



УДК 541.183:628.515

О.В. КИРИЧЕНКО, аспірант, **В.В. КОЧУБЕЙ**, к.х.н., доцент, **М.С. МАЛЬОВАНИЙ**, д.т.н., професор
Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів

СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРИРОДНОГО ТА МОДИФІКОВАНОГО ЧЕРЕПАШНИКА У ПРОЦЕСАХ ОЧИЩЕННЯ ВОД ВІД НАФТОПРОДУКТІВ

Запропоновано дешеві та ефективні сорбційні матеріали для очищення стічних та природних вод від нафтопродуктів на основі черепашника. Розглянуто структуру карбонатного мінералу та досліджено його сорбційну здатність щодо нафтопродуктів.

сорбція, нафтове забруднення, черепашник, термоліз, структура, гідрофобізовані сорбенти

Однією з найактуальніших проблем сьогодення у галузі охорони навколишнього природного середовища є забруднення природних вод нафтопродуктами. Традиційні методи очищення ґрунтовані на використанні органічних матеріалів природного та штучного походження [1–3]: тирса, торф, вуглецеві матеріали, активоване вугілля, пінопласти тощо. До недоліків зазначених сорбційних методів слід віднести дефіцитність сорбційних матеріалів, процес виготовлення яких потребує складних технологій та значних матеріальних витрат.

Природні матеріали на карбонатній основі знаходять застосування в сорбційних методах очищення стічних вод [4]. Використання як сорбенту черепашника – дешевого природного матеріалу, а також багатотоннажного відходу підприємств видобутку будівельного каменю – значно здешевлює вартість сорбенту і надає змогу вирішити водночас подвійне екологічне завдання:

- очистку води від нафтопродуктів;
- утилізацію відходів виробництва.

У природних умовах використання гідрофільних сорбційних матеріалів не тільки малоефективне, але й недоцільне, оскільки до сорбційних матеріалів, які використовуються на водоймах, основною вимогою є плавучість. З метою підвищення олеофільності та сорбційної здатності природних мінералів щодо нафтопродуктів проводять їх гідрофобізацію амонійними та аміними солями вищих карбонових кислот, мінеральними маслами, хлорсиланами та іншими гідрофобізуючими агентами [5]. Використання таких методів зазвичай потребує дотримання певних технологічних режимів: високої температури, підвищеного тиску і, як правило, значних додаткових витрат.

Для спрощення процесу отримання гідрофобізованого черепашника нами запропоновано використовувати широкодоступний вітчизняний продукт крупнотоннажного синтезу – модифікований диметилдихлорсиланом високодисперсний пірогенний кремнезем марок АМ1-300 [6].

Метою цієї роботи є дослідження структурних особливостей, а також сорбційних властивостей черепашника щодо нафтопродуктів у процесах очищення стічних та природних вод.

Для дослідження структури природного черепашника були використані рентгенофазовий, диференційно-термічний та термогравіметричний методи аналізу, для визначення сорбційних властивостей черепашника щодо нафтопродуктів – гравіметричний та фотометричний методи.

Рентгенофазовий аналіз здійснювався на дифрактометрі АДП-2.0 з використанням залізного K_{α} -випромінювання (Fe-антикатод, Mn-фільтр, 32–36 кВ, 9–12 мА).

Термографічний аналіз зразків проводився на дериватографі Q-1500D системи F. PAULIC, J. PAULIC, L. ERDEY у динамічному режимі та атмосферному повітрі за температури до 1000 °С із швидкістю нагрівання 5 °С/хв. Маса зразка становила 550 мг, чутливість – 50 мг, еталоном слугував Al_2O_3 .

Для аналізу проб в скляні колби, що містили забруднену дизпаливом воду, виводили розрахункові кількості сорбенту. Колби герметично закривали і проводили процес сорбції у статичних умовах при перемішуванні на магнітній мішалці ММ-3М протягом однієї години. Вміст нафтопродукту у воді аналізували методом ІЧ-фотометрії на приладі ИКАН-1 за методикою [7].

Гідрофобізацію сорбенту здійснювали за такою схемою: відбирали визначені відсоткові співвідношення сорбент/орисіл АМ1-300, поміщали відповідні частки у бісерний млин і проводили перемішування.

Зразки сорбентів досліджували у лабораторних умовах на сорбційну ємність щодо нафтопродуктів (дизельне паливо, сира нафта) за наведеною нижче методикою.

На водну поверхню наносили певну кількість нафтопродукту. Утворену нафтову пляму локалізували шляхом розпилення гідрофобного сорбенту. Розпилений дисперсний матеріал за 10–30 с сорбував нафтове забруднення, стягував пляму до центру з утворенням стійкого

агломерату, що перешкоджало її розтіканню. За допомогою механічних засобів агломерат збирали з поверхні води, після чого визначали залишкову концентрацію нафтопродукту у воді за методикою [7]. Результати досліджень наведено у табл. 1.

