

ЕКОЛОГІЯ ТА ЕКОЛОГІЧНА КІБЕРНЕТИКА

УДК 541.183:628.515

О. В. Кириченко, асп.;

М. С. Мальований, д-р техн. наук, проф.;

Г. В. Сакалова, канд. техн. наук, доц.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ СОРБЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ НАФТИ З ВОДИ ГЛИНИСТИМИ СОРБЕНТАМИ В СТАТИЧНИХ УМОВАХ

Досліджено процеси сорбційного очищення води від нафтового забруднення. Охарактеризовано сорбційну здатність природних глинистих мінералів та їх модифікованих форм в статистичних умовах за допомогою ізотерм. Визначено, що процес очистки води від нафти відповідає моделям змішаної дифузії з нелінійною ізотермою.

Вступ

На сьогодні очистку поверхневих вод від нафти та вуглеводнів здійснюють, застосовуючи механічні, фізико-хімічні та біохімічні методи очищення. У такому цільовому використанні вказані методи мають ряд суттєвих недоліків.

Хімічні методи передбачають введення у воду хімічних реагентів. В результаті хімічних реакцій, які відбуваються в процесі очищення, можливо утворення токсичніших речовин, ніж вихідні.

Механічні методи видаляють лише нафту на поверхні та нафтошлами. Емульгована та розчинна нафта не вилучається, тому таке очищення малоефективне.

Флотаційне очищення передбачає введення у воду ПАР, що збільшують розміри емульгованих частинок, внаслідок чого відбувається додаткове забруднення води.

Біологічне окислення можна ефективно використовувати за низьких концентрацій нафти у поверхневій воді, лише в певному інтервалі рН та температур.

Сорбційне очищення поверхневих вод від нафти дозволяє досягнути відповідних гігієнічних нормативів [1]. Цей метод використовується, як правило, на стадії доочищення, внаслідок високої вартості сорбентів.

Отже, розробка високоефективних та відносно недорогих способів очищення поверхневих та стічних вод від нафти та нафтопродуктів є актуальною проблемою.

З усіх спеціальних методів очищення води адсорбційні методи є простішими, доступнішими та ефективнішими. Для одержання високоефективних сорбентів можна використовувати не чисті глинисті мінерали, запаси яких є доволі обмеженими, а широко розповсюджені карбонатомісні бентонітові глини, зокрема відвали пустої породи в районі видобутку сірки кар'єрним методом (Язівське родовище в Яворівському районі Львівської області). Це дасть можливість зменшити собівартість сорбентів, а також вирішити проблему утилізації відвалів. Монтморилоніти (до 50 %), каолініти, та вермикуліти, як складові досліджуваної глини, мають підвищену вибірковість до неполярних речовин, що дозволяє очікувати високу ефективність у процесах очищення води від нафтопродуктів.

Одним з перспективних шляхів створення нових типів сорбентів з заданими властивостями на основі природних алюмосилікатів є введення в їх структуру сполук різної природи, внаслідок чого сорбенти набувають певних властивостей: здатність до плівкоутворення, іонного обміну та комплексоутворення. У разі застосування природних сорбентів для очищення води від нафти та нафтопродуктів, модифікації, що дозволяють отримувати агломерати, які не осідають у воді (тому продукти легко зібрати з поверхні), викликають особливий інтерес.

Матеріали та методи. Результати та їх обговорення

Метою досліджень є встановлення сорбційних властивостей глинистих мінералів, в стати-

чних умовах. В якості природних сорбентів використані такі глинисті матеріали:

- природні бентонітові глини (БГ);
- природні бентонітові глини, модифіковані ферум (III) хлоридом (БГМ);
- карбонатомісний черепашник (КЧ).

До кожного з досліджуваних сорбентів додавали гідрофобізатор — орісил марки М-300 або ж М-130 в кількості 10 % від маси сорбенту, з метою одержання стійких агрегатів на водній поверхні, які потім легко видаляються механічним способом.

Дослідження процесу сорбційного вилучення нафти з води проводилось в статичних умовах в широкому інтервалі концентрацій (1...40 мг/дм³). Обробка результатів досліджень здійснювалась за допомогою програми «Kolumna Chromatograficzna v2.03» [2].

Експериментальні ізотерми абсорбції нафти обраними сорбентами наведені на рис. 1. Ізотерми мають класичний вигляд і відносяться до ізотерм *L* типу за класифікацією Гільса, вказуючи на те, що максимальна адсорбційна ємність залежить від природи, складу, структури, питомої поверхні та пористості. Визначено, що абсорбційна активність обраних марок адсорбентів за однакових технологічних параметрів та концентрацій зменшується у ряду БГМ-КЧ-БГ.

