

УДК 502.55

Экономические аспекты применения сорбентов на основе сельскохозяйственных отходов для очистки природных вод от нефти и продуктов на ее основе

Канд. хим. наук Ямансарова Э.Т. slusarann@rambler.ru

Хасанова Д.Н. dilya_hasanova@mail.ru

Д-р хим. наук, профессор Абдуллин М.И. slusarann@rambler.ru

Громыко Н.В. umatovo114000@yandex.ru

Башкирский государственный университет

450076, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. З. Валиди, д. 32

В статье раскрывается проблема очистки природных вод. Известно, что в настоящее время содержание органических и неорганических токсичных примесей в водах промышленных предприятий в несколько раз превышает предельно допустимую концентрацию, в результате чего создается повышенная рекреационная нагрузка на водоемы. Загрязненная вода негативно влияет на человека, водных обитателей, растений и микроорганизмов. Одним из наиболее перспективных и эффективных методов очистки воды является сорбционный метод. В статье приводится обзор сорбентов на основе подсолнечной лузги и гречишной шелухи. В ходе проведенных испытаний установлена их эффективность поглощения нефтепродуктов, а также экономическая рациональность использования. Полученные сорбенты не уступают по сорбции нефтепродуктов известным промышленным сорбентами (уголь активированный, торфяной сорбент «Сорбонафт»). Следует отметить, что получение данных сорбентов целесообразно в экологическом и экономическом плане ввиду низкой стоимости материалов, простоты получения, высоких сорбционных свойств, возможности утилизации вторичного сырья. Перспективность с экономической точки зрения основана на том что расчеты стоимости единицы получаемых сорбентов и сопоставлены с затратами на производство промышленных материалов.

Ключевые слова: экология водных ресурсов, лузга подсолнечника, шелуха гречихи, нефтепродукты, адсорбционная способность, водопользование, водопотребление, водные объекты, нефть, природные воды.

doi:10.17586/2310-1172-2016-9-1-118-122

Economics aspects of sorbents based on agricultural waste for natural waters from oil products on its basis

Ph.D. Yamansarova E.T. slusarann@rambler.ru

Khasanova D.N. dilya_hasanova@mail.ru

D.Sc., professor Abdullin M.I. slusarann@rambler.ru

Gromyko N.V. umatovo114000@yandex.ru

Bashkir State University

450076, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, Z. Vaidi str., 32

The article reveals the problem of water purification. It is known that at the moment the content of organic and inorganic toxic impurities in the water industry is several times the maximum permissible concentration resulting in a heightened burden on the recreational waterways. Contaminated water adversely affects the rights, aquatic life, plants and microorganisms. One of the most promising and effective methods of water purification method is sorption. The article provides an overview of sorbents based on sunflower husks and buckwheat hulls. During the tests set their absorption efficiency of petroleum products, as well as the use of economic rationality. These sorbents are not inferior in oil sorption known industrial sorbents (activated charcoal, peat sorbent «Sorbonaft»). It should be noted that it is advisable to obtain data sorbents in environmental and economic terms, due to the low cost of materials, easy manufacturing, high sorption properties, the possibility of recycling of secondary raw materials. Prospectively from the economic point of view based on the fact that the calculation of the unit cost of sorbents obtained and compared with the cost of production of industrial materials.

Keywords: ecology water, sunflower husks, buckwheat hulls, oil, absorption capacity, water use, water use, water bodies, oil, natural waters.

Чрезмерно интенсивное развитие промышленности, в частности нефтяной и нефтехимической, оказывают негативное воздействие на окружающую среду.

При стремительной добыче нефти происходит необратимое загрязнение биосферы Земли: почвы, атмосферы, а также водных ресурсов планеты.

В грунтовых водах часто предельная допустимая концентрация вредных примесей превышена в несколько десятков раз вследствие необратимого загрязнения нефтепродуктами, остатками нефти, буровыми растворами, в результате чего она становится опасной и непригодной для употребления [1, С. 121]. Поступление нефтепродуктов в реки, озера, моря приводит к гибели рыб, водных микроорганизмов, растений. Поэтому очистка воды от нефтяных загрязнений очень востребована и актуальна для здоровья населения, экологии планеты и в промышленном производстве.

