

КРИОГЕЛЬ-СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО ОСАДКА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ НЕФТИ И ФЕНОЛА ИЗ ВОДЫ

Е.Е. Сироткина*, Н.И. Погадаева, М.С. Фуфаева*

Томский политехнический университет

*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: Pogadaeva_ni@sibmail.com

Рассмотрен способ получения композитного криогель-сорбента на основе поливинилового спирта содержащего дисперсный наполнитель – железосодержащий осадок, выделенного на водозаборе Академгородка (г. Томск). Исследованы сорбционные свойства криогель-сорбента по отношению к нефти и фенолу при очистке воды. Установлено, что наиболее высокой фенол- и нефтепоглощающей способностью обладает криогель-сорбент на основе термообработанного при 250 °С железосодержащего осадка. Степень очистки воды при одноступенчатой очистке составила 89,5 и 93,5 % по нефти и фенолу, соответственно.

Ключевые слова:

Очистка сточных вод, сорбция, сорбенты, криогель-сорбент, нефтепродукты, фенол.

Key words:

Wastewater purification, sorption, sorbent, cryogel-sorbent, oil products, phenol.

Антропогенные загрязнения биосферы, вызванные хозяйственной деятельностью человека, оказывают негативное влияние на состояние воды, почвы, атмосферного воздуха, возобновляемых и невозобновляемых природных ресурсов [1]. Увеличивающиеся масштабы производства и повышение требований к качеству воды диктуют разработку все более эффективных способов удаления загрязнений из природных, попутно-добываемых и сточных вод производств различного назначения и, прежде всего, нефтедобывающего и нефтеперерабатывающего комплекса, возврат очищенных стоков для повторного их использования. По данным государственного водного кадастра самыми распространенными загрязняющими веществами поверхностных вод остаются нефть, нефтепродукты (НП), а также фенолы [2].

В зависимости от требований, предъявляемых к качеству сбрасываемых стоков, выбираются наиболее эффективные и дешевые способы очистки, позволяющие максимально извлекать диспергированные и растворенные загрязнители из водных сред. Использование воды при закачке в нефтеносные пласты для поддержания давления, в промышленном обороте на предприятиях, для бытовых нужд или сброс в водоемы предусматривает различные нормативные требования к содержанию в ней примесей (табл. 1) [3].

Среди методов, применяемых для очистки сточных вод, сорбционная очистка воды является одним из наиболее эффективных способов удаления нефтяных загрязнений и фенола, и при многоступенчатой организации процесса способна обеспечить очистку воды до любого требуемого уровня.

В качестве сорбентов для очистки сточных вод применяют различные природные, искусственные и синтетические материалы [4]. При выборе учитывается не только эффективность, но и распространенность, доступность используемых сорбентов.

Таблица 1. Нормативные требования, предъявляемые к качеству стоков при pH 6,5...8,5

Показатели состава	Нормативные требования		
	Оборотная вода, мг/л	Сброс в водосточную сеть***, мг/л	Сброс в канализацию, мг/л
НП	15	0,05	4
Фенолы	0,001	0,001	0,001
БПК*	80	3	500
ХПК**	Не нормир.	30	800
Взвешенные вещества	40	До 10	500

*БПК – способность к биохимическому потреблению кислорода (показатель аэробного окисления в результате жизнедеятельности бактерий).

**ХПК – способность к химическому потреблению кислорода (показатель антропогенного загрязнения вод).

***Содержание нефтепродуктов в воде, предназначенной для сброса в водоемы бытового водопользования, может составлять 0,1...0,3 мг/л, в рыбохозяйственные водоемы – 0,05 мг/л.

В данной работе в качестве объекта исследования был выбран минеральный осадок, получаемый в результате обезжелезивания артезианской воды на водозаборе Академгородка (г. Томск) (железосодержащий осадок – ЖСО) и являющийся отходом производства. Перед использованием осуществляли предварительную подготовку данного осадка путем растирания воздушно-сухого материала в фарфоровой ступке с последующим просеиванием через сито Drufsieb ISO с размером ячеек 0,3 мм. Химический состав используемого минерального осадка приведен в табл. 2.

