

30196505

**ВИКОРИСТАННЯ ОРИГІНАЛЬНИХ ДОСТУПНИХ АДСОРБЕНТІВ
ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД МАЛИХ ПІДПРИЄМСТВ ВІД
НАФТОВОГО ЗАБРУДНЕННЯ**

ВСТУП

Забруднення навколишнього середовища нафтою та нафтопродуктами є одним із найбільш масштабних і небезпечних наслідків антропогенної діяльності людини. Нафтопродукти несприятливо впливають на організм людини та тварин, водну рослинність і стан водних об'єктів. Низькомолекулярні аліфатичні, нафтенові та особливо ароматичні вуглеводні, що входять до складу нафтопродуктів, виявляють токсичний та певною мірою наркотичний вплив на організм, вражаючи серцево-судинну та нервову систему. Найбільшу небезпеку створюють поліциклічні конденсовані вуглеводні типу 3,4 - бензапірену, які характеризуються канцерогенними властивостями. ГДК нафтопродуктів у побутових і питних водах дорівнює $0,3 \text{ мг/дм}^3$, ГДК нафтопродуктів у водах для рибогосподарського використання $0,05 \text{ мг/дм}^3$ [1-3]. Присутність канцерогенних вуглеводнів у воді недопустима.

Функціонування всіх ланок економічної інфраструктури сучасного суспільства призводить до забруднення навколишнього середовища нафтопродуктами. Викиди зумовлені як проведенням технологічних процесів (технологічні), так і виникненням аварійних ситуацій (аварійні). На потужних підприємствах передбачено очищення викидів та скидів, що дозволяє зменшити вміст нафтопродуктів до санітарних вимог. Малопотужні, побутові підприємства (у першу чергу автомобільні мийки, заправки) власних очисних споруд не мають. Їх стічні води часто скидаються у міську каналізацію без попереднього очищення, незважаючи на те, що вміст нафтопродуктів перевищує санітарні норми. Контроль якості вод України свідчить про забруднення їх неочищеними чи недостатньо очищеними стоками. Так 40,2 % скидів господарсько-побутових та 40,7 % промислових стічних вод не відповідає санітарно-гігієнічним вимогам [2,3].

На одній лінії автомобільної мийки в середньому утворюється $0,7 \div 1,2 \text{ м}^3$ забрудненої води на добу. У складі таких вод міститься $800 \div 3000 \text{ мг/л}$ завислих речовин, $500 \div 900 \text{ мг/л}$ нафтопродуктів. Функціонування автомобільних заправних станцій призводить до утворення меншої кількості стічних вод, але вміст забруднюючих речовин у них вище. Санітарні норми допускають у стічній воді до $0,75 \text{ мг/л}$ завислих речовин і $0,3 \text{ мг/л}$ нафтопродуктів.

При змішуванні стічних вод з загальним потоком відбувається зменшення концентрації до санітарних норм внаслідок їх відносно малої кількості. Разом із тим, враховуючи стійку тенденцію до зростання кількості таких підприємств, їх частка у забрудненні довкілля стає все більш помітною та постійно зростає. Вимагати встановлення на таких підприємствах повної лінії очищення економічно недоцільно. Проведення збору та накопичення стічних вод із метою їх подальшого вивезення на очисні споруди вимагає створення спеціальних служб по перевезенню таких стоків, виробничої дисципліни та системи контролю. Більш раціональним є створення мобільних модулів для очищення невеликих об'ємів стічних вод, або

впровадження пристроїв (фільтрів із сорбуючих матеріалів) здатних вилучати забруднювачі зі стічних вод [4-6].

На даний час розроблено велику кількість методів очищення стічних вод від нафти, нафтопродуктів та продуктів їх деградації у природних умовах. Але для невеликих підприємств очищення повинно бути простим та відносно дешевим. Найбільш надійними та простими є адсорбційні методи очищення.

Виходячи з фізико-хімічних властивостей нафти можна прогнозувати, що найбільш ефективно повинні діяти адсорбенти з гідрофобною поверхнею. Але для ефективного вилучення нафти було необхідно, щоб частинки адсорбенту не відштовхувалися водним середовищем. Тому, до потенційно ефективних адсорбентів можна віднести частинки вугільної природи, що мають мозаїчну поверхню. Перспективним може бути застосування вугільних шламів (відходів збагачення вугілля) [7,8].

Саме пошуку ефективних сорбентів та умов їх застосування при вилученні (зв'язуванні) нафтопродуктів із стічних вод присвячена наша робота.

