

ШИФР «ЛІКВІДАЦІЯ НАФТИ»

СТУДЕНТСЬКА НАУКОВА РОБОТА

на тему:

«ЛІКВІДАЦІЯ ЗАБРУДНЕНЬ НАФТОПРОДУКТАМИ СТІЧНИХ ВОД»

2020 рік

АНОТАЦІЯ

Актуальність роботи. Забруднення вод нафтопродуктами є однією з найактуальніших проблем сьогодення. Тому постає потреба у розробленні нових ефективних та доступних методів очищення. Перспективними є сорбційні методи очищення промислових нафтовмісних вод з використанням адсорбентів на основі широко розповсюджених карбонатомісних бентонітових глин. Перевагою пропонованого рішення є те, що досліджувані сорбційні матеріали: дозволяють ефективно ліквідувати нафтове забруднення, безпечні у використанні, їх складові є доступними матеріалами, а виготовлення не потребує значних матеріальних та енергетичних витрат.

Мета і завдання дослідження. Метою студентської наукової роботи є розроблення комплексу заходів з ціллю підвищення екологічної безпеки від забруднення довкілля нафтопродуктами шляхом застосування сорбційних методів очищення стічних вод модифікованими дисперсними сорбентами на основі бентонітових глин та черепашнику.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити такі завдання:

- провести модифікування бентонітової глини шляхом нанесення на її поверхню хлориду заліза (III);
- дослідити експериментально сорбцію нафтопродуктів модифікованими сорбентами;
- розробити принципові технологічні схеми очищення забруднених нафтопродуктами вод природними та модифікованими сорбентами.

Об'єкт дослідження: екологічна безпека довкілля від забруднення нафтопродуктами стічних вод.

Предмет дослідження: комплекс заходів очищення забруднених нафтопродуктами вод сорбційним методом із застосуванням природних та модифікованих сорбентів.

Наукова новизна роботи. З ціллю забезпечення екологічної безпеки гідросфери вперше:

- обґрунтовано та підтверджено експериментально можливість отримання високоефективних сорбентів з використанням широко розповсюджених

карбонатомісних бентонітових глин, модифікованої відходами (Fe(III)), а також відходів добування черепашника для сорбції нафтопродуктів із стічних вод.

- встановлено вплив природи модифікатора на властивості одержаних глинистих сорбентів.

- підтверджено експериментами метод очищення поверхонь природних водойм від нафтових плівок із застосуванням сорбентів на основі карбонатомісних глин та черепашника, попередньою гідрофобізованих пірогенним кремнеземом.

Загальна характеристика роботи. Робота складається зі вступу, розділів, висновків, списку літератури із 17 позицій, містить 7 рисунків і 3 таблиці.

Ключові слова: сорбція, забруднення нафтопродуктами, стічні води.

ЗМІСТ

	ор.	
ВСТУП	5	
РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ВИРІШЕННЯ ПИТАНЬ ОЧИЩЕННЯ ЗАБРУДНЕНИХ НАФТОПРОДУКТАМИ ВОД	6	
1.1.	Проблема забруднення природних водойм нафтою та її похідними	6
1.2.	Методи очищення стічних вод від нафтопродуктів	7
1.3.	Бентонітові глини, як природні сорбенти в процесах очищення води	9
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ	14	
2.1.	Загальна характеристика об'єкту та предмету дослідження	14
2.2.	Характеристика бентонітової глини	14
2.3.	Характеристика черепашника	15
2.4.	Характеристика нафтопродуктів	16
2.5.	Характеристика розчину, яким проводилась модифікація (FeCl ₃).	17
2.6.	Методологія синтезу залізовмісного бентоніту	17
	2.6.1. Підготовка сировини.	17
	2.6.2. Методика модифікування бентоніту хлоридом заліза(III).	18
РОЗДІЛ 3. ТЕХНОЛОГІЯ ЗАСТОСУВАННЯ МОДИФІКОВАНИХ СОРБЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ В ПРОЦЕСАХ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД НАФТОПРОДУКТІВ	21	
ВИСНОВКИ	28	
ЛІТЕРАТУРА	29	

ВСТУП

Забруднення вод нафтопродуктами є однією з найактуальніших проблем сьогодення в галузі охорони навколишнього середовища. Джерелами втрат нафтопродуктів є сотні нафтобаз та автозаправних станцій, тисячі кілометрів нафтопроводів, видобувні та нафтопереробні підприємства.

Відомо багато методів очищення води від нафти та її похідних, кожен з яких має як переваги, так і недоліки. До недоліків слід віднести значні економічні та енергетичні витрати, дефіцитність матеріалів та складність технологічного процесу.

Перспективними є сорбційні методи очищення промислових нафтовмісних вод з використанням адсорбентів на основі широко розповсюджених карбонатомісних бентонітових глин. Перевагами сорбційних методів є те, що досліджувані сорбційні матеріали дозволяють ефективно ліквідувати нафтове забруднення, безпечні у використанні, їх складові є доступними матеріалами, а виготовлення не потребує значних матеріальних та енергетичних витрат.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ВИРІШЕННЯ ПИТАНЬ ОЧИЩЕННЯ ЗАБРУДНЕНИХ НАФТОПРОДУКТАМИ СТІЧНИХ ВОД

1. Проблема забруднення природних водойм нафтою та її похідними.

Нафтове забруднення відноситься до числа найбільш небезпечних за своїми наслідками щодо антропогенного впливу на природні екосистеми. У води рік, озер і Світового океану щорічно з різних причин потрапляє від 2 до 10млн.т нафти [1].

Розлита у водоймі нафта підлягає таким перетворенням: випаровування, емульгування, розчинення, окиснення, утворення нафтових агрегатів, седиментація та біодеградація [2, 3].

Нафта, що надійшла у воду, утворює на поверхні водойми шар плівки, внаслідок чого змінюється інтенсивність та спектральний склад світла, що проникає у воду. Так, плівка товщиною 30-40 мкм повністю поглинає інфрачервоне випромінювання.

Леткі вуглеводні випаровуються, а у водний розчин переходять жирні, карбонові та нафтеніві кислоти, а також феноли та крезолі. Розчинність вуглеводнів зменшується із збільшенням числа атомів вуглецю в молекулі. Через декілька діб після надходження нафтопродуктів у воду в результаті хімічного та біохімічного розкладу утворюються інші нерозчинні сполуки – окиснені вуглеводні, токсичність яких значно вища, ніж неокиснених [4].

