

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ**

Показана возможность применения отходов полимерных материалов для очистки сточных вод от нефтяных загрязнений, приведены результаты экспериментальных исследований.

The capability of application of polymeric materials wastes for waste-water treatment from oil pollutions is shown, the research results are given in this work.

Среди методов, связанных с удалением загрязнений из сточных вод различного назначения, сорбционная очистка является одним из наиболее эффективных способов. В данной работе рассмотрена возможность использования отходов природных и синтетических полимерных материалов в качестве сорбентов для очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов.

Ряд нефтеемких сорбентов может быть создан на базе технических остатков производства ваты, низкосортной технической ваты, отходов текстильного производства [1].

Сорбент на основе хлопковых отходов ватного производства содержит волокна текстильного пуха (25...30 %) и сорные примеси (60...75 %), эмульгированные веретенным маслом в количестве 0,003...0,00035 %. Сорбционная емкость такого сорбента по нефти достигает 18 кг/кг, а водопоглощение — 0,4 %. Нефтеемкость сорбента зависит от толщины слоя нефти и растет с ее увеличением (см. рис. 1).

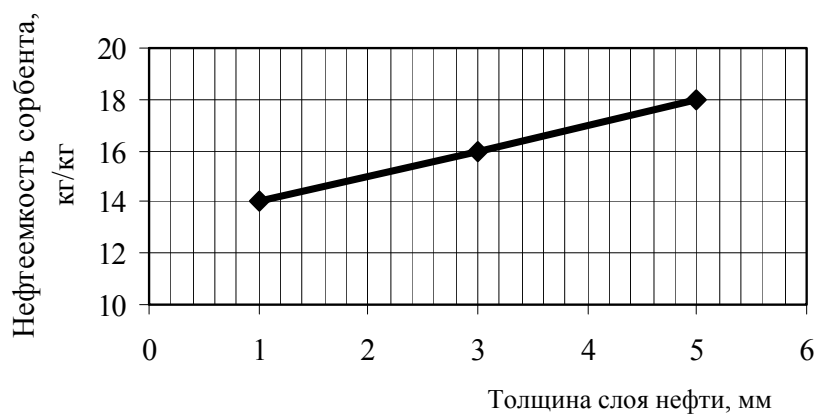


Рис. 1. Зависимость нефтеемкости отходов текстильного производства от толщины слоя нефти на поверхности воды

Природные целлюлозные волокнистые материалы подвергают обработке окисленным атактическим полипропиленом, наносимым на поверхность волокон путем его сорбции из раствора в алифатических углеводородах  $C_5—C_7$  с последующей сушкой от растворителя [2]. Наличие карбоксильных групп в полимере позволяет создавать прочную связь за счет образования водород-

ной связи между карбонильными группами целлюлозы и карбоксильными группами полимера, что обеспечивает высокую устойчивость полимера к вымыванию нефтепродуктами, высокую гидрофобность адсорбента. Помимо этого, окисленный атактический полипропилен образует с поверхностью целлюлозы соединения типа кластеров, что существенно увеличивает сорбционные свойства природных волокон. Указанные свойства позволяют существенно повысить емкость адсорбента к нефти и нефтепродуктам и обеспечить возможность его многократного использования.

Предпочтительнее использовать волокнистые материалы в виде матов (тюфяков) путем наложения на загрязненную водную поверхность, с последующим механическим отжимом сорбированных нефти и нефтепродуктов из адсорбента. После отжима адсорбент может быть повторно использован, при этом число циклов регенерации может достигать 14.

Известен сорбент на основе волокнистого материала в виде ватина, низкосортной технической ваты, технических остатков производства ваты, отходов текстильного производства, модифицированных термоэластомером ДСТ, наносимым на поверхность волокон путем его сорбции из раствора в ароматических углеводородах (например, толуоле) с последующей сушкой от растворителя [1]. ДСТ представляет собой блоксополимер стирола с бутадиеном с содержанием стирола от 10 до 50 масс. %. Наличие двойных связей линейной структуры и ароматических групп в полимере позволяет создавать прочную связь за счет образования координационной связи между карбоксильными группами целлюлозы и активными группами ДСТ, что обеспечивает высокую устойчивость полимера к вымачиванию нефтепродуктами и высокую гидрофобность адсорбента. Кроме того, при связи ДСТ с целлюлозой за счет длинных молекул и коротких контактирующих сегментов образуются петли, которые позволяют повысить емкость адсорбента к нефти и нефтепродуктам и обеспечить возможность его многократного использования.