1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Загальна характеристика нафти та нафтопродуктів

За фізико-хімічними властивостями нафта це масляниста рідина зі специфічним запахом, розповсюджена в осадовій оболонці Землі. Нафта є основним джерелом ряду важливих продуктів, що зумовлює її значення для світової економіки [9]. Нафта – рідка складна суміш вуглеводнів (в основному і органічних кисневих, азотистих і сірчистих сполук темно-коричневого кольору (рідше світлого), щільністю 0,73-1,04 г/см³.

Сорти нафти щільністю до 0,9 г/см³ називаються легкими, із більшою щільністю – важкими, теплова продуктивність нафти 10000-11000 ккал/кг.

За вмістом основного вуглеводневого компонента нафти розділяються на три групи: метанові (парафінові), нафтенові й ароматні. Крім того, існують змішані (метан-нафтенові й ін.) нафти [10].

Нафта має велике значення для народного господарства; вона використовується не тільки у вигляді палива, але й є цінною сировиною для одержання множини продуктів, зокрема хімічної промисловості.

Сира нафта зазвичай не застосовується. Для одержання з нафти технічно цінних продуктів її піддають переробці, що полягає в її перегонці. Її здійснюють на нафтопереробних заводах після відділення з нафти супутніх газів. У процесі перегонки нафти одержують світлі нафтопродукти: бензин, лігроїн, гас, солярове масло, а в залишку в'язку чорну рідину – мазутні фракції та асфальтени [9,10].

Мазут піддають подальшій переробці. Його переганяють під зменшеним тиском (щоб попередити розкладання) і виділяють мастила: веретенне, машинне, циліндрове та ін. З мазуту деяких сортів нафти виділяють вазелін і парафін. Залишок мазуту після відгону називають нафтовим пеком або гудроном.

Продукти перегонки нафти мають різне застосування. Бензин у великих кількостях використовують як авіаційне й автомобільне пальне. Лігроїн служить паливом для дизельних двигунів, а також розчинником у лакофарбовій промисловості. Велику кількість його переробляють на бензин. Гас застосовують як пальне для реактивних і тракторних двигунів, а також для побутових потреб. Солярове масло використовують як моторне пальне, а мастила – для змащення механізмів. Вазелін використовують у медицині. Парафін застосовують для одержання вищих карбонових кислот, для просочення деревини у виробництві сірників і олівців, для виготовлення свічок, гуталіну і т. д. Гудрон - нелетка темна маса, після часткового окислення його застосовують для одержання асфальту. Мазут, крім переробки на мастила і бензин, використовують як котельне рідке пальне.

Мастила, які виділяються під час перегонки мазуту, називають мінеральними (нафтовими) маслами, на відміну від синтетичних масел, які одержують штучно (хоча всі масла є сумішами органічних сполук).

Нафтопродукти застосовуються у всіх сферах життя, тому важливість нафти у повсякденному житті людини важко переоцінити [10].

1.2. Шляхи потрапляння нафтопродуктів природні води

Серед найважливіших екологічних проблем світового масштабу широкого розповсюдження набуло забруднення нафтою водних акваторій, прибережних зон, донних відкладень та ґрунтів у зв'язку із зростанням обсягів видобування, транспорту та переробки нафти [1, 11, 12].

Нафта і нафтопродукти відносять до окремої групи забрудників водойм. Це зумовлено тим, що вони перебувають у воді у вигляді емульсій і тому надають особливого впливу на екологічний стан водойм та її мешканців. Забруднення водойм нафтою та нафтопродуктами являє подвійну небезпеку:

Нафта і нафтопродукти токсичні для ряду гідробіонтів; при концентрації їх у воді вище 0,05 мг/дм³ змінюються смакові якості риби, гине більша частина риби; при концентрації рівній 1,2 мг/дм³ гине планктон, бентос, водоплавні птахи.

При потраплянні нафти у водойми, вона утворює молекулярну плівку, яка перешкоджає газо- та водообміну між атмосферою та водою, зменшує кількість розчиненого кисню у воді; при потраплянні у водойму 1 т нафти утворюється молекулярна плівка площею 12 км².

Джерелами забруднення природних вод нафтопродуктами є всі сфери діяльності людини. Загальний розподіл забруднення вод Світового океану нафтою та продуктами її переробки наведено у таблиці 1.1.

