

вание в газовой и жидкостной фазах. Даны рекомендации для внедрения полученных результатов в производство.

Ключевые слова: азотная кислота, оксиды азота, абсорбция, кавитация, кислотообразование.

UDC 66.097.004.18-66

The improvement of absorption processes in nitric acid production due to cavitation and gas flows redistribution / M.O. MOROZ // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 88 – 92. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.

The research of NO_x absorption processes intensification by HNO_3 solutions using hydrodynamic cavitation and the distribution of gas-liquid flows in nitric acid processing is presented. A positive effect of these processes on the acid production in gas and liquid phases is shown. Recommendations to implement the results into nitric acid processing are given.

Keywords: nitric acid, nitrogen oxides, absorption, cavitation, acid production.

УДК 504.4.054.001.5

Л. В. КРИЧКОВСКАЯ, д-р биол. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
АЛАЛИ МУСАНА, асп., НТУ «ХПИ»

ПОИСКИ СОРБЕНТОВ ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВОДЫ НЕФТЕПРОДУКТАМИ

В статье рассмотрена возможность использования углеродсодержащих материалов в качестве катализаторов и сорбентов. Например, сорбент, полученный в результате соединения нанотрубок и шелухи сельхозкультур, может использоваться как носитель нефтедеструкторов и применяться для очистки не только вод, но и почв.

Ключевые слова: нанотрубки, сорбенты, катализаторы.

Вступление. В последнее время при сорбционной очистке и доочистке воды от органических примесей дорогостоящие, механически и термически недостаточно устойчивые активированные угли и другие синтетические сорбенты в значительной степени начинают вытесняться природными углеродными и минеральными материалами (термоугли, торфы, высокозольные сланцы и др.).

Анализ литературы. В настоящее время существует большой выбор материалов для очистки сточных вод как природного, так и искусственного происхождения. При извлечении нефтепродуктов сорбционный метод очистки позволяет уловить все формы нефти в воде.

© Л.В. Кричковская, Алали Мусана, 2014

Применение природных сорбентов в процессах локализации и обезвреживания негативных техногенных воздействий часто требует специфичных подходов в разработке технологий и технических средств эффективной замены синтетических аналогов. Необходимость экономии и рационального использования природных ресурсов ставит задачу повышения сорбционной активности и разработки процессов регенерации природных сорбентов для возможности многократного использования.

Наиболее широко распространенными загрязнителями сточных вод являются нефтепродукты – не идентифицированная группа углеводородов нефти, мазута, керосина, масел и их смесей. Нефтепродукты могут находиться в растворах в эмульгированном или растворенном виде, образовывать на поверхности плавающий слой и обычно являются основной составляющей подавляющего большинства производственных и поверхностных сточных вод [1].

При высоком уровне загрязнения очистка сточных вод включает несколько стадий: предварительную механическую, физико-химическую очистку с получением осветлённых вод. Первая стадия, включает в себя механическую очистку на решетках и песколовках. Вторая стадия, в зависимости от типа сточных вод может включать процессы нейтрализации, окисления или восстановления, дегазации или отгонки, которые проводят в отстойниках, осветлителях с взвешенным слоем осадка или во флотаторах. При жестких требованиях к очищаемой воде используется третья стадия доочистки. Среди различных физико-химических методов доочистки сточных вод от нефтепродуктов (озонирование, окисление, коагуляция, сорбция) наиболее эффективна сорбционная очистка [2].

Введение углеродных сорбентов взамен традиционно применяемого кварцевого песка для очистки питьевой и сточной воды в 3 – 4 раза повышает степень очистки. Однако во всех странах проблема состоит в выборе дешевых и механически прочных сорбционных материалов, близких по сорбционной емкости к лучшим маркам активных углей. Например, углеродные сорбенты, позволяют сорбировать не только тяжелые металлы, но и являются отличным сорбентом нефтепродуктов (НП) [3, 4].

Экспериментальная часть. Для получения водных растворов моторного масла в более широком, чем обычно, исследуемом диапазоне концентраций было применено смешивание воды с предварительно приготовленной бензиново-масляной смесью. Контрольный образец масла представлял собой

слив разных сортов моторных масел. Соотношение бензина и масла в смеси перед растворением в воде составляло 27,5 частей к 1 части. Такие растворы достаточно точно моделируют сточные воды, например, автозаправочных станций.

Смешивание масляно-бензиновой смеси с водой проводили в специальном реакторе лабораторной сорбционной установки. Полученную эмульсию отстаивали в течение 24 часов, а затем переводили в стеклянный отстойник, где визуально контролировали качество полученного раствора, после чего выдерживали ещё в течение 12 часов.

