощения нефти, плавучесть, готовность к применению на месте аварии. Процесс сорбции производится при интенсивном перемешивании адсорбента с водой, при фильтровании через неподвижный слой или в псевдоожиженном слое на сооружениях периодического или непрерывного действия.

В настоящее время известен широкий спектр растительных сорбционных материалов. Были исследованы углеродные материалы на основе растительных отходов, таких как кукурузные початки, жмых подсолнечника, шелуха гречки, скорлупа грецкого ореха, древесные опилки, отходы зерна, активированный уголь, березовый уголь. Хотя растительные отходы относятся к вторичным материальным ресурсам, но, по сравнению с другими видами отходов, примечательным является то, что их запасы постоянно пополняются.

Количество загрязнений, извлекаемых при адсорбции с использованием сорбентов на основе вторичного растительного сырья, в 2–10 раз больше максимальной сорбционной емкости сорбента в статических условиях: концентрация органических загрязнений в воде значительно меньше, чем при микробной деструкции в отсутствии адсорбента. В результате при более высокой скорости очистки достигается более глубокая степень биоразрушения таких органических соединений, которые в аэротенках уже не могут окисляться [6–8].

В исследованиях были использованы известные методы получения сорбентов, методы определения физико-химических свойств сорбентов, таких как насыпная плотность, суммарный объем пор, удельная поверхность образцов, рН водной вытяжки, влажность сорбента, зольность сорбента, адсорбционная активность сорбента, с использованием современных методов инструментального исследования: сканирующий электронный микроскоп, газовая хроматография, ИК-спектроскопия (таблица 1).

Подготовку сорбента проводили по упрощенной классической технологии, включающей карбонизацию и активацию. В качестве вспомогательных операций углеподготовки были использованы дробление и грохочение. Гранулирование углей осуществляли наиболее простым методом измельчения с последующим отсевом

пылевых фракций. Процесс карбонизации образцов проводился в изотермических условиях. Модифицирование образцов проводили в муфельной печи при температуре 100–300°C, времени контакта 30–60 минут, далее охлаждали в сушильном шкафу при комнатной температуре.

Для определения эффективности сорбента были определены следующие показатели: количество сорбированной нефти; способность к адсорбции нефти; водопоглощение нефтесорбента.

Таблица 1 – Физико-химические свойства сорбентов

Сорбент	Насыпная плотность, г/см ³	Суммарный объем пор, см ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г	рН водной вытяжки	Влажность сорбента, %	Зольность сорбента, %	Адсорбционная активность по метиловому оранжевому, мг/г
Жмых подсолнечника (ЖП)	0,35	1,04	0,427	0,190	6,64	0,3	0,97	95,5
Шелуха гречки (ШГ)	0,11	4,92	1,14	0,230	3,75	0,6	0,99	238,6
Скорлупа грецкого ореха (СГО)	0,47	1,63	0,94	0,150	5,28	0,8	0,99	195,5
Активированный уголь (АУ)	0,40	0,74	713,14	0,305	1,43	0,1	0,95	265,0
Березовый уголь (БУ)	0,19	6,7	19,25	0,008	6,74	0,4	0,99	265,0
Древесная опилка (ДО)	0,09	7,30	1,28	0,001	5,76	0,5	0,98	111,4
Отходы зерна (ОЗ)	0,11	4,5	1,97	0,001	5,19	0,2	0,99	109,1
Кукурузные початки(КП)	0,17	5,9	60,21	0,026	1,59	0,4	0,98	113,6

Из таблицы 1 видно, что насыпная плотность сорбентов составляет от 0,09–0,47 г/см³, наибольшей удельной поверхностью обладают активированный уголь (713,14 м²/г), кукурузные початки (60,21 м²/г), березовый уголь (19,25 м²/г) и, соответственно, они и показали наиболее высокую адсорбционную активность.

Нефтепоглощающая и водопоглощающая способность растительных сорбентов, подготовленных на предыдущем этапе исследования, приведены на рисунке 1.

Изучение нефтепоглощения сорбентов показало, что наибольшей нефтепоглощаемостью обладают сорбенты – кукурузные початки, зерновые отходы, шелуха гречки от 7,2 до 14,1 г/г, наименьшей нефтепоглощаемостью – березовый и активированный угли, наименьшей способностью водопоглощения обладают скорлупа грецкого ореха, березовый уголь и активированный уголь от 1,3 до 2,1 г/г [9–11].