Исследования железосодержащего минерального дисперсного материала методом БЭТ с использованием СОРБТОМЕТРа-М и анализа непосредственно в просвечивающем электронном микроскопе JEM-CX II с растровой приставкой

ASID-4D показали, что ЖСО состоит из частиц средним диаметром 0,02...0,06 мкм с площадью удельной поверхности 230 м²/г [6]. Как видно из табл. 2, основу осадка составляют оксиды трехвалентного железа. Использование микрофракционного анализа позволило получить информацию о значительном присутствии в образце оксидной фазы железа – α -Fe₂O₃ (гематита), а также о наличии оксида железа γ -формы – γ -Fe₂O₃.

Таблица 2. Химический состав ЖСО водозабора Академгородка, г. Томск

Содержание оксидов, массовая доля в %												
Гу-мус	п.п.п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O
1,19	6,9	7,0	13,4	65,8	0,04	1,18	1,57	0,6	0,06	3,7	0,04	0,02

*п.п.п. – потери при прокаливании.

Ранее проведенные исследования показали, что использование минерального осадка в качестве исходного материала при получении сорбентов для удаления нефтяных примесей и фенола из водных сред приводит к высокой степени извлечения данных загрязнителей [5]. Установлено [7], что высокие сорбционные свойства ЖСО определяются его пористостью, развитой удельной поверхностью и наличием активных центров, представляющих собой оксидные и гидроксидные группы. Степень очистки воды от нефти и фенола с использованием дисперсного ЖСО составила 87,0 и 26,9 %, соответственно. Температурная обработка ЖСО при 250 °С приводит к увеличению эффективности извлечения нефти и фенола до 96,6 и 60,0 %, соответственно, что объясняется необратимым удалением воды из структуры ЖСО и появлением новых пор и активных центров [7].

Применение мелкодисперсного сорбента в промышленных фильтрах-сорберах связано с возможностью его уноса, а также уплотнением слоя дисперсного сорбента, приводящего к увеличению гидравлического сопротивления очищаемой воды. Целью данной работы явилось улучшение эксплуатационных свойств дисперсного сорбента путем получения композитного криогель-сорбента на основе поливинилового спирта (ПВС), содержащего ЖСО.

Известно, что криогели поливинилового спирта формируются замораживанием – размораживанием концентрированных водных растворов полимера. Структура и свойства криогелей зависят от концентрации ПВС в исходной системе и его характеристик, от режимов криогенного воздействия [8]. В случаях применения криогелей ПВС речь идет не просто о системах, состоящих из гелеобразующего полимера и удерживаемого им растворителя, а о более сложных объектах, содержащих также и дисперсные включения, а именно, твердые минеральные частицы, которые упрочняют криогель.

Для приготовления криогелевого материала в данной работе в водный раствор 5 % ПВС (марки

1399 М) вводили различные добавки: железосодержащий остаток, воздушно-сухой (ЖСО-25) и термообработанный при 250 °С в течении 3 ч (ЖСО-250), хлорид натрия «ч» (ТУ 6 09 522285), глицерин «ч» (ГОСТ 62 59-75).

Далее все компоненты тщательно перемешивали, полученной суспензией пропитывали хлопчатобумажный нетканый материал на основе целлюлозы толщиной 1,3 мм и замораживали при –22 °С в течение 20 ч. Затем размораживали при 20 °С в течение 4 ч. В результате получали криогелевые материалы, обладающие макропористой структурой, упругими и эластичными свойствами, хорошей термоустойчивостью [9–11]. Особый интерес вызвало сравнение дисперсного ЖСО с товарным оксидом трехвалентного железа. Поэтому в одинаковых условиях были также приготовлены образцы криогель-сорбента (КС) на основе товарного Fe₂O₃ марки «ч» (ТУ 6-09-563-74), термообработанного при 250 °С в течение 3 ч.

