

Membrane distillation is a process of membrane separation of the liquid systems on molecular level, which consists in evaporation of volatile component solution through the pores of polymeric membrane and condensation of it on the opposite side of this membrane. The term 'contact membrane distillation' is applied to processes which have the following characteristics: the membrane must be porous and not moistened; there must be no capillary condensation within the membrane pores; only vapour should be transferred through the membrane pores; both sides of membrane must be in direct contact with the liquid; for each component the driving force of the mass transfer is the partial pressure gradient in the vapour phase.

The paper proposes a physical and mathematical model of heat and mass transfer at the contact membrane distillation. Conclusions about the prospects for the application of this process in the future are formulated.

Keywords: membrane separation, contact membrane distillation, mathematical modeling, heat and mass transfer through the hydrophobic membrane.

References

1. Bryk M. T. Membrane distillation / M. T. Bryk, R. R. Nigmatullin // Russian Chemical Reviews. – 1994. – V. 63, # 12. – S. 1114–1129.
2. Kimura S. Transport phenomena in membrane distillation / S. Kimura, S.-I. Nakao, S.-I. Shimatani // J. Memb. Sci. – 1987. – Vol. 33. – P. 285-298.
3. Sheng J. Mass and heat transfer mechanism in the osmotic distillation process / J. Sheng, R. A. Johnson, M. S. Lefebvre // Desalination. – 1991. – Vol. 80. – P. 113–121.
4. Bandini S. Vacuum membrane distillation: experiment and modeling / S. Bandini, A. Saavedra, G. C. Sarti // AIChE. – 1997. – Vol. 43, # 2. – P. 398–408.
5. Schneider K. Membranes and modules for transmembrane distillation / K. Schneider, Ws. Holz, R. Wollbeck // J. Membr. Sci. – 1988. – Vol. 39, # 1. – P. 25–42.
6. Jonsson A.-S. Membrane Distillation - A Theoretical Study of Evaporation Through Microporous Membranes / A.-S. Jonsson, R. Wimmerstedt, A.-C. Harrysson // Desalination. – 1985. – V. 56. – P. 237-249.
7. Me'json E'. Perenos v poristyx sredax: model' zapylennogo gaza [The transfer in porous medium: the dusty gas model] / E'. Me'json, A. M. Malinauskas. – M. : Mir, 1986.
8. Dytnerskij Yu. I. Primenenie membranoj distillyacii dlya koncentrirovaniya i obessolivaniya vodnyx rastvorov e'lektrolitov [The use of membrane distillation for concentrating and desalting of aqueous solutions of electrolytes] / Yu. I. Dytnerskij, A. A. Akobyan // Xim. prom. – 1990. – # 8. – S. 465-471.
9. Dytnerskij Yu. I. K raschetu apparatov membranoj distillyacii [Calculation of membrane distillation apparatus] / Yu. I. Dytnerskij, S. A. Solov'ev, A. M. Polyakov // Xim. prom. – 1999. – # 10. – S. 44-55.

УДК 502.37:66.094.941:661.16

РАНСЬКИЙ А. П., д.х.н., проф.; ПЕТРУК Р. В., асп.; ТУРЧИК П. М., асп.
Вінницький національний технічний університет

РОЗРАХУНОК ЕКОЛОГІЧНОГО РИЗИКУ ПІД ЧАС УТИЛІЗАЦІЇ ФОСФОРОВМІСНИХ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ

У роботі представлено розрахунок екологічного ризику при переробці фосфоровмісних пестицидних препаратів (ПП) на прикладі ПП Золон та ПП Диметоат. Розраховано ризик екологічної токсичності (екотокс) для пестицидних композицій та кінцевих продуктів переробки методом лужного гідролізу. Встановлено, що кінцеві сполуки мають значення екотоксу на 97 % менше за вихідні. Метод лужного гідролізу доцільно використовувати для зменшення екологічної небезпеки фосфоровмісних пестицидних препаратів.

Ключові слова: фосфоровмісні пестицидні препарати, екотокс, лужний гідроліз, зменшення екологічної небезпеки.

Постановка проблеми. Пестицидні препарати чинять негативний вплив на довкілля та здоров'я людей через продукти харчування, водні системи та атмосферу. Метою утилізації пестицидних препаратів є

пониження рівня токсичності. Як спосіб порівняння вихідних та кінцевих сполук можна використовувати їхні ймовірні ризики.

