3. Клепиков, В. Ф. Перспективы использования радиационных методов очистки дымовых газов и диагностики оборудования для топливоподготовки [Текст] / В. Ф. Клепиков, Д. А. Аннопольский, С. И. Бабушкина, В. В. Литвиненко, Е. А. Мелякова, Е. М. Прохоренко, М. А. Сагайдачный. // Компрессорное и энергетическое машиностроение. – 2014. – № 2 (36). – С. 34–38.
4. Кесова, Л. А. Влияние системы пылеприготовления на топочный режим котла при высококонцентрированной пылеподаче на горелки [Текст] / Л. А. Кесова // Енергетика та електрифікація: наук.-вироб. журн. – 2009. – № 5. – С. 41–45.
5. Левит, В. Т. Пылеприготовление на тепловых электростанциях [Текст] / В. Т. Левит. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 384 с.
6. Proskurovsky, D. I. Physical foundations for surface treatment of materials with low energy, high current electron beams [Text] / D. I. Proskurovsky, V. P. Rotshtein, G. E. Ozur, Y .F. Ivanov, A B. Markov // Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol. 125, Issue 1-3. – P. 49–56. doi: 10.1016/s0257-8972(99)00604-0
7. Zou, J. X. Selective surface purification via crater eruption under pulsed electron beam irradiation [Text] / J. X. Zou, K .M. Zhang, C. Dong, Y. Qin, S. Z. Hao, T. Grosdidier // Applied Physics Letters. – 2006. – Vol. 89, Issue 4. – P. 1904–1913. doi: 10.1063/1.2234306
8. Hao, S. Z. Microstructure evolution occurring in the modified surface of 316L stainless steel under high current pulsed electron beam treatment [Text] / S .Z. Hao, P .S. Wu, J. X. Zou, T. Grosdidier, C. Dong // Applied Surface Science. – 2007. – Vol. 253, Issue 12. – P. 5349–5354. doi: 10.1016/j.apsusc.2006.12.011
9. Zou, J. X. Cross-sectional analysis of the graded microstructure in an AISI D2-steeltreated with low energy high-current pulsed electron beam [Text] / J. X. Zou, T. Grosdidier, K. M. Zhang, C. Dong // Applied Surface Science. – 2009. – Vol. 255, Issue 9. – P. 4758–4764. doi: 10.1016/j.apsusc.2008.10.123
10. ГОСТ 7524-89. Шары стальные мелющие для шаровых мельниц. [Текст] / Введ. 01.02.1989-01-02. – М. : Изд-во стандартов, 1989. – 26 с.

В роботі підтверджено можливість формування на основі часток магнетиту, отриманих із сполук заліза методами хімічної конденсації, високоефективних сорбентів із відмінними фільтраційними властивостями, що дозволяє проводити процес сорбції в динамічному режимі та уникнути суттєвих недоліків, пов'язаних із високою дисперсністю часток магнетиту. Встановлено, що в процесі циклів сорбції-регенерації властивості твердої фази практично не змінюються

Ключові слова: стічні води, нафтопродукти, сорбція, динамічний режим, магнетит, прокалювання

В работе подтверждена возможность формирования на основе частиц магнетита, полученных из соединений железа методами химической конденсации, высокоэффективных сорбентов с отличными фильтрационными свойствами, которые позволяют проводить процесс сорбции в динамическом режиме и избежать существенных недостатков, связанных с высокой дисперсностью частиц магнетита. Определено, что в процессе циклов сорбции-регенерации свойства твердой фазы практически не изменяются

Ключевые слова: сточные воды, нефтепродукты, сорбция, динамический режим, магнетит, прокаливание

УДК 628.16
DOI: 10.15587/1729-4061.2015.36251

ВИДАЛЕННЯ НАФТОПРОДУКТІВ З ВОДИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВІ МАГНЕТИТУ

В. М. Радовенчик
Доктор технічних наук, професор*
E-mail: dokeco@ukr.net
М. І. Романенко
Аспірант*
E-mail: marushka_r@ukr.net
С. В. Гринчук
Кафедра екології
Національний університет
«Києво-Могилянська Академія»
вул. Г. Сковороди, 2, м. Київ, Україна, 04655
E-mail: SonichkaScorpio@gmail.com
А. С. Глущенко*
E-mail: m.gomelya@kpi.ua
*Кафедра екології та технології рослинних полімерів
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»
пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

