

ПОД-СЕКЦИЯ 4. Органическая химия.**Микитин І. М.**

кандидат технічних наук,
викладач кафедри органічної та аналітичної хімії
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

Федорченко С. В.

кандидат технічних наук,
доцент кафедри органічної та аналітичної хімії
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

Курта С. А.

доцент, академік АТН України, кандидат технічних наук,
професор кафедри органічної та аналітичної хімії
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

**ПРАКТИЧНІ НАУКОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПО ОЧИЩЕННЮ
ПИТТЄВОЇ ВОДИ ВІД НАФТОПРОДУКТІВ**

На хімічних виробництвах, що переробляють нафтопродукти, часто створюються труднощі з очисткою рідких відходів виробництва – води, забрудненої нафтопродуктами. Через це значну кількість їх зливають в органічну каналізацію, утруднюючи процес очищення стічних вод на очисних спорудах. Багато нафтопродуктів потрапляє в природні водоймища, що призводить до порушення екологічної рівноваги і забруднення навколишнього середовища - гідросфери Землі [1-2].

Особливу трудність при виборі методу очистки стічних вод, як в нафтопереробці, так і в нафтохімії, складає очистка води від мінімальних кількостей нафтопродуктів, не більше 0,1%. [3-4]. Нафтопродукти, навіть в мізерних кількостях (0,01-0,0001%), дуже забруднюють питтєву воду і унеможливають вживання її людиною. Очищення питної води від

розчинених у ній нафтопродуктів, у тому числі дизельного палива, досить складний процес. Доцільно здійснювати його за допомогою адсорбції на адсорбентах, що не мають шкідливого впливу на організм людини [5-6].

У науково-дослідній лабораторії кафедри органічної та аналітичної хімії була проведена робота по очищенню забрудненої нафтопродуктами питної води. Проби забрудненої води відбирали безпосередньо з водогонів впродовж місяця. Концентрація нафтопродуктів в воді знаходилась в межах 0,03–28,1 мг/дм³. Вміст нафтопродуктів визначали на спеціальному обладнанні в санітарній лабораторії ЗАТ „Лукор”. Виміри проводили на аналізаторі нафтопродуктів АН-1[7].

В якості адсорбенту використовували високодисперсний діоксид кремнію – торгових марок „А-300”, „Орісіл-175”, „Орісіл-300”, „Орісіл-380”, „Адсорбент ДК-200”, „Полісорб” або „Силікс”. Дані речовини є реагентами, що допускаються санітарно-гігієнічними нормами для контакту з питтєвою водою, причому „Полісорб” або „Силікс” – медичні препарати антибактеріальної дії, які допомагають організму людини боротися з кишковими інфекціями та отрутами; „Адсорбент ДК-200” – препарат для питної води, дозволений санітарно-гігієнічними нормами[8].

Необхідну кількість високодисперсного діоксиду кремнію підбирали дослідним шляхом. Було випробувано ряд його дисперсій з концентрацією у воді (0,001-0,5% мас. SiO₂) в залежності від кількості нафтопродуктів в забрудненій воді[8].

На основі результатів проведених досліджень виведено залежність кількості високодисперсного діоксиду кремнію марки „А-300”, необхідної до повного очищення води від нафтопродуктів, розчинених у воді (рис.1). З наведеного графіка видно, що при зростанні концентрації нафтопродуктів в питній воді з 0,03 мг/л до 5 мг/л для повної очищення води необхідно ввести від 0,01% до 0,1% „А-300”. Додатково побудована залежність залишкового вмісту нафтопродуктів в питній воді від початкової їх концентрації після

очищення води шляхом одноразового введення 0,01% „А-300” (рис.2) при наступних умовах: температура досліду – 15 °с; час перемішування проби – 20-40 хв; швидкість перемішування – 60 об/хв.

