

ПОРІВНЯННЯ СИЛ АДГЕЗІЇ РІЗНИХ РЕАГЕНТІВ ТА РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ ОЧИСТКИ ВОДИ ВІД НАФТОПРОДУКТІВ

Порівнюються характеристики поверхневих сил на межі трьох фаз при адгезії рідини (масла), газоподібної речовини (повітря) до гідроксидів магнію, алюмінію, заліза (тверда фаза). Запропонована технологічна схема очистки води від нафтопродуктів, розроблена з врахуванням економічних та екологічних вимог.

Охорона навколишнього середовища залишається актуальною проблемою як для сьогодення, так і на майбутнє. Отже, економічні проблеми суспільство повинно вирішувати з позицій екологічної безпеки. В цьому питанні важливим науковим завданням є визначення та пошук оптимальної взаємоузгодженості технологічних, економічних та біологічних чинників.

Так, при розробці технологічних схем очистки стічної води (СВ) пошук спрямований на забезпечення очистки відповідно до нормативів на спуск її в навколишнє середовище завдяки застосуванню економічно вигідних споруд, апаратів та екологічно безпечних процесів, які в них протікають. Забруднення, в свою чергу, регламентуються залежно від згубної дії на гідробіоценоз та вищі організми (в тому числі людину).

У контексті загальної програми охорони водойм стоїть питання їх захисту від забруднень нафтопродуктами (НП). Вміст останніх у СВ, що підлягає спуску, не повинен перевищувати 0,05 мг/дм³ [1]. Така вимога забезпечує нормальні умови для функціонування водних організмів та дозволяє використовувати воду для господарських потреб. Високий ступінь очистки СВ найчастіше досягається реагентними та сорбційними методами її обробки. Слід зазначити, що реагенти мають бути не тільки ефективними, але й не токсичними. Для інтенсифікації процесів видалення з води домішок, в тому числі і НП, широко використовуються такі коагулянти, як гідроксиди заліза та алюмінію, а останній, як відомо, є не тільки дефіцитним, але й токсичним [2]. Враховуючи сказане, проведено дослідження, в якому порівню-

ються адгезійні та сорбційні властивості таких коагулянтів, як солі алюмінію, заліза, магнію, з метою впровадження останнього як екологічно чистого та економічно більш вигідного.

Раніше було показано, що солі магнію можна використовувати для інтенсифікації процесу видалення НП з води [3]. Солі магнію не токсичні. Крім того, в солоній воді моря, шахт з видобутку вугілля, а також у СВ нафтопромислів вони містяться в достатній кількості для проведення процесу коагуляції. При використанні солей, що є у воді, яка підлягає очистці, зникає потреба їх закупівлі та транспортування, що робить їх економічно вигідними.

Кількісний вміст іонів магнію та кальцію в шахтній воді та СВ нафтопромислів наведено в таблицях 1, 2.

Виходячи з того, що реагентні методи застосовують для регулювання агрегатного стану домішок, які вилучають з води, а даний процес протікає залежно від молекулярних та поверхневих сил, вони й були покладені в основу порівняння властивостей гідроксидів магнію, алюмінію та заліза.

Сила адгезії масла та повітряної кульки до поверхні різних гідроксидів оцінювалася за величиною крайового кута змочування Θ . Як ві-

Таблиця 1
Вміст іонів магнію та інших солей в шахтній воді

Найменування шахти	Іони Ca ²⁺		Іони Mg ²⁺		Хлориди, мг/дм ³	Сульфати, мг/дм ³
	мг-екв/дм ³	мг/дм ³	мг-екв/дм ³	мг/дм ³		
Герновська	9,0—14,5	180—224	7,1—13,2	85—158	1673—3325	240—528
Благодатна	8,8—9,6	160—192	8,0—10,4	96—124	768—1344	480—504
Сташкова	10,0—12,2	150—224	8,0—9,72	91—116,7	1520—2021	310—503

Таблиця 2

Наявність іонів магнію та кальцію в СВ нафтопромислів

Назва нафтопромислів	Ca ²⁺ , мг/дм ³	Mg ²⁺ , мг/дм ³
Азовські	10—496	11—1900
Балтійські	6140—23 138	535—7257
Саратовські	8419—215 111	2405—5105

домо, залежно від поверхневого натягу речовин на межі різних фаз змінюється ступінь змочування поверхонь і відповідно змінюється кут Θ .

