

Сорбционная доочистка судовых нефтесодержащих вод

И. Г. БЕРЕЗА, докт. техн. наук, проф. кафедры «Химия и экология»,

А. А. КУЧИНСКАЯ, аспирант

Е. И. ПЕТРОСЯН, аспирант, Государственный морской университет им. акад. Ф. Ф. Ушакова



Адсорбция — наиболее эффективный способ вторичной очистки судовых вод от нефтепродуктов, но его применение осложняется дороговизной и токсичностью сорбентов,

трудностями, связанными с их утилизацией. Снизить стоимость материала и, следовательно, повысить доступность технологии поможет использование новых природных материалов, в частности шунгита, показавшего во время экспериментов лучшие результаты очистки по сравнению с монтмориллонитом и керамзитом.

Очистка нефтесодержащих вод (НСВ) на морском транспорте считается одной из приоритетных экологических задач, поскольку нефть и нефтепродукты являются наиболее распространенными антропогенными загрязнителями, негативно влияющими на состояние морских экосистем.

К судовым НСВ относят так называемые льяльные воды машинно-котельных отделений судов. Состав льяльной воды с трудом поддается четкой классификации. В настоящее время в ее состав могут входить тяжелое топливо, смазочное масло, масло для гидравлических систем, моющие препараты, присадки к маслам, химикаты. В практике морских перевозок используется множество химических веществ: для мойки, ремонтных и сервисных работ в машинном отделении, — причем многие из них созданы на основе поверхностно-активных веществ, способствующих образованию нефтеводяных эмульсий, которые очень трудно разрушить в бортовой системе очистки льяльных вод.

В соответствии с требованиями Конвенции МАРПОЛ 73/78 и резолюцией МЕРС.107(49), вступившей в силу 1 января 2005 г., в международных водах разрешается сбрасывать за борт очищенные льяльные воды с концентрацией нефтепродуктов не более 15 мг/л . Таких показателей загрязнений в очищенной воде (с учетом концентрации нефтепродуктов в исходной воде $\sim 1000 \text{ мг/л}$) можно достичь лишь при двухступенчатой обработке льяльных вод [1].

Как правило, на судах мирового флота нефтеочистка производится сепараторами (гравитационными и флотаци-

онными установками), обеспечивающими содержание нефти в очищенной льяльной воде менее 100 мг/л , и фильтрами, доводящими содержание нефти в воде до 15 мг/л и менее за счет коалесценции, мембранной и адсорбционной фильтрации и коагуляции.

Как известно из практики, только адсорбция позволяет извлекать нефтепродукты из стойких мелкодисперсных нефтеводяных эмульсий независимо от химической устойчивости загрязнений и очищать НСВ до минимальных остаточных концентраций. Эта безынерционная равновесная технология успешно используется как в стабильных условиях, так и при морском волнении. Данный метод тонкой очистки судовых льяльных вод соответствует требованию резолюции МЕРС.107(49): «Помимо проверки качества удаления из льяльной воды нефтепродуктов сепараторы (фильтры), предназначенные для очистки, должны тестироваться на стойких эмульсиях (с включением тонкодисперсных частиц и химикатов на основе ПАВ)» [1].

В настоящее время в судовом очистном оборудовании в качестве фильтрующих материалов на второй стадии очистки льяльных вод в основном используют угольные или синтетические сорбенты. Процесс изготовления высококачественных активных углей сложен и длителен, требует затрат большого количества высококачественных материалов, энергии, топлива, использования специализированного оборудования, поэтому стоимость таких сорбентов высока (как в России, так и за рубежом). Синтетические сорбенты имеют ряд недостатков: материал обычно одноразо-

вого использования, с трудом утилизируется, токсичен. Эти обстоятельства вынуждают искать новые, более дешевые фильтрующие материалы.

С целью разработки технологии доочистки судовых льяльных вод от нефтепродуктов с использованием новых сорбирующих материалов были исследованы природные минералы шунгит и монтмориллонит, а также дробленый керамзит.

