

УДК [502.72:621.794.4]:502.171

© Борук С.Д.¹, Капуш О.А.², Кушнір А.І.¹, Борук О.С.¹, 2015

¹ Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

² Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

ПОПЕРЕДЖЕННЯ ЗАБРУДНЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ВОД НАФТОЮ ТА ПРОДУКТАМИ ЇЇ ПЕРЕРОБКИ

Визначено оптимальне співвідношення між сорбентами з мозаїчної та гідрофобною поверхнею, за якого досягається максимальне вилучення зі стічних вод нафти та продуктів її переробки. Показано, що така суміш сорбентів дозволяє вилучити нафтопродукти як з об'єму стічних вод, так і з їх поверхні. Запропонована конструкція касетного фільтра. Уперше рекомендовано використаний фільтрувальний матеріал після просушування пресувати у паливні брикети. Результати роботи можна рекомендувати до практичного застосування на автомийках та інших підприємствах, що скидають неочищені стічні води.

Ключові слова: адсорбція, нафтопродукти, мозаїчна та гідрофобна поверхня, стічні води.

Вступ

Нафта і нафтопродукти належать до числа найбільш поширених і небезпечних речовин, що забруднюють природні води. Великі кількості нафтопродуктів надходять у природні води при перевезенні нафти водним шляхом, зі стічними водами будь-яких промислових підприємств, особливо підприємств нафтовидобувної та нафтопереробної промисловості, із господарсько-побутовими стічними водами. В умовах зростання кількості транспортних засобів зростає частка нафтопродуктів зумовлених їх експлуатацією й обслуговуванням. Так при роботі автотранспортних підприємств (заправки, автомобільні мийки) лише на одну лінію в середньому утворюється $0,7 \div 1,2 \text{ м}^3$ на добу забрудненої води. У складі таких вод міститься $800 \div 3000 \text{ мг/л}$ завислих речовин, $500 \div 900 \text{ мг/л}$ нафтопродуктів. За санітарними нормами у стічній воді допускається до $0,75 \text{ мг/л}$ завислих речовин і $0,3 \text{ мг/л}$ нафтопродуктів. У більшості випадків стічна вода скидається безпосередньо в каналізацію без попереднього очищення. Враховуючи, що кількість таких підприємств постійно зростає, зростає і їх частка у забрудненні природний вод.

Такі скиди призводять до загострення локальних екологічних проблем. У першу чергу порушується гідрохімічний баланс природний водойм, забруднюється поверхневий шар ґрунтів. Згідно з правилами, скидання стічних вод без попереднього очищення не дозволяється, у випадку, якщо відбувається перевищення за вмістом забруднюючих речовин. Директиви ЄС установлюють жорсткі вимоги до складу й умов скидання

стічних вод, які передбачають обов'язкове вилучення всіх екологічно небезпечних компонентів [1-4].

Методика експерименту

Вміст у стічній воді домішок визначали за її фізико-хімічними характеристикам. Окиснюваність зразків води зумовлена наявністю в ній органічних речовин. Враховуючи їх походження, можна вважати, що це нафтопродукти. рН стічної води разом з поверхневим натягом характеризує вміст поверхнево активних миючих речовин, оптична густина – наявність дисперсних частинок і забарвлених речовин.

Визначення рН. рН досліджуваних зразків визначали за допомогою рН-метра за стандартною методикою [5,6].

Окиснюваність води (ХСК). Хімічне споживання кисню (ХСК) зразків визначали за скороченою методикою [6]. У конічну колбу об'ємом 250 мл відбирали за допомогою піпетки 5 мл профільтрованої стічної води. До зразка додавали 5 мл 0,1 н розчину біхромату калію, потім при постійному перемішуванні поступово вводили 15 мл концентрованої сульфатної кислоти. За 2 хвилини розчин охолоджували до кімнатної температури, приливали 50 мл дистильованої води та титрували 0,1 н розчином солі Мора ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в присутності ферроїну.

Значення ХСК розраховували за формулою:

$$\text{ХСК} = 1,2 \cdot ((V_0 - V) \cdot 0,1 \cdot K \cdot 8 \cdot 1000 / a) - 18,5,$$

де

V_0, V – об'єми розчину соли Мора, що витрачені на титрування контрольної проби та робочого розчину відповідно;

0,1 – нормальність розчину соли Мора;

K – коефіцієнт коригування концентрації розчину соли Мора;

8 – еквівалент оксисену;

a – об'єм зразка розчину, що аналізуємо;

1,2; 18,5 – коригувальні коефіцієнти для узгодження результатів з отриманими арбітражним методом.