За даними рентгенофазового аналізу (рис. 1) визначено, що черепашник складений кальцитом, який ідентифікований на дифрактограмі цієї проби за набором міжплосинних віддалей – 0,386; 0,303; 0,249; 0,228; 0,209; 0,1927; 0,1913; 0,1875 (нм).

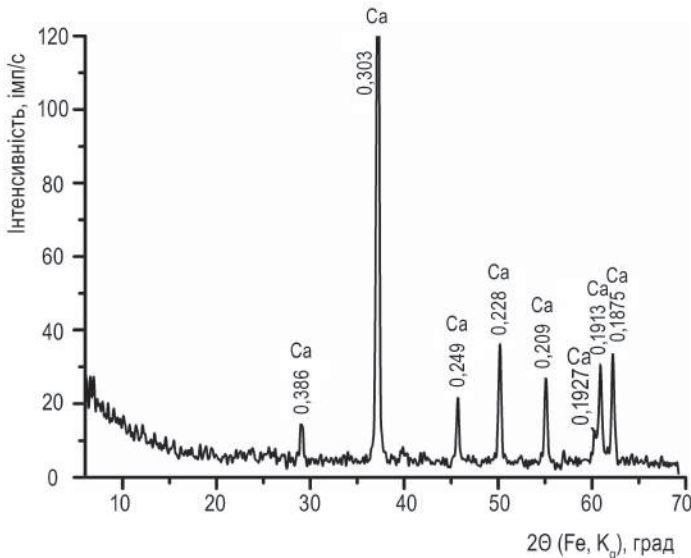


Рисунок 1 – Дифрактограма черепашника

Згідно з даними диференційного термічного аналізу (ДТА) (рис. 2), в інтервалі температур 20–140 °С виділяється фізично зв'язана вода. Цей процес супроводжується появою чіткого ендотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом за температури 70 °С. Відповідно до даних термогравіметричного аналізу, втрата маси на цій стадії становить 0,2 %.

В температурному інтервалі 140–315 °С на кривій ДТА з'являється нечіткий ендоефект, який можна пов'язати з виділенням хімічно зв'язаної води. Втрата маси на цій стадії становить 0,2 %.

У температурному інтервалі 435–730 °С втрату маси на кривій ТГ, яка супроводжується появою слабого екзо-ефекту на кривій ДТА, можна пояснити процесами окислення органічних залишків, що містились у зразку. Втрата маси на цій стадії становить 1,2 %.

Втрата маси в температурному інтервалі 730–955 °С супроводжувалась появою глибокого ендотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом за температури 940 °С, що пояснюється протіканням процесів розкладу карбонату кальцію. Втрата маси на цій стадії – 37,6 %.

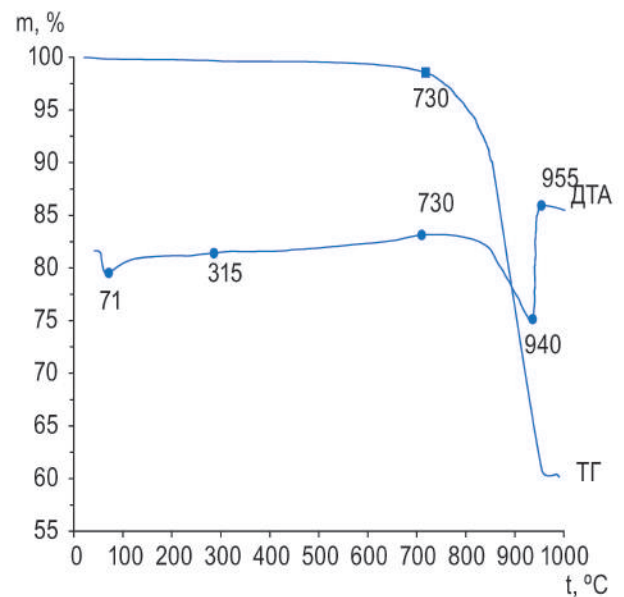


Рисунок 2 – Дериватограма зразка черепашника

Таблиця 1 – Склад гідрофобізованого сорбенту та результати досліджень сорбції нафтопродуктів

Номер досліді	Масова частка у сорбенті кремнезему (орисіл АМ1-300), %	Масова частка у сорбенті черепашника, %	Нафтопродукт	Співвідношення «сорбент:нафтопродукт»	Ступінь очищення, %
1	10	90	диз. паливо	1 : 1	98,8
2	20	80	диз. паливо	1 : 1,5	98,6
3	30	70	диз. паливо	1 : 1,8	98,9
4	40	60	диз. паливо	1 : 2,5	98,7
5	50	50	диз. паливо	1 : 2,9	98,6
6	100	0	диз. паливо	1 : 5,5	99
7	10	90	нафта	1 : 0,7	98,6
8	20	80	нафта	1 : 1	98,8
9	30	70	нафта	1 : 1,5	99,0
10	40	60	нафта	1 : 2	98,7
11	50	50	нафта	1 : 2,4	98,7
12	100	0	нафта	1 : 5	99



Як показали проведені дослідження, сорбційні властивості черепашника щодо нафтопродуктів є достатньо високими. Так, сорбційна ємність матеріалу на основі карбонатвмісного черепашника становить для дизпалива – 235 мг/г, сирої нафти – 98 мг/г (рис. 3).

