

УДК 628.1.663.6

OXIDATIVE RESTORING BALANCE OF DRINKING WATER — INDICATOR OF ITS QUALITY AND PHYSIOLOGICAL FULLNESS

A. Ukrainets, Yu. Bolshak, A. Marynin, V. Shpak*National University of Food Technologies***Key words:**

basalt fiber,
oil sorbents,
oil absorption,
water absorption,
theoretical model of
modified fibrous sorbent

Article history:

Received 20.04.2019
Received in revised form
10.05.2019
Accepted 29.05.2019

Corresponding author:

svyatnenko@i.ua

ABSTRACT

The physicochemical regularities of the processes of redistribution of film oil products from the phase boundaries of water/air to the boundary of the sorbent fiber/water are considered. Increase the efficiency of using a microfiber sorbent from modified microfiber basalt fiber. Development of an improved method for fiber modification by hydrophobizing fibers in a colloiddly modified aqueous hydrophobic dispersion, which allows to significantly improve the techno-economic and environmental parameters of the process. The geometric model of a fibrous sorbent is described as a system of capillary membranes and is formed by closely spaced elementary fibers of the same size. The model of the mechanism sorption of the nonpolar component of the water system on the hydrophobic fiber location is proposed as the equivalent of a linear micelle with a hydrophobic nucleus and two linear hydrophilic sprouts. Then, the modified basalt fiber can be considered as a spatially chaotically wired chain of linear micelles. This theoretical model corresponds to high sorption kinetics and increased adhesion properties of the sorbent in relation to film oil products. The comparative characteristics of various natural mineral oil sorbents based on inorganic and synthetic organic materials and modified basalt ultrahigh fiber with highly dispersed oleophilic polysiloxane polymers are presented. The uncontested advantages of composite thin-fiber and oil-sorbent have been substantiated and demonstrated. The author's contribution to perfection of oil-sorbent by means of colloid-chemical modification of basalt fiber with a composition oleophilic polymer film formulation from aqueous polyelectrolytes and polymeric dispersions is described. The high technical, economic and environmental potential of the new highly effective development is substantiated.

DOI: 10.24263/2225-2916-2019-25-14

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСУ СОРБЦІЇ НАФТОПРОДУКТІВ З ПОВЕРХНІ ВОДИ ТОНКОВОЛОКНИСТИМИ КОМПОЗИЦІЙНИМИ СТРУКТУРАМИ, ІНВЕРСНИМИ МЕМБРАННИМИ СТРУКТУРАМИ

А. І. Українець, д-р техн. наук

Ю. В. Большак, канд. хім. наук

А. І. Маринін, канд. техн. наук

В. В. Шпак, інженер

Національний університет харчових технологій

У статті розглянуто фізико-хімічні закономірності процесів перерозподілу плівкових нафтопродуктів з фазових меж вода/повітря на межу волокно сорбенту/вода. Запропоновано модель механізму сорбції неполярного компонента водної системи на гідрофобізованій локації волокна як еквівалент лінійної міцели з гідрофобним ядром і двома лінійними гідрофільними відростками. Тоді модифіковане базальтове волокно може розглядатися як просторово хаотично звитий ланцюг з лінійних міцел. Така теоретична модель відповідає високій кінетиці сорбції та підвищеним адгезійним властивостям сорбенту щодо плівкових нафтопродуктів

Ключові слова: базальтове волокно, нафтосорбенти, нафтопоглинання, водопоглинання, теоретична модель модифікованого волокнистого сорбенту.