Оптичну густину зразків визначали на фотоелектричному калориметрі КФК-2 на довжині хвилі $\lambda = 540$ нм [6].

Поверхневий натяг зразків визначали сталагмометрично (метод рахунку крапель).

Ефективність дії адсорбентів визначали в статичних умовах (наважки адсорбенту вносили до стічної води) і динамічних умовах (стічну воду пропускали через шар адсорбенту).

Для визначення ефективності дії адсорбенту в статичних умовах до постійного маси стічної води (25 г) додавали різні наважки адсорбентів (від 0,5 г до 5 г). Після перемішування отримані системи залишали на 24 години, фільтрували через фільтрувальний папір марки «червона стрічка» і досліджували отриманий фільтрат. Паралельно проводили контрольний дослід.

При визначенні ефективності зв'язування нафтопродуктів в динамічних умовах на воронку Бюхнера (діаметр 8 см) поміщали

пористу тканину, на яку вільно насипали шар адсорбентів (25 г), зверху адсорбент також закривали пористою тканиною. Воронку з сорбентом закріплювали у колбі Бунзена, за допомогою водоструменевого насоса створювали вакуум і на воронку подавали стічну воду.

Результати й обговорення

Проведені дослідження показали, що після фільтрації відбувається зниження величин оптичної густини (з 1,2 до 1,05) та ХСК (з 3250 мгО/дм³ до 2940 мгО/дм³). Зменшення вмісту домішок у воді зумовлено вилученням дисперсних частинок разом з речовинами, що ними адсорбовані.

Уведення до системи адсорбентів дозволяє значно збільшити ступінь вилучення домішок, в першу чергу нафтопродуктів. Установлено існування взаємозв'язку між концентрацією вугільного адсорбенту, що вводиться в систему, і вимірюваними величинами (рис. 1., 2). Це зумовлено адсорбцією домішок на поверхні частинок дисперсної фази з наступними відділенням під час фільтрації розчинів.

Використання відходів вуглезбагачення дозволяє адсорбційно зв'язати до 80 % нафтопродуктів стічних вод. Ефективність дії зумовлена наявністю у вугільних шламах частинок з різною фізико-хімічною природою – гідрофільних (мінеральна складова)

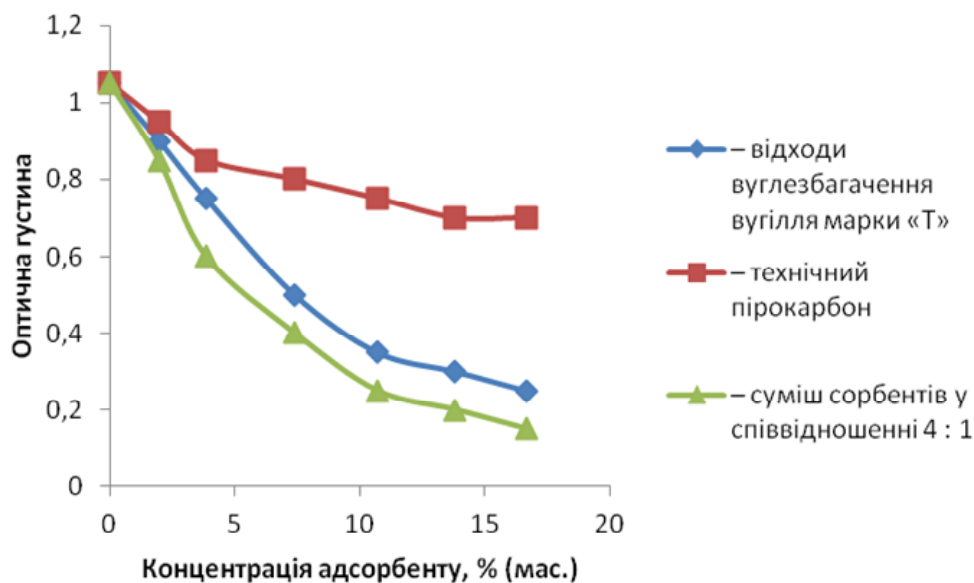


Рис. 1. Залежність оптичної густини зразка стічної води від концентрації адсорбенту:
 1 – відходи вуглезбагачення вугілля марки «Т»; 2 – технічний пірокарбон;
 3 – суміш сорбентів у співвідношенні 4 : 1

