

УДК 543-4146:542

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ И ФИЛЬТРАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Морозкина Е.В.¹, Борисов Б.М.², Джапарова А.М.²

*¹Крымский государственный медицинский университет им. С.И. Георгиевского,
Симферополь, Украина*

*²Крымский научно-исследовательский центр института гидротехники и мелиорации
Национальной академии аграрных наук Украины, Симферополь, Украина
E-mail: emorozkina@mail.ru*

Изучены физико-химические и текстурные свойства природных кремнеземистых и гранодиоритных пород. Установлена высокая сорбционная активность образца природного кремнезема к растворам маслосодержащих эмульсий (рН=7,6-8,5). Проанализированы возможности интенсификации сорбционного метода очистки воды. Определены факторы и условия надежности процесса очистки воды в фильтрующих сооружениях.

Ключевые слова: природный кремнезем, гранодиорит, сорбент, фильтрующие материалы.

ВВЕДЕНИЕ

Природным сорбентам и фильтрационным материалам уделялось и продолжает уделяться большое внимание. Это касается как изучения их свойств, так и применения в различных отраслях химической и нефтеперерабатывающей промышленности, в качестве сорбентов в процессах очистки сточных и подземных вод и пр. Особый интерес, связанный с физико-химическими свойствами, составом и областью применения, представляют природные кремнеземы (опока, диатомит) и диориты (гранодиорит). До настоящего времени не было детальных исследований свойств и структуры этих доступных природных материалов, весьма перспективных в качестве сорбентов и фильтрующих материалов. Дефицит качественного кварцевого песка и активированных углей в Украине, особенно отечественного производства, вынуждает вести поиск местных фильтрующих материалов. Поэтому основной задачей настоящей работы являлось комплексное изучение физико-химических и текстурных свойств кремнеземистых и гранодиоритных пород.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования были выбраны кремнеземы Ирбитского горизонта Свердловской области и гранодиориты Лозовского карьера Симферопольского района АР Крым, которые являются одними из крупнейших в России и на Украине месторождений.

Перед анализом образцы природных кремнеземов (опока и диатомит) были подвергнуты механическому измельчению с последующим просеиванием на ситах.

Диаметр полученных частиц составлял 1.5-2 и 0.25-0.5 мм. После просеивания вся масса пробы усреднялась перемешиванием. Изучение текстурных особенностей образцов кремнеземов проводили с использованием методов адсорбционно-структурного анализа и ртутной порометрии ("Sorptomatic-1900", "Porosimeter-2000"). Расчёты площади удельной поверхности ($S_{БЭТ}$) образцов выполняли по методу БЭТ [1] в интервале равновесных относительных значений паров азота $P/P_0 = 0.05-0.33$. Значения адсорбционного удельного объёма пор $V_{адс.}$ определяли по величине адсорбции азота при относительном равновесном давлении насыщения $P/P_0=0.996$ (максимальный объём пор по данным адсорбции, включающий объём микро- мезо- и частично макропор. Распределение пор по размерам рассчитывали по адсорбционным и десорбционным ветвям изотерм по методу Доллимора-Хилла [2]. Метод определения массовой концентрации нефтепродуктов основан на извлечении нефтепродуктов из анализируемых вод органическим растворителем, отделении от полярных соединений колоночной хроматографией на оксиде алюминия и количественном определении гравиметрическим методом. Модельные растворы маслосодержащей эмульсии (рН=7,6-8,5) готовились на основе смазки ЭСП-3 (22%) путем разбавления ее водой (78%). В состав смазки ЭСП-3 входят триэтанолламин – 5.5-6.5%, олеиновая кислота – 9.5-10.5% и масло И-12-85 - 83%.

Крымский горный (гранодиоритный) песок производится на работающих предприятиях строительной индустрии бывшего объединения «Крымнерудпром». Песок получают в результате дробления и отсева горных диоритных пород.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные химического состава (табл. 1) кремнеземов (опоки и диатомита) и гранодиорита показывают, что изучаемые образцы являются высококремнистыми породами, содержащими до 85% SiO_2 . По данным рентгенофазового анализа кремнезем в опоке и диатомите сложен из рентгеноаморфного опала с примесями тридимита и α -кварца. Химико-минералогический состав крымского горного песка (гранодиорита) представлен, в основном, кварцитом, полевым шпатом, оксидами кремния и алюминия.