Фосфоровмісні пестицидні препарати становлять значну групу ризиків для довкілля. Розрахунок цих видів ризиків для вихідних та кінцевих сполук утилізації доведе доцільність перероблення.

Аналіз останніх досліджень. Значний внесок у створення теорії аналізу й оцінювання техногенних та екологічних ризиків зробили Х. Кумамото, Е. Хенлі, В. Маршалл, С. Белов, С. Л. Аваліані, А. Єлохін, Н. Махутов, А. Качинський, І. Ман-Сунг та ін. [1, 2].

Оцінювання ризику – це процес визначення ймовірності виникнення негативної події (аварії) протягом певного періоду та масштабності її наслідків для здоров'я людей, майна, навколишнього природного середовища. Кількісне значення ймовірності виникнення негативної події знаходять на основі статистичних даних і теоретичних моделей. Наслідки аварій оцінюють за допомогою математичного моделювання за всіма можливими сценаріями розвитку негативних подій [2].

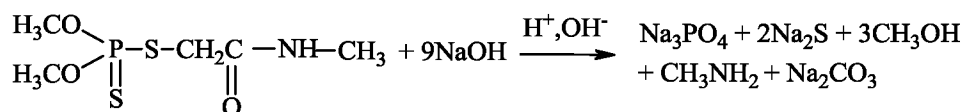
Переважає більшість визначень екологічного ризику для здоров'я населення при впливі шкідливих речовин, що забруднюють довкілля, зводяться до того, що ризик – це ймовірність реалізації потенційної небезпеки, викликані впливом зовнішніх факторів і діяльністю людини, що сприяє виникненню негативних наслідків. Кількісно ризик визначається умовною ймовірністю нанесення шкоди людині (екосистемі) та ймовірністю настання несприятливих подій:

$$R = \sum_{i=1}^n W_i(I_i) P_i(I_i),$$

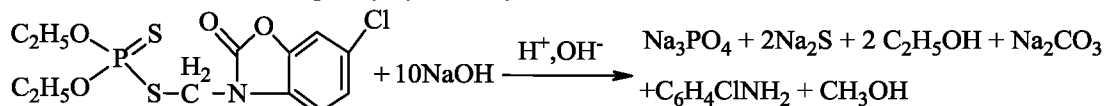
де $W_i(I_i)$ – умовна ймовірність нанесення шкоди людині (екосистемі) у разі реалізації небезпеки величиною I_i ; $P_i(I_i)$ – ймовірність реалізації небезпеки I_i при настанні несприятливих подій; n – кількість можливих небезпек одного класу [3].

Експериментальні дослідження. Об'єктом для дослідження було взято некондиційний ФОП Золон (S-6-хлоро-2,3-дигідро-2-окси-1,3-бензоксазол-3-метид О,О-діетил фосфордітіоат), вироблений фірмою Chemipova, кінцева дата споживання якого закінчилась у 2006 р., і некондиційний ФОП Диметоат, який в Україні продається під назвою Бі-58 (О,О-диметил-S-(N-метилкарбомойл-метил)-дітіофосфат), вироблений фірмою BASF, кінцева дата споживання якого закінчилась у 2008 р.

Авторами було проведено детоксикацію ПП Бі-58 (Диметоат) шляхом його лужного гідролізу [3]:



Аналогічним є механізм гідролізу і у випадку ПП Золон:



Оцінку потенційного ризику використання фосфоровмісних пестицидів та вторинних сполук для екосистем та біоценозів проведено за методикою, яка передбачає визначення показника екоотоксикологічної небезпечності (екотокс) $E = PN/\text{ЛД}_{50}$, де P – період напівзникнення речовини з навколишнього середовища, тижнів; N – середня норма витрати препарату, кг/га; ЛД_{50} – середня смертельна доза при пероральному надходженні в організм щурів, мг/кг. За одиницю екоотоксу прийнято екоотоксикологічну небезпечність ДДТ за $N = 1$ кг/га, $P = 312$ тижнів і $\text{ЛД}_{50} = 300$ мг/кг. Екотокс дозволяє порівняти екоотоксичність досліджуваної речовини з екоотоксичністю ДДТ і відповідно оцінити відносну небезпеку забруднення довкілля цією речовиною [4].

