

РАДОВЕНЧИК В. М., д.т.н., проф.; РОМАНЕНКО М. І., асп.; ЧОРНА К. І., магістрант
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

ВИКОРИСТАННЯ МАГНЕТИТУ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД НАФТОПРОДУКТІВ

Проаналізовано використання сорбентів із магнітними властивостями для очищення водних середовищ від нафтопродуктів і відокремлення частинок магнетиту від очищеної води. Визначено чинники впливу на дисперсність гранульованого магнетиту й вивчено його сорбційні властивості. Досліджено вплив швидкості фільтрування на ефективність сорбції нафтопродуктів гранульованим магнетитом.

Ключові слова: нафтопродукти, гранульований магнетит, гранулометричний склад, сорбційні властивості.

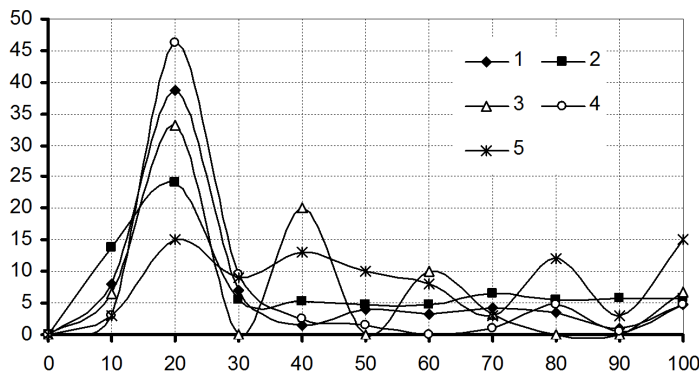
© Радовенчик В. М., Романенко М. І., Чорна К. І., 2014.

Постановка проблеми. Забруднення гідросфери нафтою й нафтопродуктами набуло катастрофічних масштабів. Більшість поверхневих водойм втратили здатність до самоочищення. Тому проблема видалення нафтопродуктів із води чимдалі стає гострішою. Серед методів оброблення води, що найчастіше привертають сьогодні увагу дослідників та виробничників, виокремлюють фізико-хімічні методи, використання яких не супроводжується вторинним забрудненням очищеної води хімічними реагентами. Особливі надії пов'язані з дисперсними сорбентами з магнітними властивостями (ДСМВ), зокрема частинок магнетиту Fe_3O_4 чи інших сполук заліза. Оскільки частинки магнетиту не розчиняються у воді, вони її не забруднюють, а наявність у них магнітних властивостей дозволяє застосовувати магнітне поле для їхнього відокремлення від очищеної води, що підвищує ефективність процесу.

Аналіз попередніх досліджень. Попередні дослідження засвідчили високу ефективність використання частинок магнетиту як сорбентів нафтопродуктів [1, 2], особливо у разі їх модифікації. Разом із тим, питання відокремлення частинок сорбентів від очищеної води залишилися поза увагою дослідників. Із цією метою застосовують магнітні фільтри, проте за великої кількості твердої фази таке відокремлення потребує великих енергетичних затрат. Тому досліджено можливість використання частинок магнетиту для відокремлення нафтопродуктів від водного середовища в динамічному режимі, що дозволило одночасно локалізувати тверду фазу в сорбційній колонці [3]. Дослідження виявили надзвичайно низькі фільтраційні властивості середовищ, сформованих з отриманих хімічною конденсацією частинок магнетиту. Швидкість фільтрування на шарі завтовшки 3 см становила 1 см/год. За умов промислового виробництва така швидкість є недостатньою. Спроба збільшити дисперсність частинок нарощуванням виявилася невдалою – приріст їхнього розміру не відповідав затратам, і навіть за 15 циклів нарощування суттєвого підвищення швидкості фільтрування не спостерігалось. Тому було вирішено випробувати можливість збільшення розміру частинок гранулюванням, зокрема шляхом заморожування суспензії з наступним її розморожуванням. Гранули можна отримати, використовуючи як вихідний розчин FeCl_3 , осаджуючи його надлишком аміаку й заморожуючи за температури мінус 6 °С [6]. Після розморожування продукт мав такий гранулометричний склад: +0,85 мм – 13,8 %, +(0,50...0,16) мм – 77,7 %, –0,16 мм – 8,5 %. Ці розміри значно перевищують отримані в праці [3], тому можуть збільшити фільтраційні властивості сорбційних фільтрів, створених на їх основі.

