

**О.Л. Матвеева**, канд. техн. наук,  
**Д.О. Демянко**, магістр екології,  
**А.В. Копиленко**, канд. техн. наук  
*Національний університет харчових технологій*  
**К.О. Шараєв**, студ.  
*Національний технічний університет України «КПІ»*

## ЕФЕКТИВНІСТЬ ЗАСТОСУВАННЯ СОРБЕНТІВ ПРИ ОЧИСТЦІ ЗАБРУДНЕНИХ ВОД

Розглянуто способи очищення води від забруднень рідкими вуглеводнями з використанням сорбентів. Проведено порівняльний аналіз найбільш широко використовуваних неорганічних, синтетичних, природних органічних та органомінеральних сорбентів.

**Ключові слова:** очистка води, нафтопродукти, сорбенти.

The potential of using sorbents is discussed to treat water from oil and oil products. The comparative analysis of the most common non-organic, synthetic, organic and natural organic sorbents is given.

**Key words:** water treatment, oil products, sorbents.

Сьогодні проблема забруднення водного середовища стоїть надзвичайно гостро. До числа найбільш поширених і небезпечних речовин, що забруднюють поверхневі, ґрунтові і стічні води, належать зокрема важкі вуглеводні мінерального походження.

Основними джерелами забруднень даного типу, окрім спеціалізованих нафтопереробних комплексів, завдяки своїй поширеності є транспортні підрозділи різноманітних підприємств, зокрема харчового профілю, а також підприємства що використовують у якості палива для котельного господарства мазут.

Існуюча екологічна ситуація вимагає розробки спеціальних норм захисту біосфери від забруднень вуглеводнями. На сьогоднішній день існує значний арсенал методів ліквідації поверхневих забруднень води, зокрема з використанням сорбентів. Гостро стоїть питання про доцільність організації сорбентів з місцевої сировини і відходів, що дозволить не лише оперативно вирішити екологічні проблеми, пов'язані з потрапляннями нафтопродуктів у стічні води, але і забезпечити істотний економічний прибуток, оскільки виробництво сорбентів надзвичайно вигідно при сформованому попиті.

При підготовці статті нами були зібрані численні відомості щодо ефективності застосування сорбентів при очищенні забруднених вод. Проведений аналіз характеристики використання різних сорбентів вказує на перспективу застосування природних органічних і органомінеральних сорбентів (деревна тріска і тирса, модифікований торф, висушені зернові продукти, шерсть, макулатура та ін.). Основними перевагами цих сорбентів є їх екологічна чистота, широка сировинна база, висока гідрофобність і нафтоємність при порівняно низькій вартості [1]. Перспективними нафтовими сорбентами є гідрофобні сорбенти на основі перліту, а також гідрофобізовані сорбенти, отримані з природних органічних матеріалів [2, 3].

Метою дослідження є проведення порівняльного аналізу ефективності застосування найбільш широко використовуваних сорбентів при очищенні нафтовмісних вод.

Зараз у світі виробляється або використовується близько 200 видів сорбентів для ліквідації забруднень нафтового походження, які можна класифікувати за різними ознаками: походженням, дисперсністю, призначенням, за способом утилізації. Якість сорбентів визначається, головним чином, їх ємністю по відношенню до нафти, ступенем гідрофобності, плавучістю після сорбції нафти або нафтопродуктів, можливістю десорбції, регенерації або утилізації сорбенту.

Розрізняють такі типи сорбентів: неорганічні, природні органічні і органічно-мінеральні, а також синтетичні.

В якості неорганічних сорбентів використовуються як відходи виробництва, так і матеріали природного походження. До таких сорбентів можна віднести глини різних видів, діатомітові породи, цеоліти, туфи, пемзу та інше. Для них характерна низька вартість і можливість великотоннажного виробництва. З іншого боку, якість неорганічних сорбентів неприйнятна з точки зору екологічних критеріїв. Передусім вони мають дуже низьку ємність (70 – 150 % по нафті) і абсолютно не утримують леткі фракції бензину, гасу, дизельного палива. При ліквідації розливів нафтопродуктів на воді неорганічні сорбенти тонуть разом з поглинутою речовиною, не вирішуючи проблеми очищення води від забруднень. Практично єдиними методами утилізації цих сорбентів є їх промивання екстрагентами або водою з поверхнево-активними речовинами, а також випалювання [4].

Синтетичні сорбенти виготовляються на основі гідратцелюлози, поліуретану в губчастому або гранульованому виді, також поліпропіленових волокон, формованих в неткані рулонні матеріали різної товщини, застосовується також формований поліетилен з полімерними наповнювачами і інші види пластиків. Найчастіше їх використовують в країнах з високорозвинутою промисловістю (США, країни ЄЕС, Японія). Синтетичні матеріали, як правило, мають високу нафтоємність, проте більшість з них токсичні (що обмежує їх використання у вигляді тонких порошоків), особливо у разі загорання [2].

