

РОЛЬ ПРИРОДНИХ СОРБЕНТІВ В ЗАБЕЗПЕЧЕННІ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ВОДНИХ РЕСУРСІВ

Петрушка І.М. - д.т.н., доцент, Мальований М.С.,- д.т.н., професор
Національний університет «Львівська політехніка», Інститут екології, природоохоронної діяльності та туризму ім. В. Чорновола, кафедра прикладної екології та збалансованого природокористування, Львів.

Визначені перспективні напрями використання природних дисперсних сорбентів для очищення стічних вод від органічних барвників, розчинників та радіонуклідів. Запропонована класифікація методів модифікування монтморилонітових порід в залежності від виду та концентрації забрудників 2-4-го класу небезпеки та їх нейтралізації.

Identified promising areas of natural particulate sorbents for wastewater from organic dyes, solvents and radionuclides. The proposed classification method modification montmorillonit breeds depending on the type and concentration of the pollutant to neutralize pollutants 2-4th class of danger.

Ключові слова: сорбенти, адсорбція, барвники, розчинники, радіонукліди, екологічна безпека.

Вступ. Головними забруднювачами вод в Україні є хімічна промисловість та металургійний комплекс. Найнебезпечніші забруднювачі - нафтопродукти, солі важких металів, феноли і біогенні речовини. Масштаби забруднення мають наступний розподіл: промисловість – 65 %, сільське господарство – 16-20 %, комунальне – 18-20 %. В 2011 році у водні об'єкти надійшло 470 тон нафтопродуктів, 8350 тисяч тон сульфідів, 776 тисяч тон хлоридів, 60 тисяч тон нітратів.

Рівень очищення нормативно очищених вод розрахований на 1-й і 2-й клас якості води, проте внаслідок застарілого очисного обладнання, яке не розраховане на очищення висококонцентрованих стічних вод в річки скидається 5-й клас, внаслідок чого крива неякісного очищення стрімко іде вгору.

Накопичення токсичних складових стічних вод створює суттєву техногенну небезпеку водноресурсному потенціалу держави. Повною мірою це стосується і стоків, забруднених речовинами, які відносяться до 2-го-4-го класу небезпеки такі як органічні барвники, органічні розчинники та радіонукліди.

Зменшити концентрацію органічних речовин у стічних водах до гранично-допустимих можливо адсорбцією, зворотнім осмосом, ультрафільтрацією, електродіалізом, іонним обміном [1]. З стічних вод ефективно адсорбуються активованим вугіллям акрилонітрин, анілін, бензин, хлорбензол, циклогексан, крезол, фенол та інші органічні речовини [2, 3].

Поряд із синтетичними адсорбентами, які традиційно застосовуються у цих процесах (активоване вугілля, силікагелі, штучні цеоліти) в останній час проводиться ряд досліджень та практичних впроваджень, як адсорбентів природних дисперсних мінералів [4, 5, 6].

Одним з ефективних методів вилучення забрудників з рідинного середовища, незалежно від їх хімічної стійкості є сорбційний метод – масообмінним процесом якого можна регулювати та прогнозувати. Зважаючи на еколого-економічні аспекти, використання природних дисперсних матеріалів в очисних технологіях набуває все більшої популярності за рахунок дешевизни та природних запасів в надрах України.

Мінерально-сировинна база України є достатньо вагомою у світовому вимірі, що підтверджує Закон України «Про затвердження загальнодержавної програми розвитку мінерально-сировинної бази України на період до 2030 року». Згідно з техніко-економічними розрахунками, приведеними в програмі, потреба в мінерально-сировинних ресурсах базується на освоєнні новітніх технологій.

До такої мінеральної сировини відносяться і природні сорбенти. Проте їх використання в природоохоронних технологіях (на прикладі бентонітових мінералів) є мізерно мале і складає близько 4% в порівнянні з іншими галузями промисловості (рис. 1).