Змішуючись з водою, нафта утворює емульсії двох типів: прямі (нафта у воді) та зворотні (вода в нафті). Прямі емульсії нестійкі та характерні для нафти, яка містить поверхнево-активні речовини. Після видалення летких та розчинних фракцій залишкова нафта утворює в'язкі зворотні емульсії, які стабілізуються високомолекулярними сполуками і містять 50-80% води ("шоколадний мус"). Нафта може також затримуватись на кам'янистих поверхнях або між водоростями, тощо. В такому випадку, окрім розкладу під дією біологічних факторів, вона повільно усувається в процесі висихання, затвердіння, насичення піщаними частинками і розтріскування [4, 5].

Частину нафти і продуктів її розкладу, що містяться у воді, сорбують донні відкладення, причому найбільшу сорбційну здатність проявляють глинисті мули. Здатність розкласти деякі компоненти нафти мають близько 90 видів морських бактерій та грибів, а також деякі водорості. Ефективність бактерій залежить від багатьох факторів: температури водойми, наявності достатньої кількості поживних речовин, таких як азот і кисень (для розкладу 1мг нафти мікроорганізмам необхідна така кількість азоту, яка зазвичай міститься в 1 л прибережної морської води і 3,3 мг кисню). Бактерії не можуть “працювати” із свіжорозливою нафтою, оскільки вона є отруйною для мікроорганізмів [6, 8]. Розклад нафти мікробами починається через певний час, коли нафтове забруднення пройде певну стадію деградації.

1.2. Методи очищення стічних вод від нафтопродуктів

Одним з шляхів попередження забруднення природних водойм є очищення промислових стічних вод. Для очищення забруднених стічних вод застосовують механічні, хімічні, фізико-хімічні, термічні та біологічні методи.

Механічні методи

На нафтопереробних заводах широко застосовують нафтопастки різних конструкцій [59 - 62]. Вони призначені для очищення нафтовмісних стічних вод від основної маси нафтопродуктів та механічних домішок. Ефективність їх роботи залежить від завантаження, температури стічної води, розмірів частинок нафти, наявності домішок у стічній воді та умов експлуатації. Нафтопастки повинні забезпечувати очищення стічних вод до концентрації не більше 100мг/л.

Для забезпечення безперервної роботи нафтопастки повинні мати не менше двох паралельно працюючих секцій. Нафтопастки обладнані нафтозбиральними трубами та скребковими транспортерами. Видалення осаду здійснюється гідроелеватором або через донні клапани. Експлуатація зводиться до рівномірного розподілу води по секціям, своєчасного видалення осаду та спливаючих нафтопродуктів та контролю за якістю очищення стічних вод.

Радіальні відстійники [7, 9] призначені для усереднення складу нафтомісних стічних вод та їх додаткового очищення від нафтопродуктів. Вони застосовуються перед фізико-хімічним очищенням.

Фізико-хімічні методи очищення

До фізико-хімічних методів очищення нафтовмісних стічних вод відносять флотацію, адсорбцію, екстракцію, електрохімічні та термічні методи [9 - 10].

Метод напірної флотації [9, 10] полягає в розчиненні повітря у стічній воді під тиском та наступним виділенням його в процесі зниження тиску у вигляді дрібних бульбашок, які піднімають частинки нафтопродуктів на поверхню води. Для підвищення ефективності таких установок у стічні води вводять реагенти: коагулянти та флокулянти. Застосування такого методу дозволяє знизити вміст нафти та нафтопродуктів на 80 – 90% [11].

Адсорбцію широко використовують для глибокого очищення забруднених нафтопродуктами стічних вод. В залежності від характеру сорбційної взаємодії адсорбата та адсорбента розрізняють фізичну адсорбцію, хемосорбцію та активовану адсорбцію. Як адсорбенти використовують активоване вугілля, синтетичні сорбенти та деякі відходи промисловості [12].

Метод екстракції [13] полягає в багатоступеневому змішуванні стічної води з екстрагентом і розділенням рідких фаз.

Після фізико-хімічного очищення стічні води повинні пройти біологічне очищення.

Біологічне очищення [13, 7]

В цьому методі використовують процес метаболізму бактерій активного мулу.

Біоценоз активного мулу формується гетеротрофними мікроорганізмами, особливістю яких є здатність засвоювати вуглець із органічних сполук. Активний мул - це екосистема, яка включає складний комплекс мікроорганізмів та водоростей, який залежить від складу стічних вод, технологічного режиму та умов експлуатації очисних споруд.

Для біологічного очищення забруднених вод використовують біофільтри, аеротенки та біологічні ставки.

Для повного очищення забруднених нафтопродуктами стічних вод нафтопереробної промисловості необхідна комплексна система очищення, яка поєднує в собі різні методи очищення: механічні – фізико-хімічні – біологічні. Найбільш виправданою з точки зору економії засобів та раціонального використання водних ресурсів є система заходів, яка забезпечить систему зворотного водозабезпечення, за якої об'єм води проходить багатоступеневе очищення і багатократно циркулює на промислових підприємствах.

1.3. Бентонітові глини, як природні сорбенти в процесах очищення води.

Під природними сорбентами розуміють гірські породи та мінерали, які мають високі адсорбційні та іонообмінні властивості. До них відносяться природні цеоліти, бентонітові та палигорськітові глини, діатоміти та деякі інші гірські породи та мінерали. Їхні властивості визначаються в основному специфічною будовою в каркасі кристалічної решітки або розвинутою міжфазовою поверхнею. За характером виявлення сорбційних властивостей і будовою природні сорбенти можна розділити на дві групи: з кристалічною структурою мінералів та з аморфною гелево-пористою структурою.

До першої групи можна віднести:

1. Сорбенти з каркасною структурою цеолітового типу, жостким трьохмірним каркасом кристалічної решітки та розвинутою системою внутрішніх мікропорожнин, з'єднаних між собою відкритими каналами. Природні цеолітвмісні породи мають в певній мірі розвинуту вторинну мікропористість, за рахунок якої вони проявляють здатність до поверхневої адсорбції.

2. Шаруваті та стрічково-шаруваті сорбенти глинистого типу включають бентонітові та палигорськітові глини, для яких властива поверхнева адсорбція на площинах шаруватих агрегатів та іонообмінні властивості.