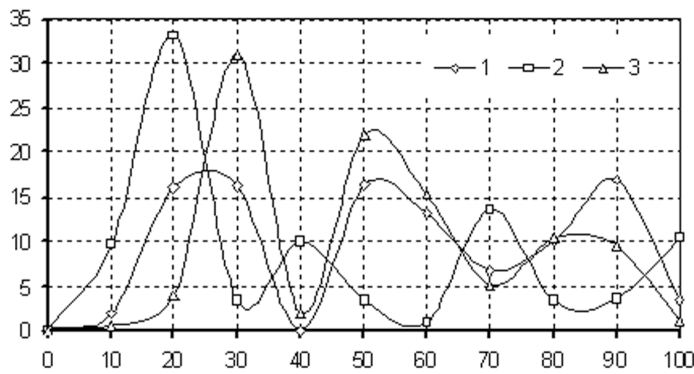
Метою статті було вивчення можливості гранулювання магнетиту й гідроксиду заліза (III) для одержання продукту із задовільними фільтраційними властивостями для використання як сорбенту нафтопродуктів під час очищення стічних вод.

Виклад основного матеріалу. Частинки магнетиту синтезували за класичним рівнянням його утворення, осаджуючи суміш солей Fe (II) і Fe (III) лугом. Для цього 2,78 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і 5,06 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ розчиняли у 100 см³ дистильованої води і, постійно перемішуючи, за температури 30...35 °С додавали розчин NaOH (20 %) до встановлення рН 9,5...10. Синтезовані частинки залишали в маточному розчині на 30 хв., після чого суспензію промивали дистильованою водою до нейтрального рН і заморожували за температури мінус 10 °С. Розморожування здійснювали за температури 20 °С до повного стікання рідкої фази. Далі аналізували гранулометричний склад одержаної суміші фотоелектричним методом [5]. Гідроксид заліза (III) гранулювали за аналогічною методикою. В одержаних зразках додатково досліджували сорбційні й фільтрувальні властивості, для чого 3,5 г (за сухою масою) твердих частинок заливали в сорбційну колонку діаметром 3 см і пропускали модельний розчин із вмістом нафтопродуктів 500 мг/дм³ зверху вниз зі швидкістю 0,2 м/год. Уміст нафтопродуктів визначали в кожних 100 см³ розчину. Проводили 4...6 паралельних дослідів. Результати обробляли математичними методами. Повторюваність результатів виявилася задовільною.



1 – $[Fe^{2+}] = 0,56 \text{ г/дм}^3$, $[Fe^{3+}] = 1,12 \text{ г/дм}^3$;
 2 – $[Fe^{2+}] = 0,56 \text{ г/дм}^3$, $[Fe^{3+}] = 1,12 \text{ г/дм}^3$, відстояний 6 діб;
 3 – $[Fe^{2+}] = 0,28 \text{ г/дм}^3$, $[Fe^{3+}] = 0,56 \text{ г/дм}^3$;
 4 – $[Fe^{2+}] = 1,12 \text{ г/дм}^3$, $[Fe^{3+}] = 2,24 \text{ г/дм}^3$;
 5 – $[Fe^{3+}] = 2,24 \text{ г/дм}^3$

Рис. 1 – Гранулометричний склад, %, суспензії частинки магнетиту, мкм, одержаних грануляцією заморожуванням за різного складу



розморожений за температури: 1 – 40 °С; 2 – 60 °С;
 3 – синтезований за 60 °С і розморожений за 20 °С

Рис. 2 – Гранулометричний склад, %, суспензії частинки магнетиту, мкм, одержаних грануляцією заморожуванням за різних температур

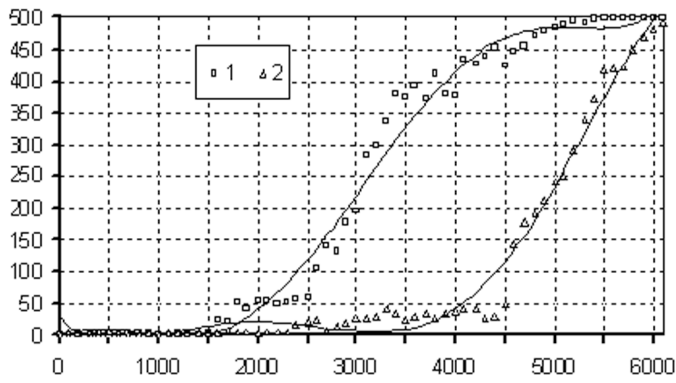
розміри 80...100 мкм. Разом із цим, витримання сформованих часток у воді призводить до їхнього руйнування, рідка фаза набуває цегляного кольору, формується дрібнодисперсна завись. Тому застосування гідроксиду заліза (III) в описаних процесах вбачається недоцільним.

