

DOI: 10.12737/article_5a001abadd34f4.89154108

Грачева Е.О., аспирант,
Шевага О.Н., аспирант,
Тарасова Г.И., д-р техн. наук, проф.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

РАЗРУШЕНИЕ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ЭМУЛЬСИОННЫХ СТОКОВ С ПОМОЩЬЮ ТВЕРДЫХ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТРАБОТАННЫХ НЕФТЕШЛАМОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ*

taga307@yandex.ru

В статье представлены экспериментальные данные по разрушению нефтесодержащих эмульсионных стоков, стабилизированных твердыми эмульгаторами, полученными термической обработкой отходов ГОКов и сахарной промышленности. Очистку водонефтяной эмульсии, содержащую нерастворимые примеси, проводили в лабораторных условиях на установке, состоящей из фильтра с нисходящим потоком воды и приемника очищенной воды. В качестве загрузки использовали полученный термолизный дефекат ТД₆₀₀ и вольский песок. А также полученный термолизный ХОЖК и вольский песок. В лабораторных условиях подобрана оптимальная высота загрузки, которая составила 7 см, и оптимальное соотношение слоев, которое составило 1:1.

Проведены исследования практического применения нефтешламов в производстве облепченных керамических материалов.

Ключевые слова: деэмульгатор, нефтесодержащие эмульсионные стоки, сорбционно-фильтрационная очистка, нефтешлам, керамические материалы.

Введение. Наряду с проблемой образования устойчивых обратных эмульсий, имеющей большое значение во многих технических процессах, важна также обратная проблема – разрушение эмульсий (деэмульгирование) [1–4].

Деэмульгирование применяется в таких пространственных процессах, как отделение эмульгированной воды от сырой нефти и дегтя, очистка конденсата от масла, а также при очистке нефтесодержащих стоков [5–10].

Все методы разрушения можно разделить на три группы: 1) механические или физические; 2) химические; 3) электрические.

В настоящее время существуют множество деэмульгаторов, применяемых для разрушения нефтесодержащих эмульсий. Однако, деэмульгатор, пригодный для разрушения одной эмульсии, может оказаться совершенно неприменимым для другой. Поэтому разработка и исследование твердых деэмульгаторов, полученных на основе крупнотоннажных отходов промышленности является актуальной задачей.

Следует отметить, что не менее актуальной является проблема разрушения нефтяных эмульсий в сточных водах [11, 12]. Технология очистки таких стоков должна обеспечить полное разрушение устойчивой структуры эмульсии и последующим отделением масляной фазы от водной среды. Поэтому вопросы доступной и качественной очистки сточных вод металлургических заводов от масел и нефтепродуктов – одно из приоритетных направлений охраны окружающей среды.

Для доочистки сточных вод широкое применение нашли сорбционные методы с использованием активных углей и других сорбентов (в том числе и на основе отходов промышленности), фильтры с зернистой загрузкой и другие.

Деэмульгаторы – это вещества, обладающие дифильной структурой. Благодаря свойству дифильности, деэмульгаторы адсорбируются на межфазных граничных поверхностных слоях частиц дисперсной фазы, за счет чего в глобулах водонефтяных эмульсий происходит снижение межфазного натяжения и разрушение защитного слоя природных стабилизаторов.

Эмульсии могут разрушаться при прохождении через фильтрационный слой, состоящий из адсорбционного материала и песка [9].

Сущность процесса фильтрования через слой зернистой загрузки – разделение неоднородных систем, состоящих из дисперсионной среды (жидкости или газа) и взвешенных в ней твердых частиц или капель производят в фильтре.

Эмульсию подают внутрь фильтра. Под действием перепада давлений дисперсионная среда проходит сквозь зернистый слой, а частицы дисперсной фазы задерживаются зернистым слоем. В процессе фильтрования происходит закупоривание каналов зернистого слоя мелкими частицами дисперсной фазы и образование слоя осадка увеличивающейся толщины из крупных частиц дисперсной фазы. В результате реализации процесса неоднородная система разделяется на

осветлённую дисперсионную среду и шлам. При зернистом фильтровании нефтесодержащих эмульсий имеет значение первоначальный характер поверхности зёрен загрузки [6].

Применяемые в настоящее время деэмульгаторы водонефтяных эмульсий, подбираются индивидуально, в зависимости от физико-химических свойств разделяемых смесей.

Внедрение новых технологий по разрушению стойких водонефтяных эмульсий требует разработки научно-обоснованного подхода, базирующегося на глубоком знании механизмов формирования структуры межфазного слоя и особенностей строения эмульгаторов в процессе стабилизации водонефтяных эмульсий

В качестве фильтрующих материалов используются кварцевый песок, дробленый антрацит, вспененный вермикулит, керамзит, керамическая крошка, термолизный дефекат (ТД₆₀₀) [9] и другие [6].