3. Шаруваті сорбенти глинистого типу, які не розбухають, їм притаманні іонообмінні властивості. До них відносяться глауконіт та вермикуліт.

До другої групи аморфних природних сорбентів відносяться:

1. Силікатні сорбенти опалового типу, в основі адсорбційних властивостей яких лежить молекулярний обмін, зумовлений поверхнево-гідроксильними активними центрами (діатоміти, опоки).
2. Алюмосилікатні сорбенти, які представляють природну суміш твердого гелю (в основному гідроксидів кремнію та алюмінію). До них можна віднести боксити та алофани, їх застосування незначне.

Адсорбційна активність визначається характером пористості, величиною питомої поверхні та особливостями кристалічної структури адсорбенту. Найбільша адсорбційна здатність властива цеолітам. Мікропористі (1,5-1,6нм) сорбенти мають велику питому поверхню та енергією адсорбції. Цеоліти відносяться до мікропористих адсорбентів з розміром пор 0,3-0,6нм. Бентонітові та палигорськітові глини мають перехідну пористість (до 100-200нм) та макропористість ($n \cdot 10^2$ нм), а адсорбційні процеси протікають в основному в міжшаровому просторі пакетів, які розбухають.

Важлива особливість природних сорбентів – можливість їх модифікації та активації за допомогою різних методів (термічна, кислотна, соляна та ін.). Хімічне модифікування призводить до зміни кристалоструктурних особливостей, підвищення іонообмінних властивостей за рахунок зміни складу обмінних катіонів і створення нових активних центрів. В процесі термічної активації збільшення адсорбційної ємності досягається за рахунок видалення адсорбційної води та деяких інших компонентів.[14].

Бентоніти [15, 16]

Бентоніти – це корисні копалини, які представляють собою тонкодисперсні високопластичні гірські породи, володіють зв'язуючими, тиксотропними та сорбційними властивостями [14].

В бентонітах можуть бути присутні гідрослюди, змішано-шарові утворення складу гідрослюда-монтмориллоніт, каолініт, палигорськіт, цеоліти, кварцит, кварц, польові шпати. В залежності від складу обмінного комплексу

розрізняють лужні (натрієві та кальцій-натрієві) та лужноземельні (кальцієві, магній-кальцієві та кальцій-магнієві) бентоніти. Їх кристалічна решітка побудована з трьохшарових пакетів, кожен з яких складається з двох шарів кремнекисневих тетраедрів та шару алюмокисневих октаедрів, який міститься між ними. Ізоморфні заміщення атомів в октаедричному та тетраедричному шарах призводять до порушення електронейтральності кристалічної структури та появи в ній надлишкового негативного заряду, який компенсується катіонами, розміщеними в міжпакетному просторі. Крім катіонів металів в міжпакетному просторі розміщуються молекули води, збільшення числа яких призводить до розширення кристалічної решітки (набухання) до повного роз'єднання пакетів. Міжпакетні катіони можуть витіснитись і заміщуватись на інші. Всі ці фактори викликають сорбційну активність бентонітів, яка залежить від мінерального складу сорбенту. Головним структуроутворюючим мінералом бентонітів, який і визначає їх адсорбційні властивості є монтморилоніт [15, 16].

Теоретична формула монтморилоніту [17] – $(OH)_4Si_8Al_4O_{20} \cdot n(H_2O)$

(де (H_2O) – міжшарова вода), а теоретичний склад без міжшарового матеріалу – SiO_2 – 66,78%, Al_2O_3 – 28,3%, H_2O – 5%.

Монтморилоніт завжди відрізняється від приведеної теоретичної формули в результаті заміщення в його кристалічній решітці: кремній в тетраедричній координації заміщується алюмінієм, деколи фосфором, або в октаедричному шарі алюміній заміщується магнієм, залізом, цинком, нікелем, літієм та іншими елементами.

Для монтморилоніту характерна висока катіонообмінна ємність – від 60-150 мг-екв/100г, для каолініту – 3-15 та гідрослюди – 10-40 мг-екв/100г [16]. Обмінні катіони монтморилоніту розміщені в між пакетному просторі та легко заміщуються на інші катіони. Це пояснюється тим, що від'ємний заряд решітки монтморилоніту зумовлений головним чином зарядом октаедричного шару, заряд якого діє на обмінні катіони через більшу відстань ніж заряд тетраедричного [14, 16].

Катіонна ємність монтморилоніту зменшується в процесі термообробки, причому ступінь її зниження залежить від природи обмінних катіонів внаслідок міграції катіонів з обмінного положення всередину структури мінералу.

Особливістю монтморилоніту, яка вирізняє його серед інших мінералів, є сильно виражена здатність набухати у воді. Молекули води розміщуються в міжпакетному просторі та розсувають пакети. В процесі цього розсування величина міжпакетної відстані кристалічної решітки може змінюватись в доволі широких межах в залежності від складу молекули води в міжшаровому просторі [17, 18].

Бентоніти високодисперсні, мають розвинену поверхню і для них крім іонного обміну можливий перебіг процесів фізичної та молекулярної сорбції. Фізична сорбція зумовлена наявністю деякого надлишкового негативного заряду на гранях кристалів та поверхневих гідроксильних груп кислотного і лужного характеру, які здатні до іонізації. Молекулярна сорбція зумовлена тим, що речовини, які сорбуються, розміщені між площинами пакетів. В процесі адсорбції вони руйнують аквакомплекси, але не порушують будову шарів. Бентоніт набрякає між внутрішніми шарами, відстань між шарами збільшується. Завдяки такій властивості бентоніт має високу селективність відносно органічних іонів та молекул, навіть більшу, ніж до неорганічних іонів. Тому основна сфера його застосування лежить в площині очищення середовищ від великих органічних молекул та іонів [15].

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Загальна характеристика об'єкту та предмету дослідження

Об'єктом дослідження є забруднені нафтопродуктами стічні води, які створюють значну екологічну небезпеку. Предметом досліджень є процеси очищення цих вод сорбційним методом із застосуванням модифікованих глинистих та карбонатних мінералів.