Таблиця 1

Джерела та об'єми надходження нафти в морське середовище з різних джерел (NAS, 2003)

Джерела надходження	Найбільш вірогідний середній об'єм надходження, тис.т/рік	Частка середнього річного об'єму, %
Надходження нафти з морського дна	600 (200-2000)	46
Добування нафти в морі:	38 (20-62)	5
Платформи (буріння, аварії, утічки)	0.9	
Атмосферні викиди і випадіння	1.3	
Скид пластових вод	36	
Транспортування нафти:	150 (120-260)	12
аварії танкерів	100	
штатні танкерні операції	36	
аварії на трубопроводах	12	
аварії на берегових терміналах	4.9	
атмосферні викиди и випадіння	0.4	
Споживання нафти:	480 (130-6000)	37
берегові джерела (річний зтік та ін.)	140	
аварії кораблів (не танкерів)	7.1	
штатні операції і скиди з кораблів	270	
атмосферні викиди і випадіння	52	
викиди авіаційного палива	7.5	
Всього:	1300	100

Як видно з наведених даних, частка нафтопродуктів, що потрапляє до світового океану з водами річок, складає більше 30%. Значна частина

забруднювачів зумовлена малопотужними та неорганізованими джерелами, такими як заправки, мийки та інші.

Такі домішки зазнають хімічних та біохімічних змін за рахунок наявності у природних водах розчиненого кисню, мікроорганізмів, що призводить до збільшення частки ненасичених вуглеводнів. Продукти деградації, як правило, більш токсичні і реакційно здатні. При їх потраплянні у води світового океану можливі реакції з розчиненими солями, внаслідок чого зростає розчинність сполук не лише у воді, а і у жирах. Провести їх вилучення із загальної маси води практично не можливо, тому єдиним напрямом зменшення рівня масштабів забруднення вод морів і океану продуктами переробки нафти є очищення забруднених прісних вод.

Вміст нафтопродуктів в річкових, озерних, морських, підземних водах та атмосферних осадах звичайно становить соті або десяті частки міліграма в 1 дм^3 . У незабруднених нафтопродуктами водних об'єктах концентрація природних вуглеводнів може коливатися: в морських водах – від 0,01 до 0,10 мг/дм^3 і вище, в річкових та озерних водах – від 0,10 до 0,20 мг/дм^3 , іноді сягаючи 1,0 – 1,5 мг/дм^3 [13,14].

Основними джерелами забруднень нафтою та нафтопродуктами є видобувні підприємства, системи перекачування і транспортування, нафтові термінали і нафтобази, сховища нафтопродуктів, залізничний транспорт, річкові і морські нафтоналивні танкери, автозаправні комплекси та мийки. Обсяги відходів нафтопродуктів, нагромаджені на окремих об'єктах, становлять десятки і сотні тисяч кубометрів. Значна кількість сховищ шламів і відходів, побудованих на початку 50-х років, перетворилися із засобу запобігання забруднень на постійно діюче джерело таких забруднень [11-14].

На кожному підприємстві внаслідок миття обладнання, автомобільних цистерн, потрапляння технічних мастил утворюються нафтовмісні стічні води.

Нафтопродукти та близькі до них за властивостями мастила містяться у виробничих стічних водах переважної кількості підприємств промисловості, транспорту та сфери послуг, поверхневому стоці з територій цих підприємств, а також відпрацьованих технологічних розчинах різного призначення – мастильно-охолоджуючих рідинах, мийних і знежирюючих розчинах, і подібних емульсіях виробничого призначення.

У різноманітних публікаціях провідні спеціалісти визнають, що загальні світові втрати нафти в процесі її транспортування складають біля 2 % обсягу нафтовидобування. Втрати нафтопродуктів на складах паливно-мастильних матеріалів, нафтобазах, підприємствах нафтопереробки офіційно не повинні перевищувати 3 % обігу, в дійсності ж вони значно більші. Так, під будь-яким об'єктом, пов'язаним із видобуванням, переробкою, транспортуванням, збереженням, реалізацією нафти і нафтопродуктів, утворюється зона забруднення ґрунтів і підземних вод різноманітними вуглеводнями нафтового ряду.

На даний час у світі для очищення води від нафти та нафтопродуктів застосовують механічні, хімічні, біологічні та фізико-хімічні методи [1, 2, 15,

16]. Існуючі методи попередження забруднень та ліквідації екологічних наслідків аварій з нафтопродуктами недосконалі і практично не мінімізують викид нафти та нафтопродуктів на довкілля.

Таким чином, аналіз світових досліджень дозволяє прогнозувати, що найбільш ефективно повинні діяти адсорбенти з гідрофобною та мозаїчною поверхнею. Але для ефективного вилучення нафти було необхідно щоб частинки адсорбенту не відштовхувалися водним середовищем. Тому, до потенційно ефективних адсорбентів можна віднести частинки вугільної природи. Перспективним може бути застосування вугільних шламів (відходів збагачення вугілля) [17-19].

