

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»



Єлатонцев Дмитро Олександрович

УДК 628.3.03+628.316.12

**ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД
КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА ВІД СМОЛИСТИХ РЕЧОВИН**

05.17.21 – технологія водоочищення

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин Дніпровського державного технічного університету Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: кандидат технічних наук, доцент
Іванченко Анна Володимирівна
Дніпровський державний технічний університет,
доцент кафедри хімічної технології неорганічних речовин

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, доцент
Сакалова Галина Володимирівна
Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського Міністерства освіти і науки України, професор кафедри хімії та методики навчання хімії

кандидат технічних наук, доцент
Косогіна Ірина Володимирівна
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Міністерства освіти і науки України, доцент кафедри технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології

Захист дисертації відбудеться «__»_____2019 р. о «_____» год на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.13 в Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, Київ, проспект Перемоги 37, корпус 4, аудиторія велика хімічна.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Автореферат розісланий «__» _____ 2019 року

Учений секретар спеціалізованої вченої ради Д 26.002.13
кандидат технічних наук, доцент



Т.І. Мотронюк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Особливо небезпечним джерелом техногенного забруднення водних об'єктів є стічні води коксохімічного виробництва (СВКХВ), котрі вносять у водойми широкий спектр токсичних поллютантів. У СВКХВ суттєву небезпеку становлять смолисті речовини кам'яновугільного походження, хімічний склад яких, в основному, складають канцерогенні поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ). Смолисті речовини суттєво погіршують якість джерел водопостачання, негативно впливають на природні екосистеми та організм людини. Залежно від технічного оснащення очисних споруд коксохімічних підприємств України, вміст смолистих речовин у зворотних водах суттєво відрізняється але, як правило, перевищує граничнодопустиму концентрацію у 3–10 разів ($\text{ГДК} < 25 \text{ мг/дм}^3$). Понаднормова концентрація смолистих речовин пригнічує життєдіяльність мікроорганізмів на стадії біологічного очищення, що в кінцевому рахунку, порушує роботу усієї технології очищення СВКХВ. У випадку мокрого гасіння коксу недостатньо очищеною водою відбувається забруднення повітря канцерогенними органічними сполуками (фенолами, бенз(*a*)піреном, тощо). Стандартні способи вилучення смолистих речовин (відстоювання, напірна флоатація) є низькоефективними і не дозволяють досягти потрібного ступеня очищення води.

Найбільш глибоке вилучення смолистих речовин зі стоків забезпечують сорбційні схеми, що базуються на використанні активованого вугілля, котре є дорогим і дефіцитним матеріалом. У світлі цього, сорбційне очищення стічних вод матеріалами на основі доступної природної глинистої сировини має важливе теоретичне і прикладне значення, особливо для України. При цьому, науково-практична задача використання сорбентів на основі природних мінералів у технології очищення стічних вод коксохімічного виробництва від смолистих речовин залишається практично не дослідженою і потребує наукового вирішення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин Дніпровського державного технічного університету. Дослідження виконувалися в рамках держбюджетних науково-дослідних робіт «Енерготехнологічні аспекти у виробництвах добрив» 2014–2016 роки (№ державної реєстрації 0114U006553), «Удосконалення технологій одержання неорганічних речовин, добрив і очистки стічних вод» 2017–2018 роки (№ державної реєстрації 0116U005937). Дисертаційна робота виконувалася за підтримки Дніпропетровської обласної державної адміністрації у рамках обласного конкурсу проектів «Молоді вчені – Дніпропетровщині 2016» з роботою «Дослідження та розробка ефективних методів очистки смоло- та масловмісних стічних вод».

Мета роботи полягає у дослідженні закономірностей і розробці методу інтенсифікації процесу очищення стічних вод коксохімічного виробництва від смолистих речовин для забезпечення нормативного вмісту поллютанту перед стадією біологічного очищення.

Для досягнення поставленої мети поставлено та вирішено наступні задачі:

- дослідити можливість використання бентонітової глини для вилучення смолистих речовин зі СВКХВ при додаванні флокулянтів і визначити оптимальні дози обох речовин;

- вивчити рівноважні та кінетичні параметри вилучення смолистих речовин при використанні бентонітової глини окремо і в присутності флокулянту, встановити механізм процесу очищення;

- визначити лімітуючу стадію масопереносу при вилученні смолистих речовин, на основі чого запропонувати раціональні умови ведення процесу очищення СВКХВ бентонітовою глиною;

- розробити метод очищення СВКХВ від смолистих речовин, який забезпечуватиме стабільне дотримання нормативного вмісту політванту перед стадією біологічного очищення, а також виконати техніко-економічне обґрунтування розробленого методу.

Об'єкт дослідження – процес очищення СВКХВ від смолистих речовин при застосуванні бентонітової глини.

Предмет дослідження – рівноважні і кінетичні закономірності вилучення смолистих речовин зі СВКХВ при застосуванні бентонітової глини.

Методи дослідження. Концентрацію завислих речовин у СВКХВ визначено гравіметричним методом; концентрацію смолистих речовин у СВКХВ – фотоколориметричним методом; активну реакцію СВКХВ (рН) – електрометричним методом; хімічний склад бентонітової глини – методом рентген-флуоресцентного аналізу; структурні характеристики політвант-вмісних агрегатів дисперсної фази СВКХВ – методом інфрачервоної спектроскопії. Оцінку достовірності та інтерпретацію отриманих результатів проведено з використанням методів статистичного аналізу. Обробку та візуалізацію експериментальних даних виконано за допомогою пакетів прикладних програм (Microsoft Excel 2016; Statistica 10). Результати досліджень зафіксовано за допомогою цифрового фотографування. Достовірність наукових положень, висновків і практичних рекомендацій, сформульованих у дисертації, забезпечується використанням стандартизованих методів дослідження, атестованих приладів і обладнання; однорідною і представницькою вибіркою результатів експериментів, що дозволяє судити про збіжність та відтворюваність одержаних даних; відповідністю результатів роботи результатам, отриманими раніше іншими авторами за даною тематикою; публікацією результатів роботи у фахових наукових виданнях і апробацією на конференціях різного рівня.

Наукова новизна отриманих результатів.

Встановлено нові закономірності вилучення емульсованих смолистих речовин зі СВКХВ за рахунок адгезії на бентонітовій глині з наступною агрегацією дисперсних частинок глини при введенні у воду катіонного флокулянту Extraflock P 70 який нейтралізує негативно заряджену поверхню глини зі смолистими речовинами та інтенсифікує процеси агрегації та седиментації у 4,5–5 разів. Запропоновано гіпотетичний механізм процесу.

Вперше виявлено, що у СВКХВ вилучення смолистих речовин бентонітовою глиною відбувається за рахунок заміщення молекул води на поверхні глини: теплота адгезії першого шару смолистих речовин перевищує теплоту адсорбції першого шару молекул води на 1,8 кДж/моль.

Вперше виявлено, що переважний радіус політвант-вмісних агрегатів дисперсної фази, котрі утворюються при внесенні у СВКХВ природної лужної бентонітової глини, у присутності Extraflock P 70 збільшується з 27 мкм до 76 мкм, а

швидкість седиментації агрегатів зростає з 0,65 мм/с до 3,49 мм/с. Експериментально показано, що при дозі лужної бентонітової глини 100–150 мг/дм³ і дозі Extraflock P 70 4,0–4,5 мг/дм³ відбувається інтенсивне освітлення стічної води в результаті осадження поліютант-вмісних агрегатів із супутніми забрудненнями за 1–4 хв, в залежності від початкового вмісту смолистих речовин в інтервалі 50–400 мг/дм³.

Показано, що швидкість адгезії смолистих речовин природною лужною бентонітовою глиною при додаванні катіонного флокулянту Extraflock P 70 протягом перших 250 с процесу визначається зовнішньодифузійним масопереносом; при механічному перемішуванні в діапазоні значень критерію Рейнольдса 9000–10000 відбувається вилучення 95 % смолистих речовин.

Практичне значення отриманих результатів.

Обґрунтовано технологічну доцільність використання природної бентонітової глини з додаванням катіонного флокулянту для ефективного вилучення смолистих речовин зі СВКХВ з одночасним інтенсивним освітленням води. Суттєво інтенсифіковано існуючу технологію вилучення смолистих речовин (на стадії механічного очищення СВКХВ), що забезпечило можливість стабільного дотримання нормативного вмісту даного поліютанту перед стадією біологічного очищення (< 25 мг/дм³) та виключило необхідність стадії флокації. Підібрано найбільш раціональні кількості природної лужної бентонітової глини та Extraflock P 70 для адгезійно-флокуляційного очищення СВКХВ від смолистих речовин, котрі становлять 100 мг/дм³ і 4 мг/дм³, відповідно, поєднання яких забезпечує доведення вмісту поліютанту в очищеній воді до 10 мг/дм³. Виведено апроксимаційну залежність, яка дозволяє прогнозувати вміст смолистих речовин в очищеній воді, ґрунтуючись на вихідній концентрації поліютанту, дозі бентонітової глини і дозі флокулянту.

Реалізація результатів виконаних розробок можлива на базі технологічного обладнання, що існує на установках біохімічного очищення (УБХО) коксохімічних підприємств та передбачає попередження екологічного збитку у розмірі 1,4 млн. грн/рік (в цінах 2018 р.). Розроблений метод очищення пройшов успішне промислове випробовування на УБХО ПрАТ «Дніпровський КХЗ», що підтверджується відповідним актом.

