

ӘОЖ 628.54

**ӨНДІРІСТІК АҚАБА СУЛАРДЫ СОРБЦИЯЛЫҚ ТАЗARTУ
ТЕХНОЛОГИЯСЫНДАҒЫ ЖАҢА ТЕХНИКАЛЫҚ ШЕШІМДЕР**

**НОВЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ СОРБЦИОННОЙ
ОЧИСТКИ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД**

**NEW TECHNICAL SOLUTIONS FOR INDUSTRIAL TECHNOLOGIESORPTION
PURIFICATION OF WASTEWATER**

*С.К.МЫРЗАЛИЕВА¹, Ж.Б. ХАМЗИНА², А.Ж.КЕРИМКУЛОВА¹
S.K.MYRZALIYEVA¹, ZH.B.KHAMZINA², A.ZH.KERIMKULOVA¹*

¹(Қ.И.Сатпаев атындағы Қазақ Ұлттық техникалық зерттеу университеті)

¹(Казакский Национальный исследовательский технический университет имени К.И.Сатпаева)

¹(Kazakh National research technical university after K.I.Satpaev)

²(Алматы технологиялық университеті)

²(Алматинский технологический университет)

²(Almaty Technological University)

E-mail: zhuldyz_hamzina@mail.ru

Мақалада сорбциялық технологияны пайдаланып мұнайөнімдерінен ақаба суларды тазартудың тәсілдері қарастырылған. Кеңінен пайдаланылатын бейорганикалық, синтетикалық, табиғи органикалық және органоминералды сорбенттерге талдаулар жасалған. Сорбенттерден, олардың түрлеріне байланысты мұнай өнімдерін шығарудың әдістері келтірілген. Сорбенттерге салыстырмалы сипаттамалар келтірілген. Мұнай ластаушыларынан ақаба суларды тазартудың сорбциялық әдісіне жүргізілген әдістер құрамында целлюлозасы бар табиғи шикізаттардан алынған: ағаш жоңқасының, күріш, мақта, зығыр және күнбағыс қалдықтарының және басқа да ауылшаруашылығы дақылдарының, яғни, құрамында көміртегі бар сорбенттерді пайдаланудың келешегін көрсетеді, бұл сорбенттер мұнай өндірумен айналысатын Қазақстанның батыс аймағының ақаба суларын тазарту үшін пайдаланылуы мүмкін.

В статье рассмотрены способы очистки сточных вод от нефтепродуктов с использованием сорбционных технологий. Проанализированы широко используемые неорганические, синтетические, природные органические и органоминеральные сорбенты; описаны методы извлечения нефтепродуктов из сорбентов в зависимости от их типа; показаны сравнительные характеристики сорбентов. Проведенный анализ методов сорбционной очистки сточных вод от нефтяных загрязнений указывает на перспективу использования в этом процессе углеродосодержащих сорбентов, полученных из природного целлюлозосодержащего сырья: древесных опилок, отходов переработки риса, хлопка, льна, подсолнечника и других сельскохозяйственных культур. Они могут быть успешно использованы для очистки сточных вод Западного региона Казахстана, занимающегося нефтедобычей.

The methods of water purification from oil products using sorption technology. A comparative analysis of the most widely used inorganic, synthetic, natural, organic and organic-mineral sorbents. The methods of extracting oil from the sorbents, depending on their type. The analysis methods of sorption purification of waste waters from oil pollution refers to the use of perspective in the process of carbonaceous sorbents derived from natural cellulose-containing raw materials: sawdust, waste rice processing, cotton, flax, sunflower and other crops can be successfully used for cleaning wastewater Western region of Kazakhstan, engaged in oil production.

Негізгі сөздер: ақаба сулар, мұнаймен ластану, сорбенттер, сорбциялық әдіс, өсімдік-текті сорбенттер.

Ключевые слова: сточные воды, нефтяные загрязнения, сорбенты, сорбционный метод, растительные сорбенты.

Key words: waste water, oil pollution, sorbents, the sorption method, vegetable sorbents.