1.3. Напрями вилучення нафти і нафтопродуктів зі стічних вод.

Серед фізико-хімічних методів очищення стічних вод від нафтопродуктів найкращий ефект дає сорбція вугіллям та екстракція. Ці методи засновані на більшій спорідненості органічних (в першу чергу не полярних) речовин між собою, що дозволяє ефективно їх вилучати з полярного водного середовища.

Адсорбційні методи.

Адсорбція – це самовільний дифузійний процес, що супроводжується зменшенням запасу енергії Гіббса системи. При його протіканні відбувається концентрація розчиненої речовини (адсорбату) або розчинника (адсорбтиву) на поверхні твердого тіла (адсорбенту). Адсорбція – як правило, екзотермічний процес і у загальному вигляді описується відомим рівнянням Гіббса.

Найкращі результати по вилученню нафти і продуктів її переробки зі стічних вод дають адсорбційні методи. Вченими ведеться розробка нових, більш ефективних адсорбційних матеріалів. В даний час у світі існує і застосовується безліч сорбентів різних виробників для ліквідації нафтового забруднення. Їх можна класифікувати за наступними ознаками: за походженням (сировиною), дисперсністю, призначенням, за переважним способом утилізації. Вони поділяються на: неорганічні, синтетичні, природні органічні та органо-мінеральні. Але всі вони подібні за своїми адсорбційними та іншими характеристиками. Їх головний недолік – недостатній ступінь вилучення нафтопродуктів [1, 17-21].

При виборі сорбенту слід звернути увагу на його характеристики. Аналіз літературних даних показав, що сорбенти повинні володіти високою ємністю, плавучістю, низьким водопоглинанням і пористою поверхнею. Головною вимогою до матеріалів, що адсорбують нафтові вуглеводні є наявність у матеріалі високорозвиненої пористої структури з гідрофобною поверхнею, а також можливістю десорбції нафти, утилізації або регенерації сорбенту [19-21].

Одними із найважливіших показників якості сорбенту є можливість його регенерації або простої утилізації та максимально досяжна залишкова концентрація нафти.

З екологічної точки зору неорганічні сорбенти не є цілком якісними

через свою низьку ємність (70...150 % по нафті). Сорбенти не утримують бензин, дизельне паливо, гас. При ліквідації наслідків розливів нафтопродуктів у водному середовищі разом з нафтою тонуть і неорганічні сорбенти, що не вирішує проблему очищення води від забруднення.

Синтетичні матеріали як правило мають високу нафтоємність. Проте, більшість синтетичних матеріалів є токсичними (що обмежує їх використання у вигляді тонких порошків), особливо у випадку загоряння.

Природні органічні та органо-мінеральні сорбенти є найбільш перспективним видом сорбентів для ліквідації нафтових забруднень. Найчастіше застосовують модифікований торф, макулатуру, тирсу, деревинну тріску, вовну, висушені злакові культури.

Адсорбція активним вугіллям є одним з найпоширеніших і ефективних методів очищення промислових вод, що містять органічні домішки. Цей метод дозволяє досягти глибокого очищення води до норм ГДК шкідливих речовин у воді промислового, зворотного, санітарно-побутового та рибогосподарського використання з одночасною утилізацією чи деструктивним руйнуванням вилучених речовин [1,17-21].

Переваги методу: можливість проводити адсорбцію речовин з багатокомпонентних сумішей, а також висока ефективність, особливо при очищенні низькоконцентрованих стічних вод. Адсорбція досить ефективна для вилучення із стічних вод цінних продуктів з метою використання їх у замкнутому циклі основного виробництва.

В процесі багаторазового використання активне вугілля частково дезактивується. Тому частина його періодично замінюється свіжим вугіллям.

Екстракційні методи.

Екстракційний метод широко застосовується для очищення стічних вод від органічних домішок, особливо коли концентрації цих домішок великі або коли речовина, що вилучається, є цінною. Прикладом може бути екстракційний метод очищення фенольних стічних вод термічної переробки твердого палива (вугілля, сланців, торфу).

Екстракція – типовий масообмінний процес. В ньому розчинена речовина розподіляється між стічною водою та екстрагентом до досягнення рівноваги, що характеризується законом рівноважного розподілу. Цей закон зазвичай виражають через коефіцієнт розподілу K_p :

$$K_p = C_e / C_v, \text{ де}$$

C_e та C_v – відповідно концентрації розчиненої речовини в екстрагенті та воді [1,2].