Найбільш перспективними для ліквідації вуглеводневих забруднень є природні органічні і органічно-мінеральні сорбенти. Найчастіше застосовують деревну тріску і ошурки, модифікований торф, висушені зернові продукти, шерсть, макулатуру, відходи виробництва льону. Одним з кращих природних сорбентів, порівнянних за своєю здатністю до поглинання з модифікованим торфом, є шерсть. Вона може поглинути до 8 – 10 кг нафти на тону своєї маси, при цьому природна пружність шерсті дозволяє віджати велику частину летких нафтових фракцій. Проте після декількох таких віджимань шерсть стає непридатною для подальшого використання. Висока вартість шерсті, недостатня її кількість і високі вимоги до зберігання (шерсть притягує гризунів, комах, зазнає біохімічного перетворення) не дозволяють вважати її перспективним сорбентом [5].

Окрім шерсті ефективним сорбентом є ошурки, які добре і швидко поглинають забруднення, але ще краще вбирають вологу, тому для ефективного їх застосування потрібне попереднє їх насичення водовідштовхувальними речовинами, наприклад, жирними кислотами. Утворене гідрофобне покриття забезпечує гарну якість нафтових сорбентів, але є дуже недовготривалим. Аналогічною є ситуація по відношенню до торфу, який набагато перевершує по своїй потенційній сорбційній здатності ошурки і навіть шерсть.

В Україні широко використовується високоефективний сорбційний матеріал Екоморф для ліквідації аварійних розливів нафти і нафтопродуктів на основі екологічно чистої природної сировини — торфу. Адсорбенти на основі торфу здатні зібрати розливи з будь-якої поверхні і утримувати їх, не даючи повторно поширюватися. Для сорбенту Екоторф величина ємності за сировою нафтою складає 3 – 5 г/г. При обробці спеціальними модифікаторами нафтоємність торф'яних сорбентів може бути збільшена. При цьому плавучість в насиченому стані складає від 2 до 10 діб завдяки невеликій величині водопоглинання (70 – 100 %). При товщині плівки забруднень 0,1 см і температурі навколишнього середовища 12 – 15 °С економічна витрата при аварійних розливах складає 0,2 – 0,3 кг/м<sup>2</sup>. Сорбент характеризується простотою нанесення і збору вручну з використанням підсобних механічних пристосувань, або із застосуванням спеціальних нагнітальних і всмоктуючих устаткувань, авіаційної техніки. Утилізація нафтонасичених сорбентів здійснюється або спалюванням, або компостуванням з ґрунтом [6]. На основі деструкторів вуглеводнів і нафтопоглинаючих сорбентів в Україні створені препарати Еколан і

Родійл для очищення ґрунту і води від нафтових забруднень. В умовах модельних досліджень [7] з використанням цих препаратів досягнуто найбільше зниження концентрації вуглеводнів у воді за 7 діб на 89,6 %, в ґрунті за 3 місяці на 92,7 %, в нафтошламах за 6 місяців — на 92,1 %. Використання препаратів не спричиняє негативного впливу на гідробіонтів прісноводних екосистем. Головною перевагою даних сорбентів є здатність практично повністю ліквідувати нафтопродукти безпосередньо на місці застосування. При цьому, як сам сорбент, так і продукти його взаємодії з нафтопродуктами є екологічно нешкідливими і не вимагають спеціальної утилізації [8].

Використання вище розглянутих сорбентів полягає в їх розсіюванні вручну, механічними або пневматичними пристроями. Вилучення поглинутої речовини із сорбентів може відбуватися компресійними методами (віджимання на фільтр-пресах, центрифугах) чи термічними методами (відгін летких фракцій шляхом нагріву сорбентів без доступу повітря до 250 – 300 °С). Проте при використанні компресійних методів порушується структура сорбентів і їх ємність, що призводить до збільшення кратності їх регенерації при подальшому використанні. Ці методи можна використовувати лише з урахуванням термостійкості сорбційного матеріалу. Тому, новим рішенням в цій області є безреагентна фізико-хімічна обробка [1] природних матеріалів (торф, ошурки, відходи переробки сільськогосподарських продуктів) з отриманням нафтових сорбентів.

Перспективними сорбентами вуглеводнів є сорбенти на основі лузги гречки (ГС) та лузги рису (РС) [9]. З приведених у табл. 1 даних видно, що застосування сорбентів ГС і РС дозволяє ефективно вилучати нафтопродукти з гідросфери. Основними перевагами таких сорбентів є екологічна чистота і безпека, широка сировинна база, висока нафтоємність порівняно з невисокою вартістю. Загалом, цей матеріал розглядається як сировина для виготовлення активованого вугілля. Проте залишається недостатньо вивченою можливість використання термічно необробленої сировини. З іншого боку, це допоможе істотно понизити витрати на очищення води і тим самим забезпечити переробку лузги, яку часто відносять до категорії відходів.