Результати роботи впроваджено у навчальний процес для підготовки здобувачів першого (бакалаврського) та другого (магістерського) рівнів вищої освіти Дніпровського державного технічного університету.

Особистий внесок здобувача. Положення і результати, винесені на захист дисертаційної роботи, отримані здобувачем особисто. Серед них: обґрунтування планів і програм експериментів, їхня реалізація, особиста участь в обробці результатів. Ідеї співавторів наукових публікацій у дисертаційній роботі не використовувались. Постановка цілей і задач досліджень, аналіз і обговорення отриманих результатів виконувалися здобувачем разом з науковим керівником. Дисертаційна робота виконана на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин Дніпровського державного технічного університету під керівництвом к.т.н., доцента Іванченко А.В. Експериментальні дослідження виконувалися автором особисто або за безпосередньої участі у складі наукової групи за період з 2015 по 2018 роки. Здобувач дякує за консультації д.т.н., професору Волошину М.Д.; к.т.н., доценту Супрунчуку В.І.; к.т.н., доценту Трикіло А.І.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи доповідались на наступних конференціях: Міжнародному науковому симпозиумі «Неделя еколога–2015» (Дніпродзержинськ, квітень 2015 р.); Всеукраїнській студентській науковій конференції з міжнародною участю Наукова Україна (Дніпропетровськ, травень 2015 р.); VII Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні проблеми неорганічних речовин та ресурсозбереження» (Дніпропетровськ, жовтень 2015 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг» (Львів, листопад 2015 р.); Міжнародній міждисциплінарній науковій конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Science and Scientists» (Дніпропетровськ, грудень 2015 р.); VI Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, квітень 2016 р.); II Всеукраїнській студентській науковій конференції з міжнародною участю Наукова Україна (Дніпропетровськ, травень 2016 р.); IV International Scientific and Technical Conference «Pure water. Fundamental, applied and industrial aspects» (Kyiv, October 2016); Десятій Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2017) (Вінниця, березень 2017 р.).

Публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 18 наукових праць, у тому числі 8 статей у наукових фахових виданнях (з них 6 статей у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз) та 1 стаття в іншому виданні, отримано 3 патенти України на корисну модель, 6 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних літературних джерел із 167 найменувань. Дисертація викладена на 141 сторінці основного тексту, містить 54 формули, 21 таблицю, 39 рисунків та 5 додатків на 13 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність обраної теми дисертації, сформульовано мету і завдання роботи, визначено об'єкт та предмет дослідження, подано положення, що виносяться на захист, а також зазначено практичну цінність і відомості про апробацію наукових результатів, публікації та структуру дисертації.

У першому розділі обґрунтовано необхідність знешкодження токсичних речовин у СВКХВ за рахунок вилучення смолистих речовин кам'яновугільного походження. Це дозволить суттєво підвищити ефективність біологічної деструкції пріоритетних поліютантів коксохімічного виробництва: фенолів, ціанідів тощо, що в кінцевому рахунку, попередить потрапляння канцерогенних і токсичних речовин у водойми та атмосферне повітря. Проаналізовано сучасні тенденції в технологіях очищення промислових стічних вод від поліютантів органічного генезису сорбентами на основі природних глинистих мінералів та встановлено, що дані мінерали є перспективним матеріалом, зокрема, для вилучення смолистих речовин з СВКХВ. Відзначено вагомий вклад в розробку технологій очищення промислових стічних вод з використанням сорбентів з природної глинистої сировини наступних вчених: А.М. Когановського, І.М. Астреліна, Н.А. Мешкової-Клименко, М.С. Мальованого, І.М. Петрушки,

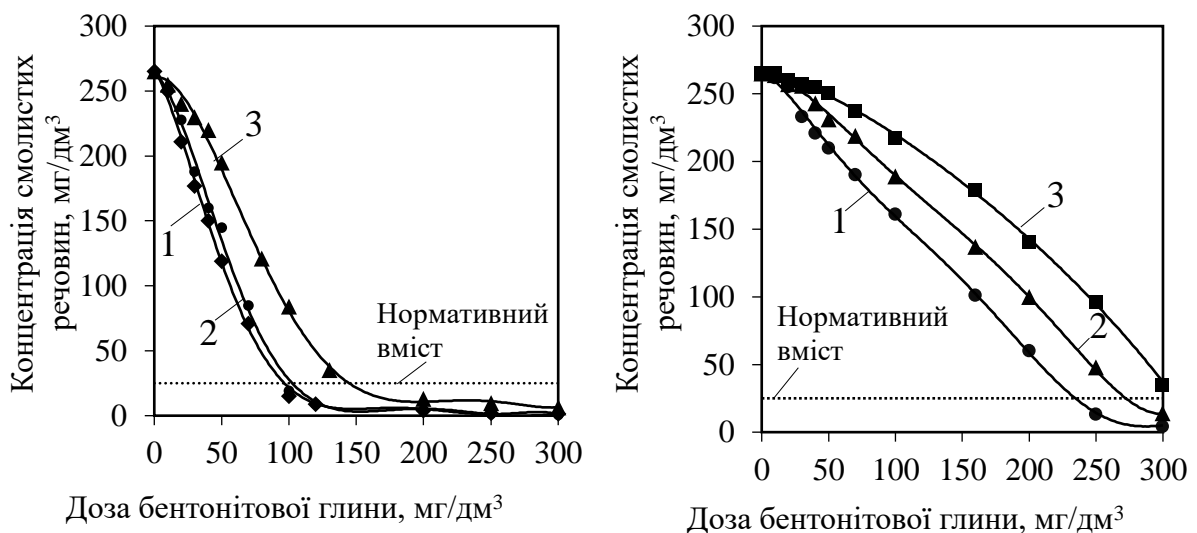
Ю.І. Тарасевича, А.К. Запольського та деяких інших. Обґрунтовано раціональність вилучення смолистих речовин зі СВКХВ з використанням природної бентонітової глини у нативній формі з додаванням флокулянтів. В першому розділі визначено основні напрямки досліджень.

У **другому розділі** наведено характеристику об'єктів та методів дослідження. Представлені фізико-хімічні властивості бентонітової глини і флокулянтів: в роботі використовувались зразки бентонітової глини двох типів, визначення хімічного складу зразків проводилося методом рентген-флуоресцентного аналізу на багатоканальному рентгеновському спектрометрі ElvaX.

Наведено динаміку коливань вмісту смолистих речовин у стічних водах ПрАТ «Дніпровський КХЗ» (м. Кам'янське), визначено причини перевищень нормативного вмісту поллютанту у зворотних водах. Для досліджень використовувались стічні води, що характеризувались наступними показниками: смолисті речовини – 265 мг/дм³; завислі речовини – 520 мг/дм³; феноли – 984 мг/дм³; ціаніди – 35,9 мг/дм³; роданіди – 234 мг/дм³; амоніак загальний – 809 мг/дм³; ХПК – 4800 мг(О₂)/дм³; густина – 993 кг/м³; в'язкість – 0,774 мПа·с; рН – 8,2. Показано, що у компонентному складі смолистих речовин переважають поліциклічні ароматичні вуглеводні, зокрема, α -метилнафталін. Визначення масової концентрації смолистих речовин у СВКХВ виконувалось атестованим фотометричним методом, розробленим в УХІНі.

Розглянуто устрій лабораторних установок, описано методики отримання експериментальних даних. Наведено методики активації бентонітової глини розчинами НСІ і NaOH; методику седиментаційного аналізу дисперсної фази СВКХВ; послідовність розрахунку рівноважних і кінетичних параметрів адсорбції смолистих речовин; план повного факторного експерименту.

Третій розділ містить результати експериментальних досліджень. Для забезпечення нормативного вмісту смолистих речовин при мінімальній витраті лужної бентонітової глини досліджено два типи промислових флокулянтів: катіонний Extraflock P 70 і аніонний Extraflock N 160 (рис. 1).



1 – 6 мг/дм³; 2 – 4 мг/дм³; 3 – 2 мг/дм³

Рис. 1. Залежність вмісту смолистих речовин від дози природної лужної бентонітової глини та флокулянтів Extraflock P 70 (а) і Extraflock N 160 (б)

При використанні Extraflock Р 70 доза глини, котра забезпечує досягнення необхідного ступеня очищення, становить 100–110 мг/дм³, а при застосуванні Extraflock N 160 – 230–320 мг/дм³, тому найбільш доцільним є сумісне використання лужної бентонітової глини та Extraflock Р 70. Крім того, природна лужна бентонітова глина за сорбційними властивостями має переваги у порівнянні з лужноземельною: ємність катіонного обміну лужної глини становить 87,5 мг-екв/г проти 15,6 мг-екв/г лужноземельної; насипна густина лужної глини становить 1150 кг/м³; лужноземельної – 412 кг/м³. Ємність катіонного обміну зразків активованої глини (КБ і ОБ) складають, відповідно, 89,3 мг-екв/г і 79,9 мг-екв/г, що обумовлює раціональність застосування лужного бентоніту.