Таблица 1
Содержание основных компонентов в исследуемых образцах

Образцы	Основные компоненты, %						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	H_2O SO_2, CO_2	Примеси
Диатомит	76,45	6,17	2,94	0,52	1,09	12,07	0,76
Опока	83,32	3,73	1,61	0,59	0,78	9,44	0,53
Гранодиорит	69,50	16,49	-	4,17	3,15	-	2,78

Поскольку возможность применения сорбента в той или иной области промышленности связана с характером пористости, величиной пор и их

распределением по размерам, величинами удельной поверхности и адсорбционного объема, нами была изучена структура кремнеземов данных месторождений. В Табл. 2 представлены основные текстурные характеристики образцов кремнеземов. Рассчитанные из изотерм адсорбции азота значения удельной поверхности по методу Брунауэра, Эмета и Теллера (БЭТ) свидетельствуют о том, что образец опоки по сравнению с диатомитом обладает большей удельной поверхностью и адсорбционным объемом, поэтому для дальнейших исследований была выбрана опока.

Таблица 2

Сравнение удельной поверхности и адсорбционного объема пор опоки (желтой и серой), диатомита и гранодиорита

Название породы	Удельная поверхность, вычисленная по методу БЭТ, м ² /г	Адсорбционный объем (при P/P ₀ =0.99), см ³ /г
Опока	148	0,426
Диатомит	32	0,118
Гранодиорит	38–41	-

Образец опоки кроме мезопор (с $D_{\text{мезо}}=11$ нм, $V_{\text{ад}}=0.43$ см³/г при $p/p_0=0.99$ и $S_{\text{БЭТ}}=148$ м²/г) имеет область и макропор с $D_{\text{ма}}=148$ нм, $V_{\text{ад}}=0,33$ см³/г и $S_{\text{Hg}}=8,92$ м²/г. Суммарная удельная поверхность данного образца составила 157 м²/г; суммарный удельный объем пор – 0,65 см³/г [3].

Установлено, что пористость собственно гранодиоритных зерен составляет 28%, водопоглощаемость 5%, измельчаемость и истираемость <3,5%, а химическая стойкость и природная радиоактивность соответствуют требованиям Минздрава. Материал имеет развитую удельную поверхность, высокие порозность слоя (56–58 %) и острую шероховатую поверхность зёрен, что обуславливает хорошие адгезионно-сорбционные свойства, позволяющие очищать воду не только от взвешенных, коллоидных, но и растворённых ингредиентов. Механическая прочность составляет 1000 кг/см.

С образцами опоки, прокаленной при 600 и 1200°С, проведены лабораторные испытания на предприятии ОАО «Михалюм» (г. Михайловск). Была изучена сорбционная способность опоки по отношению к нефтепродуктам в растворах маслосодержащих эмульсий (с рН=7,6–8,5) на основе смазки ЭСП-3. Проведено сравнение их с традиционно используемыми в процессах очистки кварцевым песком и Тюльганским бурым углем «Атюль» [4]. Остаточная концентрация нефтепродуктов представлена в таблице 3.

Результаты исследований показали, что при локализованной очистке наибольшей эффективностью обладает образец опоки, прокаленной при 600°С, степень извлечения которого составляет 85,6%. Высокая сорбционная активность желтой опоки по отношению к масло- и нефтесодержащим эмульсиям объясняется наличием мезопор в образце.

Таблица 3.

Сорбционная очистка от нефтепродуктов маслосодержащих эмульсий

Фильтрующий материал	Показатели очистки	
	Остаточная концентрация нефтепродуктов мг/л	Извлечение %
1. Опока, $T_{обж}=1200^{\circ}C$	1188,6	21,6
2. Опока, $T_{обж}=600^{\circ}C$	218,1	85,6
3. Тюльганский бурый уголь "Атюль"	721,4	52,4
4. Кварцевый песок	362,8	76,1

Примечание: *Исходная концентрация нефтепродуктов: $C_{исх} = 1515,6$ мг/л

С образцами мелкозернистого ($d_3=0,9$ м, $K_n=2,2$) и среднезернистого ($d_3=1,54$ м, $K_n=2,0$) гранодиоритного песка проведены технологические фильтрационные исследования по очистке природных вод от цветности, запахов и других органоминеральных токсичных ингредиентов. Более высокий эффект очистки воды от загрязнителей (до 90%) в течение 18–22 часов положительного фильтроцикла был зарегистрирован в мелкозернистом гранодиоритном фильтре [5].