Сорбционные свойства КС по нефти и фенолу изучали в статических условиях. Для этого в колбу с водонефтяной эмульсией или раствором фенола объемом 100...500 мл добавляли КС в количестве 2 г при постоянном перемешивании с помощью механической мешалки, изменяя время контакта сорбента с очищаемой водой. В качестве исходной нефти использовалась нефть Западно-Ключевского месторождения, относящаяся к нафтено-метановому типу. При приготовлении раствора фенола в воде заданной концентрации использовался фенол марки «ч.д.а.» (ТУ 6-09-40-3245-90). Концентрацию нефти или фенола определяли как в исходной воде, так и после сорбции.

Концентрацию нефтепродуктов в воде определяли методом ИК-спектроскопии с их предварительной экстракцией четыреххлористым углеродом по ПНД Ф 14.1:2.5-95 [12]. ИК-спектры регистрировали с помощью спектрофотометра NICOLET 5700 в области 2700...3100 см⁻¹ при температуре 20 °С в кюветах из NaCl с толщиной поглощающего слоя 1 см. По полосе поглощения в области 2924 см⁻¹, относящейся к валентным колебаниям (С-Н)-групп в молекулах углеводородов, проводили расчет общего количества растворенной и эмульгированной нефти в воде.

Определение концентрации фенола в воде осуществляли методом броматометрии [13], заключающимся в добавлении к анализируемому раствору фенола бромид-броматной смеси и последующего титрования избытка брома иодидом калия.

Характеристики получаемого криогель-сорбента и результаты очистки воды от нефти и фенола с его использованием приведены в табл. 3.

Проведенные исследования показали, что КС, содержащий в своем составе ЖСО, обладает большей степенью извлечения нефти, чем КС только на основе ПВС. Возможно, очистка воды от нефтяных примесей на КС, не содержащим ЖСО (табл. 3, строка 1), идет за счет процесса коалесценции капель эмульсии. Диспергированные капли нефти,

Таблица 3. Характеристики криогель-сорбентов (5 % ПВС) и результаты очистки воды от нефти и фенола (начальная концентрация нефти 70 мг/л, фенола – 94 мг/л, время контакта 120 мин)

№	Соотношение компонентов, мас. %				Эластичные свойства КС через 24 ч	Температура плавления, °С	Степень извлечения, %	
	ЖСО	Глицерин	Вода	NaCl			нефти	фенола
1	–	10	85	–	Упругий и эластичный	63	24,9±10	45,3±5
2	35*	–	60	–	Потеря эластичности	70	45,0±10	76,2±5
3	14*	10	71	–	Упругий и эластичный	65	43,4±10	77,0±5
4	14*	30	51	–	Упругий и эластичный	60	43,2±10	77,3±5
5	14*	–	70	11	Упругий, не эластичный	80	45,6±10	80,4±5
6	20**	20	55	–	Упругий и эластичный	63	89,6±10	93,5±5
7	20*	20	55	–	Упругий и эластичный	63	44,5±10	77,4±5
8	14***	30	51	–	Упругий и эластичный	75	32,2±10	28,6±5

*ЖСО-25.

**ЖСО-250.

***Fe₂O₃, термообработанный при 250 °С.

контактируя с таким КС, удерживаются на поверхности с постепенным увеличением толщины пленки из самих нефтепродуктов, как описано в [14].