Знайдену експериментальним шляхом оптимальну дозу лужної бентонітової глини та дозу флокулянту перевірено у більш широкому інтервалі початкових концентрацій смолистих речовин та інших параметрів впливу на процес (X_1 – температура води, К; X_2 – рН води; X_3 – доза Extraflock Р 70, мг/дм³; X_4 – доза природної лужної бентонітової глини, мг/дм³; X_5 – початкова концентрація смолистих речовин, мг/дм³) в рамках факторного експерименту з максимальним наближенням до промислових умов. Встановлено, що ступінь вилучення полютанту найсуттєвіше залежить від його початкового вмісту у воді, і менш суттєво від доз глини і флокулянту. Температура і рН стоків у досліджуваному діапазоні майже не впливають на ефективність очищення. Виведено рівняння регресії другого порядку, яке дозволяє розрахувати концентрацію смолистих речовин в очищеній воді на основі їх початкового вмісту, рН води, дози бентонітової глини і дози Extraflock Р 70:

$$Y_0 = -29,7349 + 10,2937 \cdot X_2 - 4,0493 \cdot X_3 - 0,0239 \cdot X_4 + 0,0069 \cdot X_5 - 0,7059 \cdot X_2^2 + 0,2793 \cdot X_3^2 + 0,2212 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,0027 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0,0001 \cdot X_3 \cdot X_4 \quad (1)$$

де Y_0 – розрахункова концентрація смолистих речовин в очищеній воді, мг/дм³.

Для наочного представлення отриманих експериментальних даних та уточнення інтервалів оптимальних значень доз бентонітової глини і Extraflock Р 70, для значимих параметрів побудовано поверхню відгуку, яка представлена на рис. 2.

З рис. 2 видно, що існує область значень дози бентонітової глини та дози Extraflock Р 70, поєднання яких забезпечує мінімальну концентрацію смолистих речовин в очищеній воді. Це значення для бентонітової глини знаходиться в межах 100–150 мг/дм³, для

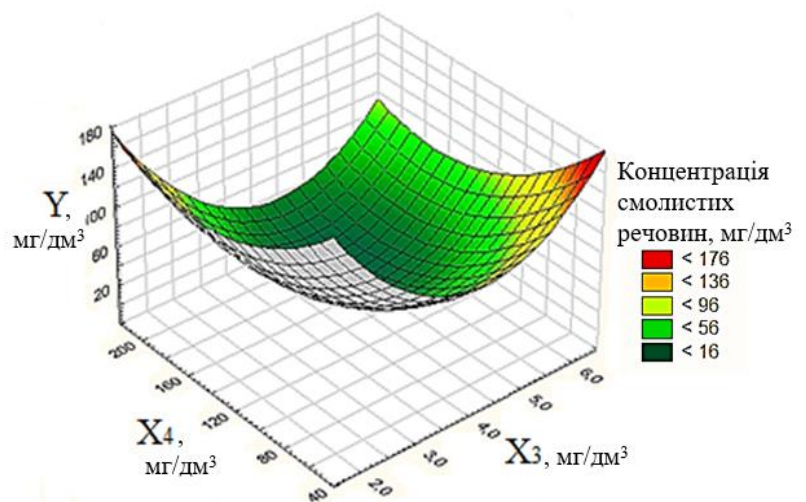


Рис. 2. Поверхня відгуку для визначення сумісного впливу дози Extraflock Р 70 (X_3) і дози бентонітової глини (X_4) на концентрацію смолистих речовин в очищеній воді (Y)

$$Y = 444,3951 - 128,875X_3 - 1,7629X_4 + 15,3565X_3^2 - 0,0477X_3X_4 + 0,0061X_4^2$$

Extraflock P 70 в межах 4,0–4,5 мг/дм³. Нормативний вміст полютанту в очищеній воді досягається при дозі бентонітової глини рівній 100 мг/дм³ та дозі Extraflock P 70 рівній 4 мг/дм³, відповідно. Ці дози визнано оптимальними і використано у подальших дослідженнях.

Описання адсорбційної складової процесу вилучення смолистих речовин бентонітовою глиною виконано на основі класичних теорій мономолекулярної та полімолекулярної адсорбції. Вважали, що вилучення смолистих речовин зі СВКХВ відбувалось, в значній мірі, за рахунок адгезії, оскільки більша частина смолистих речовин знаходиться в розчині у емульсованому стані, і невелика кількість – у розчиненому. Тому узагальнений механізм вилучення смолистих речовини (у відсутності флокулянтів) розглядали як сорбційно-адгезійний.

Встановлено, що хімічна активація бентоніту збільшує ефективність вилучення смолистих речовин. Питома адсорбція даного полютанту збільшується з 0,0015 моль/г на природній лужній бентонітовій глині (ПБ) до 0,0022 моль/г на кислотно-активованій лужній бентонітовій глині (КБ). Максимальну ємність має основно-активована лужна бентонітова глина (ОБ) – 0,0064 моль/г. Такі значні величини a можуть свідчити про формування полімолекулярних шарів адсорбату на поверхні бентоніту. Для аналізу даних ізотерм адсорбції застосовано теорії Фрейндліха і Арановича (табл. 1).

Таблиця 1

Константи рівнянь Фрейндліха та Арановича для адсорбції смолистих речовин бентонітовою глиною в інтервалі початкових концентрацій $c_0 = 50\text{--}400$ мг/дм³

Теоретична модель	Константа	ПБ	КБ	ОБ
Фрейндліха	K , моль/г	1,991	1,995	3,669
	$1/n$	0,933	0,953	0,611
	R^2	0,999	0,982	0,981
Арановича	a_∞ , моль/г	0,019	0,040	0,048
	C^*	20,0	20,9	11,9
	S , м ² /г	91	193	232
	R^2	0,894	0,996	0,997

R^2 – достовірність апроксимації

Оскільки константи емпіричного рівняння Фрейндліха не мають явного фізичного змісту, припустили, що K характеризує адсорбційну ємність бентонітової глини, а $1/n$ – неоднорідність енергетичних взаємодій при адсорбції. Активація бентоніту призводить до підвищення ефективності адсорбції смолистих речовин, про що свідчать більші значення константи K зразку ОБ у порівнянні з КБ і ПБ. Це узгоджується з мінімальним значенням параметру $1/n$ для ОБ, що вказує на зростання енергетичної неоднорідності при взаємодії адсорбтиву з основно-активованою глиною. Таким чином, в межах теорії Фрейндліха (котра достовірно корелюється з даними адсорбції на ПБ з $R^2 = 0,999$) спостерігається переважання ефективності вилучення смолистих речовин на ОБ, у порівнянні з КБ і ПБ.

Значення константи C^* , яка характеризує енергію взаємодії першого шару молекул смолистих речовин з поверхнею глини, є максимальною для ПБ і КБ, що свідчить про достатньо інтенсивне утримання молекул смолистих речовин на поверхні глини.

Згідно з теорією Арановича, активація природної глини призводить до збільшення її питомої поверхні, при чому простежується наступна закономірність значень S : ПБ < КБ < ОБ. Активація глини як кислотою, так і лугом, призводить до суттєвого збільшення граничної адсорбції смолистих речовин з наступною закономірністю a_{∞} : ПБ < КБ < ОБ. Найбільш вірогідним поясненням збільшення a_{∞} кислотно-активованої глини є розчинення і вимивання катіонів Na^+ і K^+ , що призвело до утворення нових пір та збільшення питомої поверхні. В результаті основної активації глини збільшення a_{∞} могло бути пов'язане з утворенням нових фаз на поверхні бентоніту. На поверхні активованих бентонітових глин збільшується вірогідність утворення полімолекулярних шарів адсорбату: для КБ і ОБ значення R^2 становить 0,996–0,997.

На вірогідність утворення полімолекулярних шарів адсорбату вказувало те, що максимально можлива кількість смолистих речовин, котра може бути адсорбована на поверхні природної глини масою 100 мг (за умови утворення мономолекулярного шару на кожній частці) становила $1 \cdot 10^{-7}$ моль/г. При цьому, експериментальна ємність бентонітової глини становила $19 \cdot 10^{-3}$ моль/г за Арановичем (1,991 моль/г за Фрейндліхом). Приймаючи до уваги, що середня розчинність смолистих речовин становить $3 \cdot 10^{-6}$ моль/г, можна припустити, що лише незначна частина істинно розчинених смолистих речовин поглинається поверхнею глини за механізмом фізичної адсорбції, а основна кількість поліютанту видаляється з води внаслідок нашарування навколо частинок бентоніту за рахунок адгезійної взаємодії.

На основі експериментальних констант рівняння Фрейндліха K розраховано величини вільної енергії адсорбції Гіббса (ΔG), теплоту адсорбції (ΔH) і ентропію адсорбції (ΔS) (табл. 2). На основі констант рівняння Арановича (граничної адсорбції a_{∞} та енергетичної константи C^*) виконано розрахунок $Q_I - Q_L$ – чистої теплоти адсорбції, котра характеризує перевищення теплоти адсорбції у першому шарі над теплою конденсації смолистих речовин.

В табл. 2 представлено результати розрахунку енергетичних параметрів адсорбції смолистих речовин природною та активованою бентонітовою глиною.