Розморожування за температури 20 °С не супроводжувалося суттєвим збільшенням частки великих частинок (див. рис. 1), тоді як підвищення температури до 40 °С мало більший вплив на гранулометричний склад (рис. 2, 1). За цієї температури в суспензії зростає вміст частинок із розміром 50 (22 %) і навіть 90 мкм (17 %). При цьому до 17 замість 38 % зменшується вміст фракції 20 мкм. Такий результат можна вважати достатньо перспективним. На жаль, за температури розморожування 60 °С (рис. 2, 2) склад суспензії майже не відрізняється від суспензії, розмороженої за 20 °С. Вочевидь, позитивний результат можна отримати, визначивши оптимальну температуру розморожування, яка визначатиметься реагентами, їхніми концентраціями, умовами синтезу тощо. Цю температуру варто визначати в кожному конкретному випадку.

Позитивні результати одержані і в разі одержання частинки магнетиту за температури 60 °С із наступним розморожуванням за 20 °С (рис. 2, 3). Найбільша кількість частинки (30 %) при цьому має розмір 30 мкм, збільшується частка частинки із розміром 50 і 80...90 мкм. Два останні варіанти одержання суспензії магнетиту забезпечують найприйнятніший для формування фільтрів гранулометричний склад.

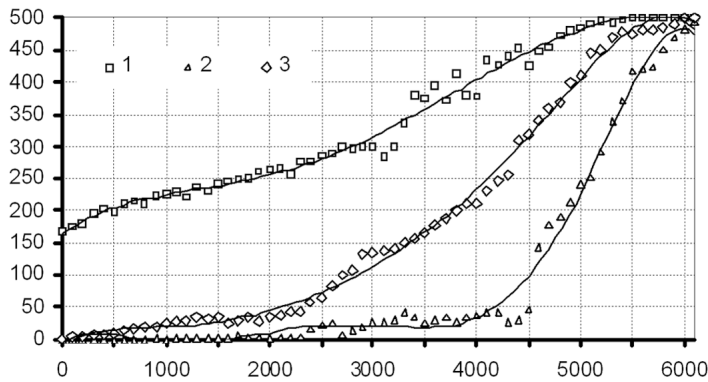
Визначено низку чинників впливу на дисперсність суспензії. Установлено, що гранулометричний склад суспензії, одержаної за традиційних умов, із наступною грануляцією заморожуванням мало відрізнявся від складу суспензії, одержаної без заморожування (рис. 1, 1). Найбільша кількість частинки у такій суспензії мають розмір близько 20 мкм. Після попереднього відстоювання такої суспензії в маточному розчині з подальшим гранулюванням заморожуванням установлено, що гранулометричний склад суспензії дещо стабілізується (рис. 1, 2). Кількість частинки із розміром близько 20 мкм суттєво зменшується з деяким збільшенням кількості частинки із розмірами 30...100 мкм і суттєвим збільшенням – із розмірами менше 20 мкм. Вочевидь, під час перекристалізації частинки протягом 6 діб відстоювання суспензії їхній розмір змінюється, набуваючи завершеної структури.

