



ИСКУССТВЕННОЕ КАК НАСТОЯЩЕЕ

Новые эффективные гидрофобные сорбенты для очистки сточных и льяльных вод от органических загрязнений

Для очистки воды от органических примесей применяют различные методы: механические, физико-химические, химические, биохимические. Однако повышение требований к качеству очистки сточных вод влечет за собой усложнение технологических схем, и, следовательно, увеличение стоимости очистки. Оба эти фактора приводят к тому, что наиболее экономичным и эффективным решением глубокой очистки сточных вод во многих отраслях промышленности являются физико-химические методы очистки, а именно адсорбция, которая при многоступенчатой организации процесса способна обеспечить очистку до любого требуемого уровня.

Отечественный и зарубежный рынок предлагает широкий диапазон средств и технологий для очистки сточных вод от органических загрязнителей. В качестве сорбентов используются как природные на растительной и минеральной основе (хлопок, торф, опилки, древесные стружки, солома, пемза, шлак и др.), так и искусственные синтетические материалы на основе вискозы, гидратцеллюлозы, синтетических волокон, термопластических материалов, пенополиуретана и др.

В настоящее время известен целый ряд сорбентов - поглотителей растворенных нефтепродуктов. Среди них такие, как vermicu-lite fine (США), гигромулл (ФРГ), ecosol (Нидерланды), pit-sorb (Канада), турбоджет (Франция), пенополиуретан (Япония), полимерные гранулы (Украина), сорбойл (Россия) и др. Сравнительная характеристика наиболее популярных сорбентов представлена в таблице 1. Но, как известно, физико-химические характеристики сточных вод и климатические условия мира весьма разнообразны, и, соответственно, требуют дифференцированного подхода к выбору оптимальных вариантов.

Поэтому получение новых типов сорбентов должно быть направлено на улучшение структурно-сорбционных и прочностных характеристик, на повышение избирательности к тем или иным веществам, на расширение ассортимента и упрощение технологии изготовления и удешевления производства промышленных

Одним из наиболее распространенных и опасных загрязнителей окружающей среды являются органические примеси, в том числе нефтепродукты. Ни один другой загрязнитель, как бы опасен он ни был, не может сравниться с нефтепродуктами по широте распространения, количеству источников загрязнения, величине единовременных нагрузок на все компоненты природной среды.

адсорбентов, на улучшение их эксплуатационных и потребительских свойств, на возможность регенерации сорбентов.

Эффективные адсорбенты органических соединений из водных растворов следует искать среди гидрофобных материалов, адсорбция на которых обусловлена преимущественно дисперсионными силами. Поскольку энергия дисперсионного взаимодействия тем больше, чем более многоэлектронными системами являются адсорбированные молекулы, дисперсионное взаимодействие органических молекул с углеродными структурами поверхности гидрофобных адсорбентов гораздо сильнее, чем взаимодействие углеродных сорбентов с молекулами воды. Следовательно, на границе раздела адсорбент - водный раствор накапливаются преимущественно органические молекулы, являющиеся гораздо более сложными многоэлектронными системами, чем молекулы воды.

Так как явление гидрофобности, то есть несмачиваемости водой, в естественных условиях встречается сравнительно редко, поэтому искусственное создание водоотталкивающих свойств, состоящее в создании на поверхности минералов тонких слоев гидрофобизаторов либо органической, либо кремний-органической природы является весьма перспективным. Сам гидрофобизатор при этом должен обладать хорошей адгезией к материалу, равномерно распределяться и полностью покрывать его, не вымываться при эксплуатации и не растворяться в нефтепродукте. Максимальный эффект достигается в результате подбора такого гидрофобизатора, применение которого позволяет исключить дополнительное введение в сорбент еще и активного вещества, обеспечивающего увеличение нефтеемкости полученного материала.

В связи с этим Институтом химии ДВО РАН предложен способ искусственной гидрофобизации высокопористых алюмосиликатных материалов, не имеющих аналогов в мировой практике, что подтверждено патентами РФ, защищено авторскими свидетельствами и ТУ на гидрофобизированные алюмосиликатные сорбенты [1,2,3].

В качестве сырья для гидрофобизации могут использоваться как техногенные, так и природные глинистые материалы (керамзитовый гравий, вспученный перлит, вермикулит, кирпичная крошка, минеральная вата, шлаки, пемза и др.), обладающие довольно высокими адсорбционными, каталитическими и ионообменными свойствами. Материалы должны иметь достаточно высокую пористость, обладать механической прочностью, достаточной для многократных пересыпаний, иметь крупность, обеспечивающую проток воды через слой материала в фильтрах и, что особенно важно в условиях рыночной экономики, быть доступными и дешевыми в регионе производства и потребления сорбента.