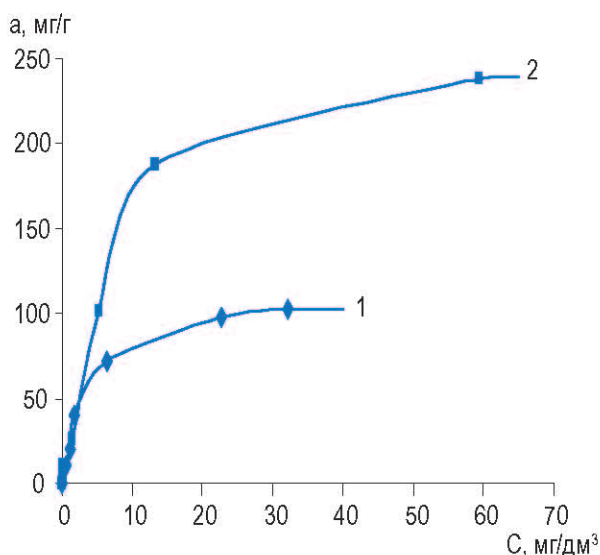


Рисунок 3 – Ізотерми сорбції нафтопродуктів черепашником:
1 – нафта, 2 – дизельне паливо; а – сорбційна ємність;
С – вміст нафтопродуктів

Дослідження щодо сорбційної ємності гідрофобізованого черепашника показали, що гідрофобізовані сорбенти добре очищають поверхню води. Ступінь очищення сягає 99,8 % (табл. 1). У результаті сорбції утворюються стійкі агрегати, які легко видаляються з водної поверхні механічним способом. Сорбент ліквідує небезпеку повторного забруднення водойм у результаті десорбції нафтопродуктів і нагромадження їх у донних відкладеннях.

За даними табл. 1, зі збільшенням кількості гідрофобізатора збільшується сорбційна ємність сорбенту, але також це призводить до суттєвого збільшення вартості готового продукту, тому доцільно використовувати сорбційний матеріал із масовою часткою гідрофобізатора 10–20 %.

ВИСНОВКИ

Перевагою запропонованих сорбентів є те, що для сорбції нафтопродуктів використовуються дешевий при-

родний матеріал, відвали (відходи) при видобутку будівельного каменю (черепашника), а як гідрофобізатор – продукт крупнотоннажного синтезу – модифікований диметилдихлорсиланом високодисперсний пірогенний кремнезем марки АМ1-300 (ТУ У24.1-31695418-002:2008 – 2008.). Водночас вирішується проблема утилізації відходів виробництва будівельного каменю. Синтез гідрофобних високодисперсних сорбентів на основі природної сировини не потребує використання складної технології та значних матеріальних затрат і може бути реалізований у багатотоннажному масштабі. Це дозволить використовувати запропонований сорбент у процесах очищення природних водойм від нафтопродуктів.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Верлинская, Р.М. Получение и свойства модифицированных вспученных перлитов для очистки водных поверхностей от нефти / Р.М. Верлинская // Химия и технология воды. – 1986. – Т. 8, № 6. – С. 25–30.
2. Пат. 2036719 Российская федерация, МКИ В 01 J 20/24, С 02 F 1/28, Е 02 В 15/04. Адсорбент для очистки поверхности воды и почвы от нефти и нефтепродуктов / З.Т. Дмитриева, С.В. Соснина, А.В. Зайцев. – опубл. 09.06.95.
3. Пономарева, И.Б. Сорбционный метод извлечения органических соединений из вод химических производств / И.Б. Пономарева, Л.Г. Шарахина // Хімічна промисловість України. – 2002. – № 1. – С. 48–52.
4. Баталова, Ш.Б. Адсорбенты на основе карбонатных пород / Ш.Б. Баталова, Г.М. Данилова, Р.Б. Булекбаева // Комплексное использование минерального сырья. – 1991. – № 3. – С. 72–74.
5. Тертых, В.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема / В.А. Тертых, Л.А. Белякова. – К.: Наукова думка, 1991. – 260 с.
6. ТУ У24.1-31695418-002:2008 – 2008. Диоксид кремния – кремнезем (орисил). Технические условия.
7. ГОСТ Р51797 – 2001. Вода питьевая. Метод определения содержания нефтепродуктов.

Поступила в редакцию 03.02.2010

Предложены дешевые и эффективные сорбенты для очистки сточных и природных вод от нефтепродуктов на основе ракушечника. Рассмотрена структура карбонатного минерала и исследовано их сорбционная способность к нефтепродуктам.

The inexpensive and effective sorbents on shell limestone basis for sewage treatment and natural water purification against oil are proposed. The structure of carbon mineral was considered. The sorptive capacity of sorbents with respect to oil products was investigated.