УДК 66.023.2

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА И НЕФТЕПРОДУКТЫ

© И.В. Котельникова, В.Л. Головашин, С.И. Лазарев

Ключевые слова: мембрана; ультрафильтрация; нефтепродукты; поверхностно-активные вещества.
Проведено исследование кинетических характеристик мембранного разделения растворов, содержащих нефтепродукты и поверхностно-активные вещества. Приведена технологическая схема разделения таких растворов. Рассчитаны коэффициенты задержания для ультрафильтрационных мембран УФМ-100.

Нефтепродукты являются одними из наиболее распространенных антропогенных загрязнителей поверхностных водоемов и водотоков, а в некоторых регионах также и подземных источников питьевого водоснабжения. Они попадают в окружающую среду в результате техногенных аварий, сброса неочищенных или недостаточно очищенных нефтесодержащих сточных вод и в значительном количестве вследствие неорганизованного отвода ливневого и талого стоков с территорий, загрязненных различными нефтепродуктами и маслами. Поэтому проблема эффективной очистки нефтесодержащих сточных вод, наряду с другими мероприятиями по предотвращению загрязнения водных источников нефтепродуктами, является одной из наиболее актуальных в современных условиях, тем более что ПДК этих веществ в водоемах и водотоках рыбохозяйственного назначения установлена на уровне 0,05 мг/л [1].

Нефтепродукты и близкие к ним по свойствам масла содержатся в производственных сточных водах подавляющего числа предприятий промышленности, транспорта и сферы услуг, поверхностном стоке с территорий этих предприятий, а также отработанных технологических растворах различного назначения – смазочно-охлаждающих жидкостях, моечных и обезжиривающих растворах и тому подобных эмульсиях производственного назначения.

В настоящее время накоплен достаточно большой опыт для оптимального решения большинства технологических и технических проблем, возникающих при очистке нефтесодержащих сточных вод. Вместе с тем во многих случаях на практике реализуются проекты, в которых не учтены особенности состава нефтесодержащих стоков и свойства содержащихся в них загрязняющих веществ. Так, в первую очередь, не учитывается то, что нефтесодержащие сточные воды являются многокомпонентными и многофазными водными системами.

Нефтесодержащие стоки практически всегда одновременно с нефтепродуктами содержат также механические частицы, поверхностно-активные вещества, органические соединения и, во многих случаях, тяжелые металлы. При разработке технологических схем очистки, кроме многокомпонентности этих сточных вод, необходимо непременно учитывать состояние и степень агрегативной устойчивости нефтепродуктов, содержащихся в сточных водах. Очищенные производственные сточные воды НПЗ, как правило, используются повторно в системах промышленного водоснабжения предприятия либо выпускаются в поверхностные водоемы – приемники сточных вод. Средняя концентрация нефтепродуктов в таких водах 14,1 мг/л, СПАВ – 0,495 мг/л [2]. Для биохимической очистки сточных вод НПЗ обычно используют одно- и двухступенчатые аэротенки, которые не обеспечивают удаление как специфических загрязнений (нефтепродукты, фенол, СПАВ и др.), так и соединений азота. Также традиционно для разделения жидких смесей используются экстракция, ректификация и ряд других физико-химических методов, но они обладают рядом недостатков.

Недостатками электрокоагуляции являются значительный расход электроэнергии (0,2–0,3 кВТ-ч/м^3) и коагулянтов, а также загрязнение разделяемых водных растворов коагулянтами. Флотационная очистка очень дорогостоящая (в два раза превышает стоимость реагентной очистки), что исключает невозможность достичь глубокой очистки от примесей органического характера.

Недостатками экстракционного разделения являются: сложность аппаратурного оформления, применение дорогостоящих экстрагентов, загрязнение разделяемых растворов экстрагентами.

Сорбционная очистка дорогостоящая в обслуживании, требует частой регенерации ионообменных смол и активированного угля.

К недостаткам процесса биохимической очистки относятся длительность процесса, большие площади очистных сооружений, а также результаты биохимического окисления выделения промежуточных веществ, отравляющих воздушный бассейн. Так, например, в результате биохимического разложения веществ, находящихся в водных растворах спиртовых производств, выделяются промежуточные вещества – это скидол, скатол и др. – с неприятным запахом, отравляющим воздух [3].

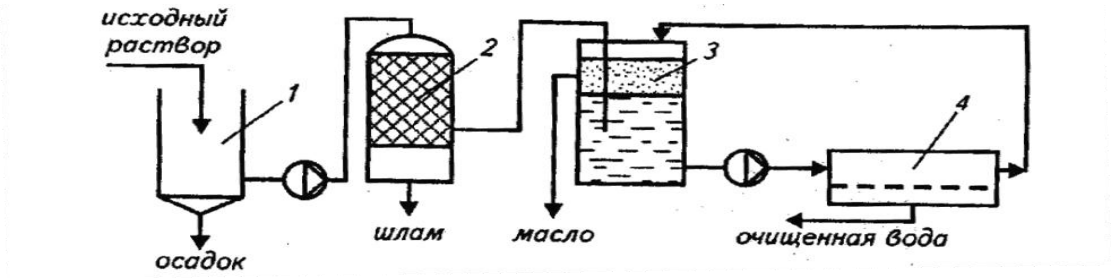

Рис. 1. Технологическая схема очистки нефтесодержащих сточных вод: 1 – отстойник; 2 – механический фильтр; 3 – сборник-разделитель; 4 – мембранный аппарат

Выбор метода очистки сточных вод нефтетранспортных предприятий зависит от многих факторов: количества сточных вод различных видов, их расходов, возможности и экономической целесообразности извлечения примесей из сточных вод, требований к качеству очищенной воды при ее использовании для повторного и оборотного водоснабжения и сброса в водоем, мощности водоема, наличия районных или городских очистных сооружений.