1. Вступ

Сучасний рівень використання органічного палива в якості енергоносіїв викликає інтенсивне забруднення всіх компонентів довкілля. Особливо потерпає від забруднення нафтою та нафтопродуктами гідросфера, яка є не лише наймасштабнішим транспортним середовищем, а й накопичує всі органічні речовини,

© В. М. Радовенчик, М. І. Романенко, С. В. Гринчук, А. С. Глущенко, 2015

що скидаються із промисловими стічними водами та змиваються під час паводків та повеней із прилеглих територій. За сучасними підрахунками лише при транспортуванні щорічно у Світовий океан виливається до 10 млн. т нафти та нафтопродуктів [1]. Значна їх частина потрапляє в поверхневі водойми із стічними водами промислових підприємств, підприємств енергетики та нафтохімії. Згідно сучасних вимог нормативних документів вміст нафтопродуктів у стічних водах, що скидаються в міські каналізаційні системи, не повинен перевищувати 4,5 мг/дм^3 [2], в поверхневі водойми – 0,3 мг/дм^3 [3]. Тому більшість стічних вод, що утворюються сьогодні в промисловості, підлягають очищенню від нафтопродуктів перед скидом в довкілля.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Перелік сучасних методів нафтопродуктів із водного середовища нараховує сьогодні кілька десятків і дозволяє очищувати стічні води із різним рівнем забруднення. Важче всього піддаються очищенню стічні води із вмістом нафтопродуктів на рівні кількох десятків чи кількох міліграмів на кубічний дециметр. До найбільш прийнятних методів видалення нафтопродуктів із водного середовища в такому випадку сьогодні відносять коагуляцію, флотацію, флокуляцію, сорбцію і т. і. [4, 5]. Серед приведеного переліку найбільш ефективним для фінішного очищення води від нафтопродуктів до слідових концентрацій можна вважати процес сорбції, котрий дозволяє видаляти з водного середовища не лише емульговані, а й розчинні нафтопродукти [6, 7]. При цьому вирішальну роль в процесі очищення відіграє сорбент, в якості котрого найчастіше застосовують активоване вугілля, природні дисперсні матеріали каолін та бентоніт, оксиди металів та інші речовини [8, 9]. Застосування активованого вугілля пов'язано із значними затратами та складністю його регенерації. Природні дисперсні матеріали та оксиди металів при достатньо високій ефективності видалення нафтопродуктів важко відділяються від очищеної води і потребують будівництва високооб'ємних споруд для розділення фаз. Тому для вирішення вказаних проблем дисперсні частки піддають гранулюванню, покривають ними різноманітні матеріали меншої дисперсності, надають їм магнітних властивостей і т. п. Поєднання високої сорбційної здатності матеріалу із простотою відділення сорбенту від водного середовища забезпечує максимальну ефективність процесу очищення від нафтопродуктів в цілому, але не є характерною для всіх сучасних технологічних процесів. Тому наукові дослідження в цій галузі є актуальними та необхідними.

Україна має значні запаси залізних руд, потужну металургійну та хімічну промисловості і, як результат, значні об'єми залізомістких відходів у вигляді хімічних сполук, шламів, окалини і т. п. Тому розробка ефективних сорбентів нафтопродуктів на основі сполук заліза дозволить вирішувати одночасно дві проблеми – очищувати нафтомісткі стічні води та утилізувати залізомісткі відходи.