Kіріспе

Мұнай және мұнай өнімдерімен ластанудың негізгі көздері мұнайөндіру кәсіпорындары, мұнайды қайта айдау және тасымалдау жүйелері, мұнай терминалдары және мұнай базалары, мұнайөнімдері қоймалары, темір-жол көлігі, өзен және теңіз мұнай құйылатын танкерлер, автокөліктерге жанармай құю кешендері, және станциялары. Жеке нысандарда жиналған мұнайөнімдері қалдықтарының көлемі 10000-100000 м³ құрайды. Мұнай шламдары және қалдықтарының қоймалары ластанған мұнай және мұнайөнімдерінен осындай тұрақты ластау көздеріне айнала бастады. Әрдайым тозығы жеткен құбыр желісінің және жабдықтардың әсерінен, сонымен қатар технологиялық талаптарды сақтамаудан мұнайдың апаттық жағдайда төгілуі жиі болады. Апаттық жағдайлардың және технологиялық талаптарды сақтамаудың әсерінен Қазақстанда мұнай және мұнайөнімдерін жоғалту жыл сайын 4,8 млн. т. жетеді; мұнаймен ластанудың 57% тұрмыстық және өнеркәсіптік қалдықтарды құрайды; 12% танкерлердің және мұнай платформаларының апатынан, 7% - атмосфералық жауын – шашыннан, ластанудың 24% мұхиттардың түбіне табиғи көздерден түседі.

Мұнаймен биосфераның ластануы алдымен биосфераны мұнаймен ластанудан қорғауда мұнайөндіруші компаниялар үшін арнайы ережелерді жасауды талап етеді. Мұндай шаралар жаңадан жасалатын техникалық реттемелерде, соның ішінде мұнай сорбенттерін пайдалану жоспарланған. Ең қолжетімді отандық сорбенттер, әсіресе, мұнай өндіру немесе мұнай өңдеу аймақтарынан тікелей алуға болатын өсімдіктекті сорбенттер [1].

Мұнаймен ластанудан мұнайшығару кәсіпорындары аймақтарында ақаба суларды мезгілінде және тиімді тазарту осы кәсіпорындардың негізгі экологиялық міндетіне жатады. Мұнай ластаушыларын жинау үшін сорбенттерді қолдану жолымен бұл міндет өз шешімін табады.

Зерттеу әдістері және нысандары

Мұнайдан ақаба суларды тазартудың сорбциялық технологияларының негіздері. Қазіргі таңда әлемде төгілген мұнайды жою мақсатында шамамен екі жүзден аса әр түрлі

бейорганикалық, табиғи органикалық және органоминералдық, сонымен қатар синтетикалық сорбенттер өндірілуде және пайдалануда. Сорбенттердің сапасы мұнайға қатынасы бойынша сыйымдылығымен, гидрофобтылық дәрежесімен, мұнайдың сорбцияланғаннан кейінгі қалқымалылығымен, мұнайдың десорбциялану мүмкіндігімен, сорбенттің регенерациялануымен немесе қайта пайдаға асырылуымен анықталады. Сорбенттерді қолдану мұнайды жинаудың механикалық әдістеріне сәйкес келеді. Бұл ретте механикалық әдістер мұнайды белгілейтін және эмульсияның түзілуін болдырмайтын сорбенттерді пайдалануға дейін және кейін де қолданылады [2].

Бейорганикалық сорбенттер. Мұндай сорбенттерге әр түрлі балшықтар, диатомитті жыныстар (негізінен борпылдақ диатомит - кизельгур), құм, цеолиттер, туфтар, пемза және т.б. жатады. Балшық пен диатомиттер құнының арзандығына және ауыр тонналы өндіріс мүмкіндігіне байланысты сорбенттер нарығында нақты негізгі тауарды құрайды. Дегенмен, бейорганикалық сорбенттерді қолдану экологиялық факторлар тұрғысынан тиімсіз. Ең алдымен олар өте төмен сыйымдылыққа ие (мұнай бойынша 70-150% және бензин, керосин жеңіл фракцияларын, дизельді отын түрлерін ұстамайды). Суда төгілген мұнайды тазарту баысында бейорганикалық сорбенттер мұнаймен бірге батып кетеді, сондықтан бұл сорбенттер ластаудан ақаба суды тазарту мәселелерін толық шеше алмайды. Бұл сорбенттерді қайта пайдаға асырудың бірден бір әдісі оларды экстрагенттермен шаю, сонымен бірге оларды күйдіру.

Синтетикалық сорбенттер. Синтетикалық материалдарды мұнайхимия өнеркәсіптері жоғары дамыған мемлекеттерде жиі пайдаланады (АҚШ, ЕЭО елдері, Жапония). Негізінен оларды түрлі қалыңдықта тоқылмаған орамды материалдарды қалыптастырған полипропиленді талшықтардан жасайды. Одан басқа, кеуекті немесе түйіршіктелген түрде полиуретан, полимермен толтырылған полиэтилен және пластиктердің басқа түрлері де пайдаланылады.