Доцільність та перспективність використання природних сорбентів доведена працями таких вчених школи академіка Овчаренка Д.Р. (Тарасевич Ю. І., Манк В.В., Мельник Л.В.).

Завдяки ефективним методам регулювання геометричної структури та хімічної природи, пористій структурі та високорозвиненій поверхні такі мінеральні сорбенти як бентоніт, палигорськіт, глауконіт проявляють високі адсорбційні, каталітичні та іонообмінні властивості і здатні селективно вилучати з водних розчинів речовини різних класів, в тому числі і радіоактивні ізотопи. Економічна доцільність використання цих реагентів в різних технологічних процесах зумовлюється і наявністю в Україні великих промислових родовищ і невисокою вартістю мінералів.

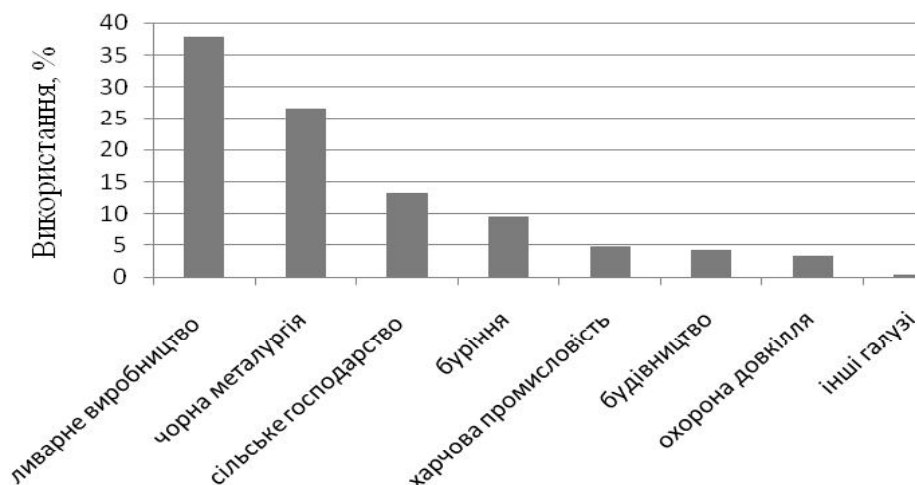


Рис. 1 – Масштабність використання монтморилонітових порід в промисловості

Проте на відміну від ряду авторів [7], ми вважаємо, що із відомих дисперсних сорбентів, як потенційні сорбенти слід розглядати глинисті мінерали, які здатні під впливом гідратації збільшувати розміри адсорбційних ємностей, що створює сприятливі умови для сорбції великих за розміром молекул. (на відміну від природних цеолітів, які мають жорсткий каркас). Як такі потенційні сорбенти нами розглядались бентоніти, глауконіти та палигорськіти.

На основі наведеного можна стверджувати, що дослідження скеровані на розширення спектру використання природних та модифікованих сорбентів для адсорбційного очищення стічних вод від забрудників 2-4 класу небезпеки, є актуальними і дозволяють мінімізувати екологічну небезпеку від забруднення гідросфери.

Мега роботи. Розроблення методичних засад перспективності використання природних сорбентів в екологічно безпечних технологіях очищення стічних вод від забрудників 2-4-го класу небезпеки, які суттєво відрізняються за своїми фізико-хімічними властивостями.

Експериментальна частина. Джерела забруднення стічних вод синтетичними барвниками як на підприємствах, де ці барвники виробляються, так і на підприємствах, де їх використовують в технологічних процесах, можна умовно розділити на 3 групи:

стічні води, які утворюються на стадіях фільтрування (виділення барвника у технологіях його отримання та відділення пофарбованої субстанції у технологіях фарбування;

стічні води, які утворюються від промивання технологічного обладнання;

поверхневі води, забруднення барвником яких створюється внаслідок промивання забруднених поверхонь.