Постановка проблеми Класична мембрана являє собою твердотільний матрикс, наскрізь прорізаний повітряними капілярними порожнинами. Серед методів очищення поверхні води від нафтопродуктів відомі своєю високою ефективністю тонковолокнисті просторові структури з надтонкого гідрофільного волокна з гідрофобізованими фрагментами на його поверхні. Структура таких нафтосорбентів натомість являє собою повітряний матрикс, наскрізь прорізаний надтонкими волокнами, тобто така структура є, по суті, інверсною стосовно мембранних структур. У такій, на перший погляд, альтернативній мембранам структурі фізико-хімічні явища, які обумовлюють ефективність їх застосування, насправді є тотожними колоїдно-хімічним явищам, притаманним мембранним процесам: гідрофобно-гідрофільним фазовим взаємодіям, капілярним явищам тощо.

Надтонкі базальтові промислові волокна з товщиною 0,2—2,0 мкм є об'єктами, інверсними реальним мембранним порам, тому обґрунтованим при розгляданні механізму розділення двох фаз в обох процесах є використання уявлень капілярної хімії.

Мета статті: підвищення ефективності використання мікроволокнистого сорбенту з модифікованого мікроволокнистого базальтового волокна. Розробка вдосконаленого методу модифікації волокна шляхом гідрофобізації волокна в колоїдно модифікованій водній гідрофобній дисперсії, що дає змогу значно поліпшити техніко економічні та екологічні показники процесу.

Викладення основних результатів дослідження. Для очищення поверхонь водою від плівкових нафтопродуктів використовують масу різноманітних дисперсних нафтосорбентів як природного, так і синтетичного походження, кожний з яких має свої переваги та недоліки. Природні нафтосорбенти є, як правило, одноразового використання. Застосування синтетичних тонковолокнистих

структур підвищило ефективність сорбції, дозволило утримувати нафтопродукти в об'ємі матеріалу з подальшою регенерацією та повторним використанням. Але на відміну від розпушеного вуглецевого сорбенту, який після використання залишається калорійним паливом, його синтетичні конкуренти при спалюванні стають джерелом високотоксичних ксенобіотиків.

Надтонкі гідрофобізовані базальтові волокна мають позитивну плавучість на відміну від гідрофільної промислової базальтової вати. Плаваючи на поверхні, композиційна базальтова ватна структура досить швидко — за лічені хвилини — здатна насичуватися нафтопродуктом, заповнюючи останнім весь свій геометричний об'єм. Крім цього, сорбована на волокнах нафта здатна вигорати у плаваючому стані, тоді як плівка нафтопродукту на поверхні води не горить.

Процес сорбції волокнистим сорбентом описаний геометричною моделлю в [4]. Зв'язані структурою сорбенту нафтопродукти легко видаляти з води і вони здатні до регенерації та повторного використання. Порівняльні характеристики різних нафтосорбентів наведено у табл. 1.

Таблиця 1.

Матеріал	Нафтопоглинання, г/г	Водопоглинання, г/г	Частка віджиму нафти, %
Солома пшенична (січка)	4,1	4,3	36
Лушпиння гречане	3,0—3,5	2,2	44
Кора осики чи осини	0,5/0,3	0,8/0,8	25/0
Деревинна тирса	1,7	4,3	10—20
Лігнін гідролізний	1,5—3,0	4,1	25
Торф	17,7	24,3	74
Мох сухий	3,5—5,8	3,1—3,5	—
Шерсть	8,0—10,0	4,5	87
Вугілля буре подрібнене	1,0—2,0	0,2	—
Макропористий технічний вуглець	4,0—4,5	0—1,0	10—81
Синтетичні органічні матеріали			
Пінополістирол, гранули, волокна	9,3/7,0—12,0	4,5/6,0—11,5	0/80—90
Поліпропілен, гранули/волокна	1,6/12—40	1—60	0/40—80
Шини подрібнені	3,6	7,2	55
Каучукова крихта	5,1	0,3	0
Формальдегідна крихта	22,3	0,1	0
порошок	39,6	0,1	60
Поролон листовий	14,5—35,2	1,3—25,9	—
гранульований	36,9	30,7	75—85
Синтапон	46,3	42—52	94
Лавсан (волокно)	4,7—14,1	4,3—13,0	60—82
Неорганічні матеріали			
Вспінений нікель	2,9	3,0	0
Скловолокно	5,4	1,7	60
Графіт модифікований	40,0—60,0	0,5—1,0	10—65
Перліт	5,0—7,0	0,5	0
Базальтове волокно модифіковане	37	0,5	27