Табиғи органикалық және органоминералды сорбенттер. Сорбенттердің бұл түрі

мұнай ластаушыларынан бөлу үшін ең перспективті. Ағаш жоңқалары, модификацияланған шымтезек, кептірілген астық өнімдері, жүн, макулатура жиі қолданылады. Модификацияланған шымтезекпен өзінің мұнай сыйымдылығы бойынша салыстырғанда бірден – бір жақсы табиғи сорбентке жүн жатады. Бір килограмм жүн 8-10 кг-ға дейін мұнайды жұтады, сонымен қатар жүн табиғи тығыздығы төмен мұнай фракцияларының үлкен бөлігін сығады. Өкінішке орай, осындай бірнеше сығылудан кейін жүн битуммен қанығады да, ары қарай пайдалануға жарамсыз болып қалады. Жүн құнының қымбаттылығына және оның аздығына, жүнді сақтаудың қатаң талабына байланысты (жүн кеміргіштерді, жәндіктерді тартады, биохимиялық айналымдарға ұшырайды) жүнді перспективті сорбенттердің қатарына жатқызуға болмайды. Жүннен басқа мұнайөнімдерінің тиімді сорбенттері қазіргі таңда негізінен күйдіретін, зығыр өндірісінің қалдықтары болып табылады. Сондықтан, зығырдан мұнай сорбенттерін және белсенді көмірді алу технологиясын жасау перспективті бағыт табылады. Мұнай сорбенттерін және белсенді көмір өндірісі үшін негізгі шикізат-діншелер, қазіргі уақыт-

та шамамен жылына 195 мың т. құрайды. Құрылыс қажеттіліктеріне және отын ретінде шамамен 40% пайдаланылады. Егер қалған 60% (120 мың т.) теңдей мұнай сорбентін және белсенді көмірді өндірісе, онда өндірілген өнімнің құндылығы 42 млн долларға жетеді. (1 кесте). Егер мұнай сорбенті және белсендірілген көмір өндірісі құрылғының жалпы құны 10 млн АҚШ долларын құраса, бұл бағдарлама зығыр өнімдерін толығымен пайдалануға мүмкіндік береді және зығыр зауыттары ауданында діншелер үйінділерін қысқартудан экологиялық жағдайын едәуір жақсартады. Қазіргі уақытта зығырды тереңінен өңдеу бойынша жоба жасалған.

Ағаш жоңқаларының мұнай және мұнайөнімдерін жақсы және тез сіңіретіндігін ескеру қажет, сонымен қатар жоңқа ылғалды жақсы сіңіреді, сондықтан оларды су жұкпайтын күйге дейін май қышқылдарымен өңдеу қажет. Түзілген гидрофобты жабынды мұнай сорбенттерінің ұтымды қасиетін қамтамасыз етеді, бірақ аса қысқа мерзімді. Осыған ұқсас шымтезек өзінің сорбциялық қасиеті бойынша ағаш жоңқасынан, тіптен жүннен де асып түседі.

1-кесте. Мұнай сорбенттері және белсендірілген көмір өндірісінің құнының бағасы

Өндірілген зат	Шикізат, мың т.	Өнім	1 т өнімнің құндылығы, АҚШ доллар	Жалпы шығындар, АҚШ млн. доллар
Мұнай сорбенті	60	30	400	12
Белсендірілген көмір	60	20	1500	30
Барлығы				42

Нәтижелері және талқылау

Жоғарыда жазылған сорбенттерді қолдану оларды ластану бетіне қолмен, механикалық немесе пневматикалық құрылғылармен енгізуге және мұнаймен қанықтырылған сорбенттерден конгломераттарды жинауға негізделеді. Сорбенттерден мұнайды шығару компрессионды әдістермен (филтпресстерде, центрифугаларда сығу) немесе термиялық әдістермен (ауаның қатысынсыз 250-300⁰С – ге дейін сорбенттерді қыздыру жолымен мұнайдың ұшқыш фракцияларын айдау) жүргізіледі. Сорбенттерден мұнайды шығару дәрежесі мұнайдың сапасымен, олардағы тұтқырлығы аз және ұшқыш фракцияларының мөлшерімен анықталады. Компрессионды әдістер арзан, бірақ оларды пайдалану барысында сорбенттердің құрылымы және олардың сыйымдылығы бұзылады, кейінгі пайдалану-