Сорбент нефтепродуктов на основе волокнистого носителя состоит непосредственно из самого носителя 93...99,5 масс. %, активного органического вещества в виде смеси фракций алкилкарбоновых кислот примерно 0,4...0,5 масс. % и гидрофобного компонента, в частности полибутадиена, — 0,1...2,0 масс. %. В качестве алкилкарбоновых кислот используется смесь фракций  $C_{10}$ — $C_{16}$ ,  $C_{17}$ — $C_{20}$ ,  $C_{20}$ — $C_{25}$  в соотношении 1 : 3 : 3.

Поверхность волокнистых целлюлозных материалов может быть модифицирована и другими соединениями, например, полидиенами на основе мономеров с числом углеводородных атомов в цепи 4-5 в синдиотактической форме, имеющими молекулярную массу  $1 \cdot 10^5$ ... $3 \cdot 10^5$  а.е.м., причем последние берутся в количестве 0,5...1,0 масс. %.

За счет образования мостиковых связей между молекулами целлюлозы и полидиенами обеспечивается высокая устойчивость к вымыванию нефтепродуктами и высокая гидрофобность сорбента, а кластерное взаимодействие на контактной поверхности модификатор — целлюлоза позволяет получить высокую сорбционную емкость и возможность многократного регенерирования материала. Полученный сорбент выдерживает более 10 циклов регенерации. Модификация производится при комнатной температуре.

В качестве целлюлозосодержащего компонента сорбента можно использовать и соломенную или камышовую сечку, имеющую губчатую простран-

ственно-каркасную структуру, а также древесные опилки, имеющие структуру в виде пучка капиллярных каналов. Для оптимального раскрытия пространственно-каркасных структур размер измельченных частиц должен быть меньше максимального линейного размера полости структуры.

В последнее время в России в технологии очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов начинают находить все большее применение отходы синтетических полимерных материалов.

Сегодня уже создан ряд высокорентабельных технологий переработки бытовых, промышленных и медицинских отходов термопластов в волокнистые материалы — сорбенты для очистки воды и воздуха практически от всех видов загрязнений, в том числе и от нефтяных загрязнений.

В качестве сорбентов могут быть использованы отходы на основе поливинилхлорида, например, отход при производстве лаковой или клеевой композиций из перхлорвинилового смолы (поливинилхлорид в хлорированной форме) [3]. Данный отход представляет собой порошок с насыпной плотностью 170...220 кг/м<sup>3</sup> и размером частиц 0,01...0,8 мм. Его сорбционная емкость растет с уменьшением толщины пленки нефти и снижением гидродинамического воздействия на водную поверхность. Результаты исследований нефтеемкости сорбента на нефтяной пленке различной толщины приведены на рис. 2.

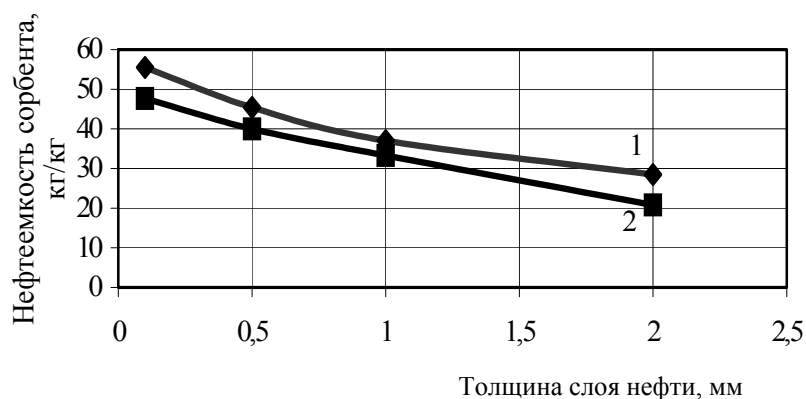


Рис. 2. Зависимость нефтеемкости хлорированного поливинилхлорида от толщины пленки нефти на поверхности воды: 1 — при статическом состоянии водной поверхности; 2 — при гидродинамическом воздействии на водную поверхность