У розведених удвічі початкових розчинах формуються суспензії, що містять до 20 % частинки із розміром 40 мкм і до 10 % – 60 мкм (рис. 1, 3). Це може покращити седиментаційні й фільтраційні властивості магнетиту, однак зменшує продуктивність синтезу. Збільшення вдвічі концентрації складових у початкових розчинах супроводжується зростанням кількості частинки із розміром 20 мкм (рис. 1, 4), що не є бажаним. У свою чергу, дисперсність частинки, що формуються під час гранулювання $Fe(OH)_3$ (рис. 1, 5), суттєво відрізняється від дисперсності часток магнетиту. Близько 30 % частинки мають



1 – традиційний магнетит; 2 – магнетит, гранульований заморозуванням

Рис. 3 – Залежність залишкової концентрації нафтопродуктів, мг/дм^3 , від об'єму розчину, см^3 , пропущеного крізь 3,5 г магнетиту (швидкість фільтрування – 0,2 м/год)



1 – 2,42 м/год; 2 – 0,2 м/год; 3 – 0,78 м/год

Рис. 4 – Залежність залишкової концентрації нафтопродуктів, мг/дм^3 , від об'єму розчину, см^3 , пропущеного крізь 3,5 г магнетиту, за різних швидкостей фільтрування



Рис. 5 – Залежність залишкової концентрації нафтопродуктів, мг/дм^3 , від об'єму розчину, см^3 , пропущеного крізь 3,5 г магнетиту, за різних товщин сорбувального шару (швидкість фільтрування – 2,42 м/год)

вимагають додаткових затрат, збільшення товщини фільтрувального шару та/чи багатоваршівної системи очищення, гранульований за їх допомогою магнетит дозволяє ефективно очищати воду від нафтопродуктів за швидкостей фільтрування, прийнятних для промислових апаратів.

Список використаної літератури

Установлено, що, попри меншу дисперсність частинок магнетиту після заморозування, його сорбційні властивості є кращими, аніж у традиційного магнетиту (рис. 3, а). При цьому максимальна сорбційна ємність традиційного магнетиту становить 446 мг/г , тоді як для гранульованого заморозуванням – 826,1 мг/г . Для обох видів магнетиту є характерним чіткий і крутий підйом кривої сорбції, що дозволяє оперативно керувати процесами очищення.

Варто звернути увагу на допустиму швидкість фільтрування. Як відомо, для фільтрувальних і сорбційних систем, що працюють у динамічному режимі, швидкості фільтрування, зазвичай, є невисокими (5...10 м/год) і диктуються ефективністю очищення. Важливим параметром цих систем є залежність ефективності сорбції від швидкості фільтрування (рис. 4). Установлено, що в разі використання як засипки для сорбційних фільтрів частинок гранульованого заморозуванням магнетиту, оптимальна швидкість забруднених вод становить до 1 м/год. За цих умов найповніше використовується сорбційна ємність частинок і забезпечується необхідна ефективність очищення. Уже за швидкості фільтрування 2,4 м/год вміст нафтопродуктів у першій пробі становить 168 мг/дм^3 (за їх початкового вмісту 500 мг/дм^3). Такі відмінності в сорбційній здатності частинок можна пояснити недостатньою товщиною фільтрувального шару (1,5 см). Із зростанням цього параметра ефективність видалення нафтопродуктів підвищується (рис. 5).

Вочевидь, нарощування товщини шару магнетиту та/чи встановлення декількох ступенів сорбційного очищення дозволить забезпечити ефективне видалення нафтопродуктів.

Висновки. Ефективність сорбції нафтопродуктів частинками гранульованого заморозуванням магнетиту є майже вдвічі вищою порівняно зі звичайним магнетитом. Завдяки меншій дисперсності агрегатів, що утворюються під час заморозування і зберігаються за подальшого використання, можна підвищити швидкість фільтрування. Попри те, що процеси заморозування-розморожування

1. Гомеля Н. Д. Использование ферромагнетиков для объемной очистки воды от нефти / Н. Д. Гомеля, В. М. Радовенчик, А. П. Хохотва // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2001. – № 4. – С. 37-40.
2. Гомеля М. Д. Видалення масел з води з використанням магнетиту, модифікованого амінами / М. Д. Гомеля, В. М. Радовенчик, О. П. Хохотва // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2003. – № 5. – С. 45-47.
3. Радовенчик В. М. Використання частинок магнетиту в процесах очищення стічних вод від нафтопродуктів / В. М. Радовенчик, М. І. Романенко, В. Ю. Черняк // Вісн. НТУ «ХПІ». – 2013. – № 38. – С. 160-165.
4. Марков В. Ф. Ионообменные свойства гранулированной гидроокиси железа и ее химическая устойчивость / В. Ф. Марков, В. С. Пахолков // ЖПХ. – 1977. – 50. – № 2. – С. 281-288.
5. Коузов П. А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов / П. А. Коузов – Л. : Химия, 1974. – 280 с.