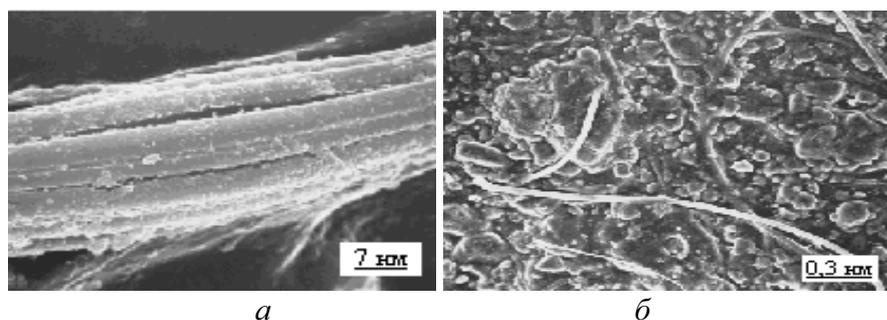
При введении в полимерный раствор ЖСО, частицы осадка распределяются в водном растворе ПВС, а затем на поверхности хлопчатобумажного нетканого материала при образовании криогеля, что свидетельствует о хорошей совместимости ЖСО с ПВС, обусловленной гидрофильной природой ЖСО. Включение ЖСО в структуру композита происходит в результате его взаимодействия с ОН-группами ПВС. На рис. 1 приведены микрофотографии КС, полученные с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM9600LV. Из рисунка видно, что равномерное распределение частиц на поверхности материала, которое обеспечивает хороший доступ сорбата к поверхности сорбента.

Таким образом, в случае извлечения нефти КС, содержащим ЖСО, идет более полное удаление нефти за счет удерживания диспергированных капель на поверхности и дополнительного процесса сорбции углеводов.

Степень извлечения фенола из воды с использованием КС на основе ПВС, не содержащего ЖСО, составила 45,3 % (табл. 3, строка 1). Данный показатель превышает степень извлечения фенола с использованием дисперсного ЖСО (27,8 %) [15], возможно это связано с взаимодействием молекул фенола с гидроксильными группами ПВС за счет образования водородных связей. Добавление в систему ЖСО приводит к увеличению степени извлечения фенола до 76,2 % (табл. 3, строка 2), что объясняется не только дополнительным присутствием гидроксильных групп ПВС, но и увеличением количества доступных активных сорбционных центров ЖСО при его равномерном распределении.

Криогель-сорбент, полученный на основе ПВС и ЖСО (табл. 3, строка 2) вследствие испарения воды деформируется с уменьшением объема, становится жестким. Поэтому в качестве пластификатора при приготовлении КС вводили глицерин. Добавление в криогелевый материал глицерина в количестве от 10 до 30 мас. % способствует сохранению упругих и эластичных свойств КС при хранении его на воздухе, не влияет на температуру плавления КС, а также не оказывает значительного влияния на степень извлечения как нефтяных загрязнений, так и фенола (табл. 3, строка 3, 4).

Введение в систему хлорида натрия, выполняющего роль структурирующего агента [16], также не приводит к значительным изменениям сорбционной способности КС (табл. 3, строка 5). Присутствие хлорида натрия и оксида железа (Fe₂O₃) в исходных полимерных растворах [16], способствует упрочнению криогелей, поэтому температура плавления их повышается до 75...80 °С (табл. 3, строка 5, 8), что объясняется разрушением водо-

**Рис. 1.** Фотографии криогель-сорбента, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа

родных и межмолекулярных связей взамен которых образуются более прочные связи ковалентные: формируется прочный криогель, для разрушения которого требуется большая температура. Подробно влияние хлорида натрия на прочность и, следовательно, температуру плавления описано в [10]. Кроме того, NaCl и глицерин входящий в состав криогеля образует прочную систему, устойчивую при контакте с водой, углеводородами и другими химическими веществами [17]. Добавление в структуру криогеля NaCl позволяет проводить регенерацию сорбента после его насыщения промывкой горячей водой (60...80 °С), за счет повышения температуры плавления КС.