Питомі об'єми стічних вод в різноманітних технологічних операціях фарбувально-обробних виробництв суттєво коливаються (коефіцієнт часової нерівномірності знаходиться в межах 1,2-3,0) і складають від 50 м³/т до 480 м³/т. Ці стічні води є складними гетерогенними системами, які містять суміші в різному фазово-дисперсному стані. Вони мають специфічний колір, ІК досягає 1:13*10³ і більше для відпрацьованих зафарбованих розчинів (рис.2).

Якщо ж аналізувати ситуацію екологічної безпеки в цілому, то слід зауважити, що в основному небезпека забруднення поверхневих вод України стічними водами, що містять синтетичні барвники, відноситься до басейну ріки Дніпро. Менша частина підприємств, які можуть виступати потенційними забрудниками поверхневих вод (і які зосереджені в Західній Україні), відносяться до басейну Дністра. В цілому ж кількість потенційних забруднювачів поверхневих вод стоками, що містять барвники досить значна, що підкреслює необхідність розроблення ефективних та недорогих в експлуатації технологій, які б дозволили очищати стоки від барвників та забезпечити екологічну безпеку України.

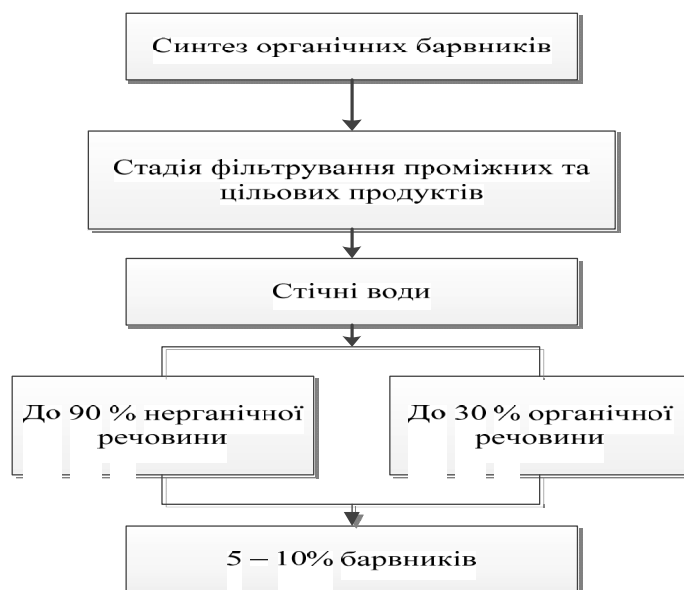


Рис. 2 – Основні стадії забруднення стічних вод органічними барвниками

До специфічної категорії забрудників стічних вод відносяться органічні розчинники, які в основному є безбарвними. Проведений моніторинг свідчить, що основними забрудниками є такі розчинники, як гексан, етилацетат, ізопропанол та циклопентанол (рис.3).

Для візуалізації даних щодо розміщення на Україні виробників та споживачів досліджуваних розчинників (а отже і локалізації стоків, забруднених цими розчинниками) нами використовувалась база даних «Незалежні виробники товарів та послуг» 2011 р., яка створена та розповсюджується російською компанією «Інформсистема». Дані візуалізації сформованої нами бази даних виробників та споживачів розчинників на карті України приведені на рис.3.