да сорбенттер үлкен регенерацияға ұшырайды. Бұл әдістерді тек сорбцияланатын материалдың тұрақтылығын ескере отырып пайдалану қажет. Пайданылған сорбентті рұқсат етілген қоқыс орнына тастайды. Оны сонымен бірге отын брикеттерін жасауда және асфальт қоспаларында немесе жабындық материалдарда шайыр қоспалары ретінде пайдаланады. Отын ретінде тек күлі төмен табиғи материалдардан органоминералды сорбенттерді пайдалануға болады. Токсинді заттардың бөлінуі салдарынан өңделген синтетикалық сорбенттерді тек жоғары температура-ларда ғана жағады.

Осы салада мұнай сорбенттерін алуда табиғи материалдарды (шымтезек, жоңқа, ауылшаруашылығы өнімдерінің қалдықтары) реагентсіз физика – химиялық өңдеу жаңа шешім болып табылады (кесте 2.)

2-кесте. Әр түрлі мұнай сорбенттерінің сипаттамалары

Сорбент маркасы	Питсорб	Турбоджет	Пауэрсорб	БТК-1	НІМ-3	Сорбойл
Сорбент негізі	Шымтезек	Шымтезек	Тоқылмаған мата	Шымтезек	Реагентке қаныққан мата	Шымтезек, ағаш жоңқалары
Сыртқы түрі	Ұнтақ	Ұнтақ	Орам	Ұнтақ	Күңгірт	Ұнтақ
Тығыздығы, г/см ³	0,16	0,11	-	0,06	-	0,25
Мұнай сыйымдылығы, г/г	4	3,6	12	11	10	8
4 ⁰ С мұнай сыйымдылығы	1,6	3,6	11,4	10	9,4	8
Суды сіңіруі, г/г	1,64	2,03	0,06	5,21	0,15	0,05
Токсінділігі	Зарарсыз	Зарарсыз	-	Зарарсыз	Зарарсыз	Зарарсыз
Құны кг/долл.	7	5,8	-	7	-	2
Пайдаға асыру тәсілі	Жағу, Көму	365 ⁰ С жағу	Сығу	Жағу	Регенерация, жағу	Сығу, регенерация
Қаптама	Қап (22 кг)	Қап (30 кг)	Орама (30 кг)	Қап (15 кг)	Орама (10-15 кг)	Қап (15 кг)
Өндіруші ел	Канада	Франция	Франция	Ресей	Ресей	Ресей

Бұл сорбенттердің негізгі артықшылығы экологиялық таза, шикізат базасының көп болуы, жоғары гидрофобтылық және жоғары мұнай сыйымдылық, құнының төменділігі.

Мұнай сорбенттерін қолдану технологиясы басқа белгілі сорбенттерді қолдану технологиясынан айырмашылығы жоқ және қоршаған ортаны мұнай ластаушыларынан тазарту бойынша шаралар кешенінің бөлігі болып табылады.

Сорбенттерді өндіруге және құралдарға аздаған қаржы жұмсалымы Қазақстанның түрлі аймақтарында өндірісті ұйымдастыруға мүмкіндік береді.

Мұнайөнімдерінің перспективті сорбенттеріне қарақұмық қауызы (КҚ) және күріш қауызы (КҚ) негізіндегі сорбенттер жатады. Олардың әсері ауыр мұнай фракцияларын жинауда тиімді (кесте3).

3-кесте. Мұнай ластаушылардан ақаба суларды тазарту дәрежесі.

Ластаушы	Сорбент	Сорбент салмағы, г	Ластаушылардың концентрациясы суда, г/л		Тазарту дәрежесі, %
			Тазартуға дейінгі	Тазартудан кейінгі	
Мазут М-20	ГС-1	2,5	10	0,0020	99,0
	РС-11	2,5	10	0,0032	99,0
Дизельді отын	ГС-1	2	12	1,1	90,8
	РС-11	2	12	1,6	86,7
Мұнай	ГС-1	1,8	9	0,025	99,0
	РС-11	1,8	9	0,014	99,8