Коефіцієнт розподілу залежить від багатьох факторів, зокрема температури, присутності домішок в екстрагенті та воді, природи речовини, що екстрагується [1].

На коефіцієнт розподілу впливає і рН стічної води. Наявність у стічній воді нейтральних солей (наприклад, NaCl, KCl та ін.) може здійснити висолюючу дію, тобто знижувати розчинність компоненту, що вилучається, і підвищувати ефективність екстракції. Введення у стічну воду речовин, що

підвищують розчинність у воді компоненту, що вилучається (гідротропних речовин), таких як сечовина, гліцерин, ацетон, призводить до зниження ефективності процесу екстракції.

Варто мати на увазі, що в дійсності коефіцієнт розподілу часто відхиляється від величини, розрахованої за вищевказаним рівнянням. Це зумовлене тим, що в реальних системах мають місце різні взаємодії молекул розчиненої речовини одна з одною з утворенням димерів або з молекулою розчинника з утворенням молекулярних комплексів і т.д. До того ж екстрагент і стічна вода в певному ступені взаєморозчинні [1, 2, 13-15].

Для екстракційного очищення стічних вод застосовують, найчастіше, схеми багатоступінчатої протиточної екстракції та безперервної протиточної екстракції.

Враховуючи, що екстракційне очищення супроводжується утворенням додаткової кількості стічних рідин, які потребують швидкої і безпечної утилізації (переробки), більш перспективним напрямом вилучення нафти і нафтопродуктів з бурових розчинів можна вважати адсорбцію.

Таким чином, виходячи з літературних даних можна прогнозувати, що найбільш ефективно повинні діяти адсорбенти з гідрофобною та мозаїчною поверхнею. Але для ефективного вилучення нафти було необхідно щоб частинки адсорбенту не відштовхувалися водним середовищем. Тому, до потенційно ефективних адсорбентів можна віднести частинки вугільної природи. Перспективним може бути застосування вугільних шлаків (відходів збагачення вугілля).

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1. Матеріали і методи досліджень

3.1.1. Матеріали, що використовували при проведенні досліджень

Об'єкти дослідження:

- стічні води, що утворюються під час миття машин на автомобільних мийках м. Чернівці; такі води скидаються у міську каналізацію без попереднього очищення.

В якості адсорбентів використовували:

- відходи вуглезбагачення вугілля марки «Т», центральної збагачувальної фабрики «Кондратьєвська», вологістю 15,0 %, зольністю 43,1 %;
- технічний пірокарбон (тверді залишки піролізу полімерних відходів);
- суміші відходів вуглезбагачення та пірокарбону у співвідношенні 4 : 1.

Зразки потенційних адсорбентів диспергували за допомогою кульового млина. За допомогою сита відбирали фракцію з розміром частинок від 0,5 мкм до 50 мкм.

3.1.2. Методи досліджень.

Визначення фізико-хімічних властивостей води

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 та забарвлених речовин.

Визначення рН. рН досліджуваних зразків визначали за допомогою індикаторного паперу. Смужку паперу занурювали у зразок води, потім порівнювали її забарвлення з еталонами шкали універсального індикатора [20].

Окиснюваність води (ХСК). Хімічне споживання кисню (ХСК) зразків визначали за скороченою методикою [22]. В конічну колбу об'ємом 250 мл відбирали за допомогою піпетки 5 мл профільтрованої стічної води. До зразку 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 ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Значення ХСК розраховували за формулою:

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

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

0,1 – нормальність розчину солі Мора;

К – коефіцієнт коригування концентрації розчину солі Мора;
8 – еквівалент оксисену;
а – 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 [23].

Поверхневий натяг зразків визначали сталагмометрично (метод рахунку крапель) [23].

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.

Зміну характеристик стічної води контролювали за зміною їх оптичної густини та за зміною хімічного споживання кисню (сумарний вміст органічних сполук).

Як критерій ефективності вилучення забруднюючих речовин використовували коефіцієнт вилучення:

$$K_{\text{вил.}} = \frac{XCK_0 - XCK_1}{XCK_0}, \text{ де}$$

XCK_0 , XCK_1 – хімічне споживання кисню зразків води до і після адсорбції
Після проведення експерименту отримані результати піддавались статистичній обробці.

Результати та обговорення

Ефективність вилучення нафтопродуктів зі стічних вод у статичних умовах

Проведені дослідження показали, що введення до системи адсорбентів дозволяє значно збільшити ступінь вилучення домішок. Встановлено існування взаємозв'язку між концентрацією вугільного адсорбенту, що вводиться в систему і коефіцієнтом вилучення домішок (рис. 2). Це зумовлено адсорбцією домішок на поверхні частинок дисперсної фази з наступними їх відділенням.