Экспериментальное исследование

Адсорбция из водных растворов — процесс чрезвычайно сложный, и поэтому, несмотря на его длительное практическое применения, пока отсутствуют расчетные зависимости, пригодные для всех случаев. Основную информацию об эффективности применения конкретных материалов в качестве адсорбентов несут изотермы адсорбции — зависимости адсорбционной емкости (A , мг/г) от концентрации сорбируемого вещества в растворе (c , мг/дм³), а также кинетические характеристики процесса в конкретных гидродинамических условиях [2].

Экспериментальные исследования по определению адсорбционных характеристик материалов (шунгита, монтмориллонита, керамзита) проводили на льяльной воде, прошедшей первую стадию обработки — сепарацию, с исходной концентрацией нефтепродуктов 50 мг/дм^3 ($\sim 56 \text{ мг/л}$) в статическом режиме.

Адсорбционное равновесие в системе «нефтеводяной раствор — сорбент» изучалось следующим образом. Постоянную навеску каждого образца сорбента загружали в водные растворы с переменной концентрацией нефтепродуктов, встряхивали до достижения адсорбционного равновесия, затем отфильтровывали и в фильтрате определяли концентрацию нефтепродуктов. Величина равновесной адсорбции рассчитывалась по формуле

$$A_p = (C_o - C_p)V/m,$$

где A_p — адсорбция, мг/г;

C_o , C_p — исходная и равновесная концентрации нефтепродуктов в растворе соответственно, мг/дм³;

V — объем исследуемого раствора, дм^3 ;
 m — масса образца сорбента, г

Результаты

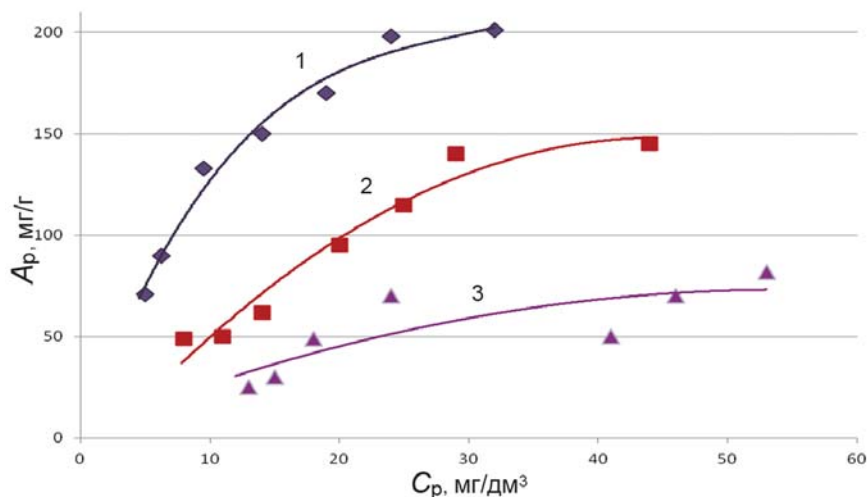
В ходе предварительных исследований было установлено, что для достижения адсорбционного равновесия достаточно 20 ч. Концентрация нефтепродуктов в растворе изменялась от 5 до 60 $\text{мг}/\text{дм}^3$.

По результатам были построены изотермы адсорбции нефтепродуктов из раствора льяльных вод (см. рис.). Изотермы — один из основных критериев оценки сорбционных свойств исследуемых материалов, они определяют зависимость активности адсорбента от концентрации адсорбата в условиях равновесия.

Анализ изотерм показал, что все три адсорбента по отношению к нефтепродуктам обладают позитивной адсорбционной активностью: изотермы имеют выпуклую форму [2; 3]. Степень извлечения нефтепродуктов, определенная в равновесных условиях при сорбции из постоянного объема раствора с фиксированными значениями концентрации и отношения массы адсорбента к массе раствора, увеличивается в ряду керамзит < монтмориллонит < шунгит. Так, для равновесной концентрации (C_p) 15 $\text{мг}/\text{дм}^3$ величины удельной адсорбции (A) составили: для шунгита — 150 $\text{мг}/\text{г}$, для монтмориллонита — 70 $\text{мг}/\text{г}$, для керамзита — 40 $\text{мг}/\text{г}$.