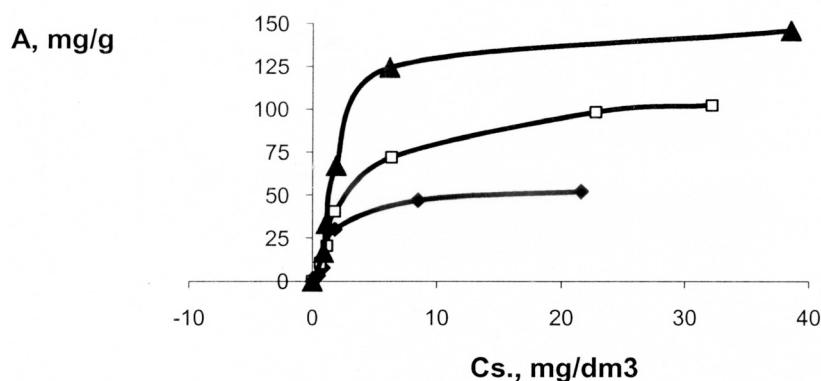


Рис. 1. Експериментальні ізотерми сорбції нафти. Використані сорбенти: —▲— БГМ; —□— КЧ; —◆— БГ

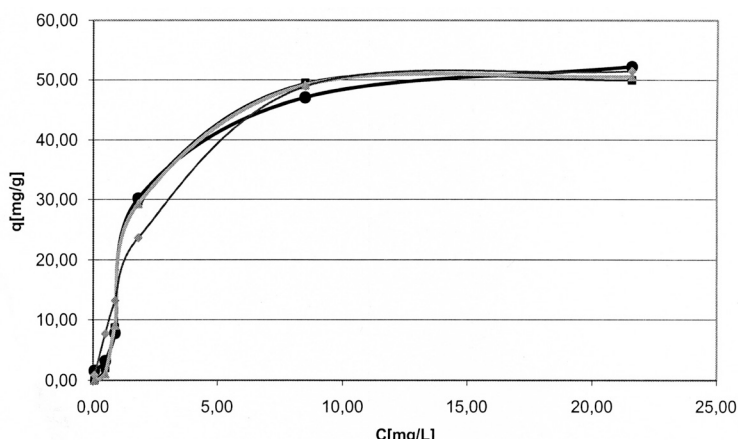


Рис. 2. Ізотерми сорбції нафти природною бентонітовою глиною (БГ): —●— експеримент; —■— модель Ленгмюра-Фрейндліха; —▲— модель Дубиніна-Радушкевича; —◆— модель Редліха-Петерсена

Графічна обробка результатів досліджень повинна дати відповідь про адекватність процесу очистки води від нафти моделі змішаної дифузії та нелінійної ізотерми. Одночасно проведено параметризацію моделей, тобто знаходження конкретних значень кінетичних коефіцієнтів. Для характеристики обраних сорбційних матеріалів та розрахунку абсорбційних параметрів використані теорія мономолекулярної адсорбції (рівняння Ленгмюра-Фрейндліха I), теорія об'ємного заповнення мікропор (рівняння Дубиніна-Радушкевича, II, модифіковане для випадку адсорбції з водного

розчину) і теорія мономолекулярної адсорбції із заповненням моношару сорбенту (рівняння Редліха-Петерсена III). Графічне зображення ізотерм для обраних сорбентів — БГ, БГМ, КЧ — показані відповідно на рис. 2, 3 і 4. Порівняльний аналіз експериментальних та теоретичних ізотерм адсорбції показав, що всі використані рівняння добре описують експериментально отримані ізотерми адсорбції.

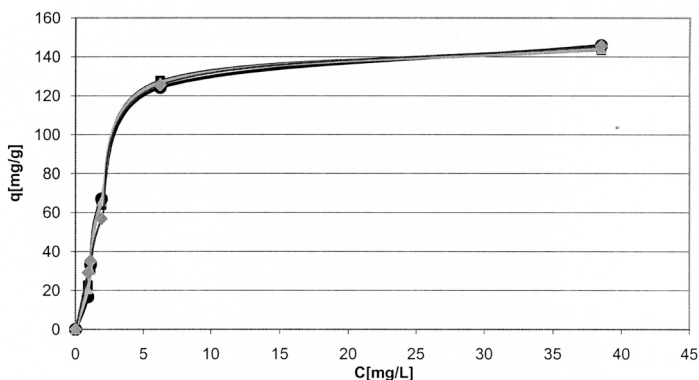


Рис. 3. Ізотерми сорбції нафти бентонітовою глиною, модифікованою ферум (III) хлоридом (БГМ): —●— експеримент; —■— модель Ленгмюра–Фрейндліха; —▲— модель Дубініна–Радушкевича; —◆— модель Редліха–Петерсена

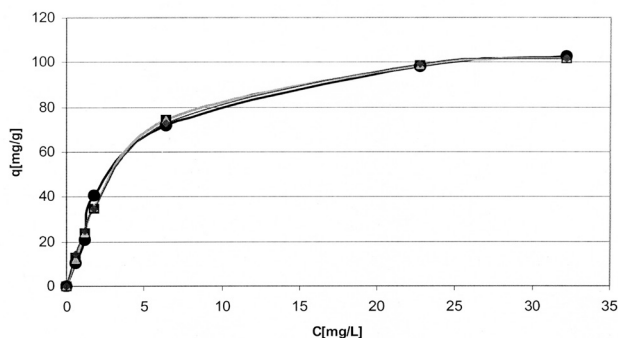


Рис. 4. Ізотерми сорбції нафти карбонатомісним черепашником (КЧ): —●— експеримент; —■— модель Ленгмюра–Фрейндліха; —▲— модель Дубініна–Радушкевича; —◆— модель Редліха–Петерсена

Обробка даних з використанням рівняння Ленгмюра–Фрейндліха показала що для БГ та БГМ спостерігається дві лінійних ділянки, появу яких можна зв'язати з переорієнтацією молекул вуглеводнів в області рівноважних концентрацій 5...15 мг/л. Розраховані і наведені у таблиці 1 адсорбційні характеристики використаних сорбентів:

K — константа адсорбційної рівноваги;

g — гранична мономолекулярна адсорбція (ємність моношару), мг/г;

n — стала за параметрами гетерогенності процесу.

Таблиця 1

Параметри адсорбції нафти в статичних умовах природними модифікованими сорбентами

Позначення сорбенту	Рівняння Ленгмюра–Фрейндліха			Рівняння Дубініна–Радушкевича			Рівняння Редліха–Петерсена		
	K	g	n	K	g	n	K	g	n
БГ	0,64	50	2,67	1,21	50,80	8,84	0,20	83,9	1,23
БГМ	0,47	144	1,94	0,37	145	2,35	0,05	675	2,02
КЧ	0,30	108	1,21	0,05	101	0,31	0,18	137	1,09

Основні параметри моделей адсорбції в статичних умовах — середньоквадратичні відхилення від експериментальних значень (σ^2) константа адсорбційної рівноваги (K) та граничної мономолекулярної адсорбції (g), а також коефіцієнт детермінації (R^2), наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Основні параметри обраних моделей

Позначення сорбенту	Рівняння Ленгмюра–Фрейндліха			Рівняння Дубініна–Радушкевича			Рівняння Редліха–Петерсена		
	σ^2		R^2	σ^2		R^2	σ^2		R^2
	K	G		K	n		K	n	
БГ	2,28	26,30	0,89	2,36	32,30	0,87	5,67	47,20	0,47
БГМ	5,87	10,30	0,98	4,20	7,46	0,89	11,5	19,30	0,98
КЧ	4,25	9,40	0,96	4,03	8,19	0,99	4,81	12,40	0,98

Як впливає з таблиці 2, всі моделі добре репрезентують експериментальні значення, за винятком рівняння Редліха–Петерсена для БГ: низьке значення коефіцієнта детермінації обумовлено значним середньоквадратичним відхиленням коефіцієнта n і вказує на недоцільність використання цього рівняння. Високі значення коефіцієнтів детермінації (від 0,87 до 0,99) свідчать, що більша частина відмінностей експериментальних значень визначена за обраними рівняннями, і лише незначну кількість факторів (1...13 %) не враховано вихідними параметрами.

Висновки

Адсорбційна активність досліджуваних сорбентів в процесі вилучення нафти з води для заданих концентрацій та однакового співвідношення абсорбент—гідрофобізатор, зменшується у ряді БГМ–КЧ–БГ, що пов'язано з різними способами підготовки сорбентів (модифікацією), природою, структурою та хімічним станом поверхні глини.

Співставлення ізотерм адсорбції, отриманих за допомогою програмних розрахунків та експериментальних даних, показало, що криві корелюють з коефіцієнтами 0,87...0,99, тобто практично збігаються. Близькі значення константи адсорбційної рівноваги K , відповідно розраховані з використанням теорії мономолекулярної адсорбції та теорії об'ємного заповнення мікропор, вказують на те, що механізм адсорбції водної суміші нафти природними та модифікованими адсорбентами є складним процесом, обумовленим як специфічною, так і неспецифічною дисперсійною взаємодією.

Отримані результати досліджень свідчать про доцільність використання запропонованого способу очищення поверхневих та стічних вод від нафти та нафтопродуктів в інженерній практиці.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Стан довкілля в Україні. Інформаційно-аналітичний огляд. [Електронний ресурс] / Міністерство охорони навколишнього природного середовища України. — 2008. — Режим доступу : <http://iac-menr.rgdata.com.ua>
2. Krzysztof Kaczmarek. Kolumna Chromatograficzna v2.03 [Електронний ресурс] / Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej. — Politechnika Rzeszowska. — Режим доступу : kkaczmarek@prz.rzeszow.pl.
3. Кириченко О. В. Очищення води від нафтопродуктів природними та модифікованими глинистими сорбентами / Кириченко О. В., Мальований М. С., Кріп І. М. // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. — 2007. — № 3. — С. 61—65.

Рекомендована кафедрою екології та екологічної кібернетики

Надійшла до редакції 12.03.10
Рекомендована до друку 6.04.10

Кириченко Оксана Василівна — аспірант, **Мальований Мирослав Степанович** — завідувач кафедри.

Кафедра екології та охорони навколишнього середовища, Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів;
Сакалова Галина Володимирівна — доцент кафедри хімії.

Вінницький педагогічний університет