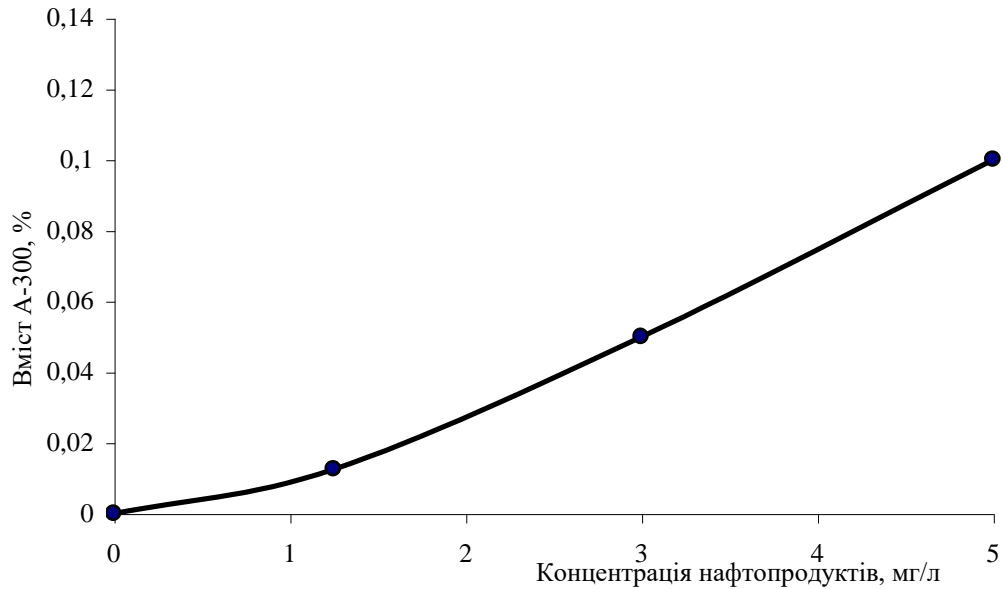


Рис. 1. Залежність кількості “А-300”, необхідної для очищення забрудненої нафтопродуктами питної води, від їх концентрації.

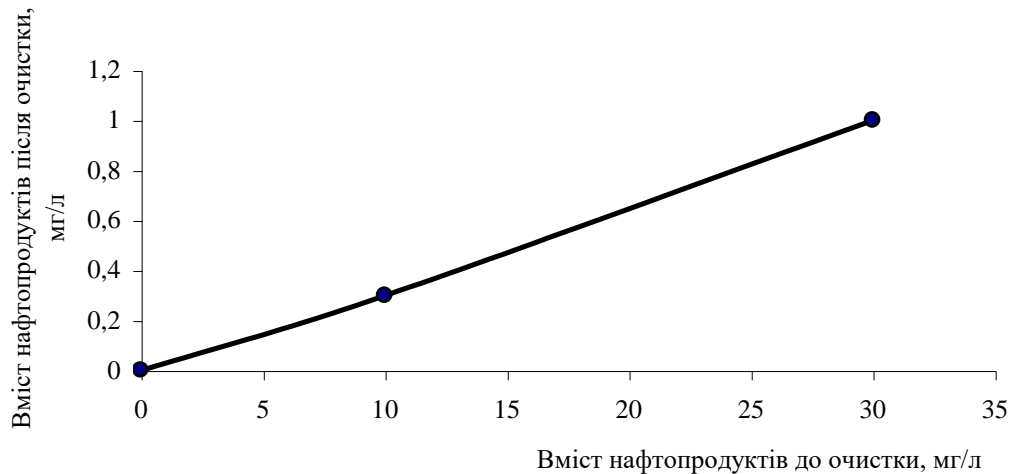


Рис. 2. Залежність залишкового вмісту нафтопродуктів у питній воді від їх початкової концентрації після очищення води “А-300”.

Під час роботи із забрудненою питною водою виникла проблема з освітленням очищеної води, так як аеросил, змішуючись з водою, утворює високо стабільну дисперсію.

Освітлення води проводили двома шляхами: методом відстоювання і центрифугування седиментацією частинок дисперсної фази за допомогою коагулянтів і флокулянтів.

Здатність твердих частин до седиментації є критерієм їх седиментаційної стійкості. У той час як крупнодисперсні системи седиментаційно нестійкі, ультрадисперсні системи внаслідок броунівського руху частинок дисперсної фази є стійкими. Для виділення дрібніших частинок і інтенсифікації видалення частинок діаметром $d \leq 5$ мкм використовувалася коагуляція за допомогою коагулянтів та флокулянтів.

Використовуючи відомі дані, які характеризують залежність швидкості осідання частинок від їх радіусу, існує можливість вирахувати тривалість процесу відстоювання. Так як високодисперсний діоксид кремнію марки „А-300” має розмір частинок менше 0,003 мм, то швидкість осідання його була нижчою від 0,055 мм/сек. Тому виникає потреба у введенні коагулянту і флокулянта для прискорення процесу седиментації диспергованих частинок.

У лабораторних умовах проведено дослідження процесу седиментації дисперсії „А-300” з метою одержання освітленої питної води. При низькій концентрації нафтопродуктів у забрудненій воді – менше 0,01 %, необхідна для очищення кількість „А-300” коливається в межах 0,0001-0,001 %. Дисперсії при таких концентраціях не є сильно мутними. У такому випадку аеросил можна осадити седиментаційним шляхом, методом відстоювання або центрифугування. Через одну годину центрифугування відбувається повне осадження „А-300”, так само, як через 12-18 годин відстоювання спостерігаємо повне очищення розчину. Отже, для освітлення таких сумішей достатнім є метод відстоювання суміші на протязі певного часу або центрифугування.