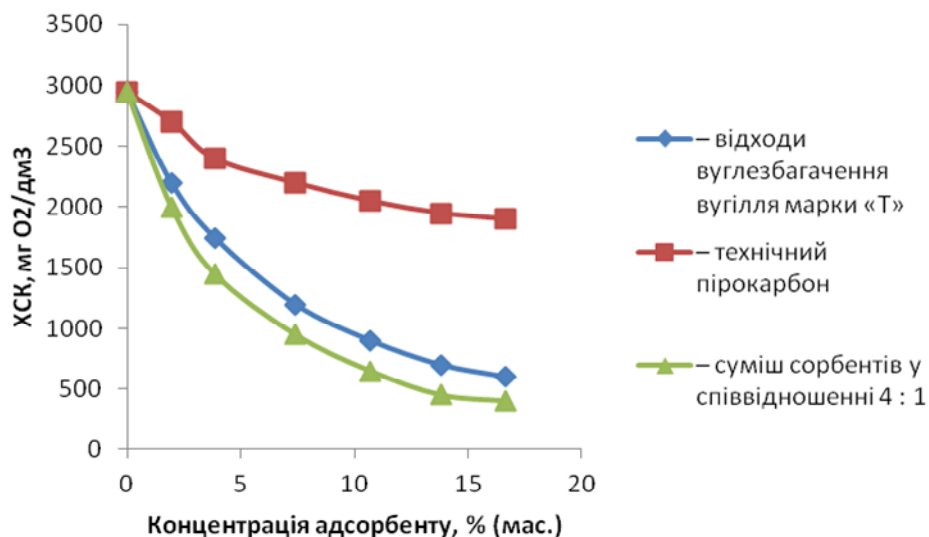


Рис. 2. Залежність ХСК зразка стічної води від концентрації адсорбенту:
 1 – відходи вуглезбагачення вугілля марки «Т»; 2 – технічний пірокарбон;
 3 – суміш сорбентів у співвідношенні 4 : 1

і гідрофобних (вугільна складова). Вони легко змішуються зі стічними водами, легко виділяються, утворюючи щільний осад. Разом з тим вони здатні зв'язувати лише ту частину нафтопродуктів, що знаходяться в об'ємі фази. Враховуючи, що частина нафтопродуктів утворює плівку на поверхні водної фази, ступінь їх вилучення буде неповним (рис. 1, 2, крива 1).

Пірокарбон має гідрофобну поверхню, що за його низької густини зумовлює певні складнощі при його змішуванні зі зразками стічної води. Установлено, що його застосування неефективне. Вміст органічних сполук у стічних водах зменшується на 15 – 20 %. Разом з тим пірокарбон дозволяє практично повністю зв'язувати нафтопродукти на поверхні водної фази (рис. 1, 2, крива 2). Одержані результати суперечать літературним даним, які свідчать, що на початковій стадії, зразу після утворення, більша частина нафтопродуктів утворює плівку на поверхні водної фази. Імовірно, інтенсифікація процесу переходу нафтопродуктів в об'єм водної фази зумовлений наявністю у стічних водах миючих засобів, що зумовлює проходження процесів солюбілізації та емульгування. Водночас частка нафтопродуктів у поверхневому шарі залишається значною, що зумовлює необхідність комплексного застосування досліджуваних сорбентів.

Нами встановлено, що суміш, створена за співвідношення відходів вуглезбагачення та технічного пірокарбону 4:1, стійка до розша-

рування. Імовірно, високодисперсні частинки пірокарбону утворюють контактні агрегати з частинками вугільних шламів і не вимиваються водою. Тому в подальшому вихідні адсорбенти змішували саме в такому співвідношенні.

Установлено, що суміш сорбентів діє найбільш ефективно (рис. 1, 2, крива 3). Збільшення ступеня вилучення нафтопродуктів досягається саме за рахунок більш ефективного зв'язування нафтопродуктів як в об'ємі стічних вод, так і з поверхні водної фази. У цілому хід залежності аналогічний отриманій для відходів вуглезбагачення.

Але для реалізації такої схеми очищення – введення адсорбенту до водної фази з наступним його вилученням необхідна наявність відстійника або ставка-накопичувача. Малі підприємства таких очисних споруд не мають, що зумовило необхідність розробки більш простої схеми очищення.