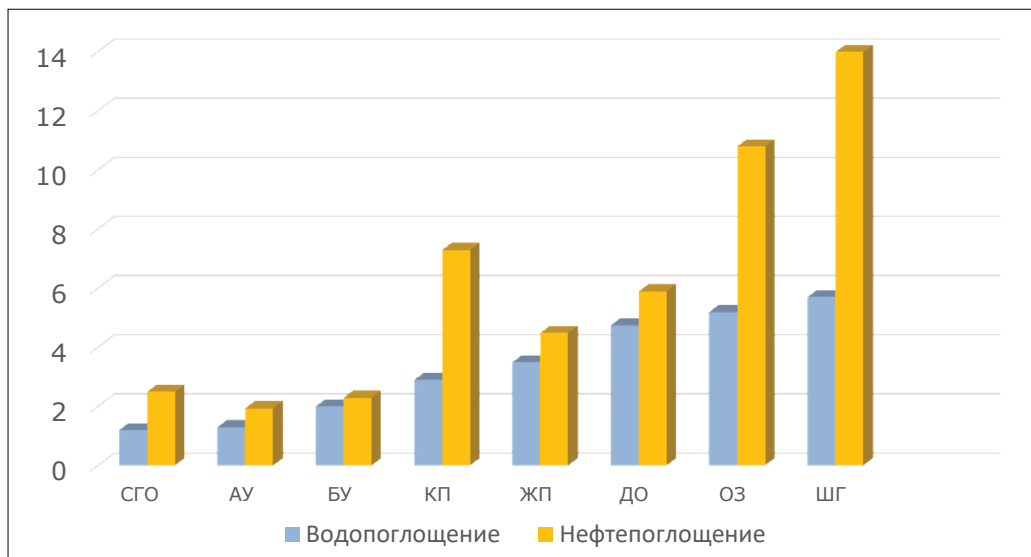


Рисунок 1 – Диаграмма сравнения водопоглощения и нефтепоглощения сорбентами из вторичного растительного сырья. Обозначения: СГО – скорлупа грецкого ореха; АУ – активированный уголь; БУ – березовый уголь; КП – кукурузные початки; ЖП – жмых подсолнечника; ДО – древесные опилки; ОЗ – отходы зерна; ШГ – шелуха гречки

Степень эффективности процессов очистки сточных вод во многом определяет отношение показателей БПК/ХПК (биологическая потребность кислорода/химическая потребность кислорода), так как именно на основании данного отношения решается вопрос о целесообразности применения конкретного способа очистки сточных вод. В случае, если отношение БПКполн/ХПК составляет порядка 0,5–0,7, следует проводить традиционную биологическую очистку сточных вод в аэротенке. Если значение ниже 0,5, это свидетельствует о присутствии в водах значительного количества биологически неразлагаемых примесей и имеет смысл совместить процесс биологической очистки активным илом с прочими физико-химическими способами. При проведении анализа сточных вод аналитический контроль проводится только по показателю БПК₅. Поэтому для пересчета показателя БПК₅ в БПКполн используется коэффициент равный 1,33. По приблизительной оценке, отношение БПКполн/ХПК сточных вод составило порядка 0,25.

Для производства нефтяных сорбентов наиболее привлекательными являются естественное органическое сырье и отходы производства продукции агропромышленного сектора [12–14].

Новые сорбенты, разработанные на основе доступного вторичного растительного сырья, показывают высокую эффективность и открывают возможность для их практического применения в решении экологических задач. Выполненный комплекс исследований позволил предложить оригинальную схему очистки нефтезагрязненных вод с последовательным применением сорбционной технологии и увеличить эффект очистки сточных вод до 89–92%. Использование материалов, являющихся

потенциальным местным сырьем для производства сорбентов, позволяет совместить ликвидацию отходов сельскохозяйственного производства с природоохранной деятельностью.

ВЫВОДЫ

1. Установлена водопоглощающая и нефтепоглощающая способность сорбентов. Наибольшей нефтепоглощаемостью обладают сорбенты – кукурузные початки, зерновые отходы, шелуха гречки от 7,2 до 14,1 г/г, наименьшей нефтепоглощаемостью – березовый и активированный угли. Наименьшей способностью водопоглощения обладают скорлупа грецкого ореха, березовый уголь и активированный уголь, значения которых колеблются от 1,3 до 2,1 г/г.

2. Изучена кинетическая зависимость сорбционной емкости сорбентов в зависимости от времени контакта с нефтью. Максимальная сорбция нефти осуществляется сразу в первые минуты, после чего сорбент в течение испытываемого времени (30 минут) способен удерживать сорбированную нефть.