Надійшла до редакції 01.03.2014

Radovenchik V. M., Romanenko M. I., Chorny K. I.

USE OF MAGNETITE FOR WASTEWATER TREATMENT BY OIL PRODUCTS

The article deals with the problems of global hydrosphere pollution by oil and petroleum products. The application of different magnetic sorbents for the removal of petroleum products from water is analyzed. The problem of separation of magnetic particles of sorbents from treated water is discussed. The possibility of using magnetite particles for oil separation from water and simultaneous localization of solid phase in the sorption column in a dynamic mode is investigated. In cases of chemical condensation techniques, very low filtration properties of a media formed with magnetite particles are obtained. The possibility of increasing the dispersion of magnetite particles by extension and different methods of granulation magnetic sorbents has been studied. A number of factors affect the dispersion of granular magnetite. Particle size distribution of the suspension is influenced by the concentration of the initial solution. A significant impact of synthesis and thawing temperatures on the size distribution of magnetite slurry has been observed. The graphs, illustrating the effect of concentration of initial components and different thawing temperatures on a variety of granular magnetite particles used as a filter media for sorption filters, have been presented. The influence of freezing/thawing temperature on size distribution of granular magnetite has been investigated. A sorbent based on granular magnetite with satisfactory filtration properties has been obtained. The absorption properties of granular magnetite have been studied. It was defined that despite the lower dispersion of magnetite particles after freezing, its absorption properties were better than conventional magnetite. The maximum sorption capacity to oil products has been determined for traditional and granulated by freezing magnetite. It is shown that the curves of sorption for both types of magnetite are characterized by relatively clear and steep slope. It is concluded that the absorption properties of granular magnetite allow the application of the studied sorbent for treatment of industrial water, polluted by oil and petroleum products. The impact of filtration rate using filtration and sorption systems operating in dynamic mode has been analyzed. It has been determined an optimal flow rate of contaminated water and relations between the filtration rate and oil sorption effectiveness of granular magnetite. The influence of the height of the layer of granular magnetite on oil removal efficiency of sorption filters has been defined. Even though the freezing and thawing processes in an industrial conditions are costly, the increase of the filter layer thickness or multi-use cleaning system allow to effectively run water treatment at filtration rate appropriate for industrial equipment. The use of magnetic sorbents for the purification of water environments from oil was analyzed. The problem of separation of magnetite particles from purified water was considered. A number of factors affect the dispersion of granular magnetite. The absorption properties of granular magnetite were studied. The effect of velocity filtering efficiency of oil sorption granular magnetite was defined.

Keywords: oil, granular magnetite particle size distribution, absorption properties.

References

1. Gomelja N. D. Ispol'zovanie ferromagnetikovo dlja obemnoj ochistki vody ot nefti [Using ferromagnetic materials for volumetric water purification from oil] / N. D. Gomelja, V. M. Radovenchik, A. P. Hohotva // Jekotehnologij i resursosberezhenie. – 2001. – No. 4. – S. 37–40.
2. Gomelja M. D. Vidalennja masel z vodi z vikoristannjam magnetitu, modifikovanogo aminami [Removal of oil from water using magnetite modified with amines] / M. D. Gomelja, V. M. Radovenchik, O. P. Hohotva // Jekotehnologij i resursosberezhenie. – 2003. – No. 5. – S. 45–47.
3. Radovenchik V. M. Vikoristannja chastok magnetitu v procesah ochishhennja stichnih vod vid naftoproduktiv [Use of magnetite particles from the treatment of wastewater from oil products] / V. M. Radovenchik, M. I. Romanenko, V. Ju. Chernjak // Visnik NTU «HPI». – 2013. – No. 38. – S. 160–165.
4. Markov V. F. Ionoobmennye svojstva granulirovannoj gidrookisi zheleza i ee himicheskaja ustojchivost' [Ion-exchange properties of granular ferric hydroxide and its chemical resistance] / V. F. Markov, V. S. Paholkov // ZhPH. – 1977. – 50. – No. 2. – S. 281–288.

Kouzov P. A. Osnovy analiza dispersnogo sostava promyshlennyh pylej i izmel'chennyh materialov [Fundamentals of the disperse composition of industrial dusts and particulate materials] / P. A. Kouzov – L. : Himija, 1974. – 280 s.