В качестве сорбентов находят все более широкое распространение использование каучуков ввиду многообразия их химического и структурного строения, а также их физико-химических свойств. В качестве сорбентов используют каучуки с полярными группами, например нитрилакриловой, метакриловой кислот и каучуки без полярных групп.

Представителем каучуков без полярных групп является бутадиенстирольный каучук [4]. Получаемый как отход от производства резиновых изделий, материал на основе этого каучука представляет собой резиновую крошку с размерами 0,5...3 мм. Его поглощающая способность растет с уменьшением размера крошки и с увеличением времени контакта с пленочной нефтью. Результаты исследований этих показателей приведены на рис. 3.

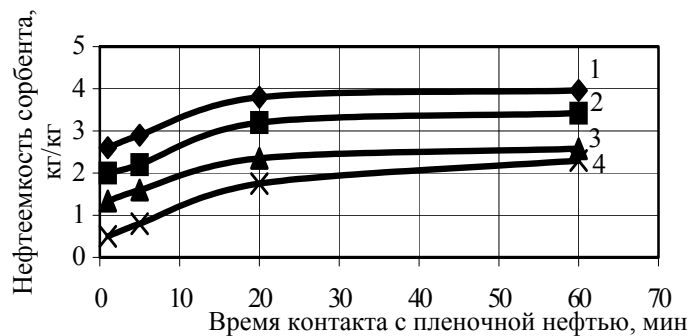


Рис. 3. Зависимость нефтеемкости бутадиенстирольного каучука от времени контакта с пленочной нефтью на поверхности воды для размера фракций: 1 — 0,5...1 мм; 2 — 1...2 мм; 3 — 2...3 мм; 4 — 3...5 мм

Данный сорбент может быть использован многократно после отжима.

Во всех мероприятиях, связанных с удалением загрязнений из сточных вод различного назначения, необходимо исходить из главного принципа: не нанести экосистеме больший вред, чем тот, который уже нанесен при загрязнении. Одной из основных проблем сорбционной очистки сточных вод является проблема дальнейшей утилизации отработанных сорбентов.

Одним из наиболее эффективных способов утилизации нефтяных сорбентов на основе полимерных отходов является сжигание, поскольку эти отходы хорошо горят [5]. Об этом свидетельствуют и теплоты их сгорания (табл. 1). Насыщение этих сорбентов нефтезагрязнениями увеличивает их теплотворную способность.

Т а б л и ц а 1

Теплота сгорания полимерных материалов, МДж/кг

Материал	Теплота сгорания
Наиритовая резина ШН-40	19,1
Изоляционная резина	16,8
Полиэтилен изоляционный	48,0
Поливинилхлорид изоляционный	24,9
Поливинилхлорид шланговый	25,7
Прорезиненный миткаль	12,6
Кабельная бумага	15,9
Пенополистирол	40
Целлюлозосодержащие материалы	8...16

В промышленно развитых странах Западной Европы, Японии и США все большее распространение получает пиролиз полимерных материалов [6, 7]. При пиролизе пластмасс стали отходить от стандартных способов их газификации косвенным нагревом и переходят на непосредственный нагрев с тем, чтобы повысить коэффициент теплопередачи, увеличить производительность установок и снизить капиталовложения в их строительство и эксплуатацию.

С этой целью разрабатываются разные системы непосредственного нагревания: например, в США исследуются вращающиеся печи, вертикальные реакторы шахтного типа, системы с псевдоожиженным слоем, подвижные

топочные решетки и др. В табл. 2 приведены данные о теплоте сгорания продуктов, полученных из разных пластмасс при различных температурах. Данные свидетельствуют о более высокой теплоте сгорания жидкостей по сравнению с газами и низкосортными твердыми продуктами пиролиза.