В настоящее время очистку природной воды от нефтепродуктов осуществляют с применением химических, физико-химических, механических методов, а также с привлечением микробиологии. К сожалению, большинство из них дорогостоящи вследствие использования недешевых реагентов, микроорганизмов, аппаратуры, поэтому основной задачей является поиск и внедрение новых методов, технологий, которые бы позволяли удалять примеси с минимумом финансовых и энергетических затрат [2, С. 18–19].

Поиск эффективных и экологически безопасных методов очистки природной воды от углеводородсодержащих примесей является важным приоритетным направлением в защите окружающей среды. Перспективным методом является использование нефтяных сорбентов [3, С. 75]. Сорбция – один из наиболее эффективных и рациональных методов, широко применяется для ликвидации разливов нефти. С его помощью из воды удаляются всевозможные примеси, и их концентрация после обработки сорбентов в десятки и сотни раз меньше предельно допустимого концентрата (ПДК). Опыт последних лет демонстрирует, что на смену дорогих промышленных адсорбционных материалов производят новые сорбенты, получаемые на основе растительного сырья, основой которого является легко поддающаяся модификации целлюлоза.

Например, известны сорбенты на основе шелухи риса, соломы злаковых культур, скорлупы кокосового и грецкого орехов. Немаловажным является тот факт, что каждый регион может самостоятельно выбрать сырьевую базу для сорбентов в зависимости от направления сельского хозяйства. Например, в Республике Башкортостан таким сырьевым ресурсом может выступать лузга подсолнечника, ежегодные запасы которой составляют более 400 тонн. Большая часть лузги сжигается либо

используется в качестве подстилочного материала в животноводстве, что экономически и экологически невыгодно [4, С. 763; 5, С. 31]. Использование данных отходов для получения нефтяных сорбентов позволит не только получить эффективные материалы, но и одновременно связать их экологически безопасную ликвидацию с рациональным применением.

Экспериментальная часть проводилась на образцах подсолнечной лузги и шелухи гречихи, выращенных в Чишминском районе Республики Башкортостан. Сорбенты получали путем предварительного промывания сырья кипящей дистиллированной водой, после – раствором 50 % этанола (с последующей регенерацией растворителя) с целью удаления красящих веществ. Затем промытый материал обрабатывали концентрированной соляной кислотой (в случае кислотного сорбента), либо 4 %-ным раствором гидроксида натрия (низкотемпературный сорбент). Материалы, выдержанные в указанных реагентах в течение суток, промывали водой и заливали раствором едкого натрия (кислотно-щелочной сорбент) или подвергали шоковому замораживанию на 50 часов с последующей быстрой дефростацией при 1000 °С. Полученные сорбенты промывали вначале дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре [6–10].

Определение сорбционной способности полученных сорбентов основано на применении методик определения адсорбционной емкости [6–7, 11–15], основанных на измерении оптических плотностей растворов красителей (стандартный раствор иода и метиленового голубого с концентрацией 1500 мг/л), получаемых после контактирования материалов с ними в течение определенного времени.

Определение сорбционных характеристик по адсорбентам по отношению к нефтепродуктам определяли с помощью фотоколориметра КФК-2. Фотоколориметрическое определение нефтепродуктов основано на окислении углеводородного сырья концентрированной серной кислотой. Полученные соединения окрашены в темные тона, в результате чего хорошо поддаются измерению плотности их растворов [7, 12–14]. Нами были приготовлены водные эмульсии нефтепродуктов (бензин, дизельное топливо, керосин) различной концентрации и построены градуировочные графики по всем трем изучаемым загрязнителям. Для этого проводили серию измерений, отбрасывая недостоверные значения и промахи, находили среднее арифметическое полученных значений.