Авторами геометричної моделі теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено модель волокнистого сорбенту як систему, інверсну капілярам, утвореним близько розташованими елементарними волокнами однакового розміру [1]. Сам термін «поглинання нафти сорбентом» є, по-суті, є інтегруючим визначенням складного процесу сорбції, який складається з таких явищ, як адсорбція, адгезія та капілярні процеси, а також змочування нафтопродуктом гідрофобної частини поверхні сорбенту, накопичення й утримання останньою (аж до повного заповнення нафтопродуктом просторових меж, які визначають геометричний об'єм сорбційного матеріалу [2].

Результатом сукупності означених фізико-хімічних явищ, що відбуваються між двома фазами, стає те, що визначає саму сутність сорбційних процесів, а саме: самочинний перерозподіл компонентів системи між двома фазами.

Для тонковолокнистих базальтових композиційних структур (ТБКС) та деяких інших волокнистих сорбційних матеріалів виявлено здатність повністю заповнювати їхній геометричний об'єм. Якщо ж сорбент з волокнистою структурою дрібно диспергується, то, як встановлено в [3], максимальна величина нафтопоглинання досягається, коли товщина шару диспергованого волокнистого сорбенту, розподіленого по поверхні розлитого нафтопродукту, наближається до товщини плівки розлитого нафтопродукту.

Поглинаюча здатність сорбенту «DULRAMOBSORB» [3].

Таблиця 2.

Тип розлитого нафтопродукту	Товщина шару, мм	Кількість нафтопродукту, г/г поглинутого	Ступінь віджиму нафтопродукту, %
Сибірська нафта	33—43	28,6—37,8	86,6—90,5
Масило «NOVOIL»	50—60	43,9—52,6	87,8—91,3
Дизельне паливо	24,9—30,9	19,4—26,1	77,1—84,4
Автомобільний бензин	32,8—33,0	25,8—36,6	78,7—80,6

Як видно з даних табл. 2, в якій наведено поглинаючу здатність ефективного природного тонковолокнистого сорбенту «DULROMABSORB», нафтопоглинання досягає 60 г/г і не є меншою за 24,9 г/г. При цьому досягається висока ступінь віджиму до 77,1—91,3%.

Дані табл. 2 підкреслюють обґрунтованість вибору оптимальної товщини уніфікованих нафтосорбуючих матів 3—5 см, що надало їм максимальних сорбуючих показників, які зберігаються при очищенні від різних типів нафтопродуктів.

У [3] пропонується прийняти модель умовного каналу (трубки) як просторового каналу, утвореного між зовнішніми поверхнями волокон, стиснутих у лінійних пучках. Було проведено також порівняння підйому нафтопродуктів у скляних трубках та в умовних каналах між волокнами сорбенту. Для умовних каналів з щільною та вільною упаковкою волокон була розрахована теоретична висота підйому нафтопродукту H за формулою:

$$H = \delta / g \text{ de}, \quad (1)$$

де δ — коефіцієнт поверхневого натягу і щільність нафтопродукту; g — прискорення вільного падіння; d_e — еквівалентний діаметр каналу.

Розрахунки [3] показали, що максимальна висота підйому нафтопродуктів у шарі сорбенту 6,8 см можлива в умовах капілярного механізму всмоктування нафтопродукту в шарі з вільною упаковкою волокон сорбенту, коли канал формується з 3—6 волокон «DURABSORB». (Волокна цього сорбенту — це пучки нитковидних лінійних структур довжиною 15—20 см і діаметром нитки 5—6 мкм, які є волокнистою частиною плода дерева SUMAUMA, Мозамбик).