Технологическая схема получения гидрофобных сорбентов включает три последовательных операции:

- предварительная сушка и вакуумная обработка материала, в результате которой происходит десорбция молекул физически связанной воды с поверхности частиц обрабатываемого материала;

- непосредственно сама гидрофобизация - нанесение и закрепление на поверхности материала покрытия из углеводородных соединений;

- охлаждение обработанного материала до температуры окружающей среды.

Гидрофобизация проводится в газовой фазе гидрофобизатора. Им могут служить продукты и отходы переработки угля, древесины, торфа,



нефти, горючих сланцев и пищевой промышленности. Гидрофобизация осуществляется за счет адсорбционных процессов, требующих минимального расхода гидрофобизатора (не выше 0,1% по массе сырья). Характер адсорбции двоякий - при температурах 450-6000°C она проходит с образованием на поверхности раздела (минеральной подложки и гидрофобизатора) хемосорбционных соединений и при остывании до температуры конденсации гидрофобизатора (в общем случае до 1500°C) образовавшаяся пленка достраивается за счет процессов физической адсорбции (конденсации). В первом случае образуется устойчивая пленка со слабыми гидрофобными свойствами. Физическая конденсация достраивает пленку и придает ей полную гидрофобность. Таким образом, процесс гидрофобизации проводится при начальной температуре сырья 450-6000°C и далее при остывании до 1500°C. Процесс гидрофобизации минеральной поверхности, по сути дела, состоит в замене водной пленки на водоотталкивающую, поэтому без максимального удаления воды просто невозможен. Именно в этом кроется причина неосуществимости качественной низкотем-

пературной обработки даже при форсированных режимах механического перемешивания и высокой степени диспергирования гидрофобизатора.

Для реализации технологического процесса гидрофобизации, а также для регенерации отработанного сорбента было разработано опытно-промышленное тепло-технологическое устройство - модификатор (рисунок 1) [2].

Модификатор включает в себя герметическую рабочую камеру 4, теплоноситель 3, ресивер 7 с вакуум-насосом 8, питатель 6 для подачи гидрофобизирующей жидкости. Сырьевой материал загружается в сетчатую шестигранную кассету 5 с перфорированным дном и теплообменником. Сушка сырья ведется горелкой, сопло которой вводится в нижний патрубок рабочей камеры. После нагрева и сушки сырья при температуре 400-450°C рабочая камера вакуумируется соединением с ресивером, из которого вакуум-насосом предварительно откачивается воздух. Жидкий гидрофобизатор из питателя подается на горячую обойму кассеты и в результате испарения создает в рабочей камере избыточное давление газифицированного

гидрофобизатора. Формирование гидрофобной пленки происходит в процессе естественного или принудительного охлаждения материала (без разгерметизации рабочей камеры) до 150-1800°C за счет процессов химической и физической адсорбции из газовой фазы углеводородных соединений.

Время обработки при естественном охлаждении составляет 10-12 час., при принудительном охлаждении материала через рекуперативные теплообменники - 15-20 мин.

Различные материалы после обработки в модификаторе имеют неодинаковые показатели поглощения нефтепродуктов, зависящие от первоначальной пористости материала. На диаграмме (рисунок 2) показана кинетика насыщения мазутом ряда гидрофобизированных пористых материалов.

Из графика следует, что применение вспученного перлита и керамзита наиболее предпочтительно, т.к. общее количество нефтепродуктов, поглощаемое гидрофобным перлитом, составляет 70%, а для керамзита - порядка 40% от объема материала. При насыщении обработанных материалов более легкими углеводородными веществами показатели

■ **Таблица 1.** Сравнительная характеристика искусственно гидрофобизированного по технологии Института химии ДВО РАН сорбента с мировыми аналогами