Согласно теории диффузионного массопереноса, используемой в водоочистке при разработке процессов адсорбции, скорость процесса определяется скоростью переноса молекулы растворенного вещества через вязкий пограничный слой жидкости к внешней поверхности зерна адсорбента (внедиффузионная кинетика) и скоростью переноса молекул адсорбируемого вещества внутри зерна адсорбента (внутридиффузионная кинетика). До тех пор, пока общая скорость процесса определяется внешним массопереносом, процесс можно интенсифицировать, увеличивая турбулентность течения жидкости. Если же скорость адсорбции контролируется внутренним массопереносом, то повышение скорости потока повлиять на процесс не может, и для заданного адсорбента единственным путем ускорения достижения адсорбционного равновесия является сокращение пути внутренней диффузии за счет уменьшения радиуса зерна адсорбента [3].

Вследствие этого для адсорбционной технологии очистки воды важно



Изотермы адсорбции нефтепродуктов из льяльных вод: 1 — шунгит; 2 — монтмориллонит; 3 — керамзит.

выявить характер массопереноса в конкретных условиях технологического процесса и определить граничные условия, при которых наступает переход от контролирующего скорость адсорбции внешнего массопереноса к контролирующему внутреннему массопереносу.

Наиболее наглядным способом разграничения внешне- и внутридиффузионных стадий массопереноса является исследование зависимости скорости адсорбции от гидродинамического режима движения жидкости [3; 4].

В процессе экспериментальных исследований доочистки льяльных вод от нефтепродуктов зависимость скорости адсорбции от гидродинамического режима движения жидкости определялась на фильтровальной колонке при скоростях потока: $v_1 = 2$ м/ч, $v_2 = 4$ м/ч, $v_3 = 6$ м/ч. Следует отметить, что в данной серии опытов процесс адсорбции не достигал равновесного состояния.

Как следует из результатов эксперимента (см. таблицу), скорость адсорбции при использовании в качестве адсорбентов шунгита, монтмориллонита, керамзита наглядно возрастает при

увеличении скорости подачи жидкости на фильтровальную колонку, что свидетельствует о том, что процесс адсорбции нефтепродуктов из судовых льяльных вод протекает по механизму внешедиффузионной кинетики.

На основании комплекса экспериментальных исследований доочистки льяльных вод от нефтепродуктов сделан вывод о том, что все примененные сорбенты обладают позитивной адсорбционной активностью. При этом для практической реализации сорбционной очистки льяльных вод рекомендован шунгит.

ЛИТЕРАТУРА

1. Резолюция МЕРС.107(49) «Пересмотренные руководство и технические требования по оборудованию для предотвращения загрязнения из льял машинных помещений судов». СПб.: ЦНИИМФ, 2004.
2. Когановский А. М., Клименко Н. А. Адсорбция органических веществ из воды. СПб.: Химия, 1996.
3. Фролов В. А. Процессы и аппараты химической технологии. СПб.: Химиздат, 2003.
4. Пономарев В. Г., Иоакимис Э. Г. Образование и очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. М.: Союз Дизайн, 2009.

Зависимость скорости адсорбции C_i ($\text{мг}/\text{дм}^3$) от режима движения воды при исходной концентрации нефтепродуктов 50 $\text{мг}/\text{дм}^3$

Сорбент	v , м/ч	t , ч			
		0,5	1,0	1,5	2,0
Шунгит	2	30	24	21	19
	4	28	21	18,5	17
	6	27	20	19	16
Монтмориллонит	2	36	30	26	24
	4	34	28	25	22
	6	32	24	21	19
Керамзит	2	41	35	32	29
	4	39	36	28	25
	6	36,5	30	26	23