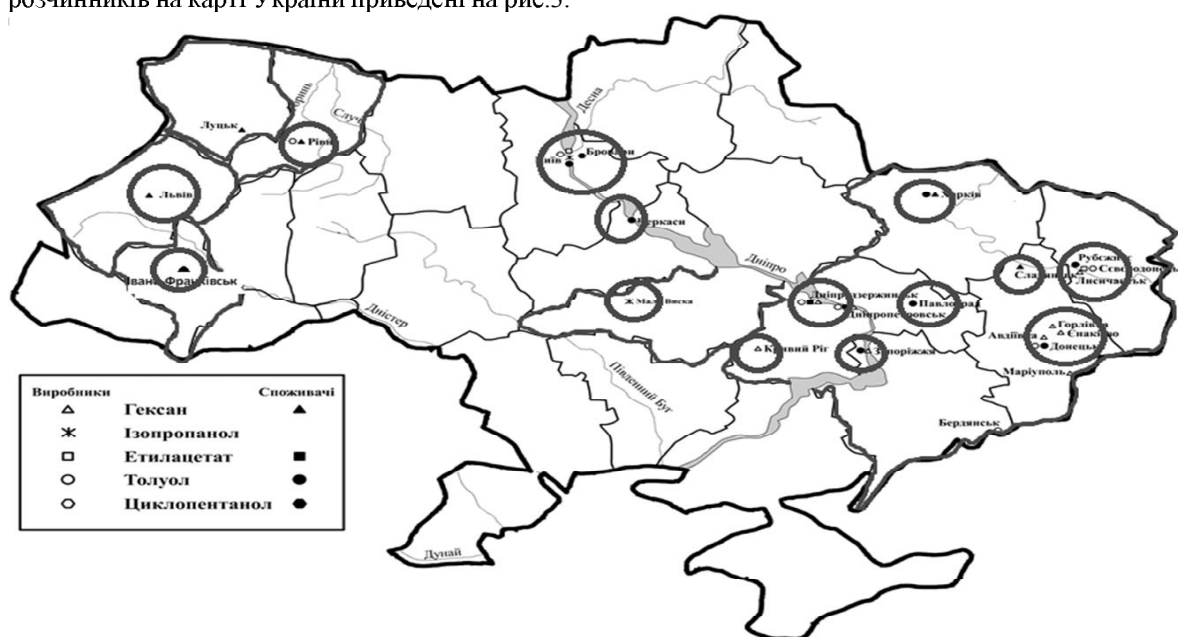


Рис. 3 – Моніторинг підприємств – виробників та споживачів розчинників в Україні

Аналіз даних, представлених на рис.3, свідчить, що виробники та споживачі досліджуваних органічних розчинників нерівномірно розміщені на території України. Відповідно нерівномірним в границях України є забруднення цими продуктами стічних вод в промислових масштабах. Практично вільною від забруднення органічними розчинниками є центральна частина України, південна її частина та Крим. Відносно мало промислових забруднювачів розташовано в Західній Україні, причому всі вони є монозабруднювачами.

Що відноситься до басейну Дніпра, то там знаходиться ряд підприємств, стоки яких забруднені органічними розчинниками, часто в композиції 2 чи 3 розчинники.

Результати проведеного моніторингу стоків, забруднених органічними забрудниками, свідчать про актуальність досліджень щодо розроблення та впровадження технологій очищення стоків від одного або декількох органічних розчинників – забруднювачів для забезпечення екологічної безпеки України.

Що стосується рідких радіоактивних відходів то потенційна радіоекологічна небезпека у регіонах України формується за рахунок діяльності таких підприємств, як зона відчуження Чорнобильської атомної електростанції (ЧАЕС); атомні електростанції; державне об'єднання „Радон” (УкрДО„Радон”), урановидобувна та переробна промисловість; навчальні та науково-дослідні установи з дослідницькими реакторами та нейтронними пришивидшувачами, медичні та промислові підприємства, що використовують у своїй діяльності джерела іонізуючого випромінювання.

На основі проведених моніторингових та експериментальних досліджень нами пропонується класифікація, в основі якої закладені шляхи використання природних та модифікованих природних сорбентів в залежності від виду та концентрації забрудника в стічних водах (рис. 4) [8, 9, 10].