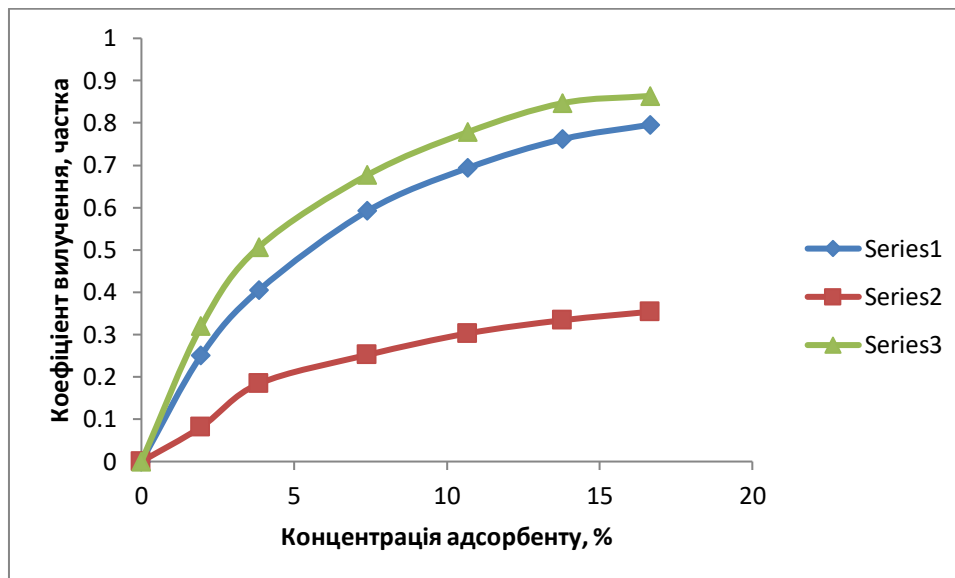


Рис. 1. Залежність $K_{\text{вил}}$ забруднюючих речовин від концентрації адсорбенту:

- 1 – відходи вуглезбагачення вугілля марки «Т»;
- 2 – технічний пірокарбон;
- 3 – суміш сорбентів у співвідношенні 4 : 1.

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) і гідрофобних (вугільна складова). Вони швидко змішуються із 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 не повним (рис. 2, крива 1).

Пірокарбон має гідрофобну поверхню, що за його низької густини зумовлює певні складнощі при його змішуванні із зразками стічної води. Встановлено, що його застосування не ефективне. Вміст органічних сполук у стічних водах зменшується на 40 %. Разом з тим пірокарбон дозволяє практично повністю зв'язувати нафтопродукти на поверхні водної фази (рис. 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 сольобілізації та емульгування. Разом з тим 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 розшарування. Імовірно високодисперсні частинки пірокарбону утворюють контактні агрегати з частинками вугільних шлаків і не вимиваються водою. Тому в подальшому вихідні адсорбенти змішували саме в такому співвідношенні.

Встановлено, що суміш сорбентів діє найбільш ефективно (рис. 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. В цілому хід залежності аналогічний отриманий 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 зумовило необхідність пошуку інших шляхів застосування адсорбентів. Ми досліджували можливість пропускання стічної води через шар адсорбенту.

Ефективність вилучення нафтопродуктів зі стічних вод при їх пропусканні 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. 2).

В цілому залежності аналогічні отриманим 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. 2). 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 із

статичними умовами. Це зумовлено тим, що зафіксований між двома пористими шарами тканини пірокарбон не флотує, і весь об'єм води контактує з поверхнею сорбенту. Разом з тим результати все одно гірші, ніж для інших сорбентів, що зумовлено його сильно гідрофобною поверхнею. Крім того, швидкість проходження стічної води через пірокарбон значно менше, ніж при застосуванні інших сорбентів навіть за умов створення вакууму. Це робить не доцільним використання як сорбенту чистого пірокарбону.