Объектами сравнения в экспериментальной части выступали активированный уголь и сорбент, используемый в бытовых фильтрах для воды марки «Аквафор». В табл. 1 представлены значения сорбционной ёмкости исследуемых материалов по отношению к иоду и метиленовому голубому.

Таблица 1

Значения сорбционной емкости сорбентов, получаемых на основе подсолнечной лузги

№	Вид сорбента	Сорбционная емкость мг/г	
		по иоду	по МГ
1.	Промытая лузга подсолнечника	114,8	105,0
2.	Промытые плодовые оболочки гречихи	107,7	97,4
3.	Лузга подсолнечника, подвергнутая кислотнo-щелoчной обработке	296,0	300,2
4.	Плодовые оболочки гречихи, подвергнутые кислотнo-щелoчной обработке	282,7	284,7
5.	Лузга подсолнечника, подвергнутая низкотемпературной обработке	236,1	248,1
6.	Плодовые оболочки гречихи, подвергнутые низкотемпературной обработке	230,2	236,0
7.	Уголь, активированный медицинский (для сравнения)	268,0	274,8
8.	Фильтр для воды «Аквафор» для сравнения	275,4	245,3

Статическая обменная емкость вычисляли по формулам:

$$COE = \frac{(C_{исх} - C_{равн}) * V}{g}, \Gamma_{элемента} / \Gamma_{сорбента}, \quad (1)$$

Степень извлечения нефтепродукта из воды:

$$E = \frac{C_{исх} - C_{равн}}{C_{исх}} * 100\%, \quad (2)$$

Коэффициент распределения (K), т.е. отношение концентрации нефтепродукта, содержащегося в сорбенте, к его концентрации в растворе:

$$K_z = \frac{(C_{исх} - C_{равн}) * V}{C_{равн} * g}, \text{ л/г}, \quad (3)$$

где COE – статическая обменная емкость, мг/г; g – масса сухого сорбента, г; V – объем приливаемой к сорбенту воды, л.; C_{исх.} – концентрация в исходной воде, г/г; C_{равн.} – равновесная (остаточная) концентрация в фильтрате, устанавливающаяся в воде.

Значения сорбционной емкости сорбентов, получаемых на основе подсолнечной лузги.

Полученные результаты эксперимента дали возможность рассчитать величину статической емкости сорбентов (COE), степень извлечения загрязнителя из воды (E) и коэффициент распределения (K) [7] (см. таблицы 2, 3).

Таблица 2

Адсорбционные характеристики полученных образцов

Образец	Адсорбция керосина			Адсорбция бензина			Адсорбция дизельного топлива		
	E, %	COE	K	E, %	COE, мг/г	K	E, %	COE, мг/г	K
I	57,6	3,7	0,132	51,4	5,7	0,106	66,4	16,2	0,197
II	60,0	3,9	0,150	67,6	7,5	0,208	66,0	16,0	0,194
III	73,8	4,8	0,282	77,5	9,3	0,342	85,7	20,9	0,297
IV	65,7	4,2	0,244	57,1	6,6	0,147	61,9	15,1	0,162
V	18,5	1,2	0,023	23,4	2,6	0,031	52,1	12,7	0,109
VI	58,4	3,8	0,141	56,2	6,3	0,135	68,1	17,0	0,212

*I. Лузга подсолнечника, подвергнутая кислотнo-щелoчной обработке.

II. Лузга подсолнечника, подвергнутая низкотемпературной обработке.

III. Шелуха гречихи, подвергнутая кислотнo-щелoчной обработке.

IV. Шелуха гречихи, подвергнутая низкотемпературной обработке.

V. Уголь активированный медицинский марки БАУ (для сравнения).

VI. Сорбент торфяной «Сорбонафт».

Таблица 3

Кинетические характеристики сорбентов

Сорбционный материал	A, г/г	Суммарный объем пор по нефтепродуктам, мл/г
Лузга подсолнечника, подвергнутая кислотно-щелочной обработке	0,73	1,41
Лузга подсолнечника, подвергнутая низкотемпературной обработке	1,18	1,89
Шелуха гречихи, подвергнутая кислотно-щелочной обработке	2,68	2,37
Шелуха гречихи, подвергнутая низкотемпературной обработке	2,06	1,93
Уголь, активированный медицинский марки БАУ (для сравнения)	0,22	1,62
Сорбент торфяной «Сорбонафт»	2,35	1,97