Це привело до необхідності пошуку інших шляхів застосування адсорбентів. Ми досліджували можливість пропускання стічної води через шар адсорбенту.

Проведені дослідження показали, що при пропусканні стічної води через шар адсорбенту ступінь вилучення нафтопродуктів сягає 75 – 80 % (мас.) при застосуванні відходів вуглезбагачення та суміші сорбентів. Застосування пірокарбону дозволяє вилучити до 40 % (мас.) (табл. 1.).

Таблиця 1

Характеристики зразків стічної води після її попускання через шар адсорбенту

	Оптична густина			ХСК, мгО ₂ /дм ³		
	Перший літр	Другий літр	Третій літр	Перший літр	Другий літр	Третій літр
Відходи вуглезбагачення	0,32	0,32	0,33	650	650	680
Пірокарбон	0,65	0,67	0,7	1900	1950	1950
Суміш сорбентів	0,2	0,21	0,21	420	440	450

У цілому залежності аналогічні отримані для статичних умов вилучення нафтопродуктів. Ефективність вилучення з використання відходів вуглезбагачення та суміші сорбентів має практично ті самі значення, що і в статичних умовах. Незначне зменшення ступеня вилучення зумовлено меншим часом контакту забрудненої води з адсорбентом, що призводить до проковзування частини найбільш рухливих форм нафтопродуктів через шар сорбенту. Але показники очищення, в цілому, задовільні. При збільшенні об'єму води, що пропускається через фільтр, ступінь вилучення нафтопродуктів поступово зменшується (табл. 1). Це зумовлено заповненням активних центрів на поверхні адсорбенту. Але в наших дослідженнях ми не досягли повного насичення сорбенту, яке призводить до різкого зменшення ступеня вилучення нафтопродуктів зі стічних вод.

При застосуванні в динамічних умовах як адсорбенту пірокарбону відбувається значне підвищення ефективності його дії, порівняно зі статичними умовами. Це зумовлено тим, що зафіксований між двома пористими шарами тканини пірокарбон не флотує, і весь об'єм води контактує з поверхнею сорбенту. Але результати все одно гірші, ніж для інших сорбентів, що зумовлено його сильно гідрофобною поверхнею. Крім того, швидкість проходження стічної води через пірокарбон значно менша, ніж при застосуванні інших сорбентів, навіть за умов створення вакууму. Це робить недоцільним використання як сорбенту чистого пірокарбону.

Отже, можна рекомендувати для очищення стічних вод, що містять нафтопродукти, пропускати їх через фільтр виконаний у вигляді «касети», заповненої сумішшю сорбентів з мозаїчною та гідрофобною поверхнею.

Нами запропонована така конструкція фільтрувальної касети для очищення стічних вод автомобільних заправок та мийок (рис. 3.). Конструкція кріпиться безпосередньо до каналізаційних решіток.

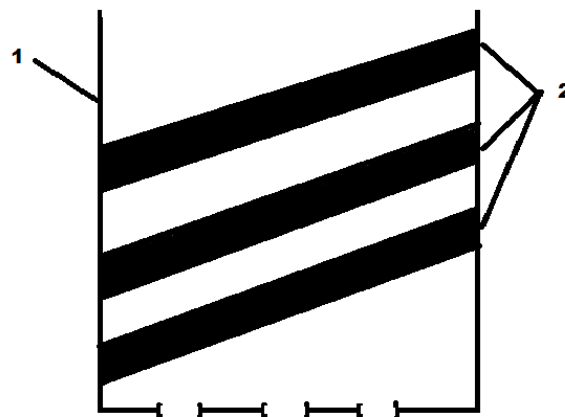


Рис. 3. Схема фільтра для очищення стічних вод.
1 – корпус; 2 – змінні фільтраційні касети

Фільтр має форму прямокутного паралелепіпеда, розміри якого відповідають каналізаційному отвору. У корпусі розташовують три змінні касети, що мають зовнішній жорсткий корпус, на який зверху та знизу натягують пористий матеріал. У внутрішній простір касети поміщують фільтрувальну суміш запропонованого складу. Маса сорбенту на 1 касету складає 0,8 – 1 кг. Касети розташовують під кутом 30° для попередження забивання фільтра та збільшення його гідродинамічного опору. За розрахунками, однієї касети вистачить на один місяць роботи підприємства.