Було проведено експерименти по визначенню кута в системах: рідина (Р) — вода; тверда речовина (Т) — один з гідроксидів (алюміній, залізо, магній); мастило (М) — масло індустріальне, трансформаторне, вазелінове, шахтол. Ряд дослідів було проведено також в системі: рідина (вода), тверде тіло (гідроксид), газоподібна речовина (повітряна кулька).

Для визначення кута Θ користувалися методикою, запропонованою Є. С. Мацкевичем. Вона полягає в тому, що отриманий гідроксид при різних термінах його старіння (3 год., 24 і більше) наноситься на мембрану за допомогою вакуум-насоса. Потім мембрана з осадом закріплювалась на плоскій лапці, яку занурювали у воду таким чином, що поверхня з нанесеним шаром гідроксиду була оберненою та паралельною відносно дна посудини і в такому положенні її закріплювали на штативі. В об'єм води (простір) між дном і лапкою опускали піпетку з загнутим кінцем і знизу випускали краплину масла чи повітряну кульку. Вони, спливаючи, прикріплювалися до поверхні гідроксиду металу. Від загальноприйнятої методики такий спосіб відрізняється оберненою фіксацією кульки, що дозволяє довший час утримувати її незмінною і вважати кут Θ рівноважним. Сфотографувавши кульку, її зображення проектували на екран з плівки, що давало збільшення в 50 разів. Після цього визначали величину крайового кута змочування Θ , утвореного горизонтальною поверхнею, на яку нанесено гідроксид, та дотичною, проведеною до поверхні кульки через точку перетину поверхонь (рис. 1).

Таким чином за величиною кута порівнювали гідрофобність різних коагулянтів.

Кожний експеримент повторювався трикратно. На рис. 2, 3, 4 представлені, як приклад, деякі з таких фотографій.

З рис. 2 видно, що немає значних відмінностей між радіусом, формою краплі та кутом Θ по-

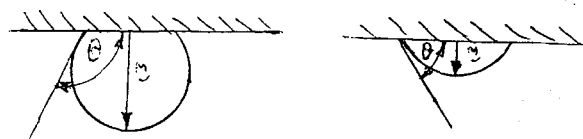
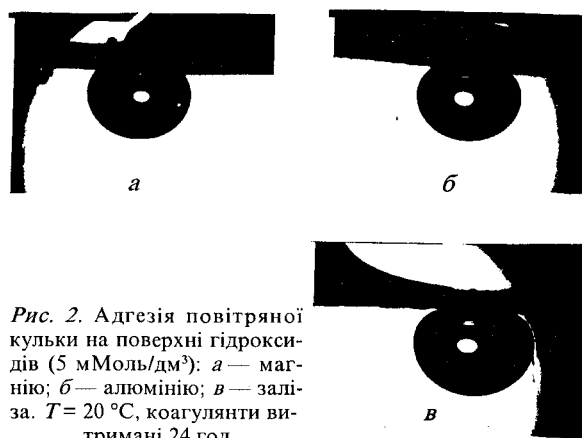
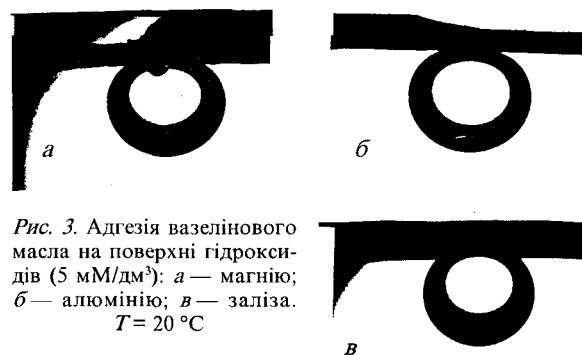


Рис. 1. Визначення кута змочування

вітряних кульок, які силами адгезії утримуються на поверхні гідроксидів магнію, алюмінію та заліза. Те ж саме можна сказати відносно вазелінового масла (див. рис. 3).