На основании данных моделирования механизма процесса очистки воды и практического применения разработанной технологии [6] подчеркнуты преимущества гранодиоритных фильтровальных сооружений и эффективность обеспечения ими санитарно-гигиенических показателей очищенной питьевой воды. Повышению эффективности сорбции способствует увеличение числа активных зон на поверхности сорбента. Важным выводом является то, что технология может обеспечить достижение нормативных санитарно-гигиенических требований в существующих технологических схемах систем водоснабжения. Наличие возможности регенерации фильтрующих загрузок из гранодиоритного песка позволяет эксплуатировать подобные фильтровальные сооружения в течение 4–5 лет без их замены. Рационализация типа применяемых фильтросорбов и конструкций фильтрующих сооружений с целью интенсификации метода позволит на 30–40% снизить эксплуатационные расходы, улучшить качество питьевой воды, повысив уровень ее безопасности.

ВЫВОДЫ

1. Методами ртутной порометрии и адсорбционно-структурного анализа показано, что удельная поверхность $S_{БЭТ}$ образца желтой опоки составляет 148 м²/г; преобладающий размер пор относится к мезообласти (от 2 до 50 нм); суммарный удельный объем пор $V_{\Sigma} = 0,493$ см³/г.
2. Присутствие мезопор на поверхности опоки обуславливает не только ее сходство по адсорбционно-структурным свойствам с искусственными кремнеземами (силикагелем, активным оксидом алюминия и синтетическими цеолитами), но также и сфер ее возможного применения, то есть в качестве

поглотителей воздуха и газов, осушителей минеральных масел, газовых и жидкостных сред, разделителями многокомпонентных смесей углеводородов.

3. Установлены высокие адгезионная способность природного крымского гранодиорита и сорбционная активность прокаленного при температуре 6000°C образца природного кремнезема (опоки) к растворам маслосодержащих эмульсий (рН=7,6–8,5).
4. Исследование адгезионно-каталитических свойств образцов крымского гранодиорита подтвердило легитимность использования нового фильтрационного материала для очистки им различного состава природных вод. Показано преимущество гранодиоритного песка для обеспечения нормативного качества воды.

Список литературы

1. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров / Брунауэр С. // Под ред. акад. М.М. Дубинина. – М. : Мир, 1948. – Т. 1. – 783 с.
2. Dollimore D. Pore-size Distribution in Typical Adsorbent Systems / D. Dollimore, G.R. Heal // Journal of Colloid and Interface Science. – 1970. – Vol. 33, No. 4. – P. 508–520.
3. Морозкина Е.В. Исследование текстурных характеристик образцов кремнеземистых пород / Е.В. Морозкина, А.И. Матерн, О.А. Реутова // Деп. ВИНТИ. – 2002. – № 19. – №19-B2002.
4. О возможности использования кремнеземов Свердловской области / Е.В. Морозкина, А.И. Матерн, В.Н. Рычков [и др.] // Экологические проблемы промышленных регионов. Материалы VI Всероссийской конференции. – Екатеринбург. – 2004. – С. 277
5. Борисов Б.М. Современные проблемы водоочистки, интенсификация технологии осветления, обесцвечивания и дезодорации воды на действующих водоочистных сооружениях / Б.М. Борисов, А.А. Дубовой // Вісник інженерної академії України. – Київ, 2006. – Вип. 1. – С. 110–113.
6. Борисов Б.М. Угльно-гранодиоритные фильтры в технологиях очистки подземных вод / Б.М. Борисов // Вісн. Інженерної академії України. – 2007, № 1. – С. 131–134.

Морозкіна Е.В. Експериментальна оцінка властивостей природних сорбентів та фільтраційних матеріалів / Е.В. Морозкіна, Б.М. Борисов, А.М. Джапарова // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2012. – Т. 25 (64), № 1. – С. 300-304.

Вивчені фізико-хімічні властивості та властивості текстур природних кремнеземних та гранодиоритних порід. Встановлена висока сорбційна активність зразка природного кремнезему до розчинів емульсій (рН=7,6–8,5). Проаналізовано можливості інтенсифікації сорбційного методу очищення води. Визначені фактори і умови надійності процесу очистки води у фільтруючих спорудах.

Ключові слова: природний кремнезем, гранодиорит, сорбент, фільтруючі матеріали.

Morozkina E.V. Experimental search of natural sorbents and filtration materials properties / E.V. Morozkina, B.M. Borisov, A.M. Dgaparova // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2012. – Vol. 25 (64), No. 1. – P. 300-304.

Physico-chemical and textural properties of the natural siliceous rocks and granodioritnyh are studied. The high sorption activity of the sample of natural silicon to solutions oil-emulsion is established (pH=7,6–8,5). The possibilities of intensifying sorption method of water purification. The factors and conditions of the reliability of process water treatment in filter structures are determined.

Keywords: natural silica, granodiorite, sorbent, filters materials.

Поступила в редакцію 18.01.2012 г.