После этого раствор поступал на динамическую сорбционную колонку. Интервал концентраций в полученных на установке модельных растворах составлял от 30 до 90 мг/дм³ (табл.1).

Таблица 1 – Зависимость концентрации компонентов бензина в воде от времени экстракции

Время контакта бензина с водой, час.	Концентрация в воде компонентов бензина, мг/дм ³	
	Алифатические и алициклические соединения	Ароматические соединения
0,5	3,42	11,3
1	3,61	10,1
3	5,32	16,3
6	12,52	54,0

Максимальная концентрация НП в воде = 90 мг/дм³ достигалась при соотношении – вода : бензин : моторное масло – 5000 : 25 : 1. Для проведения экспериментов с меньшими концентрациями НП модельные растворы разбавляли водопроводной водой.

В таблице 2 приведен состав части полиароматических углеводородов согласно ИК-спектру реальных сточных поверхностных вод городской ливневой канализации, которые отбирали на очистных сооружениях.

Представленные данные свидетельствуют о сложном составе и высоком общем содержании ароматических углеводородов в реальных стоках.

При выборе способа очистки сточной воды от тяжелых металлов и нефтепродуктов решающим является не только эффективность очистки, но и стоимость сорбирующего материала.

В этом случае изготовление сорбентов из отходов производств позволяет решить сразу две проблемы: очистка воды и утилизация отходов.

Таблица 2 – Неполный состав органических компонентов реальных сточных вод

Компоненты Ед. измер.	3,4-бенз- пирен	1,2-бенз- пирен	перилен	хри- зен	фен- антрен	пирен	антрацен
мкг / кг	1,6	4,4	5,8	9,1	13,5	8,3	310,3

Нами испытывались сорбционные свойства продукта, полученного из шелухи подсолнечника. Для получения фитосорбента из шелухи вызревших семечек подсолнечника её измельчали в муку, затем гидролизовали в растворе соляной кислоты в соотношении 1 : 10 по весу в течение 40 дней при комнатной температуре, после чего промывали дистиллированной водой. Можно проводить дополнительную обработку сорбента перед сушкой этиловым спиртом, в результате этого образуется черный порошок без вкуса и запаха, нерастворимый в воде, щелочах и кислотах.

Полученный продукт имеет следующий состав: углерод – 54,6 – 55,6 %; водород – 5,2 – 5,4 %; азот – 0,82 – 1,50 %; кислород – 37,2 – 39,0 %; сера – не более 0,3 %.

Шелуху можно также использовать как наполнитель для загрязненной почвы, что способствует интенсивному окислению нефтепродуктов кислородом воздуха.

Углерод сорбента может проявлять свойства активированного угля. Активированная шелуха представляет собой чешуйки черного цвета размерами 1 – 5 мм, нерастворимые в воде, не горючие и не взрывоопасные.

Отход сельскохозяйственного производства – шелуху подсолнечника мы также испытывали комплексно с нанотрубками и фуллеренами, полученными при пиролизе кокса. Композиционный материал часто применяют для сбора нефти, нефтепродуктов и масел. Введение в продукт, содержащий нанотрубки и фуллерены до 45 % от веса шелухи, позволяет получить сорбент с гидрофобными и олеофильными характеристиками в табл. 3.

Таблица 3 – Сравнительная характеристика сорбционной емкости отходов, используемых для изготовления сорбентов

Название материала	Сорбционная емкость, мг/г					
	Cd ⁺³	Cr ⁺³	Cr ⁺⁶	Hg ⁺²	Pb ⁺²	Zn ⁺²
опилки	–	–	16,0	–	–	–
шелуха подсолнечника	20,2	–	–	66,6	–	–

Исследования проводились в динамических и статических условиях. В динамических условиях модельный раствор протекал через сорбент со скоро-

стью 20 л/мин, общий объем пропущенной жидкости составил 30 л. Сорбционная емкость для ионов кобальта и цинка составила от 37 до 15,01 мг/г, тогда как ионы никеля практически не удерживаются сорбентом.

В ходе эксперимента по изучению статической и динамической емкости была выявлена тенденция к росту нефтеемкости при сопоставлении размера гранул сорбента и толщины нефтяной пленки.

При толщине пленки 0,2 – 2,0 мм сорбция идет лучше при величине гранул в этом же диапазоне или выше.