3 кестеде келтірілгендей, КҚ және КҚ сорбенттерін қолдану гидросферадан мұнай-өнімдерін жоғары дәрежеде тазартуда мүмкіндік береді. Бұл сорбенттер территориялардың экологиялық мәселелерін шешуді қамтамасыз ететін және экономиялық тиімді тәсілдермен қоршаған ортаны талапқа сай күйге дейін жеткізетін қолайлы жағдай жасайтын күрделі экологиялық-экономикалық аймақтың ресурстүзетін компоненттері болып табылады. Мұнай сорбенттері өндірісі үшін ең тиімдісі табиғи органикалық шикізат пен

өсімдіктекті өндірістің қалдықтары [3]. Олар экожүйенің органикалық бөлігі. Сондықтан, олардың негізіндегі сорбенттер экологиялық талаптарға сәйкес. Кейбір осы сорбенттердің статистикалық сыйымдылығы мұнай және мұнайөнімдері бойынша 4 және 5 кестелерде келтірілген. Жоғарыда келтірілген мұнай сорбенттерінен басқа су бетінің мұнай және мұнайөнімдерін жою үшін гидролизденген лигнин негізіндегі сорбенттің пайдаланылатыны белгілі [4]. Гидролизденген лигнин ағаш сүректерін гидролиздеудегі ірі тонналы қалдық.

Белгілі сорбенттің мөлшерін бірдей қоршау ішіндегі мұнай және мұнайөнімдерінің табына жібереді. Мұнайды сорбциялау үдерісі нәтижесінде ұзақтығы қабықтың қалыңдығына тәуелді паста тәрізді қоспа түзіледі. Бұл қос-

паны механикалық тәсілмен немесе қолайлы шығару орнына су бетімен тасымалдаумен жинауға немесе ластауды болдырмай үшін жағажайдан ығыстыруға болады.

4-кесте. Мұнай өнімдері бойынша кейбір табиғи және өнеркәсіптік материалдардың статистикалық сыйымдылығы, кг/кг

Сорбент	Статистикалық сыйымдылығы, кг/кг
Балшық	0,76-1,59
Кварцты құм	0,3
Перлит және вермикулит	5-7
Ағаш жаңқасы, жоңқасы	2-3
Минералды мақта	7,85
Жанартау шынысы	5,25
Жартылай жүнді қалдық	12,9
Лавсан	8,3
Престелмеген капрон	8,92
Полипропилен (талшық)	6,13
Капрон	1,88
Нитрон	6,13
Түйіршіктелген шымтезек	1,27
Шымтезек	5,2
Табиғи цеолит	0,5
Гуминді қоңыр көмір	0,8-1,2

5-кесте. Арнайы технологиялар бойынша әр түрлі шикізаттардан алынған мұнай сорбенттері бойынша статистикалық сыйымдылық

Сорбент	Статистикалық сыйымдылық, кг/кг
Ағаш жоңқалары	4,5-8,5
Түскен жапырақтар	8-9
Шөптерді қайта өңдеу қалдықтары	4-6,5
Шымтезек	8-10
Күріш қауызы	6-10
Мақта қалдықтары	6-30
Кендір талшығы	10-13
Күнбағыс қауызы	6-8
Макулатура	8-9,5
Жүгері собығы (қалдығы)	5-7

Қорытынды

Мұнай сорбенттерін алу үшін шикізат көздерін таңдауда ауылшаруашылығы дақылдарының қалдықтарын шексіз қайта өңдеу қажет. Мұнаймен ластаушылардан ақаба суларды сорбциялық тазарту әдістеріне жасалған талдаулар осы үдерісте табиғи целлолозалы шикізаттардан алынған: ағаш жоңқалары, күрішті, мақтаны, зығырды, күнбағысты және басқа да ауылшаруашылығы дақылдарын қайта өңдеу қалдықтары, көміртекті сорбенттерді перспективті пайдалануға болатындығын көрсетеді.

ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. - М.: БИНОМ, 2010. -270 с.
2. Агабеков В.Е., Косяков В.К. Нефть и газ. Технологии и продукты переработки. -Ростов-на-Дону: «Феникс», 2014. -455 с.
3. Щепакин М.Б., Гафаров Г.И., Мишулин Г.М., Ибрафиллов И.Х. Эколого-технологический комплекс для очистки гидросферы от нефти и нефтепродуктов. //Экология и промышленность России. - ноябрь, 2000. - С. 41-44.
4. Химия нефти и газа: учеб.пособие для вузов/А.И.Богомолов, А.А.Гейле, В.В.Громова и др.; под ред. В.А.Проскурякова, А.Е.Драбкина. -3-изд.-СПб.:Химия, 1995. -448 с.