Для забезпечення екологічної безпеки від забруднених нафтопродуктами стічних та поверхневих вод можливі два шляхи:

1. Попереджувально - профілактичний - попередження потрапляння нафтопродуктів в поверхневі води (очищення нафтовмісних стоків);
2. Очищення забруднених поверхневих вод (використання механічних, фізичних, хімічних та біологічних методів для ліквідації забруднень).

2.2. Характеристика бентонітової глини.

Для одержання високоефективних сорбентів використовували широко розповсюджені карбонатомісні бентонітові глини, зокрема відвали пустої породи в районі видобутку сірки кар'єрним методом (Язівське родовище, Яворівський район, Львівська область). Товщина пласта глин на цьому родовищі становить 1,2-9 м. Глини переважно сірого забарвлення, часто з зеленкуватим або голубувато-сірим відтінком. Вміст карбонатів становить від 3,63 до 19,74%, завдяки чому вони відносяться до вапнякового типу. Хімічний склад глин Язівського родовища наведено у табл. 2.1.

Таблиця 2.1.

Хімічний склад карбонатомісних сірих бентонітових глин Язівського
родовища сірки.

Складові	Вміст, % мас.	Складові	Вміст, % мас.
SiO ₂ (у тому числі вільний)	49,1 – 53,9	K ₂ O	2,38 – 2,76
		Сульфатна сірка (SO ₄)	0,17 – 0,35
Fe ₂ O ₃	2,24 – 5,58	Сульфідна сірка (S)	0,49 – 2,09
CaO	6,0 – 8,0		
Na ₂ O	0,73 – 1,0	Волога гігроскопічна	1,95 – 3,77
Al ₂ O ₃	13,5 – 15,4		
FeO	1,62 – 2,66		
TiO ₂	0,50 – 0,60	Втрати після прожарювання	10,31 – 12,66
MgO	2,4 – 3,0		

Встановлено, що в природній глині основним компонентом є монтморилоніт (до 50 %), що забезпечує дисперсність та пластичність глинистої сировини, а також присутні каолініт, гідролюда, кварц, польовий шпат, кальцит, доломіт. Крім того, досить високим є вміст карбонатів кальцію та магнію (до 20% мас.).

2.3. Характеристика черепашника.

Spergenit (черепашник) – карбонатна порода складена відсортованими обломками викопних організмів, які включають фрагменти черепашок поряд з карбонатним детритом різного типу, зцементованими кристалічним кальцитом.

Черепашник відноситься до класу карбонатів, зразки черепашника на 92-96% складаються з карбонату кальцію.

2.4. Характеристика нафтопродуктів.

Нафта - в'язка масляниста рідина від світло-коричневого до темно-бурого забарвлення, володіє слабою флуорисценцією. Середня молекулярна маса 220-300. Густина 0,65-1,05 (зазвичай 0,82-0,95) г/см³. Нафта, густина якої нижча 0,83, називається легкою, 0,831-0,86 – середньою, вище 0,86 – важкою. Нафта – легкозаймиста речовина, температура загоряння від -35 до +120°C.

Нафта - це суміш близько 1000 індивідуальних речовин, більша частина яких – рідкі вуглеводні (80-90%) та гетероатомні органічні сполуки (4-5%), металоорганічні сполуки, розчинені вуглеводневі гази, вода, мінеральні солі, розчини солей органічних кислот та механічні домішки.

Основні компоненти нафти – вуглеводні (до 98%), поділяються на чотири групи:

1. Парафіни (алкани) (до 90% від загального складу) – стійкі насичені сполуки, включають метан, етан, пропан та ін.
2. Циклопарафіни (нафтени) – насичені циклічні сполуки з 5-6 атомами вуглеводню в кільці (30-60%). Біциклічні та поліциклічні нафтени дуже стійкі, погано піддаються біорозкладу.
3. Ароматичні вуглеводні (20-40%) – ненасичені циклічні сполуки ряду бензолу.
4. Олефіни (алкени) (до 10%) – ненасичені нециклічні сполуки.

В нафтах виявлено також понад 20 різноманітних елементів (V, Ni, Ca, Mg, Fe, Al, S, Na та ін.).

Дизельне паливо одержують в процесі атмосферної або вакуумної перегонки нафти з наступним гідроочищенням та депарафінізацією.

Густина 0,83-0,86 г/см³

В'язкість 1,5-6мм²/с

T_{кип.} – 180-360°C.

2.5. Характеристика розчину, яким проводилась модифікація (FeCl₃).

Розчин хлориду заліза (III) FeCl₃ темно-коричневого кольору. Вміст хлориду заліза (III) FeCl₃- 600 г/л. рН =2,3 [19].

Хлорид заліза (III) одержують хлоруванням Fe або FeCl₂ за 400 – 500°C, у великій кількості він утворюється як побічний продукт у виробництві TiCl₄, AlCl₃ та ін.

За температури вище 500°C та за пониженого тиску розкладається на хлор та хлорид заліза (II).

Хлорид заліза (III) – вихідна речовина для одержання інших сполук заліза, хлоруючий агент, компонент тонуючих розчинів у фотографії, коагулянт для очищення води, каталізатор та реагент в органічному синтезі, реагент для визначення фенолів та етанолів тощо [19, 20].

Молекулярна маса – 162,21

T_{кип.} – 319°C

Максимальна концентрація, що за постійної дії протягом тривалого часу не викликає порушень біохімічних процесів, складає 5 мг/дм³.

ГДК у водоймах = 0,3 мг/дм³ (в перерахунку на залізо) [20].

2.6. Методологія синтезу залізовмісного бентоніту

2.6.1. Підготовка сировини. Для експериментальних досліджень сорбент відбирався на території ДГХП „Сірка”(м.Яворів, Львівської обл.). Глинистий мінерал розбавляли водою до стану рідкої суспензії (співвідношення вода : глина = 1:20).

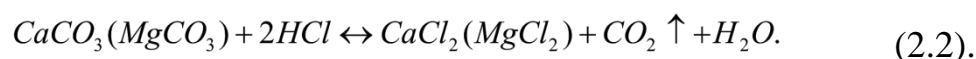
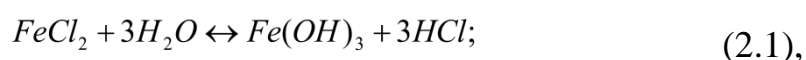
Отриману суспензію відділяли від грубих механічних домішок і залишків рослинності на віброситі, центрифугували, старанно перемішували до однорідного стану і поміщали в ексікатор для збереження. Однорідну глинисту масу використовували для проведення модифікування з урахуванням ступеня вологості, який складав 60±3%.