Токсикологічні властивості вихідних і вторинних продуктів за $N = 3$ кг/га наведено в табл. 1 і 2. При цьому фразами ризику (risk statements) є стандартні фактори ризику при поводженні з небезпечними речовинами [5]: X_n – шкідливість, T – токсичність, X_i – подразнення, N – небезпечність для довкілля, Carc. Cat – канцерогенність, Muta. Cat – мутагенність (табл. 3). Під час розрахунку екоотоксичності для розчинників використовували норму витрати, як для пестицидів, оскільки їх розпилюють сумісно.

Для аніліну та його похідних період напівзникнення у ґрунті склав чотири дні. За допомогою мікроорганізмів у ґрунті може відбуватися його деградація до CO_2 протягом десяти днів, що було продемонстровано в лабораторії за допомогою різних ізольованих ґрунтових мікроорганізмів.

Таблиця 1 – Токсикологічні властивості вихідних продуктів

Сполука	ЛД ₅₀ , мг/кг	P, тижні	Клас небезпеки	Фрази ризику	E, 10 ⁻²
Диметоат	245	1,01	II	Xn: R21/22	0,494
ксилол	4300	52	III	R10, R20/21, R38	0,17
циклогексанол	1400	52	III	R22	5,39
Фозолон	120	4,28	II	T: R25; Xn: R20/21; Xi: R43; N: R50, R53	3,74
ацетон	3000	52	III	Xn: R11; Xi: R36	3,38
Сумарне значення :					13,17

Таблиця 2 – Токсикологічні характеристики вторинних продуктів

Сполука	ЛД ₅₀ , мг/кг	P, тижні	Клас небезпеки	Фрази ризику	E, 10 ⁻⁴
Na ₃ PO ₃	6500	2,02	III	відсутні	3,26
Na ₂ CO ₃	4090	0,14	III	Xi: R36	0,358
C ₃ H ₅ OH	8300	0,21	III	R11	0,089
CH ₃ OH	5000	0,28	III	R11, R23/24/25, R39/23/24/25	0,588
Na ₂ S	5000	4	III	відсутні	8,4
NH ₃ CH ₃	200	0,13	II	R11, 68/20/21/22, 20/21/22	7,8
C ₆ H ₄ ClNH ₂	440	0,57	II	Carc. Cat. 3: R40; Muta. Cat. 3: R68; T: R23/24/25-48/23/24/25; Xi: R41, R43; N: R50	13,6
Сумарне значення :					34,08

Таблиця 3 – Розшифрування деяких фраз ризику для хімічних речовин

Код фрази	Назва фрази
R10	Вогненебезпечно
R11	Дуже вогненебезпечно
R22	Небезпечно при проковтуванні
R21/22	Небезпечно при вдиханні та попаданні на шкіру
R25	Токсично при проковтуванні
R36	Сприяє подразненню очей
R38	Сприяє подразненню шкіри
R39	Ризик незворотних серйозних ефектів
R40	Обмежена можливість канцерогенних ефектів
R41	Ризик серйозного пошкодження очей
R43	Може викликати сенситизацію при контакті зі шкірою
R50	Дуже токсично для водних організмів
R53	Може викликати довготривалі небажані ефекти у водному середовищі
R68/20/21/22	Можливі незворотні наслідки при вдиханні, потрапленні на шкіру та проковтуванні
R20/21/22	Небезпечно при вдиханні, потрапленні на шкіру та проковтуванні
R 23/24/25	Токсично при вдиханні, потрапленні на шкіру та проковтуванні
R48/23/24/25	Токсично при тривалому вдиханні, контакті зі шкірою чи проковтуванні

Анілін, пов'язаний з гуміновими речовинами в ґрунті, піддається окисленню. Фотодеградацію аніліну на поверхні ґрунту також вважають екологічно важливим процесом його видалення. Поєднання цих процесів у кінцевому підсумку призводить до деградації аніліну до CO₂. Середній період напіврозкладу для мінералізації аніліну в CO₂ оцінюється в чотири дні.

Під час розкладу пестицидів у ґрунті відбуваються процеси, схожі з гідролізом, з утворенням аналогічних кінцевих неорганічних солей та сполук. Відповідно, токсичність пестицидів у навколишньому середовищі після їх розкладу змінюється токсичністю вторинних продуктів.

Відносна сумарна екологічна токсичність вхідних та кінцевих сполук відрізняється майже на два порядки ($\Delta E = 12,82 \cdot 10^{-2}$), що свідчить про зменшення екологічної токсичності пестицидних препаратів Бі-58 та Золон на 97,5 %.