Таблиця 2

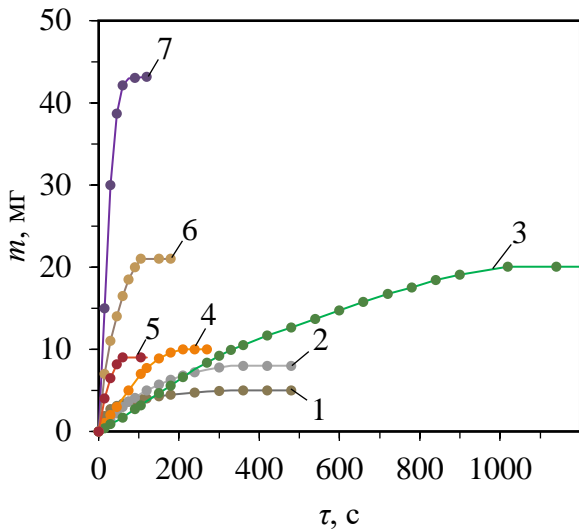
Енергетичні параметри адсорбції смолистих речовин бентонітовою глиною на основі констант рівнянь Фрейндліха та Арановича

Теоретична модель	Константа	ПБ	КБ	ОБ
Фрейндліха	ΔG , кДж/г	-1,80	-1,85	-3,49
	ΔH , кДж/г	-7,76	-5,08	-7,92
	ΔS , Дж/г·К	18,95	10,00	13,21
Арановича	$Q_I - Q_L$, кДж/моль	8,10	8,15	6,50

В результаті аналізу даних табл. 2 сформульовано наступні висновки:

- від'ємні значення вільної енергії Гіббса ΔG адсорбції смолистих речовин на зразках бентонітової глини вказують на самовільність протікання процесу. Найбільш енергетично вигідною є адсорбція на ОБ;

- абсолютні значення ентальпії адсорбції $\Delta H < 8$ кДж/г (< 50 кДж/моль) свідчать про те, що поглинання смолистих речовин усіма зразками бентонітової глини відбувається за механізмом фізичної адсорбції. Процес є екзотермічним в усіх випадках;



1 – $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$; 2 – FeCl_3 ; 3 – ПБ;
4 – Extraflock P 70; 5 – КБ;
6 – ОБ; 7 – ПБ+Ф

Рис. 3. Залежність маси поліютант-вмісних агрегатів дисперсної фази m від тривалості процесу τ

відбувається витіснення 4–5 молекул води, утримуваних за рахунок водневих зв'язків.

Експериментальні криві осадження дисперсної фази СВКХВ після очищення методами коагуляції, адсорбції, адгезії та флокуляції наведені на рис. 3. Суттєве (до 80 с) скорочення тривалості седиментації при використанні природної лужної бентонітової глини з додаванням катіонного флокулянту Extraflock P 70 (ПБ+Ф) пояснюється утворенням крупних поліютант-вмісних агрегатів з високою густиною (1207 кг/м^3), що призводить до швидшого прояснення води. Процес прискорюється також за рахунок підвищеної температури СВКХВ ($T = 323 \text{ К}$). При застосуванні інших методів обробки СВКХВ за тих самих умов прояснення рідини не відбувається взагалі. Тривалість осадження дисперсної фази при застосуванні окремо ПБ є найдовшою (~20 хв) тому, що в даному випадку утворюються поліютант-вмісні агрегати найменшого радіусу – 23–27 мкм. Суттєве скорочення тривалості осадження (у 15 разів) відбувається за рахунок збільшення переважного радіусу з 23–27 мкм для ПБ, до 70–90 мкм при використанні ПБ+Ф (рис. 4).

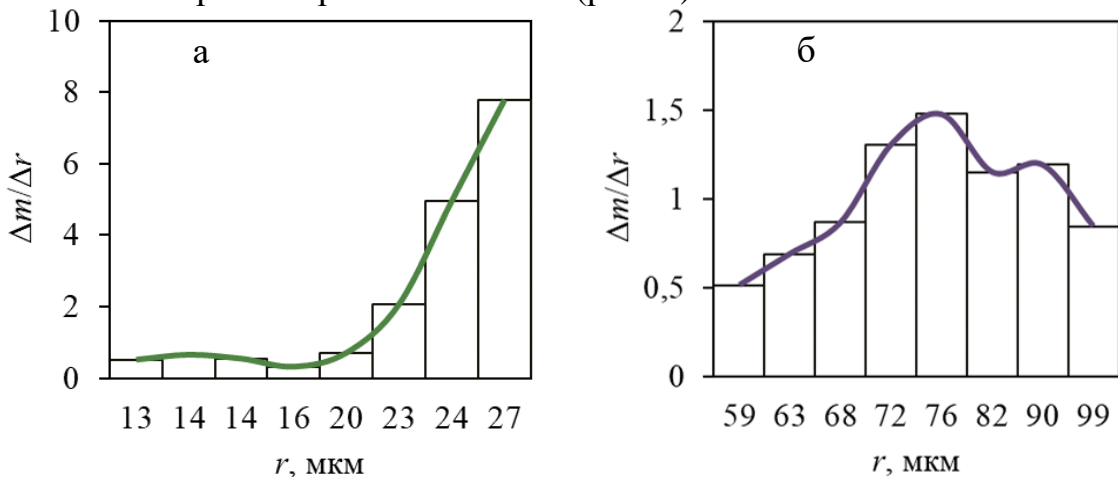


Рис. 4. Диференціальні криві розподілу поліютант-вмісних агрегатів природної бентонітової глини (а) та природної глини в присутності флокулянту (б) за радіусами

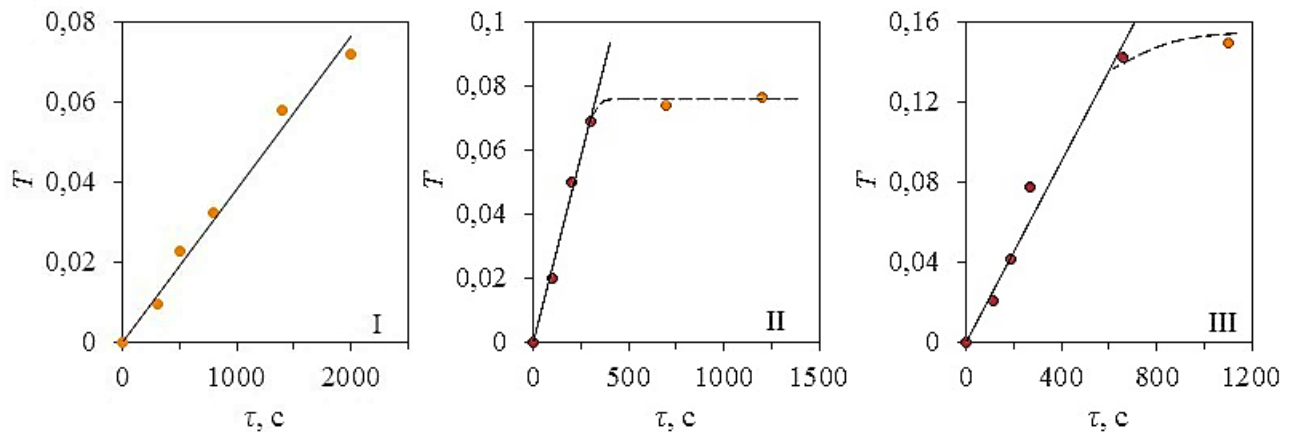
- значення ΔS свідчать про те, що утримання смолистих речовин на поверхні КБ відбувається за мінімального ступеня неупорядкованості системи, за умови оборотності процесу. Температурна залежність адсорбції за даних умов виражена у незначному ступені – $\Delta S \ll 1 \text{ кДж/г} \cdot \text{К}$;

- чиста теплота адсорбції першого шару молекул смолистих речовин на поверхні ПБ ($Q_I - Q_L$) становить $8,1 \text{ кДж/моль}$, в той час, як чиста теплота адсорбції першого шару молекул води на бентоніті – $6,3 \text{ кДж/моль}$. Таким чином, процес адсорбції смолистих речовин на ПБ є енергетично вигідним.

Оскільки площа молекули H_2O за різними даними складає від $0,16 \text{ нм}^2$ до $0,2 \text{ нм}^2$, при адсорбції однієї молекули смолистих речовин площею $0,8 \text{ нм}^2$ на поверхні ПБ

В результаті внесення Extraflock P 70 відбувається агрегація і укрупнення часток бентонітової глини з утримуваними на них смолистими речовинами, що призводить до суттєвого прискорення седиментації дисперсної фази і освітлення стічної води (разом з частками глини флокулюють завислі речовини та інші домішки).

Експериментально визначено залежності безрозмірного параметру T від тривалості процесу τ для випадку адсорбції смолистих речовин зі СВКХВ (рис. 5), що дозволило встановити лімітуючу стадію масопереносу.



I – ПБ; II – КБ; III – ОБ

Рис. 5. Графічне визначення коефіцієнтів масопереносу смолистих речовин на бентонітової глини

На рис. 5 штрихом виділено область, в якій швидкість масопереносу перестає визначатись зовнішньою дифузією, і переходить у внутрішню. Час, протягом якого процес адсорбції лімітується зовнішньою дифузією становить, с: КБ – 300; ОБ – 600. Протягом цього часу загальна швидкість поглинання смолистих речовин частинкою бентонітової глини визначається швидкістю дифузії крізь приграничний шар рідини (шар Нернста), тобто зовнішньою по відношенню до адсорбента дифузією речовини (зовнішнім масопереносом). До тих пір, поки загальну швидкість процесу визначає опір зовнішньому масопереносу, процес можна інтенсифікувати збільшуючи інтенсивність перемішування стічної води або турбулентність її течії. По завершенні цього періоду кінетика адсорбції смолистих речовин починає визначатись внутрішньодифузійним масопереносом. Масоперенос при адсорбції смолистих речовин переходить у внутрішньодифузійну область за ≈ 5 хв при використанні КБ.