Для процесів модифікування використовували наважку вологого глинистого мінералу масою приблизно 100г (в перерахунку на сухий глинистий мінерал), до якої додавали приблизно 500 дм³ води і залишали суміш на 24год. для набухання.

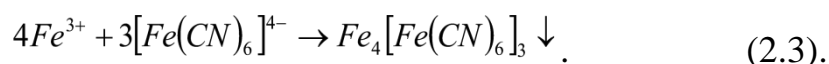
2.6.2. Методика модифікування бентоніту хлоридом заліза(III).

В мірний циліндр наливали розчин модифікатора до мітки. У циліндр із глинистою суспензією добавляли по 2-3 см³ модифікатора. В результаті поступового додавання розчину модифікатора в процесі перемішування спостерігалось інтенсивне газовиділення. Це свідчило про те, що проходило руйнування карбонатної складової глини з виділенням CO₂, утворенням CaCl₂ у водній фазі та осадженням на глинистій матриці еквівалентної кількості гідролізованих нерозчинних форм солей хлориду заліза (III) .

Процес взаємодії карбонатомісної глини з розчином хлориду заліза (III) протікав з достатньою інтенсивністю за кімнатної температури. Механізм взаємодії на прикладі хлориду заліза (III) можна зобразити схемою:

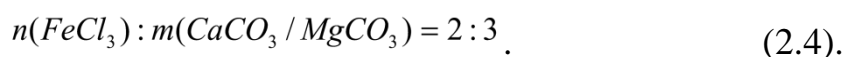


Коли газовиділення припинялось, титруванням визначали якісно наявність розчиненого заліза у суспензії за реакцією:



Для цього на фільтрувальний папірець наносили паличкою краплю суспензії на невеликій відстані від якої поміщали краплю фероціаніду калію. Поява на межі контакту двох крапель блакитного забарвлення свідчила про наявність надлишку хлориду заліза (III) в системі, після чого додавання модифікатора припиняли. Суміш витримували протягом 10-15 хв., після чого проводили контрольне титрування. За відсутності появи забарвлення модифікування припиняли.

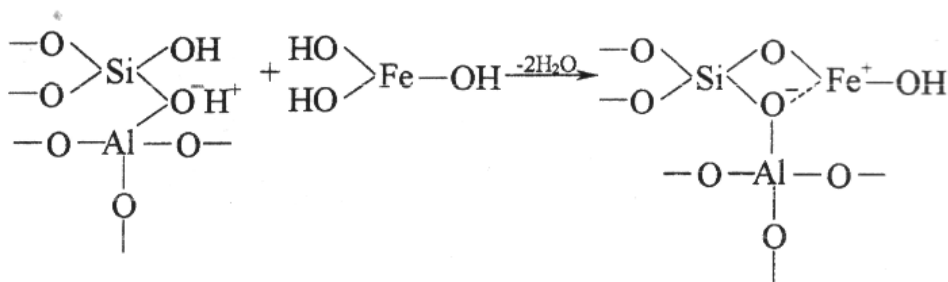
Згідно з таким механізмом, теоретично на основі стехіометричних розрахунків можна стверджувати, що 2 молі FeCl₃ руйнують 3 молі карбонатів:



Але на практиці співвідношення (2.1) не підтверджується. Експериментально встановлене співвідношення:

$$n(FeCl_3) : m(CaCO_3 / MgCO_3) = 1 : 1 \quad (2.5).$$

Таке розходження між теоретичним стехіометричним співвідношенням (2.4) компонентів та експериментально встановленим (2.5) пояснюється тим, що поверхня глинистого мінералу є активним компонентом системи. Експериментально встановлене співвідношення можна пояснити двоцентровим закріпленням гідролізованої форми хлориду заліза (III) на поверхні глинистого мінералу. Процес одержання модифікованої глини можна зобразити схемою:



бічна грань монтморилоніту

Таким чином, в процесі модифікування бентонітової глини хлоридом заліза (III) має місце як хімічна, так і поверхнева взаємодія глинистого мінералу з модифікатором [84].

Одержані після модифікування продукти відмивали від хлоридів кальцію та магнію, центрифугували (6000 об/хв.) протягом 5 хвилин. Відцентрифугований продукт сушили до постійної маси за температури 80-100 °С. Висушений продукт подрібнювали та фракціонували на віброситах 1,25; 2,5мм.

РОЗДІЛ 3

ТЕХНОЛОГІЯ ЗАСТОСУВАННЯ МОДИФІКОВАНИХ СОРБЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ В ПРОЦЕСАХ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД НАФТОПРОДУКТІВ

Для очищення стічних вод від нафтопродуктів використовують механічні, фізико-хімічні, хімічні та біологічні методи. З механічних методів практичне значення мають відстоювання, центрифугування та фільтрування; з фізико-хімічних – флотація та сорбція; з хімічних – хлорування та окислення озоном [11].

Оскільки склад нафтопродуктів є складним, а ступінь очищення повинна бути високою, в технологічних схемах очисних станцій використовують комбінацію різних методів [21, 22].

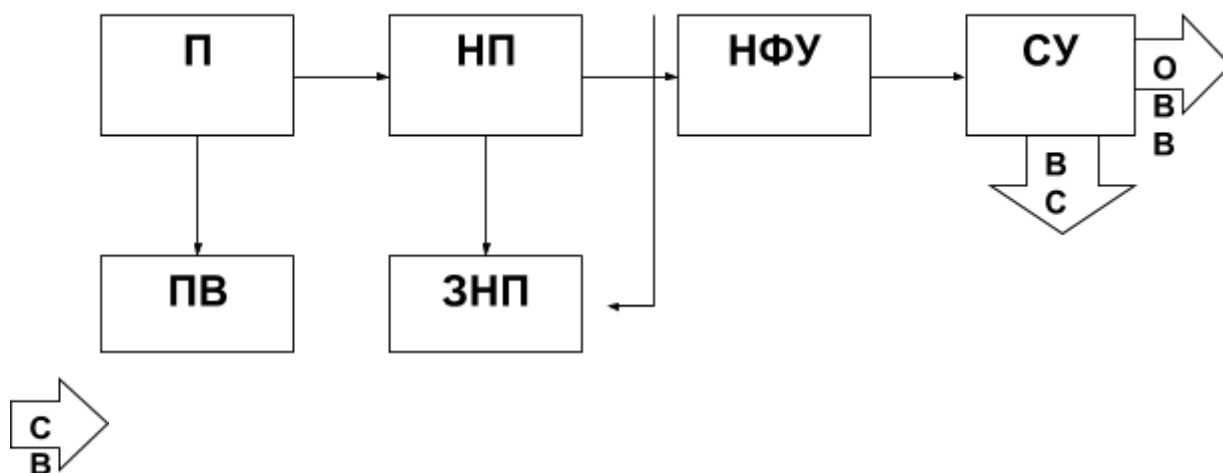


Рис.6.1. Принципова технологічна схема очищення стічних вод від нафтопродуктів:

П – пісковловлювач;

НП – нафтостаток;

НФУ – напірно-флотаційна установка;

СУ – сорбційна установка;

ПВ – майданчик для відстоювання;

ЗНП – збірник вловлених нафтопродуктів.

Забруднена нафтопродуктами вода поступає на пісковловлювач для видалення важких мінеральних домішок. Потім стічні води направляються у нафтопастку, де видаляється основна маса грубодисперсних та частина емульгованих нафтопродуктів (концентрація нафтопродуктів зменшується в 10 разів). Далі частково очищена вода, направляється на напірно-флотаційну установку, де видаляється основна маса емульгованих нафтопродуктів. Після флотації стічна вода подається в реактор, в який подають сорбент. Потім суспензія подається у відстійник для розділення фаз, звідки відпрацьований сорбційний матеріал направляється на утилізацію, а очищена вода – у технологічний процес.

Сорбційний метод очищення використовується для глибокого очищення води від нафтопродуктів, які знаходяться в тонкоемульгованому та розчиненому стані.

В технологічних схемах з використанням порошкоподібного сорбційного матеріалу для адсорбційного очищення забруднених вод перемішування в рідкому середовищі здійснюється двома способами: механічним (за допомогою мішалок) та гідравлічним, коли перемішування здійснюється в процесі гідротранспорту в трубопроводі [22].

В процесі гідротранспорту сорбенту (рис.6.2) перемішування дисперсної та рідкої фази проходить в результаті турбулентних пульсацій потоку. Для інтенсифікації процесу перемішування та пришвидшення поглинання в трубопроводах встановлюють спеціальні вставки, пристрої, які збільшують турбулентність в потоці. Але очищення води в режимі гідротранспорту може здійснюватись лише за умови достатньої довжини трубопроводу, яка забезпечила б необхідний час контакту забрудненої води з адсорбентом, тому частіше застосовують апарати з механічним перемішуванням (рис.6.3).

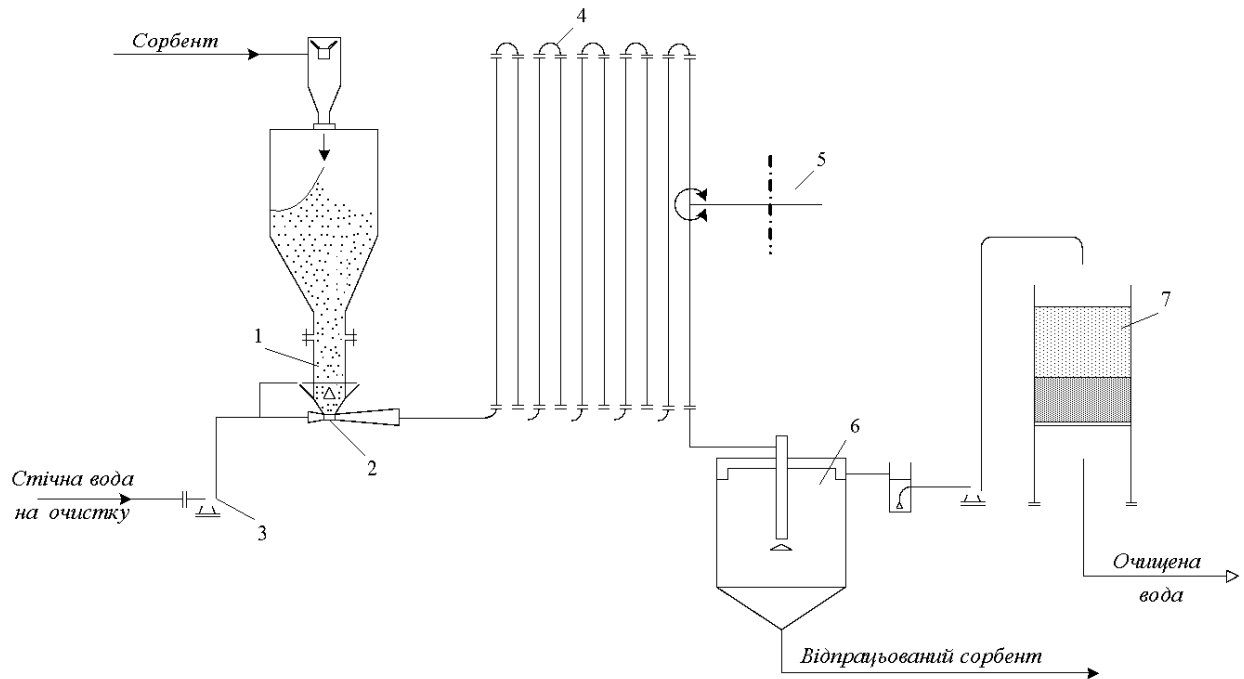


Рис.6.2. Принципова технологічна схема адсорбційної установки для очищення забруднених нафтопродуктами вод порошкоподібним сорбентом в режимі гідротранспорту:

- 1 – дозатор сорбенту;
- 2 – гідроелеватор;
- 3 – насос;
- 4 – трубопровід;
- 5 – секціонуючі вставки;
- 6 – відстійник;
- 7 – грубозернистий фільтр.