Рис. 2. Адгезія повітряної кульки на поверхні гідроксидів (5 моль/дм³): а — магнію; б — алюмінію; в — заліза. $T = 20^\circ\text{C}$, коагулянти витримані 24 годРис. 3. Адгезія вазелінового масла на поверхні гідроксидів (5 моль/дм³): а — магнію; б — алюмінію; в — заліза. $T = 20^\circ\text{C}$ Рис. 4. Адгезія: а — шахтолу; б — індустріального масла; в — трансформаторного масла на поверхні ПГСМ, отриманих з шахтної води; $T = 20^\circ\text{C}$, термін старіння ГСМ = 24 год

Таблиця 3

Крайові кути змочування

Речовина та час старіння осаду	Θ° між площиною гідроксиду на мембрані та прилиплою краплею					
	$Mg(OH)_2$		$Al(OH)_3$		$Fe(OH)_3$	
	Θ°	Θ°_{cp}	Θ°	Θ°_{cp}	Θ°	Θ°_{cp}
Повітряна кулька, 3 год	140	139,6	143	139,1	140	138,0
	144		142		141	
	145		137		142	
	130		130		135	
	142		141		132	
	137		142			
Повітряна кулька, 24 год	155	149,8	153	151,2	152	151,6
	157		156		157	
	147		150		146	
	140		146			
Масло вазелінове, 24 год		151		158		153

В таблиці 3 наведено величини Θ . Аналізуючи ці дані, можна зробити висновок, що гідроксид магнію має практично таку ж гідрофобність, що й інші досліджувані коагулянти. Крім того, при старінні всі вони дещо гідрофобізуються (про це свідчить незначне збільшення Θ), що можна пояснити вивільненням води, яка потрапила в структуру коагулятів у результаті оклюзії.

Було також отримано продукти гідролізу солей магнію (ПГСМ) із шахтної води (ШВ). Для цього корегували її рН, одночасно досліджуючи вплив на седиментаційні властивості таких реагентів: вапняного молока, оксиду кальцію (порошкоподібного), гідроксиду натрію.

Відомо, що гідроліз солей магнію відбувається при $pH > 9$. У досліді при введенні вказаних вище реагентів у шахтну воду порівняння проводили при однакових значеннях рН. Слід зазначити, що навіть візуально спостерігалось, що краще осідають пластівці коагуляту при застосуванні гідроксиду кальцію, ніж натрію — вони випадали більш компактно, з чіткою межею розподілу води і осаду (рис. 5).

Це можна пояснити тим, що у випадку з гідроксидом кальцію система гетерогенна, а значить, є центри кристалізації, що прискорює процес коагуляції солей магнію. А утворення твердої фази коагулятів у гомогенному розчині гідроксиду натрію та іонів магнію проходить через метастабільну фазу і тому процес агрегації уповільнюється.

Силу адгезії між отриманими ПГСМ та маслами, які використовують на шахтах, визначали за такою ж методикою. На рис. 4 представлено декілька фотографій з ряду тих, що були зроблені під час експерименту. На них можна побачити навіть без розрахунків, що сила прилипання або змочування поверхні ПГСМ шахтолом трохи більша, ніж індустріальним або трансформаторним маслами. Аналогічні дані отримано на гідроксиді магнію, який утворився в дистилаті при введенні в нього еквівалентних доз хлориду магнію та вапняного молока. Але значних розбіжностей між всіма визначеними крайовими кутами немає. Це ще раз доводить можливість використання продуктів гідролізу солей магнію так само, як і інших коагулянтів.

Отримані результати дозволили розробити технологічну схему очистки води від НП, яка включає фізико-хімічну очистку з коагуляцією ПГСМ.