Але при високих концентраціях нафтопродуктів у воді (більше 1% ваг.), для повної адсорбції нафтопродуктів виникає необхідність у введенні більшої кількості „А-300” (до 0,1 % ваг.). Розчин стає мутним і не освітлюється. Очищення такої води від нафтопродуктів проходить недостатньо, тому постає питання освітлення розчину шляхом введення коагулянтів і флокулянтів, так як седиментаційний метод відстоювання не є достатньо ефективним.

Було запропоновано осаджувати частинки „А-300” за допомогою відомого коагулянту – сульфату алюмінію $Al_2(SO_4)_3$ – компонента, допущеного санітарно-гігієнічними нормами для очищення питної води. Розчин освітлювався не повністю, тому виникла потреба у додатковому введенні у воду флокулянту, зокрема, поліакриламід (ПАА). Необхідна кількість коагулянту і флокулянту бралася з розрахунку концентрації відомих норм – 1,34 мг/ на 1л забрудненої води для кожного із компонентів ($Al_2(SO_4)_3$ і ПАА).

Ефективність осадження аеросилу визначили ваговим методом. Для цього до проби води, забрудненої нафтопродуктами (більше 1 % ваг.), після обробки її „А-300” (0,001 % ваг.), додавали коагулянт і флокулянт, перемішували, поміщали в ділильну лійку та залишали на 1 годину для освітлення. Потім відбирали 100 мл освітленого розчину і профільтрували через попередньо зважений фільтр. Результати досліджень зведені в таблицю 1.

Аналіз таблиці показує, що повна седиментація (99,999 %) високодисперсного кремнезему з розчину забрудненої води разом з нафтопродуктами, проходить у випадку додавання до проби коагулянту – сульфату алюмінію і флокулянту – поліакриламід (дослід 3). При введенні в очищену пробу тільки коагулятора $Al_2(SO_4)_2$ спостерігається часткове осідання суміші (нафтопродукти+аеросил) (дослід 2). Але потрібно врахувати доцільність введення ПАА у питну воду як речовини, що містить

компоненти, шкідливі для здоров'я людини. Тому даний реагент може мати застосування у випадку освітлення технічних водних стоків.

Таблиця 1

Ефективність осадження водної дисперсії, забрудненої нафтопродуктами, в присутності високодисперсного кремнезему (А-175) і добавок флокулянтів і коагулянтів.

Назва добавки	Вага фільтру до фільтрування, г	Вага фільтру після фільтрування, г	Маса осаду на фільтрі, г	Ефективність осадження, %
А- 175	0,5419	0,56820	0,02625	6,5
А-175+1,34 мл/л 10% р-ну $Al_2(SO_4)_3$	0,50775	0,51715	0,0094	99,06
А-175+1,34 мл 10% р-ну $Al_2(SO_4)_2$ +1,34 мл/л 0,5% р-ну ПАА	0,58350	0,58350	0,0001	99,999

Існує можливість введення „А-300” у вигляді дисперсії, тому запропоновано використовувати 5 % дисперсію даного компонента у чистій воді. Тобто, для часткового виведення нафтопродуктів із питної води необхідно буде додавати 0,002-0,0002 % ваг. 5 %-ої дисперсії „А-300” в воді.

Виходячи з максимальної добової потреби у питній воді з водопостачальних свердловин біля річки (40000 м³/добу), кількість кремнезему марки „Адсорбент ДК-200” та „Силікс”, необхідної для часткової очищення, буде складати 400-4000 кг/добу, або 8000-80000 кг/добу 5 % водної дисперсії кремнезему, або приблизно 8 м³-80 м³/добу. Таким чином, потреба водної дисперсії високодисперсного кремнезему в годину складатиме 330-3330 кг/год або 16,6-166 кг/год твердого порошкоподібного кремнезему марки „Адсорбент ДК-200” або „Силікс”.

Оптимальними температурними умовами введення високодисперсного кремнезему для очищення питної води від нафтопродуктів є $+4 - +20$ °С, тобто вони знаходяться в діапазоні природних річних температур. Однак не можна допускати обробку високодисперсним кремнеземом при температурах нижче точки замерзання води, так як при цьому очищення від нафтопродуктів відбуватись не буде.

Процес адсорбції нафтопродуктів на поверхні високодисперсного кремнезему проходить відповідно до проведених досліджень впродовж 20-60 хвилин. Після цього встановлюється динамічна рівновага між адсорбованими та десорбованими нафтопродуктами, тобто кількість адсорбованих нафтопродуктів на кремнеземі не збільшується.