Сорбент з допомогою дозатора 1 безперервно подається в гідроелеватор 2, куди подається насосом 3 забруднена вода. Процес поглинання нафтопродуктів із стоків відбувається за спільного руху води та сорбенту трубопроводом 4, який складається із ряду послідовно з'єднаних вертикальних труб. Довжина трубопроводу повинна бути достатньою для забезпечення необхідного часу контакту забрудненої води із сорбентом, а також швидкість руху суспензії у вертикально-трубчастому адсорбері 4 повинна перевищувати швидкість осадження частинок для їх переміщення у зваженому стані та попередження закупорки ними нижніх колін. Для підвищення ефективності

застосовують секціонуючі вставки 5, які зменшують поздовжнє перемішування твердої фази.

Стічна вода проходить через трубопровід 4 і направляється у відстійники або відкриті гідроциклони 6, де частково освітлюється. Відпрацьований сорбент направляється на утилізацію. Повне очищення води відбувається на грубозернистому фільтрі 8.

Недоліками наведеної технологічної схеми є асиметрія в розподілі швидкостей, консистенції та крупності твердої фази в границях перерізу трубопроводу, внаслідок чого частина забрудненої води не взаємодіє з сорбентом, а отже неможливо досягнути високого ступеня очищення. Також суттєвим недоліком є велика витрата сорбційного матеріалу.

Використання багаступеневих адсорбційних установок з механічним перемішуванням дозволяє суттєво знизити витрату адсорбенту в результаті більш повного використання його адсорбційної ємності (рис.6.3).

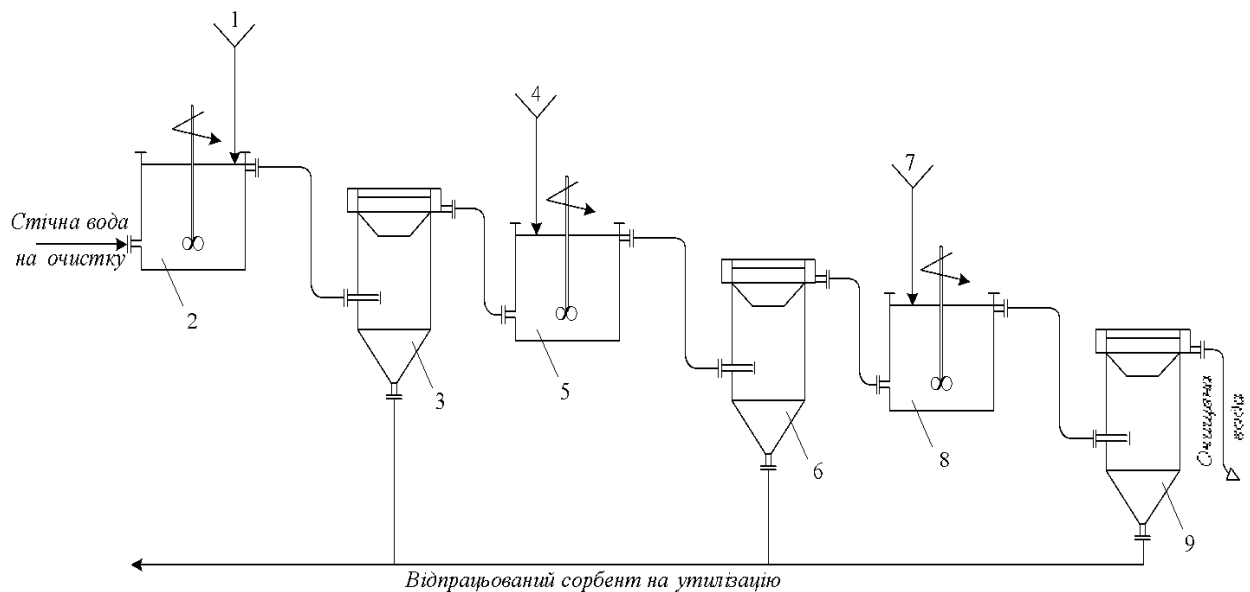


Рис.6.3. Принципова технологічна схема триступеневої адсорбційної установки для очищення забруднених нафтопродуктами вод порошкоподібним сорбентом:

- 1, 4, 7 – дозатор сорбенту;
- 2, 5, 8 – реактор з мішалкою;
- 3, 6, 9 - гідроциклон;

Апарати в таких установках можуть бути з еліптичним, конічним або плоским днищем. Найбільш прості у виготовленні та дешеві апарати з плоским днищем.

Процеси сорбції в апаратах з перемішуванням проводять за такої частоти обертання мішалки, яка б забезпечила повне перемішування частинок твердої фази, оскільки в такому випадку вся поверхня частинок адсорбенту бере участь в масообміні. Зважування твердих частинок, які знаходяться на дні апарату, відбувається під впливом піднімальної сили, яка виникає в результаті різниць швидкостей обтікання частинки на нижній та верхній її гранях. Частинка, яка відірвалася від дна захоплюється потоками рідини і знаходиться в об'ємі апарату у зваженому стані.

Порошкоподібний сорбент з дозатора 1 подають у реактор 2 в кількості, необхідній для зниження концентрації НП від початкової C_0 до концентрації C_1 . За допомогою перемішуючого пристрою сорбційний матеріал диспергується в об'ємі рідини. Потім суспензію подають для розділення фаз у гідроциклон 3 (можна використовувати відстійники). З гідроциклону частково очищена вода поступає на другу стадію очищення в реактор 5, куди з дозатора 4 подається сорбент в кількості, необхідній для зниження концентрації від C_1 до C_2 . Суспензія з реактора 5 подається в гідроциклон 6, звідки вода поступає на кінцеву стадію очищення в реактор 8, куди з дозатора 7 подається сорбент в кількості, необхідній для зниження концентрації від C_2 до допустимої в очищеній воді. Суспензію подають у гідроциклон 9 для розділення фаз. Очищена вода може повторно направлятись у технологічний процес, а відпрацьований сорбент з гідроциклонів 3, 6 та 9 направляється на утилізацію.

В технологічних розрахунках найбільш важливим параметром є витрата адсорбенту Q , необхідна для очищення води до заданої концентрації за різної кількості ступеней очищення [22].

В основі розрахунку кількості сорбенту, необхідної на кожній стадії очищення в статичних умовах, покладено залежність:

$$m \cdot a_n + Q \cdot C_n = Q \cdot C_0, \quad (6.1),$$

m – необхідна витрата сорбенту, кг; a_n – величина адсорбції, яка досягається на n – й ступені каскаду реакторів; Q – об'єм води, яка очищається, м³; C_n –

концентрація НП після n – го ступеня каскаду реакторів; C_0 – початкова концентрація НП у воді.