Проведеними раніше дослідженнями встановлено, що дисперсні сорбенти з магнітними властивостями (ДСМВ), в якості котрих найчастіше використовують частки магнетиту (Fe_3O_4) або інших сполук заліза, складають особливу категорію сорбентів. Кристалічна будова та наявність у часток сорбентів магнітних властивостей дозволяє застосовувати магнітне поле для відділення їх від очищеної води, що забезпечує суттєве підвищення загальної ефективності процесу. Експерименти показали високу ефективність використання часток магнетиту в якості сорбентів нафтопродуктів [10, 11], особливо у випадку їх модифікації. Разом з тим, питання відділення часток сорбентів від очищеної води залишилися поза увагою дослідників. А з точки зору технології очищення це питання досить важливе, оскільки може звести нанівець всі переваги в цілому методу очищення води. Для забезпечення необхідної ефективності очищення води і ступінь сорбції нафтопродуктів на частках магнетиту, і ступінь відділення часток магнетиту від обробленої води повинні бути однаково високими. Якщо ця умова не виконується, то навіть при надзвичайно високій ефективності одного етапу недостатня ефективність другого суттєво знизять загальну ефективність процесу очищення.

Очевидно, що одним із рішень цієї проблеми може бути проведення процесу сорбції в динамічних умовах. Однак, як виявилося, дисперсність часток магнетиту, отриманих методами хімічної конденсації настільки значна, що швидкості фільтрування для сформованих із них середовищ не перевищують кількох сантиметрів за годину, що неприйнятно для практичних процесів [12]. Дещо покращити параметри фільтрувального середовища дозволяє гранулювання часток магнетиту шляхом циклу *заморожування-розморожування*, однак і в цьому випадку питання далеке до вирішення [13].

3. Мета та завдання дослідження

Метою даного дослідження було вивчення можливості термічної обробки часток магнетиту з отриманням із них агрегатів більшої крупності, що дозволить формування на їх основі фільтрувального середовища із задовільними гідравлічними та сорбційними властивостями.

Основними завданнями дослідження було вивчення впливу різноманітних факторів (дози нафтопродуктів, температури та часу прокалювання, кількості циклів *сорбція-прокалювання*) на зміну дисперсності часток магнетиту в результаті термічної обробки та перевірка фільтрувальних та сорбційних властивостей отриманих сумішей.

4. Дослідження ефективності видалення нафтопродуктів сорбентами на основі магнетиту

Методика роботи полягала в наступному. З г часток магнетиту (за сухою вагою), отриманих методом хімічної конденсації обробляли емульсією бензину із різним початковим вмістом органічної фази при перемішуванні протягом 0,5 год. Отриману тверду фазу відділяли від води та прокалювали при різних температурах протягом 0,5 год. Далі отримані агрегати заливали водою, кілька разів інтенсивно струшували та визначали гранулометричний склад суміші фо-

тоседиментаційними методами. На основі отриманих диференційних кривих вивчали вплив різних факторів на крупність отриманих агрегатів та їх властивості. Для вивчення гідравлічних властивостей отриманих сумішей дозу магнетиту вагою 3 г засипали в колонку з внутрішнім діаметром 3,5 см та при різних висотах шару рідини визначали швидкість фільтрування рідкої фази. Аналогічним чином вивчали і сорбційні властивості отриманих сумішей, пропускаючи через суміш емульсію з концентрацією бензину 500 мг/дм^3, відбираючи та аналізуючи проби через кожні 1 дм^3.

Як було встановлено (рис. 1), попередня обробка часток магнетиту та наступне прокалювання дозволяє суттєво вплинути на гранулометричний склад твердої фази. Вже при співвідношенні *нафтопродукти : магнетит* на рівні 0,0083 вміст часток з розміром 20 мкм зменшується з 35 до 23 % із збільшенням на 5–10 % вмісту часток з розміром в діапазоні 30–60 мкм. Подальше збільшення дози нафтопродуктів знижує вміст в суміші дрібних часток та стимулює ріст вмісту часток більшого від 20 мкм розміру. Вже при вказаному співвідношенні 0,025 вміст часток з розміром 20 мкм знижується на 15 % в порівнянні з традиційним магнетитом при відповідному підвищенні часток з більшим розміром. Так, вміст часток розміром 70 мкм зростає з 4 до 16 %. Очевидно, що описаний метод дозволяє регулювати гранулометричний склад часток магнетиту та отримувати суміш із підвищеними фільтраційними властивостями. Необхідно також вивчити вплив і інших факторів на гранулометричний склад в процесі прокалювання, фільтраційні та сорбційні властивості фільтрів, сформованих із отриманих агрегатів.