Мембранная технология является одной из наиболее перспективных отраслей химических технологий, служащая для решения ряда важных практических задач. С помощью мембранных процессов, в частности ультрафильтрации, можно решить проблему очистки и утилизации техногенных отходов и образований. По сравнению с традиционными методами разделения жидких растворов ультрафильтрационное разделение обладает рядом значительных преимуществ – компактностью аппаратуры, малой металлоемкостью, отсутствием вредных реагентов, малым энергопотреблением и простотой конструктивного оформления.

Очистка нефтесодержащих сточных вод должна обеспечивать:

– максимальное извлечение ценных примесей для использования их по назначению;

– применение очищенных сточных вод в технических процессах;

– минимальный сброс сточных вод в водоем.

Очистка нефтесодержащих сточных вод производится в несколько этапов (рис. 1).

На первом этапе очистку проще всего осуществлять в нефтеловушках, оборудованных механизмами для сбора и удаления слоя уловленных нефтепродуктов. В последнее время из-за наличия практически во всех нефтесодержащих водах взвешенных веществ получают достаточно широкое применение комбинированные установки – отстойники-нефтеловушки.

После нефтеловушек производится доочистка нефтесодержащих вод от растворенных нефтепродуктов для получения очищенных вод с качеством, допускающим их сброс в водоемы или водотоки.

Ультрафильтрация на этом этапе применяется при необходимости одновременного обессоливания очищаемых вод, а процессы окисления – в случае присутствия в этих водах окисляемых неорганических и органических веществ, концентрация которых при сбросе в водоемы или водотоки ограничена действующими нормативами. Как свидетельствует многолетняя практика, надежная качественная очистка нефтесодержащих вод возможна исключительно при реализации многоступенчатых технологических схем извлечения нефтепродуктов и других загрязняющих ингредиентов. Попытки использования простых решений для получения очищенных вод требуемого качества дают только кратковременный эффект и не пригодны при длительной эксплуатации очистных сооружений.

Проводились исследования на ультрафильтрационной мембране УФМ-100.

Из приведенных на рис. 2 зависимостей видно, что увеличение удельного потока приводит к снижению значений коэффициента задержания. Это обусловлено тем, что при повышении давления растворенные вещества проскакивают через мембрану вместе с растворителем, поскольку ультрафильтрационные мембраны обладают значительной производительностью, и при оттоке растворителя через мембрану начинает значительно проявляться явление концентрационной поляризации, при котором возрастает так же диффузионный перенос вещества через мембрану.

На основе анализа полученных экспериментальных данных было принято решение применить для расчета коэффициента задержания методику, предложенную Б.В. Дерягиным, Н.В. Чураевым, В.М. Старовым и Г.А. Мартыновым.

$$k = \frac{1}{1+\left(\frac{1}{k\cdot k_1}-1\right)\left[1-\exp\left(-\frac{G\cdot k\cdot k_2}{P_a}\right)\right]\cdot\exp\left(-G\cdot k_3\right)},$$

где k_1, k_2, k_3 – коэффициенты, зависящие от типа мембраны и раствора; P_a – коэффициент диффузионной проницаемости мембран.

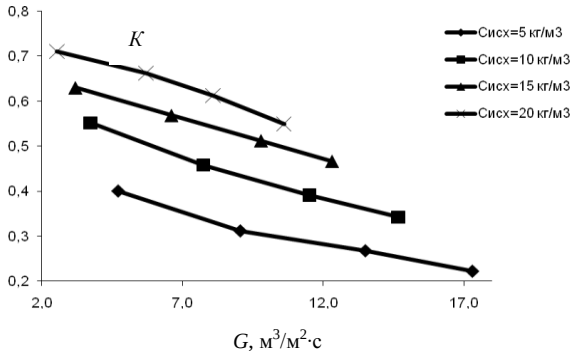

Рис. 2. Зависимость коэффициента задержания от удельного потока растворителя для мембраны УФМ-100

Таблица 1

Значения коэффициентов k_1, k_2, k_3 в уравнении

Компонент	Мембрана	k_1	k_2	k_3
Триполифосфат натрия	УФМ-100	31,650	0,250	8186,144

После обработки экспериментальных данных были получены конкретные значения коэффициентов k_1, k_2, k_3 для мембран и компонентов, содержащихся в исследованных растворах (табл. 1).

Сравнение экспериментальных и расчетных значений коэффициентов задержания мембран дало удовлетворительный результат. Расхождение не превышает ±10 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Анапольский В.Н., Олиферук С.В., Романенко А.П.* Очистка нефтесодержащих сточных вод // С.О.К. («Сантехника. Отопление. Кондиционирование»). 2011. № 1. С. 27-31.
2. *Швецов В.Н., Морозова К.М., Семенов М.Ю., Пушников М.Ю.* Очистка сточных вод биомембранными методами // ВСТ. 2008. № 3. С. 39-42.
3. *Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С.* Техника защиты окружающей среды. М.: Химия, 1969. 526 с.

Поступила в редакцию 16 января 2012 г.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.

Kotelnikova I.V., Golovashin V.L., Lazarev S.I. KINETIC CHARACTERISTICS STUDIES FOR MEMBRANE SEPARATION OF SOLUTION CONTAINING SURFACTANT AND PETROLEUM PRODUCTS

Kinetic characteristics studies for the membrane separation of solutions containing the surfactant and petroleum products are conducted. Shows the flow chart of the solution separation. Calculated detention coefficients for ultrafiltration membranes UFM-100.

Key words: membrane; ultrafiltration; petroleum products; surfactants.