Т а б л и ц а 2

*Теплота сгорания продуктов, МДж/кг, полученных из пластмасс посредством пиролиза*

Рабочая температура, °С	Уголь	Дистиллят	Газ
500...900	20,1	40,9	16
750	19,1	40,1	16,7
900	18,6	40,1	12,4

Пластмассовые отходы можно сжигать в промышленных печах различных конструкций: барабанных, многоподовых, с кипящим слоем и др. Особенностью термопластов является то, что при высоких температурах они плавятся. Это свойство отходов при сжигании их в печах с колосниками может привести к тому, что расплав попадет сквозь прозоры в подколосниковые пространства и затвердеет там, создав трудности для эксплуатации печи. Для сжигания плавящихся отходов термопластов разрабатывают специальные конструкции печей.

С целью улучшения условий горения пластмассовых отходов иногда их предварительно обрабатывают. В США и Канаде перед сжиганием проводят брикетирование отходов пластмасс с текстильными и бумажными отходами. Эти брикеты с теплотой сгорания 14,3...17,8 МДж/кг сжигают на городских ТЭЦ вместе с углем (соотношение уголь : брикеты — 7 : 1), не внося никаких изменений в конструкции топок и технологический режим горения.

Метод пиролиза может быть использован и при утилизации сорбентов на основе каучука и резины [6, 7]. Так, в Германии существует пиролизная установка, на которой из 100 т изношенных резиновых покрышек получают 40 т сажи для лакокрасочной промышленности, 25 т масел, 25 т энергетических газов и около 10 т стали. Полученные в процессе пиролиза газы служат топливом для установки. Метан и этилен компримируются, и 60 % газа подается на разогрев кварцевого песка в реакторе, а остальная часть идет на выработку электроэнергии, необходимой для работы дистилляционной колонны. Таким образом, весь завод работает как автономное, независимое от внешних поставщиков предприятие. В год перерабатывается до 10000 т изношенных покрышек и синтетических материалов.

В нашей стране разработана технология пиролиза резиновых отходов с целью получения твердого углеродного остатка, используемого для производства активного угля. В процессе низкотемпературного пиролиза (500...600 °С) могут быть получены топливные компоненты: пиролизный газ и жидкая пиролизная смола. Твердый углеродный остаток может быть снова использован для получения сорбционных материалов.

Мы рассмотрели сорбенты на основе различных отходов природных и синтетических полимеров, их характеристики, влияющие на сорбционную способность. Данные сорбенты, как показывают результаты экспериментов, довольно эффективны при очистке стоков от нефти и нефтепродуктов; после

применения они могут быть утилизированы термическим методом или регенерированы для повторного использования.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Каменьщиков Ф.А.* Нефтяные сорбенты / Ф.А. Каменьщиков, Е.И. Богомольный. Москва-Ижевск : Регулярная и хаотическая динамика, 2005. 268 с.
2. *Бембель В. М.* Модификация целлюлозы в целях использования ее в качестве средства очистки от нефти и нефтепродуктов / В.М. Бембель, Л.М. Госсен и др // Теоретические и практические основы физико-химического регулирования свойств нефтяных дисперсных систем: сб. ИХН СОРАН. Томск, 1997. С. 117—124.
3. Авт. свид. № 1214595. Способ очистки поверхности воды от нефти. Бюлл. изобр. № 8. 1986.
4. Авт. свид. № 1305128. Способ очистки поверхности воды от нефти. Бюлл. изобр. № 15. 1987.
5. *Иванов Е.* Электрооборудование как источник пожара // Новости электротехники. 2001. 6(12).
6. *Пальгунов П.П.* Утилизация промышленных отходов / П.П. Пальгунов, М.В. Сумароков М. : Стройиздат, 1990. 352 с.
7. Утилизация твердых отходов / под ред. Д. Вильсона. М. : Стройиздат, 1985. Т. 1, 2.

© Стрелетов И.В., Москвичева Е.В., 2006