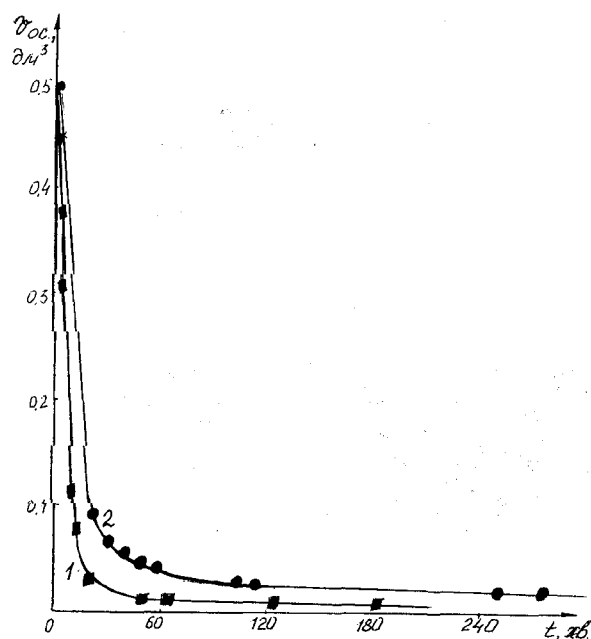


Рис. 5. Швидкість осідання ПГСМ шахтної води:
1 — $Ca(OH)_2$; 2 — $NaOH$ при $pH = 10,5$; $C_{Mg} = 5$ ммоль/дм³,
НП — 300 мг/дм³

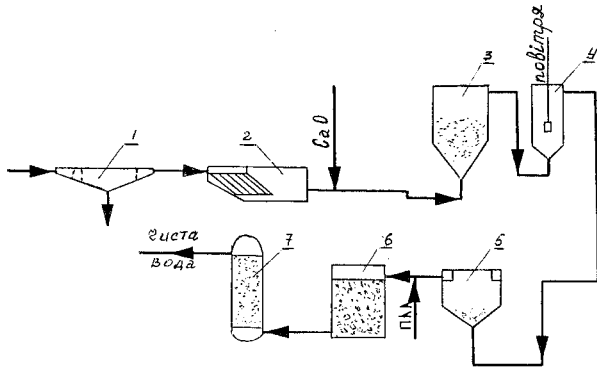


Рис. 6. Технологічна схема очистки води від нафтопродуктів (пояснення в тексті)

За цією схемою, яка представлена на рис. 6, вода подається в уловлювач піску — 1. Швидкість руху СВ в уловлювачі піску має бути 0,2 м/сек, через те, що у воді нафтопромислів кількість мінеральних речовин, що перебувають у завислому стані, становить у середньому 1500 мг/дм³, а інколи може досягати 6000 мг/дм³.

У дощовій воді, що стікає з територій, кількість мінеральних речовин — 100—350 мг/дм³, у ШВ їх кількість коливається теж у широкому інтервалі — 500—2000 мг/дм³, але НП в ній небагато — 3—40 мг/дм³.

Вміст НП у СВ нафтопромислів коливається в межах від 150 до 2700 мг/дм³, емульгованої нафти — від 50 до 600 мг/дм³, в атмосферній воді, яка стікає з території товарних парків та інших площ, відмічається від 40 до 100 мг/дм³ НП.

Основна маса нафтопродуктів при відстоюванні спливає за 10 хвилин, і після тригодинного перебування у відстійнику, за даними В. Т. Перевалова та В. А. Алексєєва, у відстояній воді може міститися 15—20 мг/дм³ НП. Для спливання нафти в схемі передбачається нафтоуловлювач — 2 (при очистці ШВ він у схемі відсутній) горизонтального типу з пластинами, встановленими під кутом 45°, відстань між якими становить 50 мм, що забезпечує відстоювання в тонкому шарі. Встановлення в нафтоуловлювач подібних блоків з похило закріпленими пластинами дозволяє прискорити процес розділення нафти і зробити його ефективнішим, що в свою чергу знижує вартість і зменшує площі, необхідні для споруд.

Щоб звільнити воду від залишків емульгованої, а також колоїдно-розчинної нафти і тонкодиспергованих завислих мінеральних речовин, передбачено їх коагуляцію ПГСМ. Останні отримують при введенні в воду вапняного молока в кількості, еквівалентній (або вищій) концентрації іонів Mg²⁺. Часто у воді нафтопромислів наявні також іони Fe²⁺, Fe³⁺. У лужному середови-

щі, яке створюється для гідролізу солей магнію, перші переходять у тривалентну форму і коагулюють. Утворюються поліядерні комплекси коагулянтів магнію, модифіковані іонами заліза [5]. Наявний у воді сірководень ефективніше видаляється також у лужному середовищі, що надає перевагу використанню ПГСМ порівняно з солями алюмінію.