Характеристики сорбента	Гидрофобизированные сорбенты	Полимерные сорбеты	Алюмосиликатные сорбенты	Торфяные сорбенты	Сорбенты растительного происхождения
Основа сорбента	Алюмосиликат	Полимерные гранулы	Слоистый алюмосиликат	Торф	Лuzга гречихи, риса
Внешний вид	Гранулы 2 - 35 мм	Гранулы 3-10 мм	Гранулы 8,0 - 0,35 мм	Крошка	Частицы до 8 мм
Плотность, г/см ³	0,07 - 0,75	0,05 - 0,65	0,08 - 0,12	0,06 - 0,3	0,15
Нефтеемкость, г/см ³	До 70% от веса материала	60 - 80%	0,345 - 0,59	0,40 - 2,4	0,675
Водопоглощение, г/г	отсутствует	Нет данных	0,17 - 0,23	1,64 - 5,21	Нет данных
Рабочий диапазон, рН	5,5 - 8,5 или требуется нейтрализация	6 - 7,5	Нет данных	Нет данных	Нет данных
Токсичность	Безвреден	Безвреден	Безвреден	Безвреден	Безвреден
Способ утилизации	Практически неограниченная регенерация	Ограниченная регенерация	Захоронение, сжигание	Сжигание, захоронение	Сжигание
Упаковка	Россыпь, мешок	-	Мешок	Мешок	Мешок, 15 кг
Страна производитель	Россия	Украина, Япония	Россия, США	Канада, Франция, Россия	Россия
Цена, у.е.	180 за 1 м ³	5000 - 10000 за м ³	1060 - 6500 за тонну	2800 - 7000 за тонну	2000-10000 за тонну
Стоимость сорбента для сбора 1 т нефтепродукта, у.е./т	630	-	180 - 2350	350 - 1750	От 445



Рис. 1. Схема тепло-технологической установки для получения гидрофобных сорбентов

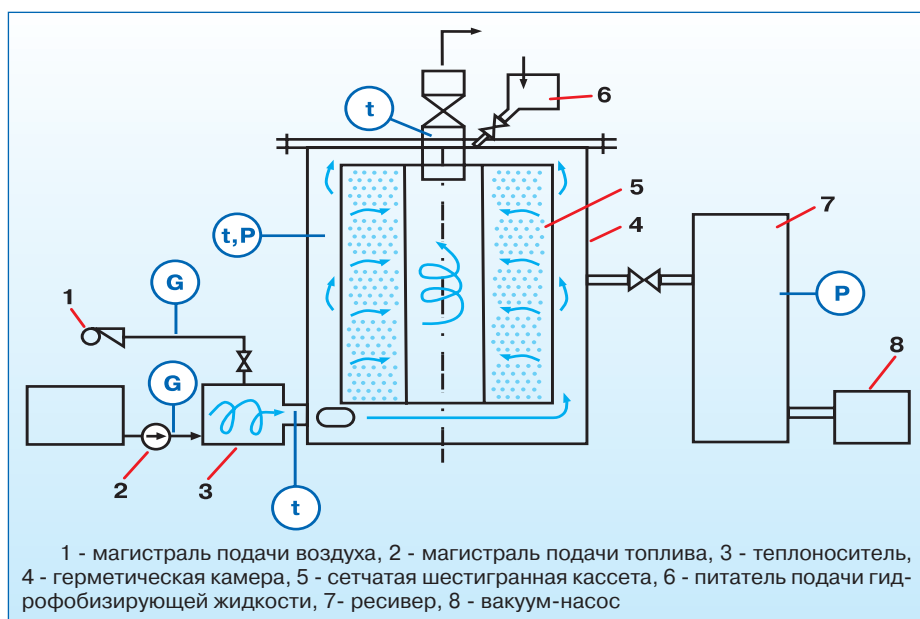
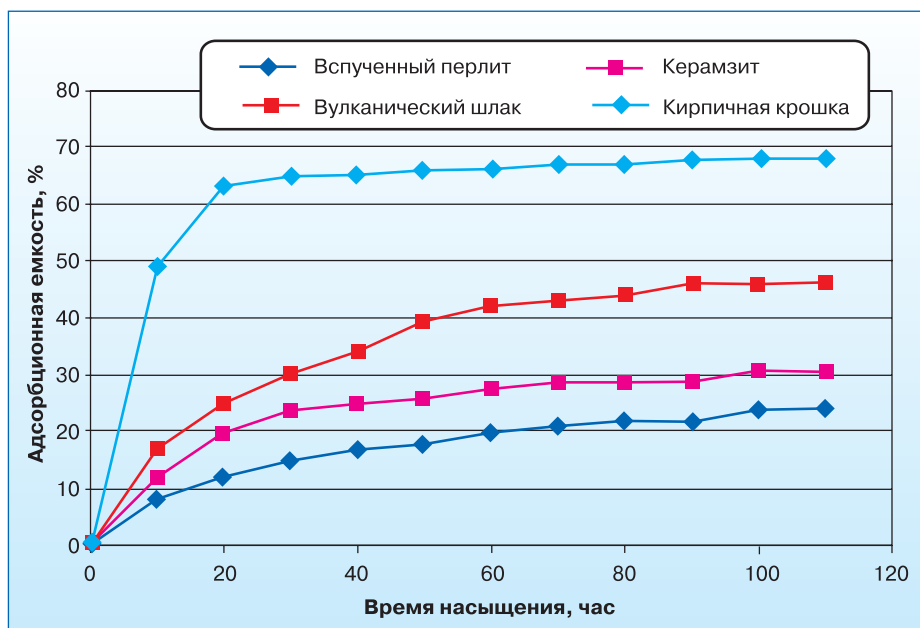