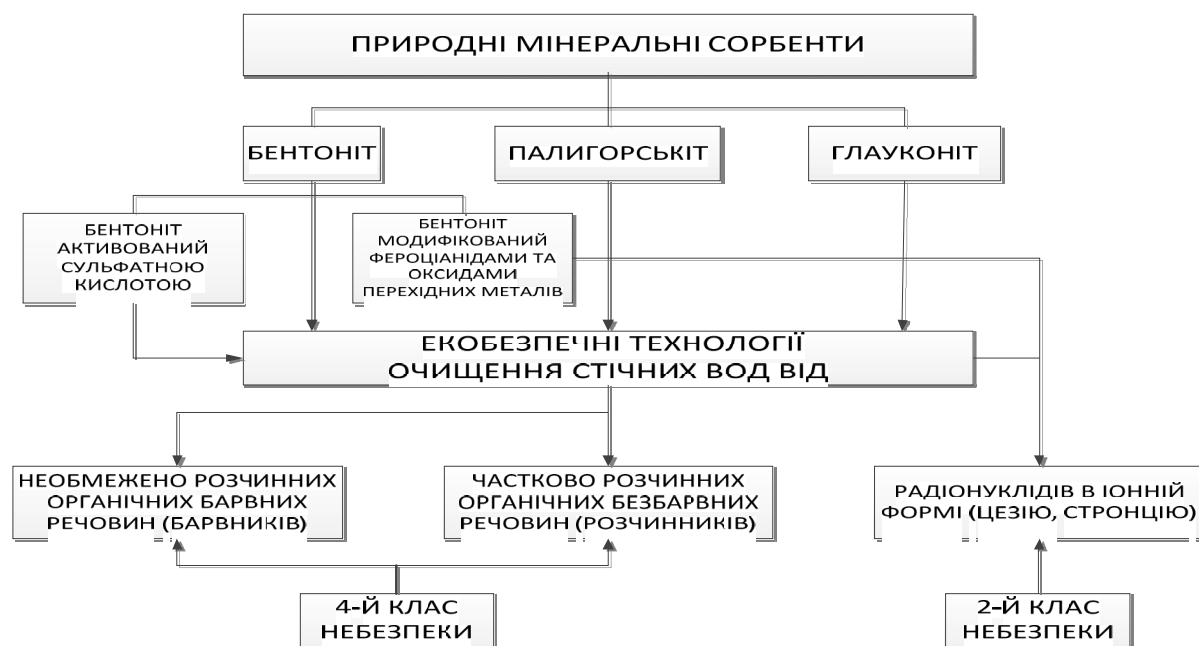


Рис. 4 – Класифікація використання природних та модифікованих сорбентів в технологіях очищення стічних вод від забрудників 2-4-го класу небезпеки

Висновки. За результатами моніторингу забрудників стічних вод запропонована класифікація використання природних та модифікованих сорбентів в технологіях очищення стічних вод від забрудників 2 – 4 - го класу небезпеки, яка дозволяє вибрати не тільки оптимальний вид сорбенту для нейтралізації забрудника, але і один з способів модифікування монтморилонітових порід з метою підвищення ступеня сорбції і відповідно зменшення вторинного забруднення навколишнього середовища відпрацьованими сорбентами.

Література

1. Зинюк О.Р. Основи колористики і хімії барвників: курс лекцій. Під ред. О. Поліщука./ О.Р. Зинюк - ЛДУ ім. І. Франка: Львів, 1997.- 330с.
2. Jihui Qu. Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review // Journal of Environmental Sciences. – 2008. – Vol. 20. – p. 1–13.
3. Poroikov V./ Computer-aided prediction of biological activity spectra. Application for finding and optimization of new leads/ Poroikov V., Filimonov D //Rational Approaches to Drug Design, Eds. H.-D. Holtje, W.Sipl, Prous Science, Barcelona, 2002.- p.403-407.
4. Манк В.В. Про можливість використання природних дисперсних мінералів для відбілювання соняшникової олії / В.В. Манк, І.І. Марцін, Л.В. Фіалковська // Хімічна промисловість України. - 1997. - № 4. - С.30-33.