Інтенсивність перемішування компонентів повинна бути такою, щоб рівновага за адсорбцією нафтопродуктів настала за 20-60 хв. Кількість обертів мішалки при змішуванні реагентів повинна бути не менше 60-120 об/хв. Після перемішування необхідно дати суміші відстоятися, при чому час часткової седиментації складає приблизно 1-2 години, а час повного осідання дисперсії "Адсорбент ДК-200" та "Силікс" - 12 год.

В результаті адсорбції нафтопродуктів на поверхні високодисперсного кремнезему при очищенні води від нафтопродуктів, осідає суміш що містить:

1. „А-300” – 1-5%;
2. Нафтопродукти – 0,05-0,25% ;
3. Вода – решта.

Дана суміш може осідати в танках та частково налипати на трубопроводах і комунікаціях. Вказана суміш представляє собою гелеподібну густу масу – водну суспензію кремнезему і нафтопродуктів в воді. Звільняти танки від цієї суміші можна шляхом їх періодичного очищення після звільнення від води, або шляхом промивки осаду в танках чистою водою. При цьому утворюються відходи (суміш кремнезему/нафтопродуктів та води), які можна буде відправляти на очисні споруди для подальшого очищення мікробіологічним способом.

Висновки

1. Очищення питної води від нафтопродуктів залежить від їх кількості та концентрації високодисперсного кремнезему, введеного в пробу, а саме: чим вища концентрація кремнезему у воді, тим інтенсивніше відбувається очищення води від нафтопродуктів.

2. При концентрації нафтопродуктів в забрудненій воді від 1 мг/л і вище необхідна кількість аеросилу для повної очищення води знаходиться в межах 0,01-0,5% ваг.

3. При концентрації нафтопродуктів у воді нижче 0,5 мг/л необхідна кількість високодисперсного кремнезему для очищення становить 0,0001-0,01 %.

4. Очищення води від суміші високодисперсного кремнезему/вода/нафтопродукти здійснюється методом відстоювання при концентрації нафтопродуктів у воді менше 0,50 мг/л. При більшому забрудненні води (вміст нафтопродуктів вище 1,0 мг/л) необхідно проводити освітлення води фізико-хімічними методами з використанням коагулянтів та флокулянтів (0,1 % коагулянту $Al_2(SO_4)_3$ та 0,1% флокулянта – 8 % ПАА).

5. Для інтенсифікації процесу очищення води від нафтопродуктів та освітлення одержаних розчинів необхідно використовувати інтенсивне перемішування компонентів при 60-120 об/хв та проводити центрифугування при температурах 4-15 °С.

6. Аеросили марки „Адсорбент ДК-200”, „Полісорб” або „Силікс” представляють собою порошкові препарати, дозволені фармакопейним комітетом МОЗ України прот. 1 від 28.01.1993 р. Тому допускається застосовувати даний метод з використанням цих препаратів на основі високодисперсного кремнезему для очищення питтєвої води, забрудненої нафтопродуктами на міських водогонах, а з додатковим використанням коагулянтів та флокулянтів – на приміських очисних спорудах та в промислових масштабах.

Література

1. Білявський Г.О., Падун М.М., Фурдуй Р.С. Основи загальної екології. Київ: "Либідь", 1995 р.–364 с.
2. Атлас природных и природных ресурсов Украинской ССР. М., 1978.–154 с.
3. Владимиров А.М., Ляхин Ю.И., Матвеев Л.Т. и др. Охрана окружающей среды. –Л., 1991.–423 с.
4. Раймерс Н.Ф. Природопользование.–М., 1990.–638 с.
5. Ковалева Н.Г., Ковалев В.Г. Биохимическая очистка сточных вод предприятий химической промышленности.–М: Химия, 1987.– 64 с.
6. В.С.Бесан. Обробка води активованим вугіллям. К.:Вид.буд."Київ", 1976.–70 с.
7. Курта С.А., Федорченко С.В. Очищення питтєвої води від нафтопродуктів //Екологічна безпека:проблеми і шляхи вирішення. Збірник наукових статей III міжнародної наук. конференції:, Алушта АР Крим, 8-12 вересня 2008 р., том. II с.24-27. Харків, 2008.
8. O. Kurta, V. Lutsiv, G. Taras, S. Kurta . Synthesis of superfine silica in laboratory conditions \\ Book of abstract internation conferece "Nanomaterials in chemistry.biology and medicine",Kyiv. Ukraine,14-17 september.2005,PPG Ind. U.S.A..Science and technology center in Ukraine.