У випадку застосування ПБ час переходу масопереносу у внутрішньодифузійну область (протягом всього експерименту) визначити не вдалося, що може свідчити про те, що адсорбція смолистих речовин на природній бентонітової глини відбувається тільки на поверхні часток, але не у міжшаровому просторі. У випадку адсорбції на активованих формах глини (КБ, ОБ) внутрішньодифузійний масоперенос вірогідно відбувається у міжшаровому (міжпакетному) просторі мінералу, котрий розширився в результаті обробки глини розчинами кислоти або лугу. При цьому, час адсорбції при застосуванні КБ зменшується до 5 хв, при застосуванні ОБ – до 10 хв. Але таке скорочення часу сорбції не виправдане з точки зору витрат ресурсів на активацію глини.

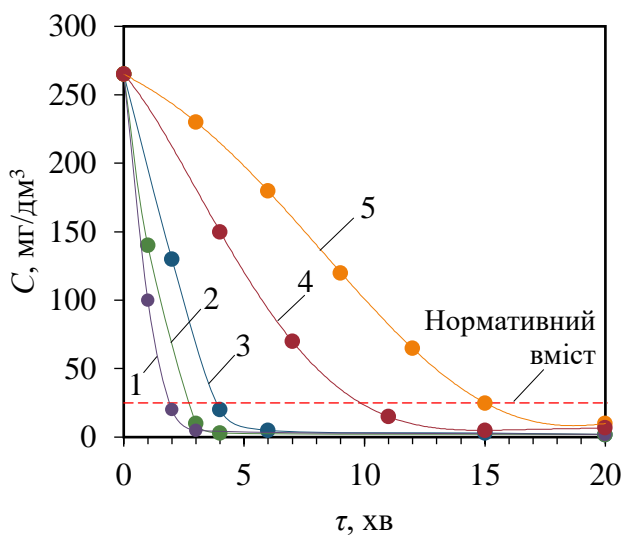
Експериментальна залежність значень поверхневого коефіцієнту зовнішнього масообміну β^* смолистих речовин від діаметру поллютант-вмісних агрегатів бентонітової глини при вихідній концентрації поллютанту ($C_0 = 265$ мг/дм³) наведена в табл. 3.

Залежність поверхневого коефіцієнта зовнішнього масообміну від радіусу
поллютант-вмісних агрегатів бентонітової глини

ПБ									
r , МКМ	26	28	30	32	40	46	48	54	
$\beta^* \cdot 10^{-2}$, м/с	3,61	3,56	3,51	3,48	3,34	3,26	3,24	3,17	
КБ									
r , МКМ	34	38	42	46	58	74	82	94	112
$\beta^* \cdot 10^{-2}$, м/с	3,44	3,37	3,31	3,26	3,13	2,99	2,95	2,88	2,79
ОБ									
r , МКМ	32	36	40	44	54	70	78	92	108
$\beta^* \cdot 10^{-2}$, м/с	3,48	3,40	3,34	3,29	3,17	3,03	2,97	2,89	2,81

Як видно з табл. 3, що величина β^* корелюється з величиною часток сорбенту: зі збільшенням діаметру поллютант-вмісних агрегатів спостерігається зменшення коефіцієнтів β^* , а, отже, і інтенсивності переносу. У загальному випадку це зменшення знаходиться в вельми вузькому діапазоні і не перевищує 1,23 рази. Вірогідно, це явище пов'язане тим, що при зменшенні дисперсності зменшується сумарна зовнішня поверхня часток. Тому значення поверхневого коефіцієнта зовнішнього масообміну зменшується.

Ефективність вилучення смолистих речовин при застосуванні ПБ+Ф суттєво залежить від інтенсивності гідродинамічного режиму перемішування (рис. 6).



1 – $Re = 17320$; 2 – $Re = 12990$;

3 – $Re = 8660$; 4 – $Re = 4330$; 5 – $Re = 2165$

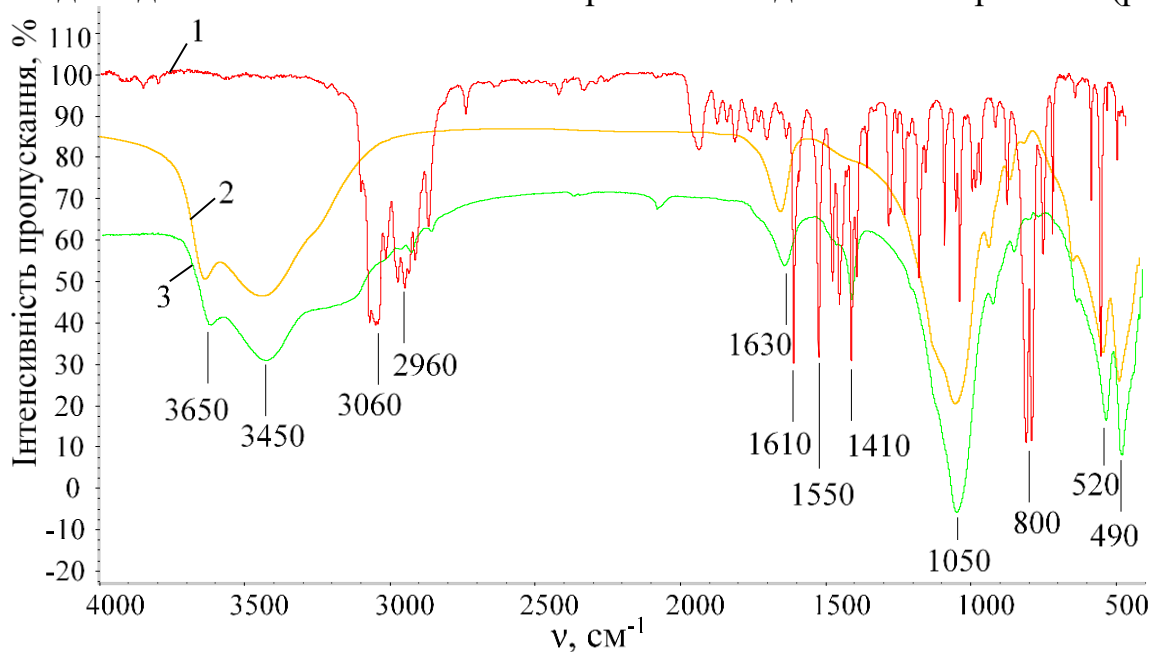
Рис. 6. Залежність вмісту смолистих речовин C від тривалості очищення τ при різних гідродинамічних режимах перемішування за температури 323 К

концентрації поллютанту вирівнюється у напрямку градієнта потоку з невеликою швидкістю. При перехідному режимі ($2300 < Re < 8660$) тривалість досягнення нормативного вмісту поллютанту становить від 5 до 14 хв. Технологічно доцільна область гідродинамічного режиму для очищення ПБ+Ф знаходиться в області

Підвищення інтенсивності перемішування СВКХВ з бентонітом інтенсифікує процес очищення, тому припущення про те, що швидкість вилучення смолистих речовин на бентонітовій глині лімітується зовнішньодифузійним масопереносом в приграничному шарі, набуває експериментального підтвердження. Інтенсивне перемішування у помірно-турбулентному потоці зумовлює швидку гідратацію і спухання часточок глини, зчеплення їх ланцюжками флокулянту. Збільшення турбулізації гідродинаміки перемішування скорочує час, необхідний для досягнення нормативного вмісту поллютанту, з 15 хв при ламінарному режимі до 2 хв при турбулентному. У випадку ламінарного режиму перемішування ($Re < 2300$) зменшення

перехідних та помірно-турбулентних значень ($Re = 8660-12990$). За таких умов досягається високий ступінь вилучення смолистих речовин за короткий проміжок часу (180–250 с), що дозволяє заощаджувати енергоресурси на очищення. Збільшення інтенсивності перемішування до значень $Re > 13000$ призводить до перевитрати енергоресурсів при незначному скороченні тривалості очищення (до 120 с). Найбільш раціональна інтенсивність перемішування, яка відповідає $Re 9000-10000$, рекомендована до промислового впровадження в апаратах з механічними перемішувачами.

Для встановлення механізму очищення СВКХВ при використанні ПБ+Ф, виконане дослідження полютант-вмісних агрегатів методом ІЧ-спектроскопії (рис. 7, 8).



1 – $C_{11}H_{10}$; 2 – природна глина; 3 – полютант-вмісні агрегати ПБ

Рис. 7. ІЧ-спектри α -метилнафталіну, природної бентонітової глини та полютант-вмісних агрегатів СВКХВ, утворених при застосуванні ПБ

На спектрі полютант-вмісних агрегатів СВКХВ, утворених при застосуванні ПБ, проявляються смуги у наступних діапазонах: валентні коливання ОН-групи, зв'язаної з октаедричними катіонами (Al—OH), що накладаються на асиметричні коливання води і ОН⁻-груп (3650 см^{-1}); коливання молекул води, асоційованої за рахунок водневих зв'язків (3450 см^{-1}); деформаційні коливання молекул H_2O (1630 см^{-1}); валентні коливання силікатної структури бентоніту Si—O—Si (тетраедричний Si) (1050 см^{-1}); деформаційні коливання силікатної структури бентоніту Si—O—Si (520 см^{-1} , 490 см^{-1}).