Проведення очищення дозволяє вилучити зі стічних вод більшу частину домішок різної природи (табл. 2.). Крім нафтопродуктів, адсорбційно зв'язуються поверхнево активні речовини, про що свідчить збільшення поверхневого натягу стічної води після проведення очищення. Необхідно, що сорбенти знаходились у вигляді механічної суміші. Зроблені нами спроби приготувати цілісний адсорбційний блок шляхом пресування вихідної суміші призвели до різкого зростання гідродинамічного опору фільтру. Ступінь вилучення домішок зі стічної води збільшився, але фільтрація може відбуватися лише за умов створення надлишкового тиску, що робить процес більш енергоємним.

Таблиця 2.
Ефективність очищення стічної води в динамічному режимі

	Вихідна стічна вода	
	До очищення	Після очищення
рН	8,6	7,5
Поверхневий натяг, Н/м	$64,5 \cdot 10^{-3}$	$69,2 \cdot 10^{-3}$
ХСК, мг O_2 /дм ³	3250	420
Оптична густина	1,2	0,2

Відбувається очищення стічної води від широкого спектра домішок: нафтопродуктів (значення ХСК зменшується з 3250 мг O_2 /дм³ до 420 мг O_2 /дм³); поверхнево активних та миючих речовин (збільшення поверхневого натягу стічної води після проведення очищення з $64,5 \cdot 10^{-3}$ Н/м до $69,2 \cdot 10^{-3}$ Н/м) та зсувом значень рН до нейтрального (з 8,6 до 7,5). Крім того, зменшується загальний вміст домішок у стічній воді, про що свідчить зменшення оптичної густини зразків (з 1,2 до 0,2).

Упровадження запропонованої схеми очищення можливе навіть на малих підприємствах. Відпрацьований сорбент після попереднього висушування можна брикетувати та використовувати як паливо.

Висновки

Показано, що застосування адсорбентів вугільної природи з мозаїчною та гідрофобною поверхнею дозволяє проводити ефективне очищення стічних вод від широкого спектра забруднюючих речовин, у першу чергу нафтопродуктів, за умов їх неорганізованого скиду. Запропоновано для підвищення ефективності очищення використовувати

суміш сорбентів у співвідношенні відходів вуглезбагачення та технічного пірокарбону 4:1. Така суміш сорбентів діє найбільш ефективно за рахунок вилучення нафтопродуктів як в об'ємі стічних вод, так і з поверхні водної фази.

Список літератури:

1. А.К. Запольський. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / А.К. Запольський, Н.А. Мішкова-Клименко, І.М. Астрелін. – К.: Лібра, 2000. – С. 337–365.
2. Пономарев, В. Г. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. / В.Г. Пономарев, Э.Г. Иоакимис, И.Л. Монгайт. – М.: Химия, 1985. – 256 с.
3. Сиротина, Е. Е. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов / Е. Е. Сироткина, Л. Ю. Новоселова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – № 13. – С. 359-377.
4. Утилизация осадков городских сточных вод / А. Делалио, В. В. Гончарук, Б. Ю. Корнилович [и др.] // Химия и технология воды. – 2003. – Т. 25, №5. – С. 458–464.
5. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 447 с.
6. Методи вимірювання параметрів навколишнього середовища. Навчальний посібник. Ю.Г. Масікеич, С.О. Гринь, Г.М. Герецун, В.К. Сівак, В.Д. Солодкий, В.Ф. Моїсєєв, В.П. Шапорєв, М.С. Рогозинський. – Чернівці: Зелена Буковина, 2006. – 344 с.

Summary

Boruk S. D.¹, Kapush O.F.², Kushnir A.I.¹, Boruk O.S.¹

¹ Yu. Fedkovych National University of Chernivtsi

² V. Ye. Laskaryov Institute of semiconductors physics, NAS of Ukraine

PREVENTION OF THE SURFACE WATER CONTAMINATION WITH OIL AND OIL REFINING PRODUCTS

A most effective ratio between the sorbents with the mosaic and hydrophobic surface types has been determined to reach the best oil and oil products extraction from wastewaters. It is confirmed that such a mixture is effective for elimination of oil both from the water surface and its bulk, and an original design of the cassette filter has been developed. It is recommended to pressurize the dried filtration sediment and to utilize it as the fuel pellets. Results of this investigation can be recommended for application in the car washing wastewater treatment and in other similar objects discharging uncleaned wastewater.

Key words: adsorption, oil products, mosaic and hydrophobic surface, wastewater.