Основная часть. В качестве деэмульгаторов в данной работе предлагается использовать отходы ГОКов – хвосты обогащения железистых кварцитов (ХОЖК) модифицированные термообработкой при температуре 600 °С, а для сравнения известный деэмульгатор – термолизный дефекат ТД₆₀₀.

ХОЖК представляют собой мелкозернистый порошок из отходов, образуемых при сухой и мокрой сепарации измельченных железосодержащих кварцитов [13].

В состав ХОЖК входят до 10 % гематита и магнетита и около 72 % кремнезема. Это тонкодисперсный порошок светло-серого цвета со средним размером частиц от 0,1 до 0,05 мм. В соответствии с классификацией вредных веществ данный отход относится к IV классу опасности – малоопасные вещества.

Термическую активацию ХОЖК проводят в электрических печах. Образец помещают в специальную металлическую ячейку, и термически обрабатывают без доступа кислорода при температурах 400–600 °С [13].

Поскольку преобладающей частью в составе отхода является кремнезем, то при термической обработке структура ХОЖК становится пористой, с весьма развитой сетью капилляров, что увеличивает адсорбционные свойства, а, следовательно, возрастает степень очистки воды.

Дефекат представляет собой отход сахарного производства, содержащий на своей поверхности до 18–20 % различных органических веществ, адсорбированных в результате очистки диффузионного сока сахарной свеклы на стадиях сатурации [14].

Термолизный дефекат (ТД₆₀₀) получают путем термической обработки в электрических печах или печах с кипящим слоем при невысоких температурах (450–600 °С) [15].

В результате термической обработки на поверхности дефеката происходит неполное сгорание органических веществ и образование обуглившихся веществ, в основном состоящих из углерода. Значительной составляющей частью ТД₆₀₀ являются карбонаты кальция, магния, микроэлементы: кремний, калий, натрий, азот, фосфор, токсичные вещества и ионы тяжелых металлов отсутствуют.

Очистку водонефтяной эмульсии, содержащую нерастворимые примеси, проводили в лабораторных условиях на установке, состоящей из фильтра с нисходящим потоком воды и приемника очищенной воды, и представляющей собой цилиндрический сосуд диаметром 4,5 см с двумя отверстиями (двухслойный фильтр с зернистой загрузкой). В качестве загрузки использовали полученный термолизный дефекат ТД₆₀₀ и Вольский песок. А также полученный термолизный ХОЖК и Вольский песок. В лабораторных условиях подобрали оптимальную высоту загрузки, которая составила 7 см, и оптимальное соотношение слоев, которое составило 1:1.

Сравнительные данные по эффективности очистки сточных вод предлагаемого деэмульгатора (ХОЖК) и термолизного дефеката (ТД₆₀₀) приведены в табл. 1. Из табл. 1 следует, что предлагаемый в качестве фильтрующего материала ХОЖК обладает высокой степенью очистки от органических и взвешенных веществ и практически не уступает ТД₆₀₀.

Поскольку частицы термолизного ХОЖК имеют большую гидрофильность, чем ТД₆₀₀ и частицы значительно крупнее по размеру, этим можно объяснить меньшее взаимодействие частиц ХОЖК с масляной фазой и, следовательно, меньшую степень очистки по сравнению с термолизным дефекатом.

Для утилизации нефтешлама, образующегося при фильтрации водонефтяной эмульсии, исследовали возможность использования его в качестве выгорающей добавки при производстве керамических материалов.

Для определения оптимальных условий утилизации нефтешлама, добавляли его к глиняной массе перед формовкой керамических образцов методом пластичного прессования. Обжиг отформованных изделий проводили при температуре 900 °С в течение 90 мин. Состав керамических масс представлен в табл. 2.

Полученные образцы подвергались физико-механическим испытаниям. Данные проведенных исследований представлены в табл. 3.

Таблица 1

**Сравнительная характеристика физико-химических показателей
водонефтяной эмульсии до и после фильтрации**

Фильтрующий материал	ХПК, мгО/дм ³		Эффективность очистки по ХПК, %	Взвешенные вещества, мг/дм ³		Эффективность очистки по взвешенным веществам, %
	Исходной воды	После фильтрации		Исходной воды	После фильтрации	
ХОЖК	5020	301,2	94	5250	210	96,5
ТД ₆₀₀	5020	140,56	97,2	5250	105	98

Из табл. 3 следует, что с увеличением процентного содержания нефтешлама в керамических образцах уменьшается средняя плотность (объемный вес), а истинная плотность (удельный вес) практически остается постоянной; увеличивается пористость и уменьшается прочность изделий.

По результатам испытаний были построены графики зависимостей плотности и прочности изделий от количества, добавляемого нефтешлама (рис. 1 и 2).