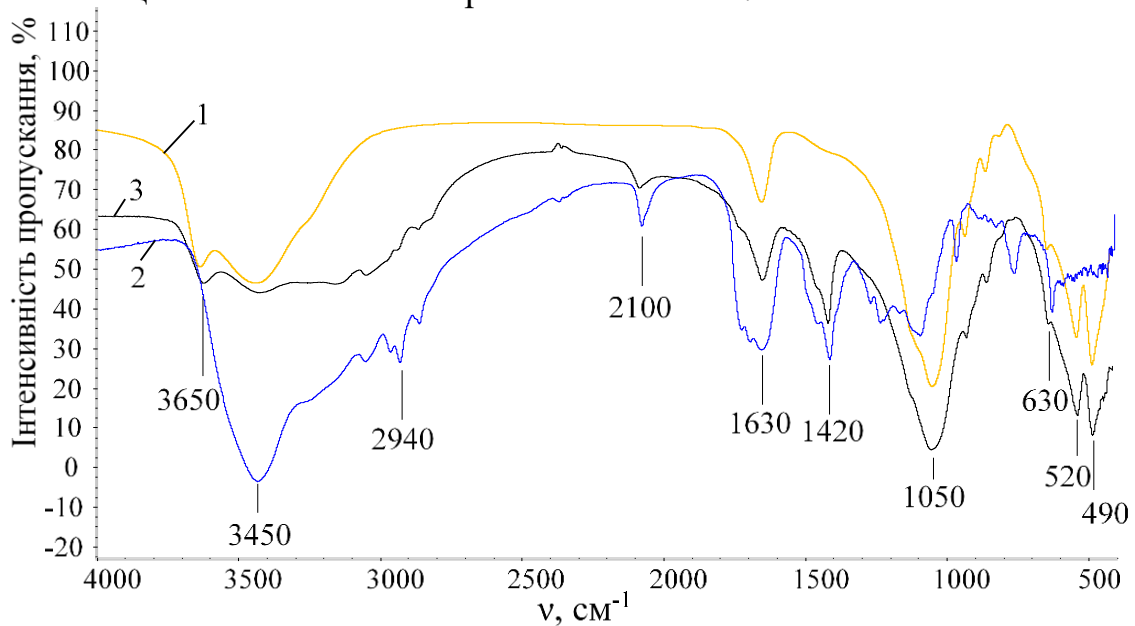
Аналіз спектрів ПБ та ПБ+Ф (рис. 8) засвідчив 90%-ву подібність зі спектром природної форми бентоніту. Це доводить, що у складі полютант-вмісних агрегатів наявна значна кількість природної бентонітової глини.

На спектрі α -метилнафталіну проявляються смуги у наступних діапазонах: коливання метильної групи —CH₃ (800 см^{-1}); коливання C=C ароматичного кільця (1610 см^{-1} , 1550 см^{-1} , 1410 см^{-1}); валентні коливання =C—H (3060 см^{-1} , 2960 см^{-1}).

Таким чином, про наявність молекул смолистих речовин на поверхні полютант-вмісних агрегатів ПБ можна судити по наявності на спектрі 3 слабких коливань ароматичного кільця ПАВ (1410 см^{-1}). Невисока інтенсивність коливань пояснюється

низьким вмістом смолистих речовин у складі поліютант-вмісних агрегатів, недостатнім для отримання інтенсивних смуг на спектрі пропускання.

На рис. 8 наведено ІЧ-спектри поліютант-вмісних агрегатів отриманих в результаті очищення СВКХВ з використанням ПБ+Ф.



1 – природна глина; 2 – Extraflock P 70; 3 – поліютант-вмісні агрегати ПБ+Ф

Рис. 8. ІЧ-спектри природної бентонітової глини, катіонного флокулянту Extraflock P 70 і поліютант-вмісних агрегатів СВКХВ, утворених при застосуванні ПБ+Ф

На спектрі (рис. 8) катіонного флокулянту Extraflock P 70 виділяються смуги у наступних діапазонах: коливання води (3450 cm^{-1}); коливання аліфатичного вуглеводневого ланцюга молекули полімеру (2940 cm^{-1}); коливання функціональних груп карбонілу молекули ПАА (2100 cm^{-1}); коливання груп (C=O) карбонілу (1630 cm^{-1}); коливання груп $\delta(\text{NH}_2)$ (амід) + $\delta(\text{H}_2\text{O})$ (1420 cm^{-1}); коливання молекул H_2O (630 cm^{-1}).

Наявність на спектрі 3 смуг при 2100 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} і 630 cm^{-1} , характерних для ПАА-флокулянтів, доводить, що у складі поліютант-вмісних агрегатів, утворених при застосуванні ПБ+Ф, присутній Extraflock P 70.

Віднесення інших смуг у спектрі поліютант-вмісних агрегатів СВКХВ, утворених при застосуванні ПБ+Ф: 3450 cm^{-1} : характеризує асиметричні коливання води захопленої при формуванні поліютант-вмісних агрегатів; 3650 cm^{-1} : валентні коливання OH^- -груп монтморилоніту, що доводить наявність глинистої складової у поліютант-вмісних агрегатах ПБ+Ф; 1630 cm^{-1} і 1420 cm^{-1} : коливання ароматичних SH -груп підтверджують наявність ПАВ у складі поліютант-вмісних агрегатів ПБ+Ф; 1050 cm^{-1} : характеризує наявність вільного аморфного SiO_2 у формі $\text{Si}-\text{O}$ тетрадрів (характерного для монтморилонітових мінералів), вказує на присутність бентонітової глини. Присутність бентоніту засвідчують також смуги при 520 cm^{-1} і 490 cm^{-1} , що відносяться до коливань структурного фрагменту $\text{Si}-\text{O}-\text{Mg}$ мінералу.

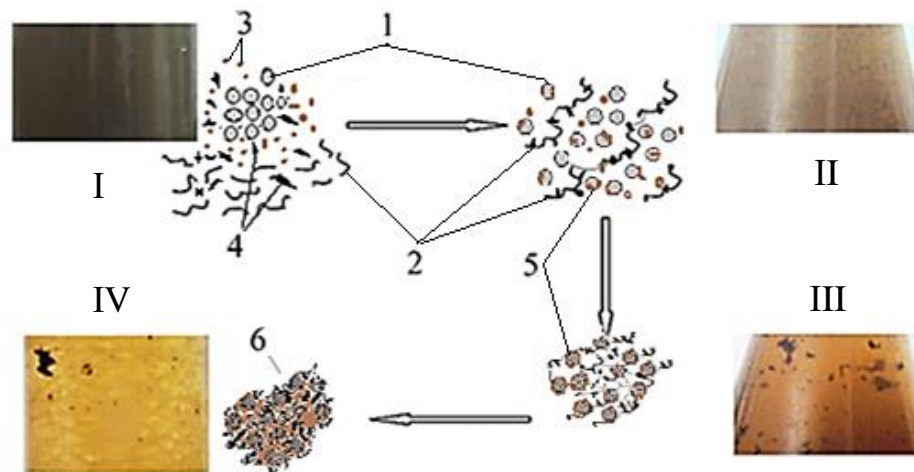
Таким чином, результати ІЧ-спектроскопії поліютант-вмісних агрегатів засвідчили наступні положення:

1. На поверхні природної бентонітової глини за рахунок адгезійних і, частково, адсорбційних взаємодій, відбувається поглинання та утримання смолистих речовин.

2. У присутності Extraflock Р 70 відбувається флокуляція дисперсних забруднень СВКХВ з утворенням крупних полімер-вмісних структур, котрі містять деяку кількість води. Одночасно з цим протікає агломерація окремих часток ПБ у більш крупні поліютант-вмісні агрегати (флокуляція за механізмом мастикоутворення та якірного зчеплення) в структуру яких наряду зі смолистими речовинами включаються специфічні поліютантні СВКХВ.

3. Основну частину компонентного складу поліютант-вмісних агрегатів ПБ+Ф становить бентонітова глина, що обумовлює формування осаду з підвищеною густиною, котрий швидко седиментує. Наряду із глиною, у складі агрегатів ПБ+Ф присутні полімерні структури Extraflock Р 70, вода, смолисті речовини, а також органічні і мінеральні поліютантні.

Підсумовуючи отримані результати, гіпотетичний адгезійно-флокуляційний механізм вилучення смолистих речовин зі СВКХВ при застосуванні ПБ+Ф сформульовано наступним чином (змодельовані стадії протікання процесу зображено на рис. 9).



1 – частинки сухого бентоніту; 2 – полімолекулярні структури Extraflock Р 70; 3 – емульсовані частинки смолистих речовин; 4 – часточки супутніх забруднень; 5 – частинки бентоніту зі смолистими речовинами; 6 – поліютант-вмісний агрегат бентонітової глини

Рис. 9. Гіпотетичний механізм вилучення смолистих речовин при використанні ПБ+Ф

На рис. 9 римськими цифрами позначено вигляд СВКХВ, під час послідовного проходження наступних стадій процесу:

I – початковий стан системи;

II – гідратація частинок бентонітової глини та Extraflock Р 70, адгезія смолистих речовин на бентонітовій глині, зв'язування часток глини і поліютантів структурами Extraflock Р 70, початок прояснення води;