Из экспериментальной части можно сделать вывод, что наибольшими сорбционными характеристикам обладает кислотно-щелочная шелуха гречихи, которая превосходит по данному критерию торфяной сорбент «Сорбонафт», выпускаемый промышленностью для ликвидации разливов нефти. Установлено, что процесс сорбции определяется микроструктурой адсорбента, который напрямую зависит от типа и условий проведения модификации исходного сырья. Нефтепродукты представляют собой органические соединения, большей частью которых

являются углеводороды, характеризующиеся длинно-цепными неполярными радикалами, в результате чего сорбция носит физическую природу и обусловлена Ван-дер-Ваальсовыми силами.

Для расчета экономической целесообразности использования полученных сорбентов нами был проведен расчет на 1 тонну изготовления единицы данного материала с включением затрат на затратах электроэнергии и необходимых модифицирующих реагентов представлены в табл. 4.

Таблица 4

Расчет стоимости производства 1 тонны сорбентов

Оборудование, реагенты и вспомогательные материалы	Кол-во	Кислотно-щелочной подсолнечный сорбент	Низкотемпературный подсолнечный сорбент	Торфяной сорбент «Сорбонафт»	Уголь активированный
Сырье	1 тонна	2600	2600	2000	2000
Расход электроэнергии для производства 1 тонны сорбента	кВт	530	870	1410	1700
Расход кристаллического гидроксида натрия для производства 1 тонны сорбента	кг	10 кг (400 - 500 руб.)	2 кг (80 - 100 руб.)	отсутствует	отсутствует
Расход соляной кислоты концентрированной для производства 1 тонны сорбента	л	20 л (580 - 650 руб.)	отсутствует	отсутствует	отсутствует
Расход воды для производства 1 тонны сорбента	м ³	2	1,5	3	3 - 3,5
Стоимость производства 1 тонны материала по ценовым показателям на 2015 год	руб.	5400	3620	8090	7460

Из проведенных расчетов следует, что получение эффективных нефтяных сорбентов на основе лузги подсолнечника выгодно с точки зрения экономики, так как средняя стоимость производства 1 т таких материалов составляет в среднем 4500 руб (по ценовым показателям в Республике Башкортостан на 2015 год). В то время как производство торфяного сорбента «Сорбонафт» и активированного угля обходится выше на 65–80 %, при этом сорбционные характеристики подсолнечных сорбентов выше.

Установлено, что наилучшими сорбционными свойствами обладает шелуха гречихи, подвергнутая кислотнo-щелочной обработке, превосходящая по сорбции нефтепродуктов промышленный торфяной материал «Сорбонафт» в среднем на 30 %; наименьшей емкостью – активированный уголь.

Наибольшей макропористостью и наибольшим объемом мезопор обладают материалы на основе лузги подсолнечника и шелухи гречихи, прошедшие кислотнo-щелочную обработку, и превосходят исходные материалы по сорбционной активности по отношению к йоду и метиленовому голубому в 2-2,5 раза. Результаты исследований свидетельствуют об эффективности растительного сырья, что открывает широкие возможности производства на его основе экологически безопасных, дешевых сорбентов.