Из рис. 1 и 2 видно, что оптимальной является добавка нефтешлама в количестве 25 % от массы сырья, поскольку дальнейшее повышение

содержания отхода приводит к резкому снижению данных показателей.

Таблица 2

Состав керамических масс

№ состава	Глина, %	Нефтешлам, %	Вода, %
1	100	0	20
2	85	15	20
3	75	25	20
4	65	35	20
5	50	50	20

Примечание. Влажность нефтешлама после фильтрации составила 27 % мас.

Таблица 3

Физико-химические свойства полученных образцов

Показатели	№ состава (образца)				
	1	2	3	4	5
Воздушная усадка, %	1,21	1,75	1,86	2,24	2,72
Огневая усадка, %	3,34	3,67	4,41	4,78	5,15
Средняя плотность, кг/м ³	1420	1412	1386	1312	1279
Истинная плотность, кг/м ³	1950	1950	1950	1950	1950
Пористость, %	27,2	27,6	29,0	32,7	34,5
Водопоглощение, %	16,51	17,92	18,4	19,73	21,6
Предел прочности при сжатии, МПа	12,32	12,24	11,52	8,71	7,21
Теплопроводность, Вт/м·К	0,2167	0,2143	0,2105	0,2041	0,2015

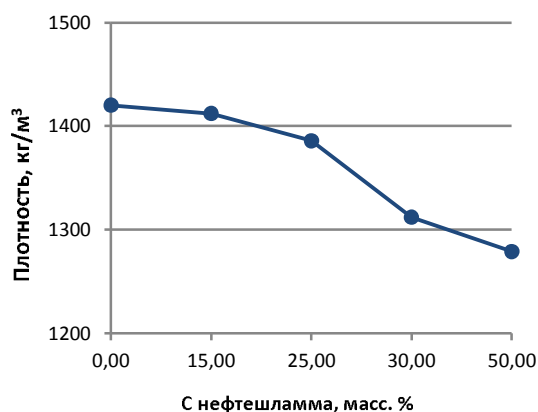


Рис. 1. График зависимости плотности полученных образцов от содержания нефтешлама

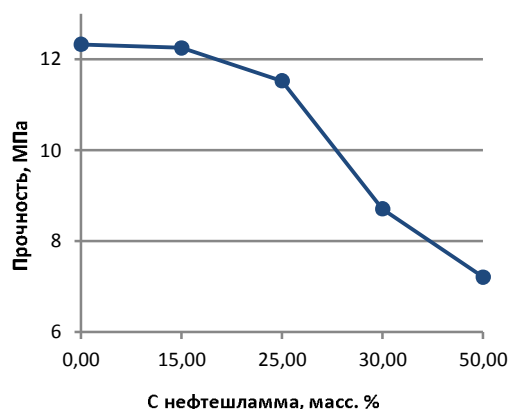


Рис. 2. График зависимости прочности полученных образцов от содержания нефтешлама

По результатам экспериментальных исследований установлена возможность получения

строительного керамического кирпича с плотностью 1455–1272 кг/м³ и прочностью 8,0–

12,0 МПа, что согласно нормативным требованиям относится к классу эффективных (ГОСТ 530–2012 Кирпич и камень керамические. Общие технические условия).

При этом использование нефтешламов в составе керамических масс не требует специальных предварительных подготовительных технологических процессов, а это способствует утилизации значительного объема шлама, образующегося при фильтрации водонефтяных эмульсий.

Вывод. Таким образом, предложенный деэмульгатор (термолизный ХОЖК) позволяет повысить качество очистки сточных вод по ХПК и практически полностью очистить от взвешенных веществ, а также удешевить процесс очистки за счет применения крупнотоннажных отходов производства. Кроме того, применяемый фильтрующий материал позволит расширить сырьевую базу, отказаться от дефицитных токсичных материалов. Он является дешевым, отечественным, и применение его может решить экологическую проблему региона по утилизации техногенных отходов ГОКов.