При використанні описаного способу підготовки заповнення фільтрів для сорбції нафтопродуктів важливе значення має такий показник, як зміна гранулометричного складу при збільшенні кількості циклів *сорбція-прокалювання*. Як видно з рис. 2, чіткої залежності гранулометричного складу від кількості циклів *сорбції-прокалювання* в діапазоні 1–5 циклів не спостерігається. Разом з тим, можна відмітити, що вміст часток з розміром 20 мкм більше ніж у 2 рази нижче від традиційного магнетиту. Також відмічається загальна тенденція до збільшення вмісту часток з розміром 50–60 мкм. В цілому можна вважати, що за приведених умов кількість циклів *сорбція-прокалювання* суттєво на гранулометричний склад, а відповідно і на зміну швидкості фільтрування, не впливає. Тому очевидно, що при використанні часток магнетиту в якості завантаження фільтрів для сорбції нафтопродуктів із водного середовища в процесі експлуатації технічні характеристики обладнання матимуть достатньо стабільні параметри, що забезпечить його тривалу експлуатацію без заміни сорбенту.

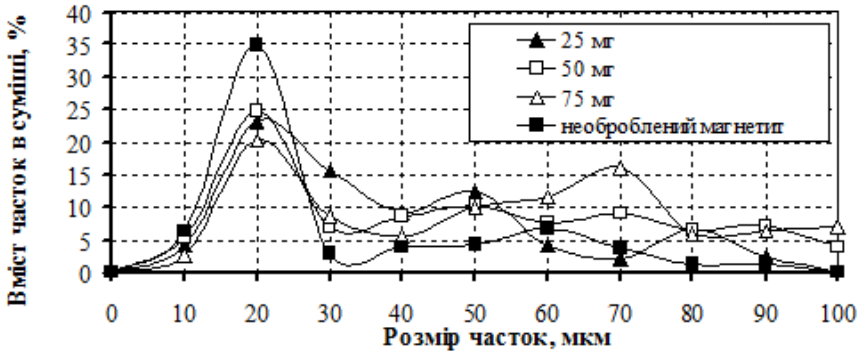

Рис. 1. Гранулометричний склад магнетиту після сорбції різної кількості нафтопродуктів та прокалювання протягом 0,5 год при температурі 250 °С

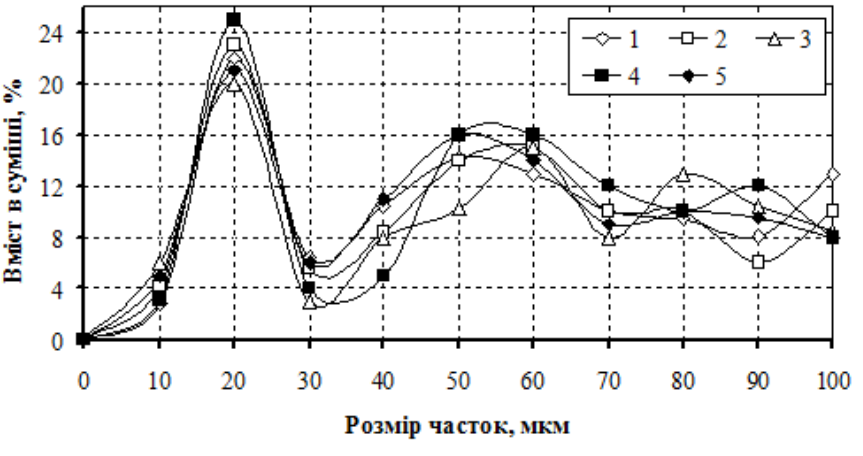

Рис. 2. Зміна гранулометричного складу магнетиту після сорбції 50 мг нафтопродуктів та кількох (1–5) циклів *сорбції-прокалювання* протягом 0,5 год при температурі 250 °С

Вивчення впливу температури прокалювання на гранулометричний склад суміші показало, що в діапазоні 200–400 °С суттєво вирізняється лише суміш, прокалена при температурі 300 °С (рис. 3).