Рис. 2. Кинетика насыщения мазутом ряда искусственно гидрофобизированных высокопористых материалов



насыщения аналогичны по абсолютной величине, т.е. также зависят от величины открытой пористости, но скорость насыщения существенно выше.

Опыт применения данных материалов показал, что адсорбционная емкость является важнейшим, но не единственным показателем сорбентов, применяющихся в качестве фильтрующей загрузки для очистки сточных вод. Среди важнейших характеристик - промываемость сорбента, его прочность, возможность неоднократной регенерации и т.д.

Гидрофобизированные по предлагаемой технологии материалы практически не меняют своего гранулометрического состава, плотности, насыпной массы, пористости,

прочностных качеств, но коренным образом изменяют свои поверхностные свойства, приобретая гидрофобность и, соответственно, олеофильность.

Из других свойств гидрофобизированных материалов отмечают стабильность пленки до температуры 280°C, нечувствительность к действию отрицательных температур при нормальных условиях, стабильность во времени, отсутствие слеживаемости, устойчивость к воздействию кислот и щелочей в интервале pH = 5 ÷ 8,5.

Конструкция установки позволяет регенерировать сорбент после его отработки в качестве фильтрующей загрузки. При нагреве до 180°C основная часть сорбированного мате-

риала «вытапливается» из гранул, при нагреве до 25°C оставшийся в порах «свободный» мазут испаряется, а сам керамзит сохраняет способность к повторному насыщению без необходимости захоронения и без выделения в атмосферу вредных веществ. Регенерированный материал используется повторно, количество циклов регенерации - не менее 10 - без потери эксплуатационных свойств.

ВЫВОДЫ

Способность сорбента к селективной очистке сточных вод (истинные и коллоидные растворы, эмульсии различной степени дисперсности) используется в простейших очистных сооружениях типа напорных и безнапорных фильтров. Степень очистки может быть доведена до любых требуемых показателей при отсутствии каких-либо вредных выделений в окружающую среду и без применения дополнительных реагентов.

Искусственно гидрофобизированные по технологии Института химии крупнозернистые алюмосиликатные материалы можно использовать в качестве сорбентов:

- в промышленности - на любых промышленных предприятиях, содержащих органические примеси в сточных водах;

- на транспорте - на судах морского и речного флота для очистки льяльных вод;

- в экологии - для очистки поверхности водостоков от плавающих нефтепродуктов и органических загрязнителей.

Отработанный сорбент используется в промышленном или автодорожном строительстве.

Александр Юдаков,
доктор технических наук,
заместитель директора
по научной работе

Татьяна Ксеник,
научный сотрудник
Инженерно-технологического центра,
Александр Перфильев,
младший научный сотрудник,
Институт химии Дальневосточного
отделения РАН, Владивосток

Литература:

1. Патент № 1606182 РФ. Способ получения сорбентов для очистки воды от органических примесей. Зубец В.Н., Юдаков А.А., Сергиенко В.И. и др. 1995.

2. Патент № 2005105603 РФ. Устройство для получения гидрофобных сорбентов. Юдаков А.А., Ксеник Т. В., Филиппова И. А., Понаморов Ф.И., Янушкевич Н.Г., 2005.

3. Технические условия № 5717-010-02698192-2006. Сорбенты гидрофобизированные алюмосиликатные. Юдаков А.А., Ксеник Т.В., 2006.

4. Юдаков А.А., Зубец В.Н.. Теория и практика получения и применения гидрофобных материалов. Издательство: Дальнаука ДВО РАН, Владивосток, 1998, с.180.