**Работа выполнена в рамках Программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В.Г. Шухова.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Тарасова Г.И., Шевага О.Н., Тарасов В.В., Грачева Е.О. Исследование обратных эмульсий, стабилизированных термолизным карбонатсодержащим отходом. Белгород: Изд-во БГТУ, 2016. 84 с.
2. Мухин Л.К., Шалыт С.Я., Огнева Л.Г., Мильчакова Г.Ф. Исследование влияния структурно-механических свойств смешанных межфазных слоев на устойчивость обратных эмульсий. Дисперсные системы в бурении. Киев: Наукова думка, 1977. С. 148–149.
3. Духин С.С. Новые направления в изучении двойного электрического слоя дисперсных частиц. Успехи коллоидной химии. М.: Наука. 1973. С. 98–108.
4. Таубман А.Б., Корецкий А. Ф. Стабилизация эмульсий твердыми эмульгаторами и коагуляционное структурообразование // Успехи коллоидной химии. М. 1973. С. 262–265.
5. Покидько Б.В., Ботин Д.А., Плетнев М.Ю. Эмульсии Пикеринга и их применение при получении полимерных наноструктурированных материалов. Вестник МИТХТ. 2013. № 1. С. 3–14.
6. Копылова Л.Е., Лакина Т.А., Свитцов А.А., Каширин А.О., Булатников В.В. Коалесцирующая фильтрация как метод очистки нефтесодержащих сточных вод // МИР НЕФТЕПРОДУКТОВ. Вестник Нефтяных Компаний. 2012. №12. С. 33–38.
7. Грачева Е.О., Тарасов Г.И. Очистка сточных вод от нефтесодержащих примесей термолизной глиной // Международная конференция молодых ученых «Современное состояние и качество окружающей среды отдельных регионов». Одесса, 2016. С. 77–79.
8. Тарасова Г.И., Шевага О.Н., Грачева Е.О., Тарасов В.В. Исследование реологических и электрических свойств обратных эмульсий, стабилизированных термолизным дефекатом ТД₆₀₀. // Вестник технологического университета. Казань. 2015. Т.18. №6. С. 90–93.
9. Пат. № 2380137 РФ, МПК В01D39/06. Фильтрационный материал для очистки сточных вод / Ж.А. Свергузова., Г. И. Тарасова, С.В. Свергузова, А. М. Благодарьева заявитель и патентообладатель БГТУ им. В.Г. Шухова; №20008142589/15; заявл. 27.10.2008, опубл. 27.01.2010. Бюл. №3.
10. Бабак В.Г. Высококонцентрированные эмульсии. Физико-химические принципы получения и устойчивость // Успехи химии. 2008. Т. 77. №8. С. 729–756.
11. Тарасова Г.И., Благодарьева А.М. Использование дефеката-отхода сахарной промышленности для очистки нефтесодержащих сточных вод // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2006. №6. С. 128–129.
12. Собгайда Н.А., Ольшанская Л.Н., Макарова Ю.А. Очистка сточных вод от нефтепродуктов композитными фильтрами на основе отходов производств // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2010. № 3. С. 37–41.
13. Тарасова Г.И. Рациональный способ получения пигментов-наполнителей из металлсодержащих промышленных отходов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2012. №2. С. 128–132.
14. Сапронов А. Р., Бобровник Л.Д. Сахар. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. 256 с.
15. Тарасова Г.И. Научные основы и методология комплексной переработки и утилизации кальцийкарбонатсодержащих отходов. Белгород: Изд-во БГТУ, 2016. 108 с.

Информация об авторах

Грачева Евгения Олеговна, аспирант кафедры промышленной экологии.

E-mail: janeecologist@mail.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Шевага Олеся Николаевна, аспирант кафедры промышленной экологии.

E-mail: taga307@yandex.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Тарасова Галина Ивановна, доктор технических наук профессор кафедры промышленной экологии.

E-mail: taga307@yandex.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила в сентябре 2017 г.

© Грачева Е. О., Шевага О.Н., Тарасова Г.И., 2017

Gracheva E.O., Shevaga O.N., Tarasova G.I.

**THE DESTRUCTION OF OIL EMULSION WASTEWATER WITH HARD DEMULSIFIERS
AND THE USE OF WASTE SLUDGE IN PRODUCTION OF CERAMIC MATERIALS**

The paper presents experimental data on the destruction of oil emulsion wastewater, stable solid emulsifiers obtained by thermal processing of waste processing plants and the sugar industry.

Cleaning of oil-water emulsion containing insoluble impurities was carried out in laboratory conditions on the installation, consisting of a filter downflow of the water and the receiver of purified water.

As download used obtained thermality defecate ТД₆₀₀ and Wolski sand. And received thermality, HOEK and Wolski sand. In laboratory conditions, the optimum loading height, which was 7 cm, and the optimal ratio of the layers, which was 1:1.

Conducted research in the practical application of sludge in the production of lightweight ceramic materials.

Keywords: *demulsifier, oil-containing emulsion waste water, sorption-filtration treatment, oil sludge, ceramic materials*

Information about the author

Gracheva Eugene Olegovna, Postgraduate student.

E-mail: janeecologist@mail.ru

Belgorod state technological University. V. G. Shukhov.
Russia, 308012, Belgorod, St. Kostyukova, 46.

Shevaga Olesya Nikolaevna, Postgraduate student.

E-mail: taga307@yandex.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.
Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Tarasova Galina Ivanovna, Ph.D., Professor.

E-mail: taga307@yandex.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.
Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received in September 2017

© Gracheva E.O., Shevaga O.N., Tarasova G.I., 2017