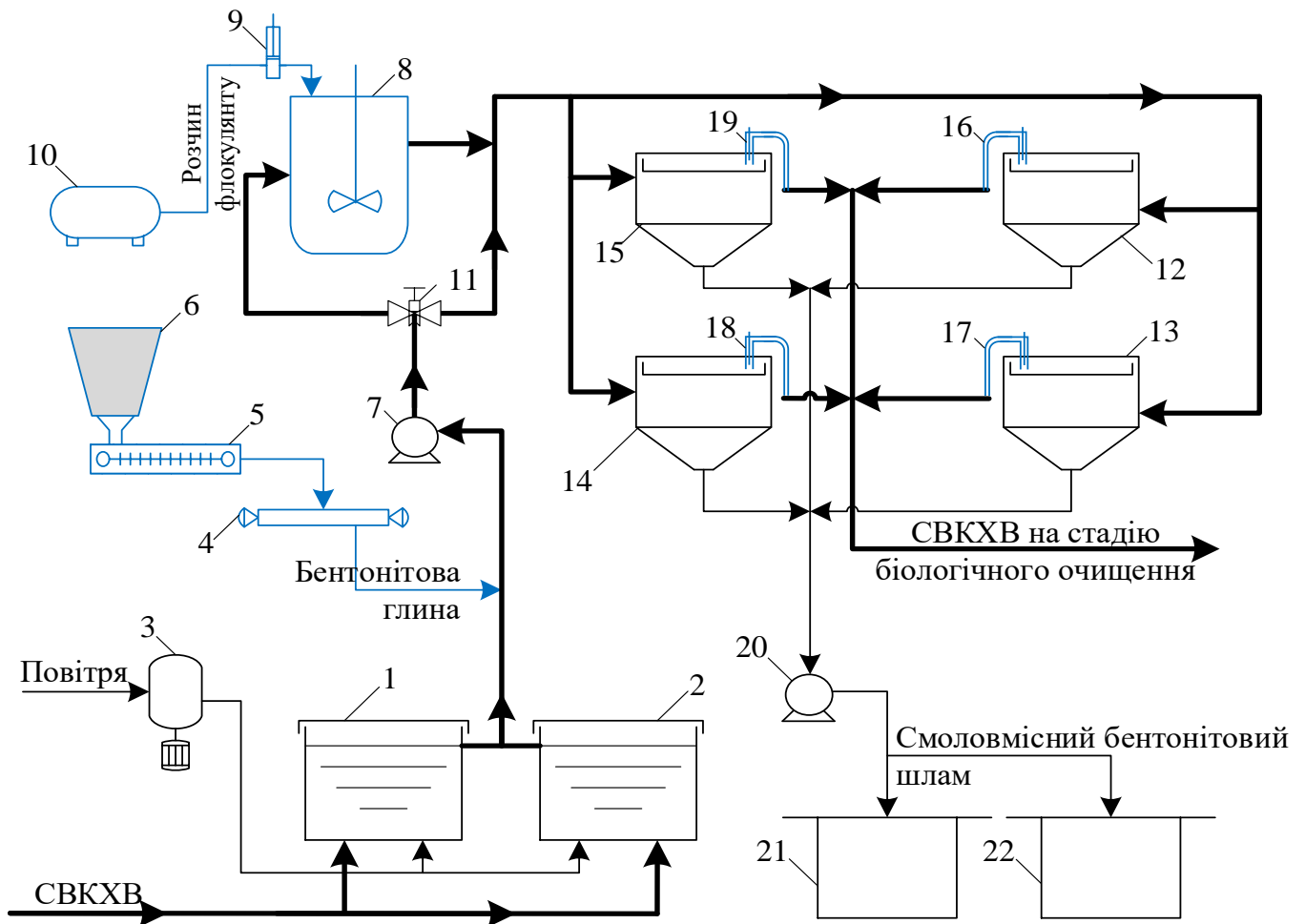
III – завершення зв'язування поліютантів структурами Extraflock Р 70, початок формування поліютант-вмісних агрегатів, активне прояснення води;

IV – седиментація поліютант-вмісних агрегатів, завершення прояснення води.

При гідратації (змочуванні водою) природної лужної бентонітової глини більша частина поверхні мінералу фактично стає зовнішньою поверхнею, легкодоступною для молекул, які адсорбуються з води. В результаті заповнення макропор бентоніту

смолистими речовинами і подальшого утворення полімолекулярних структур сорбату на поверхні глини, її частки виступають центрами адгезії, навколо яких відбувається коалесценція емульсованих смолистих речовин. У початковий період процесу має місце взаємодія емульсованих часток смолистих речовин з поверхнею бентонітової глини. В подальшому, полімолекулярні структури Extraflock P 70 зв'язують частки смолистих речовин, що залишаються у стічних водах, з частками бентонітової глини, утворюючи полютант-вмісні агрегати, котрі завдяки підвищеній густині глини та великому діаметру швидко осаджуються. У структуру полютант-вмісних агрегатів включаються супутні забруднення, зв'язані структурами Extraflock P 70. Це забезпечує високий ступінь вилучення смолистих речовин та інтенсивне прояснення стічної води.

В четвертому розділі наведено опис технологічної схеми (рис. 10), в якій реалізується метод адгезійно-флокуляційного вилучення смолистих речовин, та техніко-економічне обґрунтування даного методу.



1,2 – преаератор; 3 – турбогазовдувка; 4 – ваговий дозатор; 5 – стрічковий транспортер; 6 – бункер бентоніту; 7,20 – насос; 8 – апарат з мішалкою; 9 – дозувальний плунжерний насос; 10 – збірник 0,1 % розчину флокулянту; 11 – вентиль-перемикач; 12,13,14,15 – смоловідстійник; 16,17,18,19 – керований сифон; 21,22 – збірник смоловмісного шламу

Рис. 10. Технологічна схема очищення СВКХВ від смолистих речовин з використанням ПБ+Ф (нововведення виділено синім кольором)

Згідно зі схемою, СВКХВ у кількості 125 м³/год надходять у два паралельно працюючі преаератори 1 і 2, в які з метою попереднього окиснення забруднень, подається повітря обсягом 0,33 м³/м³ від турбогазовувки 3. Природна лужна бентонітова глина у формі сухого порошку у кількості 100 г/м³ подається в трубопровід подачі СВКХВ за допомогою вагового дозатора 4, куди потрапляє з бункера бентоніту 6 по стрічковому транспортеру 5. У трубопроводі починається процес гідратації бентонітової глини. Насос 7 перекачує стічні води до апарату з мішалкою 8, в якому відбувається їх інтенсивне ($Re = 9000-10000$) перемішування, необхідне для ефективного вилучення смолистих речовин. Подача 0,1 % розчину флокулянту зі збірника 10 до апарату 8 у кількості 4 г/м³ регулюється дозувальним плунжерним насосом 9. Далі стоки надходять до смоловідстійників 12–15, в яких смоловмісний бентонітовий шлам випадає на дно апаратів, звідки перекачується насосом 20 у збірники 21 і 22. Знесмолена стічна вода видаляється з верхньої частини смоловідстійників сифонами 16–19 та направляється на біологічне очищення (при цьому відпадає необхідність у стадії флотації). Протягом року можуть спостерігатись періоди, коли вміст смолистих речовин у стічних водах, що надходять на очисні споруди, не перевищує норму. В такі періоди обробка стоків бентонітовою глиною і Extraflock P 70 припиняється. Для цього схемою передбачено вентиль-перемикач 12, котрий перекидає подачу стічних вод у апарат 8 та переключає витрату стічних вод по бай-пасній лінії, безпосередньо до смоловідстійників.

Результати ефективності очищення стічних вод запропонованим методом наведено у табл. 4.

Таблиця 4

Результати очищення СВКХВ з використанням ПБ+Ф

Показник	Вихідна стічна вода	Стічна вода після очищення з використанням ПБ+Ф	Нормативний вміст перед стадією біологічного очищення
Смолисті речовини, мг/дм ³	265	10	≤ 25
Завислі речовини, мг/дм ³	520	20	не регламентується
ХПК, мг(О ₂)/дм ³	4800	1600	2500
pH	8,2	8,2	7–9
Густина, кг/м ³	993	989	не регламентується
В'язкість, мПа·с	0,774	0,603	не регламентується

Дані табл. 4 свідчать про високу ефективність розробленого методу очищення, в результаті забезпечується нормативний вміст смолистих речовин перед стадією біологічного очищення та усувається специфічне забарвлення і каламутність СВКХВ. За токсичністю, смоловмісний бентонітовий шлам відноситься до II класу небезпеки, тому дану речовину можна утилізувати без суттєвої шкоди навколишньому середовищу. Основним способом утилізації бентонітових шламів є використання їх як наповнювачів або в'язучих добавок асфальтобітумних дорожніх матеріалів.

Економічний розрахунок запропонованої схеми виконано для умов УБХО ПрАТ «Дніпровський КХЗ» (м. Кам'янське) продуктивністю 125 м³/год. Прийнято, що 95 % очищених стічних вод направляються на гасіння коксу, а 5 % стоків скидаються у р. Дніпро. Середня концентрація смолистих речовин у зворотних водах – 45 г/м³,

тривалість скидання зворотних вод з понаднормативним вмістом політванту – 100 діб/рік. Результати розрахунку економічних показників розробленого методу зведено у табл. 5.

Таблиця 5

Економічні показники методу вилучення смолистих речовин з використанням ПБ+Ф

Річні експлуатаційні затрати	Капітальні вкладення	Величина відвернутого збитку	Річний приріст додаткового доходу	Чистий економічний ефект
тис. грн/рік				
398	1000	1916	16,5	1414

Виконані розрахунки дають підстави вважати розроблений метод очищення перспективним як з точки зору технічної ефективності, так і економічної доцільності. В результаті його впровадження коксохімічним підприємством буде досягнута економія коштів у розмірі 1,4 млн.грн/рік, за рахунок скорочення витрат на відшкодування збитків, заподіяних державі внаслідок порушення законодавства про охорону та раціональне використання водних ресурсів (у порівнянні з діючою технологією вилучення смолистих речовин напірною флоатацією і відстоюванням).