С целью повышения степени извлечения нефти и фенола из воды с использованием КС проводилась предварительная трехчасовая термическая обработка ЖСО при 250 °С. Увеличение сорбционной способности термообработанных образцов ЖСО связано с необратимым удалением воды с поверхности материала и высвобождением дополнительного количества пор [5]. Предварительная активация ЖСО термообработкой при приготовлении КС (табл. 3, строка 6) приводит к увеличению степени извлечения, как по нефти, так и по фенолу до 89,6 и 93,5 %, соответственно.

Весьма важным моментом при сорбционной очистке является динамика или скорость процесса сорбции. Зависимость степени извлечения нефти (начальная концентрация 70 мг/л) и фенола (начальная концентрация 94 мг/л) из воды с использованием КС от времени контакта представлена на рис. 2.

Динамика сорбции нефти из воды в статических условиях с использованием КС показывает, что степень извлечения нефти плавно возрастает с увеличением времени контакта сорбата с сорбентом. Для достижения сорбционного равновесия и

максимальной степени извлечения нефтяных загрязнителей из воды требуется более 120 мин. Использование КС для извлечения фенола из воды приводит к увеличению скорости процесса сорбции. Достижение сорбционного равновесия и максимальной степени извлечения фенола из воды происходит в 4 раза быстрее. Степень извлечения фенола составила 93,5 %.

Замена ЖСО на товарный оксид железа (III), имеющий кристаллическую структуру, при приготовлении КС приводит к резкому снижению степени извлечения по нефти и фенолу (рис. 2). Пониженная сорбционная способность данного материала обусловлена как кристаллической структурой, так и низкой площадью удельной поверхности порядка 6 м²/г [18], и, возможно, отсутствием открытых пор. ЖСО обладает высокой сорбционной емкостью благодаря развитой удельной поверхности, наличию пор и активных центров на поверхности сорбента.

Выводы

1. На основе поливинилового спирта и дисперсного железосодержащего осадка, выделенного на водозаборе Академгородка (г. Томск), синтезирован композитный криогель-сорбент.
2. Установлено, что наиболее высокой фенол- и нефтепоглощающей способностью обладает криогель-сорбент на основе предварительно термически обработанного при 250 °С железосодержащего осадка. Степень очистки воды составила 89,5 и 93,5 % по нефти и фенолу, соответственно.
3. Выявлено, что степень извлечения нефти с использованием синтезированного криогель-сорбента несколько снижается по сравнению с использованием дисперсного железосодержащего осадка, а степень извлечения фенола значительно увеличивается. Это связано с уменьшением

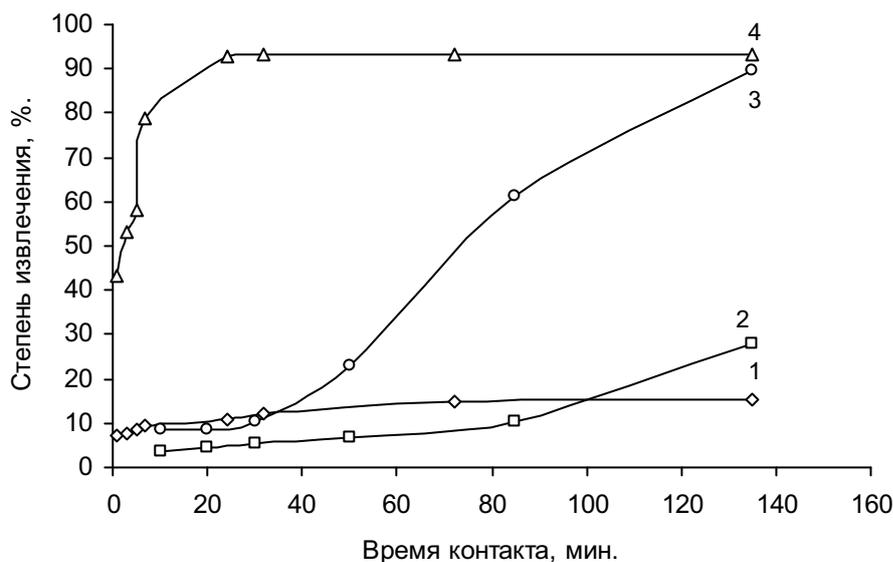


Рис. 2. Зависимость степени извлечения нефти (кривые 2, 3) и фенола (кривые 1, 4) от времени контакта с КС на основе: 1, 2) Fe₂O₃; 3, 4) ЖСО. Fe₂O₃, ЖСО прокалены при 250 °С