У табл. 2 не наведені розчинники, які використовують для ПП Бі-58 та Золон, оскільки їх відокремлюють від реакційної маси шляхом ректифікації. Після цього їх можна використовувати в інших промислових процесах. Завдяки відносно високій вартості розчинників (технічного ксилолу – 8...9; циклогексанолу – 15; ацетону – 18 грн/л), доцільність використання реагентних методів переробки пестицидних препаратів зростає.

Висновок. Фосфоровмісні пестицидні препарати становлять підвищену екологічну небезпеку та потребують ґрунтового аналізу та оцінки екологічного ризику на локальному і глобальному рівнях.

Під час перероблення некондиційних фосфоровмісних пестицидних препаратів лужним гідролізом утворюються неорганічні солі та аміни, які безпечніші для довкілля і можуть використовуватися як вторинні продукти.

Оскільки застосування лужного гідролізу під час перероблення фосфоровмісних пестицидних препаратів Бі-58 та Золон зменшує їхню екоотоксичність на 97 %, його можна використовувати для зниження екологічної небезпеки інших ФОС.

Список використаної літератури

1. Звягінцева Г. В. Обґрунтування методів оцінки та прогнозування ризику впливів шкідливих речовин при забрудненні атмосфери промислових міст : автореф. дис.... канд. техн. наук : 21.06.01 / Г. В. Звягінцева ; Донецьк. нац. ун-т. – Донецьк, 2006. – 21 с.
2. Лисиченко Г. В. Природний техногенний та екологічний ризику: аналіз, оцінка, управління / Г. В. Лисиченко, Ю. Л. Забулонов, Г. А. Хміль ; Ін-т геохімії навколиш. середовища НАН України. – К. : Наук. думка, 2008. – 543 с.
3. Ранський А. П. Повний лужний гідроліз некондиційного пестицидного препарату диметоат з отриманням екологічно безпечних продуктів / А. П. Ранський, Р. В. Петрук // Вісник НАУ. – 2012. – № 1. – С. 258-265.
4. Мельников Н. Н. Сравнительная экотоксикологическая опасность некоторых инсектицидов – производных фосфорных кислот, карбаминовой кислоты и синтетических пиретроидов / Н. Н. Мельников, С. Р. Белан. – М. : Агрохимия. – 1997. – № 1. – С. 70-72.
5. Directive on the approximation of laws, regulations and administrative provisions relating to the classification, packaging and labelling of dangerous substances / Directive 67/548/EEC L196. – European Union laws, 1967. – P. 1-98.

Надійшла до редакції 23.03.2012

Ranskyi A. P., Petruk R. V., Turchyk P. M.

CALCULATION OF THE ECOLOGICAL RISK IN THE PROCESSING OF PHOSPHORUS-CONTAINING PESTICIDES

This paper presents a calculation of the ecological risk in the processing of phosphorus-containing pesticides in the case of Phosolone and Dimethoate. The risk of environmental toxicity (ecotox) for pesticide compositions and end-products by alkaline hydrolysis was calculated. It is established that the final compounds have value of on ecotox 97 % less than the original. The method of alkaline hydrolysis should be used for reducing danger of phosphorus-containing pesticides.

Keywords: *phosphorus-containing pesticides, ecotox, alkaline hydrolysis, reducing danger of pesticides.*

References

1. Zviahintseva H. V. Obgruntuvannia metodiv otsinky ta prohnozuvannia ryzyku vplyviv shkidlyvykh rehovyn pry zabrudnenni atmosfery promyslovykh mist [A ground of methods of estimation and prognostication of risk of influences of harmful matters is at contamination of atmosphere of industrial cities] : avtoref. dys.... kand. tekhn. nauk : 21.06.01 / H. V. Zviahintseva ; Donetsk. nats. un-t. – Donetsk, 2006. – 21 s.
2. Lysychenko H. V. Pryrodnyi tekhnohennyi ta ekolohichnyi ryzyky: analiz, otsinka, upravlinnia [Natural technogenic and ecological risks: analysis, estimation, management] / H. V. Lysychenko, Yu. L. Zabulonov, H. A. Khmil ; In-t heokhimii navkolysh. seredovyscha NAN Ukrainy. – K. : Nauk. dumka, 2008. – 543 s.
3. Ranskyi A. P. Povnyi luzhnyi hidroliz nekondytsiinoho pestytsyidnoho preparatu dymetoat z otrymanniam ekolohichno bezpechnykh produktiv [Full alkaline hydrolysis of substandard pesticides dymetoat getting