Для ТБКС характерне поглинання нафтопродуктів усім об'ємом сорбенту. Як зазначається в [3], гідрофобізацію базальтових волокон здійснюють шляхом розпилення в боксі з волокном аерозолі поліорганосилоксанової смоли з подальшою термополімеризацією. В результаті на поверхні волокон фіксуються частинки гідрофобного полімеру з певною густиною вздовж волокон. Кожний такий центр гідрофобізації, який можна також розглядати як адгезійну локацію щодо сорбції нафтопродуктів, з іншого боку, нагадує елементарну лінійну міцелу, яка має гідрофобне ядро і два гідрофільних відростки. Тоді модифіковану базальтову вату можна розглядати як просторово хаотично звитий ланцюг лінійних міцел. Але на відміну від класичної міцели, гідрофобне ядро нашої моделі розподілено у тримірному об'ємі як сукупність дисперсії смоли, імобілізованої на поверхні базальтових волокон і ниток. Така структурна будова сорбенту має суттєві переваги для сорбції нафтопродуктів з поверхні води. Гідрофільність базальтових волокон забезпечує просторову стабільність структури сорбенту у воді, а підвищені адгезійні стосовно нафтопродуктів властивості полімерних включень забезпечують високий показник нафтопоглинання сорбенту. Ті ж адгезійні властивості забезпечують здатність сорбенту утримувати в собі поглинуті нафтопродукти і не припускати повернення їх у воду, зберігаючи такий стан аж до моменту примусової регенерації (віджимом, гострою парою тощо).

Поглинання нафти починається з контакту сорбенту з нафтовмісним водним середовищем і швидким змочуванням нафтою поверхневого шару сорбенту (негідрофбізована базальтова вата миттєво тоне в воді, а ТБКС вільно плаває на поверхні частково занурюючись у воду в міру заповнення нафтопродуктом). Потім нафта вже повільніше проникає в структуру сорбенту, заповнюючи всі порожнини завдяки дії капілярних та адгезійних сил. Про ймовірне домінування капілярних сил свідчать результати, одержані в [4], де наведено порівняльна оцінку розмірів мікропор мікропористих сорбентів і мікропор у переплетенні базальтових волокон: мікропористість обох структур відповідає розмірам 0,4—0,6 мкм.

Аналогічна гідрофобізація поверхні зерен забезпечує підвищення фільтрувальних властивостей при очищенні води від нафтопродуктів модифікованого базальтового піску [5].

Характерно, що співавтором описаного ефективно діючого технічного рішення, як і в багатьох науково-технічних розробках і винаходах, є сама природа з її незбагненою досконалістю. На підтвердження цього наводимо дослідження китайських вчених, які вивчали роль особливих наноструктурних утворень на поверхні листка лотосу, що забезпечують безперервний процес його самоочищення. Мікроскопічні дослідження вивили на поверхні листа лотосу чередування мікропухирців і мікровпадин. Розмір мікропухирців складає 3—5 мкм, відстань між ними — 10—20 мкм. Досліджено, що поверхня мікропухирців вкрита нано-

волокнистою гідрофобною «рослинністю», а в прогалинах між пухирцями утримуються мікробульбашки повітря. На фотографії краплина води діаметром 20 мкм ніби опирається на декілька голчатих нановолосинок, які покривають пухирці. При найменшому порусі крапелька води скочується по гідрофобній поверхні листка лотоса, збираючи на своєму шляху різноманітні забруднення. Китайські вчені, позичивши у лотоса принцип конструювання наноструктурної поверхні з дискретною лінією контакту трьох фаз (повітря, тверда поверхня і рідина), синтезували кремнійорганічний поверхневий шар сітчастої структури надолеофобний на повітрі та надолеофільний під водою. На відміну від одноразових олеофобізованих сорбентів новий нафто сорбент забезпечує регенерацію та повторне використання.