площади удельной поверхности и содержания пор железосодержащего осадка при формировании криогель-сорбента, а также увеличением

содержания гидроксильных групп за счет поливинилового спирта, с которыми фенол взаимодействует, образуя водородные связи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Удаление нефтепродуктов с водной поверхности и грунта. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Институт компьютерных исследований, 2006. – 528 с.
2. Давыдова С.Л., Тагасов В.И. Нефть как топливный ресурс и загрязнитель окружающей среды. – М.: Российский университет дружбы народов, 2004. – 130 с.
3. Информационно-тематический сборник № 16 «Очистка нефте-, маслосодержащих сточных вод». Т. 3 «Очистка и регенерация сточных вод предприятий обслуживания автодорожного и других видов транспорта». – М.: ООО Научно-информационный центр «Глобус», 2005. – 205 с.
4. Сироткина Е.Е., Новоселова Л.Ю. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – № 13. – С. 359–377.
5. Новоселова Л.Ю., Сироткина Е.Е., Погадаева Н.И. Утилизация осадков водоподготовки в процессах извлечения нефти из водных сред // Нефтехимия. – 2008. – Т. 48. – № 1. – С. 64–68.
6. Лисецкий В.Н., Андрейченко А.А., Лисецкая Т.А. Образование и улавливание твердого осадка при очистке воды // Жилищно-коммунальное хозяйство. – 2003. – № 2. – Ч. 1. – С. 61–65.
7. Погадаева Н.И. Извлечение нефтяных примесей и фенола сорбентами на основе железосодержащего осадка водоочистки: дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2010. – 120 с.
8. Лозинский В.И., Савина И.Н. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 22. Композитные криогели поливинилового спирта, наполненные дисперсными частицами различной гидрофильности/гидрофобности // Коллоидный журнал. – 2002. – Т. 64. – № 3. – С. 372–380.
9. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. – 1998. – Т. 67. – № 7. – С. 641–655.
10. Алтунина Л.К., Манжай В.Н., Фуфаева М.С. Механические и теплофизические свойства криогелей и пенокриогелей, полученных из водных растворов поливинилового спирта // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79. – № 10. – С. 1689–1692.
11. Лозинский В.И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения // Успехи химии. – 2002. – Т. 71. – № 6. – С. 559–585.
12. ПНД Ф 14.1:2.5-95. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в природных и сточных водах методом ИКС. – М.: Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов Российской Федерации, 1995. – 9 с.
13. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
14. Пчелинцев Д.В. Очистка судовых нефтесодержащих вод // Вода и экология. Проблемы и решения. – 2002. – № 2. – С. 64–67.
15. Сироткина Е.Е., Болгару К.А. Очистка воды от фенола с использованием отхода водозабора томского Академгородка // Контроль и реабилитация окружающей среды: КРОС-2008: Матер. VI Междунар. симп. – Томск, 2008. – С. 320–321.
16. Lixing D., Kohshuke U., Sharif M. Sh., Kazuo Y. Gelation of New Hydrogel System of atactic-Polyvinyl Alcohol/NaCl/H₂O // Polymer International. – 2002. – V. 51. – P. 715–720.
17. Алтунина Л.К., Манжай В.Н., Фуфаева М.С. Механические и теплофизические свойства криогелей и пенокриогелей, полученных из водных растворов поливинилового спирта // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79. – Вып. 10. – С. 1689–1692.
18. Ремми Г. Курс неорганической химии. – М.: Мир, 1974. – Т. 2. – 775 с.

Поступила 02.06.2010 г.