Таблиця 1. Результати дослідження сорбентів РС и ГС

| Забруднювач | Сорбент | Маса сорбенту, г | Концентрація забруднювача у воді, г/л |                | Ступінь очищення, % |
|-------------|---------|------------------|---------------------------------------|----------------|---------------------|
|             |         |                  | До очищення                           | Після очищення |                     |
| Мазут М-20  | ГС-1    | 2,5              | 10                                    | 0,0020         | 99,0                |
|             | РС-11   | 2,5              | 10                                    | 0,0032         | 99,0                |
| Дизпаливо   | ГС-1    | 2                | 12                                    | 1,1            | 90,8                |
|             | РС-11   | 2                | 12                                    | 1,6            | 86,7                |
| Нафта       | ГС-1    | 1,8              | 9                                     | 0,025          | 99,0                |
|             | РС-11   | 1,8              | 9                                     | 0,014          | 99,8                |

Найбільш доступними для ліквідації забруднення водної поверхні є сорбенти на основі природної органічної сировини і відходів виробництва рослинного походження. Як правило, вони є органічною частиною існуючих екосистем. Тому, сорбенти на їх основі в найбільшій мірі відповідають екологічним вимогам.

У роботі [5] були розглянуті сорбенти на основі матеріалів природного органічного походження (деревина ошурків, керамзит, лузга вівса, торф, ековата, що отримана шляхом переробки пластикових пляшок та використаних медичних шприців) і досліджені їх адсорбційні властивості. Результати випробувань сорбційної ємності різних сорбентів наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Сорбційна ємність сорбентів

| Сорбент                       | Сорбційна ємність |
|-------------------------------|-------------------|
| Керамзит                      | 1,0               |
| Торф                          | 2,5               |
| Відходи лузги вівса           | 5,1               |
| Ековата з пластикових пляшок  | 14,7              |
| Деревина соснових ошурків     | 16,1              |
| Ековата з одноразових шприців | 40,5              |

Дані табл. 2 показують, що найбільшу сорбційну ємність по відношенню до нафти проявляє сорбент, виготовлений з відпрацьованих медичних шприців. По показнику сорбційної ємності даний сорбент значно перевищує такі широко відомі природні сорбенти, як цеоліти та торф.

Окрім розглянутих вище сорбентів для вилучення розливів рідких вуглеводнів з водної поверхні відомо використання гідрофобних сорбентів на основі перліту [2]. Ці сорбенти представлені гранулами різного розміру, які здатні поглинати з водних розчинів нафтопродукти до 35 % від власного об'єму за рахунок пористості і особливих властивостей поверхні, наданих їй спеціальною обробкою. Сировиною для отримання гідрофобних сорбентів є дешеві штучні алюмосилікатні матеріали (керамзит, перліт та ін.). Для отримання і регенерації гідрофобного сорбенту розроблені відповідний спосіб і пристрій [2]. При регенерації відпрацьованого сорбенту з нього вилучається зібраний нафтопродукт, який надалі може бути спрямований на переробку або утилізацію. Відпрацьований сорбент без регенерації може бути використаний у виробництві асфальтобетону. При цьому термін роботи фільтра із завантаженням 3 – 3,5 тон в залежності від умов експлуатації та ступеню забрудненості води складає від 10 місяців до двох років.

Основними сферами застосування сорбентів на основі перліту є: очищення нафтовмісних вод безпосередньо на судах (переносні фільтри із завантаженням перлітовим гравієм і т.п.); очищення поверхні водостоків від плаваючих нафтопродуктів; очищення промислових стоків (стаціонарні фільтри із завантаженням гідрофобізованим керамзитовим гравієм, перлітом, цегляною крихтою і т.п.), а також при аварійних розливах нафти (гідрофобізована мінеральна вата, легкий гравій типу перліту).

Останніми роками в Україні зроблені спроби створення порошкоподібних дисперсних сорбентів природного походження з попередньою їх гідрофобізацією. Цей метод дозволяє в короткий термін локалізувати вуглеводневу пляму і запобігти її розтіканню, досягаючи ступеня очищення 99 %. Перевага запропонованих сорбентів полягає в тому, що для сорбції забруднень даного типу використовуються дешеві природні матеріали, які утворюються в процесі видобутку сірки відкритим способом (бентоніт) і будівельного каменю (черепашника). При цьому добре розвинена їх поверхня забезпечує високі сорбційні властивості.