5. Овчаренко Ф.Д. Ионный обмен и поверхностные явления на дисперсных минералах/ Ф.Д. Овчаренко //В кн: Успехи коллоидной химии.- М.: Наука, 1973.-С.67-77.
6. M. Maliovanu Experience of using natural dispersiblis adsorbents of Ukraine for cleaning industrial drains/ M.Maliovanu, Y.Gumnitsky, M.Sannikov // Konferenciya “Mikrozanieczyszczenia w srodowisku w swietle przepisow unii europejskiej”.- Ustron.- 2000.-P.90-93.
7. Троцький В.І. Використання хімічно – активованих цеолітів для поглинання високомолекулярних органічних сполук / В.І.Троцький, Я.М. Ханік, С.Г. Ягольник // Збірник тез II всеукраїнської науково-практичної конференції „Біотехнологія. Освіта. Наука.”: Львів, 6-8 жовтня 2004р. - С.76.
8. M.A. Petrova Sorption of Sr on Clay Minerals Modified with Ferrocyanides and Hydroxides of Transition Metals./ M.A. Petrova, I.M. Krip, A.G. Flawers, T.V. Shimchuk, I.M. Petryshka.// ISSN № 1066-3622 Radiochemistry.- 2008. Vol. 50. No.5. p.p. 502-507.
9. Петрушка И. М. Внешнедиффузионная кинетика адсорбции красителя анионного красного 8С на глауконите. /И.М. Петрушка, Я. М. Гумницкий, М.С. Мальований, //«Теоретические основы химической технологии» . Т. 47, №2 .-2013. - С.-191-195.
10. Петрушка І.М. Сумісний помел та кислотне модифікування бентонітів з ціллю отримання сорбента для очищення рідинних середовищ від органічних забрудників./ І. М. Петрушка, М. С. Мальований. //«Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського» .-№ 2(73).-2012.- С.-167-170.

УДК 66.048.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИКИ ВНУТРЕННИХ КОНТАКТНЫХ МАССООБМЕННЫХ УСТРОЙСТВ ДЛЯ КОЛОН ОЧИСТКИ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА

Ульев Л.М., д-р техн. наук, профессор, Сулима А.Н., к-т техн. наук, ст. научный сотр.,
Соколов М.В., аспирант

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков

В статье рассмотрена зависимость перепада давления на исследуемом контактном устройстве от скорости пара в свободном сечении тарелки. Были исследованы ситчатая, клапанная и тарелки с разным соотношением сита и клапанов.

The experimental investigation of pressure drop on contact device of sieve-valve tray was performed in this paper. The dependence pressure drop vs. steam velocity was received.

Ключевые слова: четыреххлористый титан, тетрахлорид ванадия, ректификация, колонна, ситчато-клапанная тарелка.

Введение. На протяжении нескольких последних десятилетий глубокой очистке тетрахлорида титана от примеси окситрихлорида ванадия уделяется постоянное внимание. Существует несколько способов очистки четыреххлористого титана [1]. Одним из таких способов является процесс ректификации.

Вследствие малой относительной летучести бинарной смеси $TiCl_4 - VOCl_3$ (система близка к идеальной, коэффициент разделения 1,22 [2]) применение ректификации требует колонн с большим числом тарелок. В работе [3] предложена схема полной очистки $TiCl_4$ с использованием только процесса ректификации. Разделительная установка представляет собой каскад из трех колонн с последовательно уменьшающимися диаметрами. Такая установка позволяет, по мнению авторов, полностью извлечь ванадий.

В работе [4] представляет собой каскад из четырех колонн, две колонны из которых работают в непрерывном режиме и две – в периодическом. Первая стадия предусматривает глубокую очистку технического тетрахлорида титана и предварительное концентрирование окситрихлорида ванадия. На второй стадии предполагается концентрирование ванадия с получением готового продукта. В результате был получен продукт, содержащий 99,0–99,9% окситрихлорида ванадия.

Следовательно, схема построенная на ректификационных методах позволяет выполнить очистку тетрахлорида титана и концентрирование окситрихлорида ванадия. Однако, существующие контактные устройства для колон ректификации мало эффективны и из-за высокого гидравлического сопротивления, применяемые колонные аппараты очень высоки.