Список литературы

1. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. – М., 1992. – 32 с.
2. ГОСТ 2874-82. Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством. – М., 1982. – 32 с.
3. ГОСТ Р 51593-2000. Вода питьевая. Отбор проб. – М., 2000. – 28 с.
4. ГОСТ Р 51871-2003. Устройства водоочистные. Общие требования к эффективности и методы ее определения. – М., 2003. – 32 с.
5. ОСТ 34-70-953.18-90. Воды производственные тепловых электростанций. Методы определения нефтепродуктов. Технические условия. – М., 1990. - 24 с.
6. Гудков А.Г. Механическая очистка городских сточных вод. - Вологда: Изд-во Вологодского государственного технического университета, 2003. – 152 с.
7. Онищенко Г.Г. Проблемы питьевого водоснабжения населения России в системе международных действий по проблеме: Вода и здоровье. Оптимизация путей решения. // Питьевая вода Сибири – 2006: материалы III науч. - практ. конф., 18–19 мая 2006 г. – Барнаул, 2006.
8. Зуева Е.Т., Фомин Г.С. Питьевая и минеральная вода. Требования мировых и европейских стандартов к качеству и безопасности. – М.: Протектор, 2003. – 320 с.
9. Беляев Е.Ю., Беляева Л.Е. Использование растительного сырья в решении проблем защиты окружающей среды. // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. № 8. С. 763–772.
10. Карелин Я.А., Попова И.А., Евсеева Л.А. и др. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. – М.: Стройиздат, 1982.

11. Роев Г.А., Юфин В.А. Очистка сточных вод и вторичное использование нефтепродуктов. – М.: Недра, 1987.

12. Роев Г.А. Очистные сооружения. Охрана окружающей среды. – М.: Недра, 1993.

13. Родионов А.И., Клушин В.П., Торочешников И.С. Техника защиты окружающей среды. Учебник для вузов. – М., Химия, 1989.

14. Стахов Е.А. Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятий хранения и транспорта нефтепродуктов. – Ленинград: Недра, 1983.

15. Ямансарова Э.Т., Громыко Н.В., Хасанова Д.Н., Абдуллин М.И. Перспектива применения сорбционных материалов для улучшения экологического состояния водных ресурсов. // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Экономика и экологический менеджмент», №1, 2015.

References

1. GOST 4453-74. Coal the active clarifying wood powdery. Specifications. – М, 1992. - 32 p.
2. GOST 2874-82. Drinking water. Hygienic requirements and control of quality. – М, 1982. – 32 p.
3. GOST P 51593-2000. Drinking water. Sampling. – М, 2000. – 28 p.
4. GOST P 51871-2003. Devices are water treatment. General requirements to efficiency and methods of her definition. – М, 2003. – 32 p.
5. OST 34-70-953.18-90. Waters production thermal power plants. Methods of definition of oil products. Specifications. – М, 1990. - 24 p.
6. Beeps A.G. Mekhanicheskaya purification of city sewage. - Vologda: Publishing house of the Vologda state technical university, 2003. – 152 p.
7. Onishchenko G.G. Problems of drinking water supply of the population of Russia in system of the international actions on a problem: Water and health. Optimization of solutions.//Drinking water of Siberia – 2006: materials III науч. - практ. конф., on May 18–19, 2006 – Barnaul, 2006.
8. Zueva E.T., Fomin G. S. Drinking and mineral water. Requirements of international and European standards to quality and safety. – М.: Protector, 2003. – 320 p.
9. Belyaev E.Yu., Belyaeva L.E. Use of vegetable raw materials in the solution of problems of environment protection.//Chemistry for the benefit of a sustainable development. 2000. No. 8. P. 763-772.
10. Karelin Ya.A., Popova I.A., Evseeva L.A., etc. Sewage treatment of oil refineries. – М.: Stroyizdat, 1982.
11. Swarms G. A., Yufin V.A. Sewage treatment and recycling of oil products. – М.: Subsoil, 1987.
12. Swarms G. A. Treatment facilities. Environmental protection. – М.: Subsoil, 1993.
13. Rodionov A.I., Klushin V.P., Torocheshnikov I.S. Tekhnika of environment protection. The textbook for higher education institutions. – М, Chemistry, 1989.
14. Stakhov E.A. Purification of oil-containing sewage of the enterprises of storage and transport of oil products. – Leningrad: Subsoil, 1983.
15. Yamansarova E.T., Gromyko N. V., Chasanoff D.N., Abdullin M. I. Perspektiva of use of sorption materials for improvement of an ecological condition of water resources.//NIU ITMO scientific magazine. "Economy and Ecological Management" series, No. 1, 2015.