Використавши свій досвід формування композиційних полімерних покриттів з водних середовищ методом колоїдно-хімічної модифікації водорозчинних плівкоутворювачих поліелектролітів, автори [6] створили технологію колоїдно-хімічної модифікації (гідрофобізації) базальтових волокон. Для цього водопоглинаючі пори волокон (5% водопоглинання) насичувались коагулюючим електролітом, завдяки чому при зануренні волокон у модифікований водний поліелектроліт на поверхні волокна відбувалась коагуляція гідрофобного композиційного полімерного матеріалу.

Нафтосорбент на основі ТБКС багатократно застосовувався авторами [2] для ліквідації локальних аварійних розливів нафтопродуктів на поверхнях водойм. Але його унікальні нафтосорбуючі можливості й техніко-економічні та екологічні показники ще чекають на свій час широкомасштабного виробництва та ефективного застосування для захисту довкілля.

Висновок. Розглянуто фізико-хімічні закономірності процесу сорбції плівкових нафтопродуктів на поверхні води композиційним мікрОВОЛОКНИСТИМ композиційним сорбентом на основі промивного базальтового волокна. Обґрунтовано перспективи широкого застосування нових композиційних нафт сорбентів для захисту водних екосистем від нафтопродуктів.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Фонарева К. А.* Сорбция нефтепродуктов полиэтилен терефталатным волокном и его регенерация центробежным способом: дисс. канд. тех. наук./ Фонарева К. А. — Ижевск, 2017. — 159с.
2. *Павлик П. Е.* Сорбент для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды: материалы 14 Международный съезд по общей и прикладной химии / Павлик П. Е., Бочманов А. Д. — М., 1989. — Т 2. — С. 444.
3. *Консейсао А. А.* Сорбент «DULROMASORB» для сбора нефтепродуктов с мест аварийных разливов / Консейсао А. А. да, Самойлов В. А., Хлесткин Р. Н. // Химия и технология топлив и масел. — 2007. — № 2. — С. 42—46.
4. *Пенкина Н. А.* Катионообменные мембраны на основе базальтовых волокон и нитей: дисс. канд. тех. наук / Пенкина Н. А. — Саратов, 2010. — 122с.
5. *Бочманов А. Д.* Применение базальтового песка для интенсификации фильтрационной очистки воды / Бочманов А. Д., Шевчук А., Большак Ю. В., Гончарук В. В. // Химия и технология воды. — 1996. — Т.18, № 6. — С.656—661.
6. *Большак Ю. В.* Электроосаждение композиции водорастворимой анионоактивной смолы и кремнийорганического лака / Большак Ю. В., Тертых Л. И., Власюк Н. В., Дейнега Ю. Ф. // Лакокрасочные материалы и их применение. — 1983. — № 4. — С. 51—52.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ НАФТОПРОДУКТОВ С ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ ТОНКОВОЛОКНИСТОЙ КОМПОЗИЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ, ИНВЕРСНОЙ МЕМБРАННЫМ СТРУКТУРАМ

А. И. Украинец, Ю.В. Большак, А. И. Маринин, В.В.Шпак

Национальный университет пищевых технологий

В статье рассмотрены физико-химические закономерности процессов перераспределения пленочных нефтепродуктов с фазовых границ вода/воздух на грань волокно сорбента/вода. Предложена модель механизма сорбции неполярного компонента водной системы на гидрофобизированные локации волокна как эквивалент линейной мицеллы с гидрофобным ядром и двумя линейными гидрофильными отростками. Такое модифицированное базальтовое волокно может рассматриваться, как пространственно хаотично свитая цепь из линейных мицелл. Данная теоретическая модель соответствует высокой кинетике сорбции и повышенным адгезионным свойствам сорбента относительно пленочных нефтепродуктов.

Ключевые слова: *слова: базальтовое волокно, нефтесорбенты, нефтепоглощения, водопоглощение, теоретическая модель модифицированного волокнистого сорбента.*