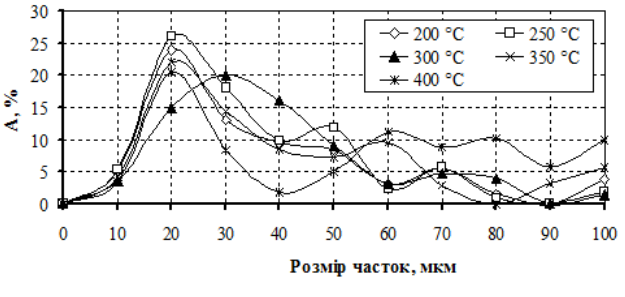

Рис. 3. Зміна гранулометричного складу магнетиту після сорбції 75 мг нафтопродуктів та прокалювання протягом 0,5 год при різних температурах

Для цієї температури характерний знижений вміст (~ на 10–12 %) часток з розміром 20 мкм та підвище-

ний вміст часток більшого розміру. На нашу думку, цей факт може бути пов'язаний із змінами в структурі самого магнетиту. Сьогодні ще не існує чіткого розуміння процесів трансформації часток магнетиту при нагріванні. За одними даними при нагріванні на повітрі до 150 °С він переходить в оксид Fe_2O_3 [14], за іншими – такий перехід відбувається при 230 °С і в маггеміт γ-Fe_2O_3 [15]. При подальшому збільшенні температури він трансформується в гематит α-Fe_2O_3.

Можна зустріти і інші погляди на процеси трансформації магнетиту. Очевидно, що для вивчення цього питання необхідні ґрунтовні дослідження, однак в нашому випадку важливим є висновок про те, що прокалювання можливо проводити при температурах 200–400 °С. Однак при 300 °С гранулометричний склад суміші найбільш придатний для формування фільтрувальних середовищ з необхідними гідравлічними властивостями. Якщо інші фактори вибору діапазону температури прокалювання не є важливими, перевагу необхідно віддати діапазону 200–250 °С як більш економічно вигідному.

Вивчення впливу часу прокалювання на гранулометричний склад суміші показало (рис. 4), що термін прокалювання також може слугувати фактором впливу на властивості отримуваної суміші. При збільшенні терміну прокалювання спостерігається пропорційне збільшення вмісту часток з розміром 20 мкм. На нашу думку це можна пояснити наступним чином. При незначному терміні прокалювання окремі складові нафтопродуктів не встигають зруйнуватися і сприяють утворенню агрегатів із дисперсних часток магнетиту. Тому вміст часток розміром 20 мкм мінімальний, 30–40 мкм – максимальний. Подальше прокалювання призводить до руйнування решти нафтопродуктів та утворення більш дисперсних часток магнетиту. При терміні прокалювання 30–60 хв вміст часток розміром 20 мкм змінюється досить мало, що може свідчити про вигоряння більшої частини сорбованих нафтопродуктів. Очевидно, що термін прокалювання необхідно визначати в кожному конкретному випадку в залежності від параметрів печі та маси сорбенту, що прокалюється.

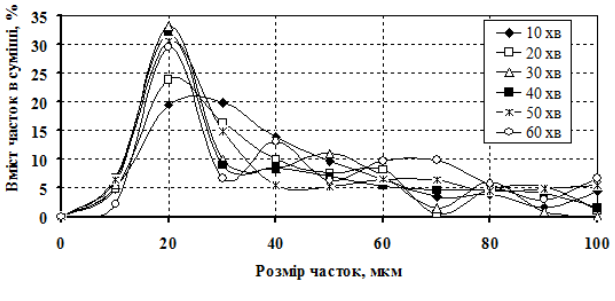

Рис. 4. Зміна гранулометричного складу магнетиту після сорбції 25 мг нафтопродуктів та прокалювання протягом різного часу при температурі 250 °С

Вивчення фільтраційних властивостей сумішей, отриманих в результаті циклів *сорбції – прокалювання* показало (рис. 5), що з кожним циклом фільтрувальні властивості отримуваних сумішей зростають. Очевидно, що це пов'язано із утворенням крупніших агрегатів із дисперсних часток магнетиту.

Як показують наші дослідження, гранулометричний склад суміші часток магнетиту можна регулювати зміною температури та терміну прокалювання. Підбором цих двох параметрів можливо в деякій мірі стабілізувати гранулометричний склад та підтримувати швидкість фільтрування постійною. Наприклад, при сорбції 25 мг нафтопродуктів приблизно однакові швидкості фільтрування характерні для сумішей, що отримані при температурі прокалювання 250 °С протягом 40 хв. Така стабільність зберігається для досліджених нами 5–12 циклів, а можливо і більше.

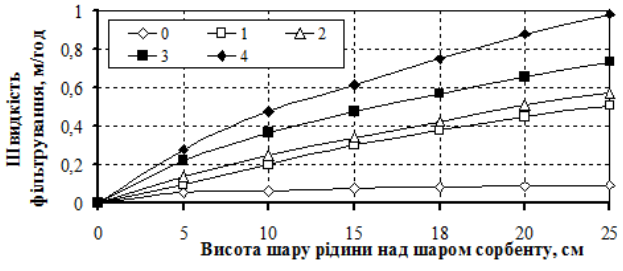

Рис. 5. Зміна швидкості фільтрування прокалених при температурі 250 °С протягом 0,5 год різну кількість разів сумішей після сорбції 75 мг нафтопродуктів (1–4 – кількість циклів *сорбція - прокалювання*)

Надзвичайно важливою характеристикою сорбентів є зміна сорбційних властивостей в процесі термічної регенерації. Як показали проведені нами дослідження (рис. 6), протягом чотирьох циклів *сорбції – прокалювання* суттєвих змін сорбційних властивостей суміші часток магнетиту не зафіксовано.

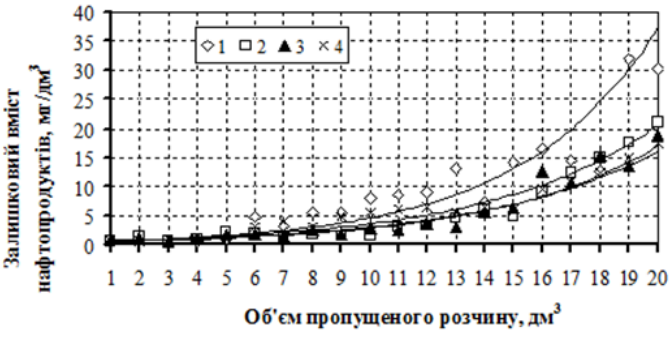

Рис. 6. Зміна залишкових концентрацій нафтопродуктів в обробленій воді для сумішей з різною кількістю циклів *сорбція – прокалювання*

Разом з тим, можна відмітити, що після першого циклу *сорбції – прокалювання* сорбційні властивості суміші дещо підвищуються, несуттєво зростають після другого циклу і практично стабілізуються після третього циклу. Такі результати свідчать про можливість формування на основі оброблених термічним методом часток магнетиту ефективних фільтрів тривалого застосування із стабільними фільтраційними та сорбційними властивостями. Найбільш перспективними в даному випадку можуть бути фільтри малої продуктивності із співвідношенням *діаметру : висоти* <0,3 чи збірні фільтри касетного типу із цим же співвідношенням >2,0. Відповідно, фільтри першого типу

можливо піддавати термічній регенерації в трубчатих печах, другого типу – у муфельних печах традиційної конструкції.

5. Висновки

Проведені дослідження показали, що на основі високодисперсних часток магнетиту, отриманих методом хімічної конденсації, шляхом сорбції нафтопродуктів та високотемпературної обробки можливо отримувати суміші із прийнятними для практичного використання фільтраційними та сорбційними властивостями. При цьому в процесі термічної регенерації суттєво змінюється гранулометричний склад суміші часток магнетиту. Основними факторами, що впливають на отримання часок відповідних розмірів є доза сорбованих нафтопродуктів, температура та термін прокалювання суміші. Комбінуванням відповідних змін різних факторів можливо отримувати із високодисперсних часток магнетиту фільтрувальні суміші із необхідними гідравлічними та сорбційними властивостями. Суміші із найбільш прийнятним гранулометричним складом отримують при температурі прокалювання 300 °С. Використання отриманих із часток магнетиту фільтрувальних середовищ для видалення із водного середовища нафтопродуктів дозволяє реалізувати високоефективні фільтри для очищення стічних вод із можливістю простої регенерації та тривалим збереженням основних властивостей суміші протягом тривалого часу використання.