Коагуляція домішок та освітлення води відбуваються у контактному освітлювачі з псевдозрідженим шаром осаду — 3, куди разом із СВ подається вапняний розчин (рН підтримується в інтервалі 10—11 автоматично). Освітлювачі з осадом утримуються в завислому (псевдозрідженому) стані гідродинамічним потоком води, яка подається на очистку. Вода піднімається знизу нагору зі швидкістю 0,4—1,2 мм/с (в зоні освітлення, над шаром осаду). Швидкість задається відповідно до кількості завислих речовин у воді, що поступає в освітлювач, це — 20—2500 мг/дм³.

Час перебування в освітлювачі — не менше 2 годин. Скоагульовані домішки води затримуються в освітлювачі в товщі псевдозрідженого осаду. Накопичуючи домішки, об'єм і висота осаду, збільшуються: надлишок осаду, досягаючи вікон, надходить в шламонакопичувач. Освітлена вода подається в карбонізатор — 4, де барботується повітрям з метою утворення карбонату кальцію і зниження рН до нейтрального значення. Потім вода освітлюється у відстійнику — 5, з нього вона подається на адгезійні фільтри — 6, перед якими у воду додається поліакриламід (ПАА) у кількості 0,2 мг/дм³. Далі в сорбційному фільтрі — 7 вода звільняється від розчинних органічних домішок, в тому числі нафтопродуктів.

Для заповнення фільтрів використовується активоване вугілля марки ДАК або інші. Для приготування 1%-ного розчину ПАА використовується установка УРП-3. Адгезійні фільтри — 6 засипаються кварцевим піском або керамзитом із середнім діаметром зерен 1 мм.

Таким чином, в результаті досліджень отримані такі результати:

- 1) експериментально визначено крайові кути при адгезії масла та повітряної кульки до поверхні різних гідроксидів;
- 2) проаналізовано характеристики адгезійних та сорбційних властивостей таких коагулянтів, як солі алюмінію, заліза, магнію;
- 3) проведена порівняльна оцінка поверхневих сил на межі трьох фаз при адгезії рідини (масла), газоподібної речовини (повітря) до гідроксидів магнію, алюмінію, заліза;
- 4) запропонована і поетапно описана технологічна схема очистки води від нафтопродуктів з врахуванням економічних та екологічних вимог.

1. *Бобровский С. А., Роев Г. А. и др.* Очистка нефтесодержащих сточных вод // Строительство и архитектура.— 1987.— Вып. 2.— 68 с.
2. *Васюкович Л. Я., Маментова Т. Г., Астахова Л. В. и др.* О пересмотре предельно допустимой концентрации алюминия в воде // Гигиена и санитария.— 1978.— № 5.— С. 101—103.
3. *Шкавро З. Н., Медведев М. И., Лантух Г. В., Трачевский В. В.* Доочистка балластных вод от нефтепродуктов // Химия и технология воды.— 1989.— Т. 11 — № 9.— С. 840—843.
4. *В. С. Яковлев.* Хранение нефтепродуктов.— М.: Химия, 1987.— 151 с.
5. *Кульский Л. А., Шкавро З. Н., Медведев М. И., Зульфигаров О. С.* Применение солей магния при очистке дисперсных и кислотных красителей // Химия и технология воды.— 1984.— Т. 6 — № 3.— С. 426—429.

Shkavro Z., Antoniuk N.

THE COMPARISON OF ADGESIAN CHARACTERISTIC TRAITS OF SOME REAGENTS AND WORK OUT THE TECHNOLOGICAL SCHEM OF PURIFICATION WATER FROM OILPRODUCTS

The comparison and estimation of characteristic traits of superficial forces on the boundary of three phases by adgesion of liquid (lubricant), gaseous (air) to hydrooxids of magnesium, aluminium and iron are made. The technological schem of purification water from oilproducts with taking to account of economical and ecological requirements are suggested.