Таблиця 2

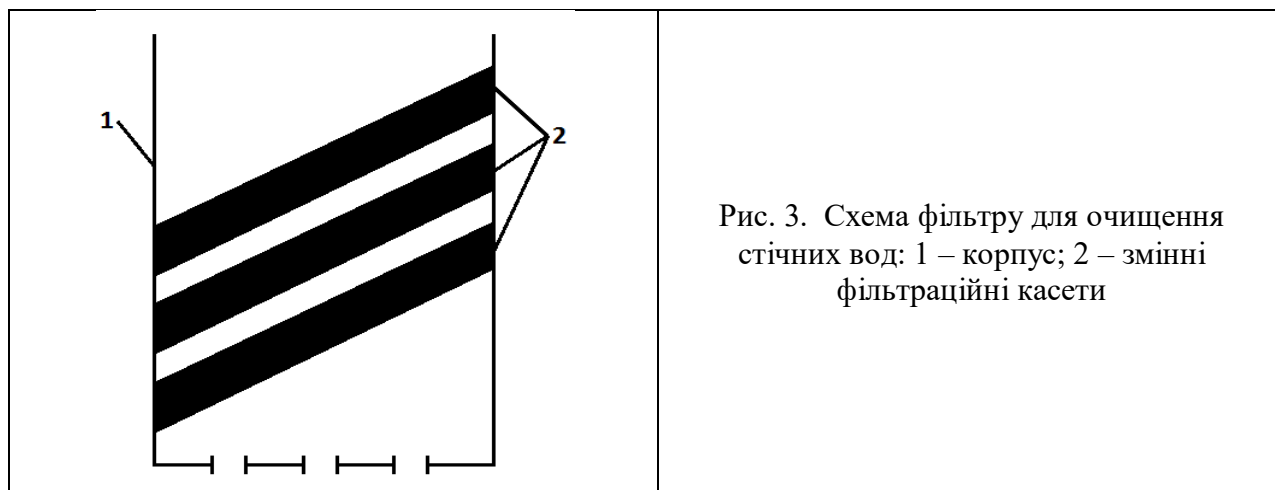
Характеристики зразків стічної води після її пропускання через шар адсорбенту

	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

Таким чином 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.

Конструкція касетного фільтра для очищення стічних вод.

Нами запропонована наступна конструкція фільтрувальної касети для очищення стічних вод автомобільних заправок та мийок (рис. 2). Конструкція кріпиться безпосередньо до каналізаційних решіток.



Фільтр має форму прямокутного паралелепіпеда, розміри якого відповідають каналізаційному отвору. В корпусі розташовують три змінні касети, що мають зовнішній жорсткий корпус, на який зверху та знизу натягують пористий матеріал. У внутрішній простір касети поміщають фільтрувальну суміш запропонованого складу. Маса сорбенту на 1 касету складає 0,8 – 1 кг. Касети розташовують під кутом 30 ° для попередження

забивання фільтру 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. 3). 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 призвело до різкого зростання гідродинамічного опору фільтру. Ступінь вилучення домішок зі стічної води збільшився, але фільтрація може відбуватись лише за умов створення надлишкового тиску, що робить процес більш енергоємним.

Таблиця 3

Ефективність очищення стічної води в динамічному режимі

	Вихідна стічна вода	
	До очищення	Після очищення
pH	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 спектру 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 pH 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).

Впровадження запропонованої схеми очищення можливе навіть на малих підприємствах. Відпрацьований адсорбент можна брикетувати та використовувати як паливо.

ВИСНОВКИ

1. Показано, що застосування адсорбентів вугільної природи з мозаїчною та гідрофобною поверхнею дозволяє проводити ефективне очищення стічних вод від широкого спектру забруднюючих речовин, в першу чергу нафтопродуктів, за умов їх неорганізованого скиду.
2. 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.
3. Встановлено, що під час пропускання стічної води через шар сорбенту запропонованого складу ступінь вилучення нафтопродуктів сягає 75 – 80 % (мас.).
4. Показано, що вилучення домішок різної природи можна досягти шляхом фільтрування стічних вод через фільтр, виконаний у вигляді «касети», яка заповнена механічною сумішшю сорбентів з мозаїчною та гідрофобною поверхнею. Запропонована конструкція фільтру для використання на малопотужних підприємствах.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