ВИСНОВКИ

В дисертації, що є завершеною науково-дослідною роботою, одержано нові теоретичні результати, які дозволяють вирішити конкретну прикладну задачу – інтенсифікації процесу очищення СВКХВ від смолистих речовин. Виконано комплекс досліджень по встановленню ефективності сорбції та адгезії смолистих речовин на бентонітовій глині окремо, та в присутності флокулянтів у рівноважному і кінетичному режимах, на основі чого обґрунтовано раціональні умови адгезійно-флокуляційного вилучення смолистих речовин зі СВКХВ.

1. Встановлено, що за адсорбційними властивостями лужна бентонітова глина у нативній формі у 5–6 разів переважає лужноземельну, і є порівняною за цим показником до кисло- і основно-активованих форм бентонітової глини, що доводить доцільність використання її для очищення СВКХВ. Оптимальним флокулянтом для агрегації часток природної лужної бентонітової глини та вилучення смолистих речовин зі СВКХВ є катіонний Extraflock P 70: добавка Extraflock P 70 скорочує дозу глини, необхідну для доведення вмісту політванту до рівня ГДК, з 230–320 мг/дм³ до 100–110 мг/дм³.

2. За результатами повного факторного експерименту по дослідженню очищення СВКХВ від смолистих речовин в інтервалі початкових концентрацій політванту 50–400 мг/дм³ природною лужною бентонітовою глиною дозою 50–200 мг/дм³ з додаванням Extraflock P 70 у кількості 2–6 мг/дм³ отримано апроксимаційну залежність яка дозволяє прогнозувати вміст смолистих речовин в очищеній воді на основі дози бентонітової глини, дози флокулянту та початкової концентрації політванту; встановлені оптимальна доза бентонітової глини (100 мг/дм³) і доза Extraflock P 70 (4 мг/дм³), поєднання яких забезпечує доведення вмісту смолистих речовин в очищеній воді до 10 мг/дм³.

3. Встановлено, що кислотна та основна активація бентонітової глини призводить до підвищення адсорбційної ємності по відношенню до смолистих речовин з 1,99 моль/г до 3,67 моль/г, а також збільшує площу питомої поверхні з 91 м²/г до 232 м²/г. При цьому, вільна енергія Гіббса зменшується з –1,8 кДж/г до –3,5 кДж/г, що свідчить про підвищення ефективності сорбційно-адгезійної взаємодії.

4. Показано, що при вилученні смолистих речовин зі СВКХВ на ПБ відбувається утворення полімолекулярних структур навколо часток бентоніту, а взаємодія глини з поллютантом протікає за рахунок заміщення молекул води на поверхні глини. При цьому, теплота адгезії першого шару смолистих речовин на ПБ становить 8,1 кДж/моль, що перевищує теплоту адсорбції першого шару молекул води на 1,8 кДж/моль, тобто процес є енергетично вигідним.

5. За результатами седиментаційного аналізу дисперсної фази СВКХВ доведено, що найбільш ефективним методом вилучення смолистих речовин є сумісне використання природної лужної бентонітової глини дозою 100 мг/дм³ і Extraflock P 70 дозою 4 мг/дм³. Експериментально доведено, що за даних умов забезпечується максимальна інтегральна швидкість осадження поллютант-вмісних агрегатів 3,49 мм/с та інтенсивне прояснення води протягом 1–4 хв. При цьому, за рахунок утворення поллютант-вмісних агрегатів бентонітової глини радіусом 76 мкм, досягається високий ступінь вилучення смолистих речовин – 95 %.

6. Встановлено, що протягом перших 250 с процесу, швидкість адгезійно-флокуляційного вилучення смолистих речовин із використанням природної лужної бентонітової глини з добавкою Extraflock P 70 визначається зовнішньодифузійним масопереносом. За таких умов підвищення турбулізації потоків рідини у діапазоні Re 9000–10000 забезпечує досягнення нормативного вмісту смолистих речовин за 180–250 с. Поверхневий коефіцієнт зовнішнього масопереносу становить $2,64 \cdot 10^{-2}$ м/с.

7. Попереджені екологічні збитки в результаті впровадження запропонованого методу очищення СВКХВ становлять для окремого коксохімічного підприємства 1,4 млн.грн/рік.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Yelatontsev D.** Sedimentation of pollutant-containing aggregates during purification of wastewater from coking plants / **D. Yelatontsev**, V. Suprunchuk, M. Voloshyn // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – V. 6, N. 10 (90). – pp. 38–44. (**Scopus, CrossRef, American Chemical Society, EBSCO, Index Copernicus, РИНЦ, Ulrich's Periodicals Directory, DRIVER, BASE, WorldCat**) (Здобувачем виконано експериментальні дослідження, математичну обробку і представлення отриманих даних).

2. Klymenko I. Developing of effective treatment technology of the phenolic wastewater / I. Klymenko, **D. Yelatontsev**, A. Ivanchenko, O. Dupenko, N. Voloshyn // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – Vol. 3, N. 10 (81). – pp. 29–34. (**Scopus, CrossRef, American Chemical Society, EBSCO, Index Copernicus, РИНЦ, Ulrich's Periodicals Directory, DRIVER, BASE, WorldCat**) (Особистий внесок здобувача – постановка та проведення досліджень вилучення смолистих

речовин із застосуванням бентонітової глини з додаванням катіонного флокулянту, представлення отриманих даних).

3. **Єлатонцев Д.О.** Кінетика адсорбції смолистих речовин бентонітовою глиною при очищенні стічних вод коксохімічного виробництва / **Д.О. Єлатонцев, В.І. Супрунчук, А.В. Іванченко** // Питання хімії та хімічної технології. – 2018. – № 6. – С. 113–119. (**Scopus, CAS, Google Scholar, Open Academic Journals Index, Ulrich's Periodicals Directory**) (*Особистий внесок здобувача – проведення досліджень, математична обробка і представлення експериментальних даних*).

4. Ivanchenko A. V. Determination of the adsorbent specific surface area at tar removing from industrial waste water of ammonium sulphate production / A.V. Ivanchenko, **D. O. Yelatontsev** // Odes'kyi Politechnichnyi Universytet. Pratsi: Scientific, science and technology collected articles. – 2016. – V. 3. N. 50. – pp. 62-69. (**Citefactor, CrossRef, DOAJ, EBSCO, Google Scholar, Index Copernicus, ВІНІТІ, Ulrich's Periodicals Directory, WorldCat**) (*Особистий внесок здобувача – участь у проведенні досліджень, обробці та представленні отриманих даних*).

5. Іванченко А. В. Дослідження технології вилучення смолистих речовин зі стічних вод коксохімічних підприємств методом реагентної флотації / А. В. Іванченко, **Д. О. Єлатонцев, М. Д. Волошин, О. О. Дупенко** // Праці Одеського політехнічного університету. – 2015. – Вип. 1(45). – С. 158–163. (**Citefactor, CrossRef, DOAJ, EBSCO, Google Scholar, Index Copernicus, ВІНІТІ, Ulrich's Periodicals Directory, WorldCat**) (*Особистий внесок здобувача – створення лабораторної установки, представлення дослідних даних, участь у проведенні експериментів*).

6. Трикіло А. І. Розробка математичної моделі очистки фенольних стічних вод від смолистих речовин. Частина 1 / А. І. Трикіло, **Д. О. Єлатонцев** // Математичне моделювання. – 2016. – № 1 (34). – С. 38–42. (**Google Scholar**) (*Особистий внесок здобувача – постановка та проведення досліджень, представлення отриманих даних*).

7. Трикіло А. І. Розробка математичної моделі очистки фенольних стічних вод від смолистих речовин. Частина 2 / А. І. Трикіло, **Д. О. Єлатонцев** // Математичне моделювання. – 2017. – № 2 (35). – С. 31–34. (**Google Scholar**) (*Особистий внесок здобувача – постановка та проведення досліджень, представлення отриманих даних*).

8. Іванченко А. В. Застосування природних адсорбентів в технологіях переробки рідких відходів / А. В. Іванченко, Д. В. Пінчук, **Д. О. Єлатонцев** // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2017. – № 6. – С. 15–20. (**Index Copernicus International, РИИЦ**) (*Особистий внесок здобувача – визначення вмісту смолистих речовин у пробах рідких відходів*).

9. Пат. 111944 Україна, МПК C02F 1/24, B03D 1/02. Спосіб очистки фенольних стічних вод від кам'яновугільної смоли / **Д. О. Єлатонцев, А. В. Іванченко, Волошин М. Д.**; заявник та патентовласник Дніпродзержинський державний технічний університет. – № u201605987; заявл. 02.06.2016; опубл. 25.11.2016, бюл. № 22. (*Здобувачем виконано експериментальне випробування способу вилучення кам'яновугільної смоли за допомогою бентонітової глини і катіонного флокулянту, сформульовано формулу корисної моделі*).

10. Пат. 102294 Україна, МПК F04F 10/00. Керований сифон / **Д. О. Єлатонцев, А. В. Іванченко, Волошин М. Д.**; заявник та патентовласник

Дніпродзержинський державний технічний університет. – № u201503661; заявл. 17.04.2015; опубл. 26.10.2015, бюл. № 20. *(Здобувачем виконані експериментальні випробування запропонованого пристрою, сформульовано описання корисної моделі).*

11. Пат. 113790 Україна, МПК C02F 3/12, C07B 63/00, C08K 5/21, C02F 103/34. Спосіб біологічного очищення фенольних стічних вод / **Д. О. Єлатонцев**, О. О. Дупенко, С. С. Піданова, А. В. Іванченко, