УДК 546.06

СТРАТЕГИЧЕСКИЕ ПРИОРИТЕТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ В РЕШЕНИИ ПРИКЛАДНЫХ ЗАДАЧ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА

STRATEGIC PRIORITIES OF CHEMICAL TECHNOLOGY IN THE SOLUTION OF APPLIED PROBLEMS OF OIL AND GAS COMPLEX

Марченко Людмила Анатольевна
кандидат химических наук, доцент,
доцент кафедры химии, метрологии и стандартизации,
Кубанский государственный
технологический университет
artemej@mail.ru

Аннотация. Синтезированы сорбенты на основе совместно-осажденных гидроксидов алюминия и магния, показана сорбция в статических и динамических условиях, сделан вывод о пригодности в качестве сорбентов полученного материала.

Ключевые слова: сорбционная емкость, модифицированные сорбенты, фильтрация, ионы тяжелых металлов, нефтесодержащие воды, очистка, совместное осаждение, примеси, токсичность.

Marchenko Lyudmila Anatolyevna
Candidate of chemical sciences,
Associate professor,
Associate professor of chemistry, metrology and standardization department,
Kuban state technological university
artemej@mail.ru

Annotation. Sorbents on the basis of coprecipitated aluminum and magnesium hydroxides are synthesized, sorption is shown under static and dynamic conditions, a conclusion is made about the suitability of the material obtained as sorbents.

Keywords: sorption capacity, modified sorbents, filtration, heavy metal ions, oily water, purification, co-precipitation, impurities, toxicity.

Одной из главных задач сохранения экосистемы реки Кубань является снижение антропогенной нагрузки, сокращение сброса недостаточно очищенных сточных вод, особенно г. Краснодара и крупных городов Краснодарского края. Основными источниками загрязнения водоемов в Краснодарском крае являются предприятия агропромышленного комплекса, предприятия химической, нефтехимической и строительной индустрии. Актуальную проблему городских очистных сооружений составляют залповые сбросы высокотоксичных веществ (нефтепродуктов, хлорированных углеводородов, фенолов, тяжелых металлов), которые приводят к сбоям работы очистных сооружений.

Сегодня все еще существует необходимость в совершенствовании законодательства в сфере экологической безопасности и ее регулировании.

Постановлением Законодательного Собрания Краснодарского края от 24.05.2012 № 3258-П утверждена Концепция обращения с отходами производства и потребления на территории Краснодарского края до 2020 года.

Стратегической целью деятельности в области обращения с отходами является создание в крае эффективной системы управления отходами, которая призвана обеспечить экологическую безопасность и создать условия, при которых хозяйствующим субъектам на территории Краснодарского края будет выгодно применять ресурсосберегающие технологии.

В реке Кубань обнаружены повышенные концентрации соединений тяжелых металлов, а именно: содержание соединений меди составило 18 ПДК (предельно допустимая концентрация), железа общего составило 4 ПДК, фенолов – 5 ПДК, цинка – 11 ПДК.

Средняя за 2013 г. концентрация нефтепродуктов составила в дельте Кубани 0,06–0,09 мг/дм^3. Максимальная величина составила 0,10 мг/дм^3 (2 ПДК). Потенциальными источниками поступления нефтепродуктов в водные объекты являются ливневые поверхностные воды и маломерные суда.

С целью определения опасности для окружающей природной среды проведен расчет класса опасности нефтешлама. Отнесение нефтешлама к определенному классу опасности для окружающей природной среды расчетным методом возможно на основании показателя, характеризующего степень опасности веществ, составляющих компоненты отхода.

Синтезированные материалы в виде совместно осажденных гидроксидов металлов (II, III) могут быть применены в качестве сорбционных при очистке водных сред от ионов с высокой токсичностью [1].

Перед сбросом сточных вод нефтяных производств в канализационный коллектор на очистных сооружениях предусмотрена нейтрализация остаточных свободных цианидов связыванием их в прочные комплексы с катионами Fe (III). Однако попадание комплексных ионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$ в сильнокислые среды может вызвать выделение паров экологически опасной цианистой кислоты, ПДК которой в воздухе составляет 0,3 мг/м^3.

Таким образом, существует необходимость сорбционной очистки водных сред от сложных по составу и свойствам анионов. В настоящей работе в качестве сорбционных материалов при решении этой задачи испытаны СОГ алюминия и магния со слоистой структурой [2].

Для лабораторных испытаний в качестве сорбентов нами был применен совместно осажденный гидроксид алюминия и магния. Гидроксиды получали методом осаждения из водных растворов соответствующих солей. При приготовлении двойного гидроксида 1 М растворы солей смешивали в нужном соотношении и вливали при интенсивном перемешивании в 0,1 М раствор NaOH. Щелочь брали в 5 % избытке. Гранулирование получаемых гидроксидов проводили методом замораживания 266 ± 1 ºК. Сорбенты испытывали как в статических, так и в динамических условиях [3, 4]. Испытания в динамических условиях проводили в многоциклическом режиме сорбция-десорбция. Десорбировали анионы из состава сорбентов раствором 1,0 М NaOH. При проведении испытаний в динамических условиях использовали ионообменные колонки со следующими параметрами: высота 35 см, площадь сечения 0,3 $см^2$. В колонки загружали по 1,5–2,5 г гидроксида, высота слоя сорбента составила около 6–10 см. Скорость пропускания через колонку поддерживали на уровне 1,5–2,0 м/ч и при десорбции – 0,5 м/ч.

Сорбцию осуществляли в динамических условиях из растворов $K_3[Fe(CN)_6]$. Содержание в исходном растворе ионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$ составляло 510 мг/$дм^3$. Величина pH раствора на входе в ионообменную колонку составляла 6,7, на выходе из колонки с сорбентом СОГ алюминия и магния – 9,8 (в первом цикле). За период испытаний было проведено три цикла сорбции и десорбции ионов. Характеристики работы сорбентов СОГ алюминия и магния при сорбции и десорбции ионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$ представлены в таблице 1. Значения сорбционной емкости даны в расчете на массу сорбента, высушенного при 105 ºС. После десорбции поглощенных ионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$ раствором 1 М NaOH их максимальная концентрация в элюате достигла 1810 мг/дм. Полученный элюат можно упарить и выделить цианид-ионы в виде гексацианоферрата (III) калия.

В таблице 1 представлены результаты сорбции ионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$ на СОГ. В эксперименте использовали растворы $1,0–10^{-1}$ $МК_3$ $[Fe(CN)_6]$.

Сорбент СОГ (совместно осажденный гидроксид) алюминия и магния применен при сорбции ионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$ в статических условиях. Установлено, что в статических условиях сорбции ионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$ сорбент СОГ алюминия и магния выгодно использовать в режиме протекания гетерогенной реакции с образованием новой фазы соответствующего малорастворимого гексацианоферрата магния (II).

Таблица 1 – Испытания образцов сорбентов для $[Fe(CN)_6]^{3-}$ в статических условиях

Номер образца	Концентрация ионов в модельном стоке после 5 часов контакта с образцами сорбентов, мг/$дм^3$	pH модельного раствора
1	0,13	10,0
2	0,17	9,8
3	0,25	9,7

В таком режиме наиболее полно используется сорбционная емкость СОГ алюминия и магния по отношению к ионам $[Fe(CN)_6]^{3-}$. СОГ алюминия и магния менее выгодно использовать в таком режиме ввиду возникающих сложностей, связанных с регенерацией сорбционного материала [5, 6]. Установлено, что фазовые превращения происходят, если pH растворов, находящихся в контакте с сорбентом СОГ алюминия и магния и имеющих концентрацию сорбируемых ионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$ $1,0–10^{-1}$ моль-$л^{-1}$, не превышает 9,7. Испытания показали, что сорбционная емкость СОГ алюминия и магния при сорбции ионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$ из растворов с концентрацией $1,0–10^{-1}$ моль-$л^{-1}$ без поддержания pH на постоянном уровне равна 0,65 мг-экв $[Fe(CN)_6]^{3-}$/г СОГ алюминия и магния. Сорбционная емкость СОГ алюминия и магния, определенная в таких же условиях, но с поддержанием pH = 9,0, достигает почти в 25 раз большей величины, которая составляет 16,20 мг-экв $[Fe(CN)_6]^{3-}$/г СОГ алюминия и магния [6].

Литература:

1. Марченко Л.А., Боковикова Т.Н., Марченко А.А., Ниживенко М.В., Пархоменко М.Е. Обоснование процесса сорбции ионов тяжелых металлов из сточных вод // Международный журнал экспериментального образования. – 2013. – № 11-3. – С. 286.
2. Марченко Л.А. Неорганические сорбенты на основе гидроксидов металлов и их систем : автореферат на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Краснодар : Кубанский государственный технологический университет, 2003.
3. Марченко Л.А., Марченко А.А., Шабанов А.С., Гакало А.С. Прикладные проблемы совершенствования сорбционного концентрирования ионов тяжелых металлов сорбентами со структурой брусита // В мире научных открытий. – 2010. – Т. 4. – № 1. – С. 73–79.
4. Марченко Л.А., Марченко А.А. Влияние совместно-осажденных гидроксидов на сорбцию ионов тяжелых металлов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9. – № 6. – С. 868–876.
5. Марченко Л.А. Сопоставительная оценка качества природных сточных вод на основе комплексного анализа // Аспирант и соискатель. – 2002. – № 5 (12). – С.171–172.
6. Марченко Л.А. Закономерности сорбции микроэлементов неорганическими сорбентами / Научные труды Кубанского государственного технологического университета. – 2015. – № 9. – С.123–133.

References:

1. Marchenko L.A., Bokovikova T.N., Marchenko A.A., Nizhivenko M.V., Parkhomenko M.E. Substantiation of process of sorption of ions of heavy metals of sewage // International log of the experimental education. – 2013. – No. 11-3. – P. 286.

2. Marchenko L.A. Inorganic sorbents on the basis of hydroxides of metals and their systems : the abstract on a competition of a level of candidate of chemical sciences. – Krasnodar : Kuban state technological university, 2003.

3. Marchenko L.A., Marchenko A.A., Shabanov A.S., Gakalo A.S. Application-oriented problems of enhancement of getter concoction of ions of heavy metals sorbents with structure of a brusit // In the world of discoveries. – 2010. – T. 4. – No. 1. – P. 73–79.

4. Marchenko L.A., Marchenko A.A. Influence of the joint besieged hydroxides on sorption of ions of heavy metals // Sorption and chromotographic processes. – 2009. – T. 9. – No. 6. – P. 868–876.

5. Marchenko L.A. A comparative assessment of quality of natural sewage on the basis of the complex analysis // the Graduate student and the applicant. – 2002. – No. 5 (12). – P. 171–172.

6. Marchenko L.A. Regularities of sorption of microelements inorganic sorbents / Scientific works of the Kuban state technological university. – 2015. – No. 9. – P. 123–133.