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. Савицька О. Потенційна токсичність води ставів та річок західного регіону України / О. Савицька, О. Олексів, О. Єдинак. // Вісник Львівського університету. – 2001. – Вип. 27. – С. 124–128.
4. 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.
5. Артемов, А. В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтяных загрязнений / А. В. Артемов, А. В. Пинкин // Вода: химия и экология. – 2008. – № 1.– С. 18-24.
6. Постанова КМ України № 1100 від 11.09.96. «Про порядок розроблення і затвердження нормативів гранично-допустимих скидів забруднюючих речовин та перелік забруднюючих речовин, скидання яких нормується».
7. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984.–447 с.
8. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки вод / Тарасевич Ю. И. – К.: Наукова думка, 1981. – 208 с.
9. С.Д. Борук Дослідження адсорбційної здатності природних мінералів модифікованих органічними комплексоутворювачами// Молодь у вирішенні регіональних та транскордонних проблекологічної безпеки: Матеріали Четвертої Міжнародної наукової конференції (Чернівці, 5-6 травня 2005 року). Чернівці: Зелена Буковина, 2005.– С. 204-207
10. Адсорбция органических веществ из воды / А.М.Когановский, Н.А.Клименко, Т.М.Левченко, И.Г.Рода.- Л.: Химия, 1990. – 256с.
- 11.Boehm, P.D., Brown J., Camp H. et al. Arctic Nearshore Impact Monitoring in the Development Area (ANI-MIDA) Phase I. Draft Final Report. Contract No. 143501-99-CT - 30998. U.S. Department of the Interior, Minerals Management Service. 2001.
- 12.Boehm P.D., Brown J., Neff J.M. et al, The chemical baseline as a key to defining continuing injury and recovery of Price Williams Sound // Proceeding of the 2003 International Oil Spill Conference. Washington D.C. API. 2003.
- 13.Braggs J. R., Owens E.H. Shoreline cleansing by internations between oil and fine material particlies // Proceedings of 1995 International oil feel Conference. Washington D.C. API. 1995. P.216-227.
- 14.Brannon E., Collins K., Moulton L., Parker K.P. Review of studies on oil damage to Prince William Sound pink salmon // Proceedings of the 2001 International Oil Spill Conference. – Washington, D.C.: API, 2001. – P.569-575.
- 15.Carroll, J.L., V. Savinov, T. Savinova, et al, Fluvial transport of dissolved

- PAHs to the Arctic Ocean from the Russian rivers Ob and Yenisei. 21st International Symposium for Polycyclic Aromatic Compounds, Trondheim, 2007 5-10 August, p.120.
16. Carls M.G., Short J.F. Payne J. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by *Neocalanus* copepods in Port Valdez, Alaska // *Mar. Pol. Bul.* 2006. V. 52. № 11. P. 1480—1489.
 17. Dahle S., Savinov V., Matishov G.G., et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bottom sediments of the Kara Sea shelf, Gulf of Ob and Yenisei Bay // *Science of the Environment*. 2003. V.36. P. 57—71.
 18. Dahle S., Savinov V., Matishov G.G., et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bottom sediments of the Kara Sea shelf, Gulf of Ob and Yenisei Bay // *Science of the Environment*. 2003. V.36. P. 57—71.
 19. Dahle, S., V. Savinov, V. Petrova, J. Klungsøyr, T. Savinova, G. Batova and A. Kursheva. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Norwegian and Russian Arctic marine sediments: concentrations, geographical distribution and sources. *Norwegian Journal of Geology*, 2006. V. 86. P. 41-50.
 20. Ikavalko J. Review of oil spill effects on arctic marine ecosystems // *Report Series of the Finnish Institute of Marine Research*. 2005. No.54. 69 p.
 21. Johnson L.L., Arkoosh M.R., Collier T.K., Krahn M.M., Lawrence A.J., Hemigway K.L. *Effects of pollution on fish*. Blackwell Publishing, 2003. 342 p.
 22. NAS (National Academy of Sciences). *Oil in the sea. Inputs, Fates and Effects* / NAS, Washington, D. C. 1985. 601 p.
 23. NAS (National Academy of Sciences). *Oil in the Sea III: Inputs, Fates, and Effects*. National Research Council. – Washington, D.C.: The National Academies Press, 2003. – 265 p.
 24. Nemirovskaya I. A. Hydrocarbons in the system of the White Sea // *Oceanology*. 2003. V. 43. Suppl. 1. P. 86—99.
 25. Owens E.H., Taylor E. *Waster management guidelines for remote (arctic) regions* // 32-th AMOP Technical Seminar. Environment Canada. 2009. V. 1. P. 155—166 P. 565
 26. Savinov, V., S. Dahle, N. Plotitsyna, G. Chernik and S. Kalmykov, 2006. *Analyses of oil contamination in the Kara Sea and Barents Sea sediments*, 2006. Akvaplan-niva report APN- 433.3158. 44p.
 27. Savinova, T., V. Savinov, N. Green et al. *monitoring of hazardous substances in the coastal areas of the White Sea: harmonization with OSPAR's Joint Monitoring and Assessment Programme (JAMP)*. Akvaplan-niva report, 2007. APN-414.3723.2:1-74.