В результате соединения нанотрубок, полученных при пиролизе, с наполнителем из отходов сельского хозяйства удается получить сорбционный материал с высоким уровнем нефтеемкости (5 – 16 мг/г). Изучение кинетических процессов показывает, что наибольшая степень поглощения достигается за 20 – 30 минут, в дальнейшем процесс протекает с небольшой скоростью.

С понижением температуры сорбционная способность увеличивается за счет повышения вязкости. В таблице 4 приведена сравнительная характеристика сорбентов по отношению к нефтепродуктам, которые используются в других странах. В таблице 4 представлены сравнительные данные по сорбционной емкости, водопоглощению, плавучести сорбента, полученного нами на основе шелухи подсолнечника и нанотрубок в сравнении с другими сорбционными материалами.

Таблица 4 – Сравнительная таблица сорбционной емкости для различных видов сорбционных материалов

Сорбент	Сорбционная емкость, мг/г		Водопоглощение, г/г	Плавучесть
	статическая	динамическая		
американские сорбенты				
Адсорбент W	2,35 / 12,03	- / 4,08	2,52	плавает
сорбенты				
Писчая бумага	4,62 / 1,88	4,17 / 12,98	2,93	плавает
Шелуха подсолнечника	6,06 / 4,85	-1 / -	-	плавает
Смесь нанотрубок и шелухи	5,41 / 1,33	-1 / -	-	плавает

Выводы.

Сорбент, полученный в результате соединения нанотрубок и шелухи сельхозкультур, может использоваться как носитель нефтедеструкторов и применяться для очистки не только вод, но и почв.

Степень очистки сточных вод от нефтепродуктов с помощью сорбентов достигает 99 %.

Суммарная остаточная концентрация нефтепродуктов после очистки составляет 0,03 мг/дм³.

Список литературы: 1. Горштейн А.Е. Искусственные сорбенты на основе шунгитов, и их адсорбционные свойства / А.Е. Горштейн, Н.О. Барон, М.Л. Сыркина // Коллоид. журн. – 1980. – Т. 13, № 3. – С. 542 – 546. 2. Понькина Н.А. Сорбционная активность шунгитов / Н. А. Понькина, Е.Ф. Дюкиев // Минеральное сырье Карелии. – 1977. – С. 147 – 158. 3. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг; под ред. К.В. Чмутова. – М.: Мир, 1984. – 306 с. 4. Nisha J. Adsorption and catalytic properties of single-wall carbon nanohorns / J. Nisha // J. Chem. phys. Lett. – 2000. – Vol. 328. – P. 381 – 386.

References: 1. Gorshteyn A.E. Artificial sorbents on the basis of schungite and their adsorption properties / A.E. Gorshteyn, N.O. Baron, M.L. Syrkin // Colloidal journal. – 1980. – Vol. 13, № 3. – P. 542 – 546. 2. Ponkina N.A. Sorption activity of schungites / N.A. Ponkina, E.F. Dyukiev // Mineral raw materials of Karelia – 1977. – P. 147 – 158. 3. Gregg S. Adsorption, surface area, porosity/ S. Gregg, K. Sing / Edited by K.V. Chmutov. – Moscow: Mir, 1984. – 306 p. 4. Nisha J. Adsorption and catalytic properties of single-wall carbon nanohorns / J. Nisha // J. Chem. phys. Lett. – 2000. – Vol. 328. – P. 381 – 386.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 24.05.14

УДК 504.4.054.001.5

Поиски сорбентов для утилизации загрязнений воды нефтепродуктами / Л. В. КРИЧКОВСКАЯ, АЛАЛИ МУСАНА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 92 – 97. – Библиогр.: 4 наим. – ISSN 2079-0821.

У статті розглянута можливість використання вуглецевмісних матеріалів у якості каталізаторів та сорбентів. Наприклад, сорбент, отриманий в результаті з'єднання нанотрубок і лушпиння сільгозкультур, може використовуватися як носій нафтодеструкторів і застосовуватися для очищення не тільки вод, а і ґрунтів.

Ключові слова: нанотрубки, сорбенти, каталізатори.

UDC 504.4.054.001.5

Searching of sorbents for utilization oil pollution of water / L.V. KRICHKOVSKAYA, ALALI MUSAN // Visnyk NTU “KhPI”. – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 92 – 97. – Bibliogr.: 4 names. – ISSN 2079-0821.

This paper presents an opportunity of using carbon-bearing materials as catalysts and sorbents. For instance, sorbent, which was obtained consequently by connecting nanotubules and husks of agricultural planting, can be used as a carrier of petroleum decomposers and can be employed not only for sewage treatment, but also for grounds treatment.

Keywords: nanotubes, sorbents, catalysts.