Для одноступеневої установки витрата сорбенту визначається з рівняння:

$$m = Q(C_0 - C_n) / a_n . \quad (6.2).$$

Для багатоступеневої установки витрата сорбенту, яка вводиться на кожній ступені, розраховується за рівнянням:

$$m_n = \frac{C_n \cdot Q}{a_n} \sqrt[n]{\frac{C_0}{C_n} - 1} . \quad (6.3).$$

Таблиця 6.1.

Результати розрахунку параметрів для одно- та триступеневої установки в статичних умовах з використанням залізовмісного сорбенту для 1м³ забрудненої води (дизельне паливо)

Ступень	Витрата сорбенту, г	Концентрація дизельного палива у воді, мг/дм ³	
		Сп, мг/дм ³	Ск, мг/дм ³
1	229,4	80	16
2	106,1	16	1
3	42	1	0,1
Σ	377,5	80	0,1
Одноступенева установка	15980	80	0,1

Як видно з розрахунку, використання триступеневої установки дозволить суттєво знизити витрату сорбенту (в 42рази).

ВИСНОВКИ

В роботі з ціллю підвищення екологічної безпеки від забруднення довкілля нафтопродуктами розроблений комплекс заходів застосування сорбційних методів очищення стічних вод модифікованими дисперсними сорбентами на основі бентонітових глин та черепашнику.

Запропоновано нову методику модифікування природних сорбентів з метою покращення їх сорбційних властивостей з використанням відходів важких металів ($FeCl_3$). Шляхом модифікування, отримано глинисті сорбенти з нанесеними на їх поверхню нерозчинних гідролізованих металоформ Fe^{3+} , які проявляють активність в процесах сорбції нафтопродуктів.

Запропоновано принципову технологічну схему очищення стічних вод від нафтопродуктів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / А.К. Запольский, Н.А. Мішкова-Клименко, І.М. Астрелін та ін. – К. : Вид-во "Лібра", 2000. – 552 с.
2. Родионов А.И. Техника защиты окружающей среды / А.И. Родионов, В.Н. Клушин, Н.С. Торочешников. – М. : Изд-во "Химия". – 1989. – 510 с.
3. Edwards J.D. Industrial Wastewater Treatment a guidebook / J.D. Edwards // CRC Press Boca Raton Fla. – 1995. – Pp. 1-192.
4. Ковальова А.Г. Фізична та колоїдна хімія / А.Г. Ковальова. – Львів : Вид-во "Світ", 1994.
5. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами / Е.Д. Бабенков. – М. : Изд-во "Наука" – 1977. – 355 с.
6. Черниш І.Г. Застосування волокнистих та порошкових сорбентів для очищення води від нафтових забруднень / І.Г. Черниш // Вісті академії інженерних наук України. – 2003. – № 2. – С. 21-25.
7. Айрапетян Т.С. Конспект лекцій з дисципліни “Технологія очистки промислових стічних вод” - Харків: ХНАМГ, 2008 – 82 с.
8. Айрапетян Т.С. Водне господарство промислових підприємств: Навч. посібник / Т.С. Айрапетян. – Харків: ХНАМГ, 2010. – 280 с.
9. Водоотводящие системы промышленных предприятий: Учеб. для вузов/ С.В. Яковлев, И.Я. Карелин, Ю.М. Ласков, Ю.В. Воронов: Под ред. С.В. Яковлева. - М.: Стройиздат, 1990.
10. Аксенов В.И., Ладыгичев М.Г., Ничкова И.И., Никулин В.А., Кляйн С.Э., Аксенов Е.В. Водное хозяйство промышленных предприятий: Справ. Пособие в 2-х книгах/ Под ред В.И. Аксенова.– М.: Теплотехник, 2005– 640с.
11. СНиП 2.04.03-85 Канализация. Наружные сети и сооружения. -М.: Стройиздат, 1986.

12. Долина Л.Ф. Проектирование и расчет сооружений и установок для физико-химической очистки производственных сточных вод. Учебное пос.- Днепропетровск: Континент,- 2004.-127с.
13. Храмцов Е.Ю. Очистка нефтесодержащих сточных вод методом коагулирования с применением новых флокулянтов / Е.Ю. Храмцов, А.В. Бакланов // Сотрудничество для решения проблемы отходов : матер. Междунар. конф. – Харьков. – 2007. – С. 260-262.
14. Лурье Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова. – М. : Изд-во "Химия", 1974. – 336 с.
15. Когановский А.М. Адсорбционная технология очистки сточных вод / А.М. Когановский, Т.М. Левченко, И.Г. Рода, Р.М. Марутовский. – К. : Изд-во "Техника". – 1981. – 175 с.
16. Вітенько Т.М. Спрощений метод визначення концентрації нафтопродуктів у стічних водах / Т.М. Вітенько, О.М. Лясота // Вісник Тернопільського державного технічного університету : зб. наук.-техн. праць. – Тернопіль : Вид-во ТДТУ. – 2002. – Т. 7, № 3. – С. 134.
17. Запольский А.К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / А.К. Запольский, Н.А. Мішкова-Клименко, І.М. Астрелін та ін. – К. : Вид-во "Лібра", 2000. – 552 с.
18. Шаповал О.Є. Компактні очисні споруди в практиці очищення стічних вод / О.Є. Шаповал, В.В. Кравець // Комунальне хазяйство. Сер.: Реконструкція житла. – 2005. – Вип. 6. – С. 352-361.
19. Гаркавий С.І. Очистка стічних вод у малогабаритних каналізаційних установках конструкції НДКТІ МГ / С.І. Гаркавий // Довкілля та здоров'я. – 2002. – № 3. – С. 20-23.
20. Очищення стічних вод природними дисперсними сорбентами : [монографія] / М. С. Мальований, І. М. Петрушка ; М-во освіти і науки, молоді та спорту України, Нац. ун-т "Львів. політехніка". – Л. : Вид-во Львів. політехніки, 2012. – 180 с. : іл. – Бібліогр.: с. 160-174.
21. Мала гірнича енциклопедія : у 3 т. / за ред. В. С. Білецького. — Д. : Східний видавничий дім, 2004—2013.

22. Запольський А.К. Водопостачання, водовідведення та якість води. - К.: Вища школа, 2005. - 671 с.