5. Максимальной степенью очистки сточных вод 89–92% от растворимых нефтепродуктов обладают сорбенты на основе стержней кукурузных початков. 🌱

REFERENCES

- [1] Ревелль П. *Среда нашего обитания. Загрязнение воды и воздуха*. М.: Мир; 1995. 296 с. [Revvel P. *Our habitat. Water and air pollution*. Moscow: Mir; 1995. (In Russ.)]
- [2] КORTE Ф., Бахадир М., Клайн В., Лай Я.П., Парлар Г., Шойнерт И. *Экологическая химия. Основы и концепции*. М.: Мир; 1997. 396 с. [Korte F., Bakhadir M., Klain B., Lay Ya.P., Parlar G., Shoinert I. *Ecological chemistry. Fundamentals and Concepts*. Moscow: Mir; 1997. (In Russ.)]
- [3] Другов Ю.С., Родин А.А. *Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов*. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний; 2010. 270 с. [Drugov Y.S., Rodin A.A. *Environmental analyzes during oil and oil product spills*. Moscow: BINOM. Laboratoriya znanii; 2010. (In Russ.)]
- [4] А.Е. Кузнецов и др. *Прикладная экобиотехнология*. Moscow: БИНОМ. Лаборатория знаний; 2012. 629 с. [A.E. Kuznetsov and etc. *Applied Ecobiotechnology*. Moscow: BINOM. Laboratoriya znanii; 2012. (In Russ.)]
- [5] Местренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Б.К. *Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов*. М: Химия; 1996. 319 с. [Mestrenko V.N., Khamitov R.Z., Budnikov B.K. *Environmental and analytical monitoring of supertoxicants*. Moscow: Chemistry; 1996. (In Russ.)]
- [6] Абросимов А.А., Ерохин Ю.Ю. Экологический мониторинг окружающей среды НПЗ. *Нефтепереработка и нефтехимия*. 1997;11:44–45. [Abrosimov A.A., Erokhin Y.Y. *Neftepererabotka i neftekhimiya*. 1997;11:44–45. (In Russ.)]
- [7] Мырзалиева С.К., Хамзина Ж.Б., Даулетбай А.Д. Өнеркәсіптік ақаба суларын зиянды ауыр металдардан ион алмастыру жолымен тазарту әдісінің ерекшеліктері. *Промышленность Казахстана*. 2011;3:310–312. [Myrzaliyeva S.K., Khamzina Zh.B., Dauletbay A.D. Features of the method of industrial wastewater treatment by ion exchange from harmful heavy metals. *Promyshlennost' Kazakhstana / Industry of Kazakhstan*. 2011;3:310–312.]

- [8] Мырзалиева С.К., Чугунова Н.И., Керимкулова А.Ж. Новые технологии сорбционной очистки водных сред от нефтяных загрязнений. *Евразийский Союз ученых*. 2014;8:92–93. [Myrzaliyeva S.K., Chugunova N.I., Kerinkulova A.Zh. New technologies for the sorption purification of aqueous media from oil pollution. *Evrziskij Soyuz uchenykh / Eurasian Union of Scientists*. 2014;8:92–93. (In Russ.)]
- [9] Myrzaliyeva S.K., Khamzina Zh.B., Samadun S. Problems of pollution of natural water bodies by wastewater of food industry enterprises. *Mezhdunarodnaya konferenciya «Vodosnabzhenie i vodootvedenie naselennykh mest»* [International Conference «Water Supply and Sanitation of Populated Areas»]. Moscow, 2014, pp. 435–437. (In Russian).
- [10] Мырзалиева С.К., Елигбаева Г.Ж., Исабаев Е.А. Новые решения в утилизации нефтяных отходов. *Промышленность Казахстана*. 2014;6(87):34–40. [Myrzaliyeva S.K., Eligbayeva G.Zh., Isabayev E.A. New Oil Waste Management Solutions. *Industry of Kazakhstan*. 2014;6(87):34–40. (In Russ.)]
- [11] Алексеев Е.В. Физико-химическая очистка сточных вод. М.; 2007. 248 с. [Alekseyev E.V. *Physico-chemical wastewater treatment*. Moscow; 2007. (In Russ.)]
- [12] Артемов А.В., Пинкин А.В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтяных загрязнений. *Вода: Химия и экология*. 2008;1:38–42. [Artemov A.V., Pinkin A.V. Sorption technologies for water purification from oil. *Voda: Himiya i ekologiya / Water: Chemistry and ecology*. 2008;1:38–42. (In Russ.)]
- [13] Шевелева И.В., Холмейдик А.Н., Войт А.В., Земнухова Л.А. Сорбенты на основе рисовой шелухи для удаления ионов Fe(III), Cu(II), Cd(II), Pb(II) из растворов. *Химия растительного сырья*. 2009;4:92–93. [Shevelyeva I.V., Kholomeidik A.N., Voit A.V., Zemnukhova L.A. Rice husk sorbents for removal of Fe (III), Cu (II), Cd (II), Pb (II) ions from solutions. *Khimija rastitel'nogo syr'ja*. 2009;4:92–93. (In Russ.)]
- [14] Veprikova E.V., Tereshchenko E.A., Chesnokov N.V., Schipko M.L., Kuznecov B.N. Osobennosti ochistki vody ot nefteproduktov s ispol'zovaniem sorbentov, fil'truyushchih materialov i aktivnykh uglej [Features of water treatment from oil products using sorbents, filtering materials and active coals]. Available at: [journal.sfu-kras.ru / article / 2187](http://journal.sfu-kras.ru/article/2187) (accessed 25.06.2020)