- environmentally friendly products] / A. P. Ranskyi, R. V. Petruk // Visnyk NAU. – 2012. – # 1. – С. 258-265.
4. Mel'nikov N. N. Sravnitel'naja jekotoksikologicheskaja opasnost' nekotoryh insekticidov – proizvodnyh fosfornykh kislot, karbaminovoj kisloty i sinteticheskikh piretroidov [Comparison ecotoxicological danger of some insecticides - derivatives of phosphoric acids, carbamic acid and synthetic pyrethroids] / N. N. Mel'nikov, S. R. Belan. – М. : Agrohimiya. – 1997. – № 1. – С. 70-72.
 5. Directive on the approximation of laws, regulations and administrative provisions relating to the classification, packaging and labelling of dangerous substances / Directive 67/548/EEC L196. – European Union laws, 1967. – P. 1-98.

УДК 676.2.024.74.044

АНТОНЕНКО Л. П., к.х.н. доц.; ХОВРЕНКО О. В., магістр;
ПЛОСКОНОС В. Г., к.т.н. доц.; ЛІНОВЕЦЬКА В. М., к.б.н., доц.
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

ВИКОРИСТАННЯ МОДИФІКОВАНОГО КРОХМАЛЬНОГО КЛЕЮ У ВИРОБНИЦТВІ ФЛЮТИНГУ

Встановлено, що із збільшенням вмісту азоту в крохмальних клеях, катіонованих епоксид-пропіл-триетанол-амонійхлоридом, вони краще утримуються на волокні, що в свою чергу призводить до зменшення вмісту крохмалю в підсіткової воді та мутності підсіткових вод, покращення фізико-механічних показників паперу в два і більше рази. Також встановлено, що на задані показники впливає місце введення крохмального клею (під час розмелювання чи відливання). Мікробіологічне дослідження заданих варіантів підсіткової води на десяту добу після виготовлення відливіків показало, що сприятливим для розвитку бактерій є додавання крохмального клею під час розмелювання.

Ключові слова: клей, крохмаль, флютинг, модифікація, макулатура.

Постановка проблеми. У другій половині ХХ століття у світовій практиці виробництва паперу та картону значно зріс інтерес до використання макулатури як джерела вторинного волокна, що пояснюється, з одного боку, жорсткістю законодавства з охорони довкілля, а з іншого – економічною доцільністю. Крім того, використання вторинного волокна для виробництва целюлозно-паперової продукції дозволяє істотно знизити загальний рівень енергоспоживання. Використання макулатури дає значну економію деревини (1 т макулатури замінює приблизно 4 м³ деревини), тепла, води, зменшує парниковий ефект. За останні сорок років використання макулатури значно зросло: у 1970 році використання макулатури в світі становило 31 млн т, що відповідало 24 % у загальному балансі волокнистої сировини, у 1988 р. ці показники становили відповідно 72 млн т, або 32 %, а в 2008 році – 80 % [1].

Значне використання макулатури у виробництві паперу та картону є економічно вигідним та має важливе значення з погляду збереження природних ресурсів. Але при цьому виникає низка проблем, пов'язаних з очищенням стічних вод, переробленням та утилізацією твердих відходів, які утворюються у вигляді гідрофільних осадів з вологістю до 99 %. Цей процес обумовлений низькою якістю макулатури порівняно з целюлозою. Це погіршує утримування волокна на сітці паперо- або картоноробної машини, а відповідно й до забруднення підсіткових вод, збільшення втрат сировини разом із підсітковими водами. У разі повторного використання утриманого волокна, якість готової продукції погіршується, оскільки збільшується кількість дрібного волокна в композиції.

Тому для проклеювання паперу та картону з макулатурного волокна все частіше використовують модифіковані крохмальні клеї для підвищення фізико-механічних показників отриманого продукту та утримування дрібного волокна на сітці машини. Це дає змогу також зменшити забруднення підсіткових вод та зменшити об'єми використання води.

Диспергований у холодній воді невидозмінений крохмаль швидко осідає через погану розчинність. Крохмальна дисперсія в холодній воді не має зв'язувальної сили. Липкість крохмалю тісно пов'язана з температурою желатинування, що є параметром, який залежить від рослини, з якої отримали крохмаль.