Література

1. Білявський, Г. О. Основи загальної екології [Текст] : підручник / Г. О. Білявський, М. М. Падун, С. С. Фурдуй. – К.: Либідь, 1995. – 368 с.
2. Правила приймання стічних вод підприємств у систему каналізації м. Києва [Текст] / КМДА, 2003. – 20 с.
3. Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України [Текст] / Держбуд України, 2002. – 55 с.
4. Mark, D. Light-Activated Nanotechnology for Drinking Water Purification. Aquananotechnology [Text] / D. Mark, Owen, T. Hawkins. – Global Prospects. Taylor & Francis Group, LLC, 2014. – P. 467–471.
5. Omowunmi, A. S. Nanostructured Membranes for Water Purification [Text] / A. S. Omowunmi, D. Nian, Y. Idris, V. Okello // Nanotechnology Applications for Clean Water (Second Edition), 2014. – P. 95–108. doi: 10.1016/b978-1-4557-3116-9.00006-8
6. Delle Site, A. Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent [Text] / A. Delle Site // Journal of Physical and Chemical Reference Data Reprints. – 2001. – Vol. 30, Issue 1. – P. 62–67. doi: 10.1063/1.1347984
7. Singh, V. Crude Oil Sorption by Raw Cotton [Text] / V. Singh, R. J. Kendall, K. Hake, S. Ramkumar // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2014. – Vol. 52, Issue 18. – P. 6277–6281. doi: 10.1021/ie4005942
8. Magarshak, Y. Silicon Versus Carbon. Fundamental Nanoprocesses, Nanobiotechnology and Risks Assessment [Text] / Y. Magarshak, S. Kozyrev, Ashok K. Vaseashta. – The NATO Science for Peace and Security Programme – Springer Science + Business Media B. V., 2009. – P. 390–399.
9. Zhulina, E. B. Biopolymers [Text] / E. B. Zhulina, T. M. Birshtein, A. M. Skvortso // John Wiley & Sons, Inc. – 2004. – Vol. 19, Issue 4. – P. 805–821.
10. Гомеля, Н. Д. Использование ферромагетиков для объемной очистки воды от нефти [Текст] / Н. Д. Гомеля, В. М. Радовенчик, А. П. Хохотва // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2001. – № 4. – С. 37–40.
11. Гомеля, М. Д. Видалення масел з води з використанням магнетиту, модифікованого амінами [Текст] / М. Д. Гомеля, В. М. Радовенчик, О. П. Хохотва // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2003. – № 5. – С. 45–47.
12. Радовенчик, В. М. Використання часток магнетиту в процесах очищення стічних вод від нафтопродуктів [Текст] / В. М. Радовенчик, М. І. Романенко, В. Ю. Черняк // Вісник НТУ "ХПІ», сер. "Нові рішення в сучасних технологіях". – 2013. – № 38 (1011). – С. 159–164.
13. Радовенчик, В. М. Використання магнетиту для очищення стічних вод від нафтопродуктів [Текст] / В. М. Радовенчик, М. І. Романенко, К. І. Чорна // Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2014. – № 1. – С. 65–69.
14. Парфентьев, Ф. И. Физические основы магнитной записи звука [Текст] / Ф. И. Парфентьев, Л. А. Пуссет. – М., 1957. – 323 с.
15. Пурвинский, О. Ф. Магнито-гравитационная сепарация золотосодержащих материалов [Текст] : тез. докл. VI Всес. конф. / О. Ф. Пурвинский, А. А. Шишков, Е. И. Протасов // Конференция по магнитным жидкостям. – 1991. – Т. 2. – С. 98–99.