Синтез гідрофобних високодисперсних сорбентів на основі природної сировини не вимагає використання складної технології і значних матеріальних витрат і може бути реалізований у великотонажному масштабі. Результати досліджень агломерації плям забруднень в процесі сорбційного очищення гідрофобізованими сорбентами [5] представлені в табл. 3.

Таблиця 3

| Гідрофобізований сорбент | Нафто-продукт   | Співвідношення сорбент/нафтопродукт | Концентрація нафтопродукту у воді, мг/дм <sup>3</sup> |                | Ступінь очищення, % |
|--------------------------|-----------------|-------------------------------------|---|----------------|---------------------|
|                          |                 |                                     | До очищення   | Після очищення |                     |
| Природний бентоніт       | Дизельне паливо | 1:1,3                               | 1330  | 0,95           | 99,9                |
| Залізовмісний бентоніт   |                 | 1:1                                 | 1333  | 1,01           | 99,9                |
| Черепашник               |                 | 1:1,6                               | 1340  | 2,5            | 99,8                |
| Природний бентоніт       | Нафта           | 1:1,2                               | 1334  | 1,8            | 99,8                |

Наведені результати свідчать про ефективність очищення водної поверхні гідрофобізованими сорбентами, ступінь очищення яких досягає 99,8 %. В результаті сорбції утворюються стійкі агрегати, які легко вилучаються з водою механічними методами. Сорбент зменшує небезпеку повторного забруднення водної поверхні в результаті десорбції вуглеводнів і накопиченні їх в донних відкладеннях. Відпрацьовані сорбенти можуть використовуватися як для дорожнього покриття, замінюючи ґрунтову добавку, так і у виробництві пористого керамічного будівельного матеріалу.

**Висновки:** 1. Проведений аналіз методів сорбційного очищення води від нафтових забруднень вказує на перспективу використання в цьому процесі вуглецевмісних сорбентів, отриманих з природної целюлозовмісної сировини: деревної тирси, відходів переробки рису, гречки, бавовни, льону і інших сільськогосподарських культур. 2. За результатами аналізу еколого-економічних показників розглянутих сорбентів перспективними сорбентами рідких

вуглеводнів являються гідрофобні сорбенти на основі перліту, гідрофобізовані сорбенти отримані з природних органічних матеріалів. 3. На основі розглянутих сорбентів передбачається розробка нових екологічно безпечних сорбентів для ліквідації розливів забруднених вод.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Нефтяные загрязнения как решить проблему* / В.Ж. Арнс, О.М. Гридин, А.Л. Яншин // *Экология и промышленность России*. — 2008. — № 9. — С. 32 — 36.
2. *Эффективные сорбенты для ликвидации нефтяных разливов* / В.Ж. Арнс, О.М. Гридин // *Экология и промышленность России*. — 2006. — № 2. — С. 30 — 37.
3. *Очищення води від нафтопродуктів природними та модифікованими сорбентами* / М.С. Мальований // *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*. — 2007. — № 4. — С. 61 — 65.
4. *Неорганические адсорбенты из техногенных отходов для очистки сточных вод промышленных предприятий* / В.Д. Гладун, Н.Н. Андреева, Л.В. Акатьева, О.Г. Драгина // *Экология и промышленность России*. — 2007. — № 5. — С. 15 — 20.
5. *Ликвидация разливов нефти при помощи органических сорбентов* / Р.Н. Хлесткин, Н.А. Самойлов, А.В. Шеметов // *Нефтяное хозяйство*. — 2006. — № 2 — С. 46 — 49.
6. *Методи ліквідації нафтового забруднення з застосуванням сорбенту «Екторф»* / Г.А. Кожанова, В.І. Соловійов та ін. // *Вісник Одеського національного університету. Біологія*. — 2001. — № 2. — С. 154 — 157.
7. *Ногіна Т.М.* Новый комплексный биопрепарат для очищения грунта и воды від забруднень нафтою та нафтопродуктами / Т.М. Ногіна, В.С. Підгорський, О.М. Дульгеров, Т.У. Думанська // *Вісник Одес. нац. ун-те. Біологія*. — 2001. — Т. 6, вип. 4. — С. 224 — 227.
8. *Думанська Т.У.* Біоочищення водних басейнів від вуглеводнів нафти при використанні сорбенту / Т.У. Думанська, Т.М. Ногіна, В.С. Підгорський, С.Ю. Чернов, В.М. Устенко // *Вісник Одес. нац. ун-ту. Серія «Біологія»*. 2005. Т. 10, — вип. 7. С. 37 — 43.
9. *Изучение сорбционных свойств шелухи риса и гречки по отношению к нефтепродуктам* / Л.А. Земнухова, Е.Д. Шкорина, И.А. Филиппова // *Химия растительного сырья*. — 2005. — № 2. — С. 113 — 117.

*Одержана редколлегією 20.11.2011 р.*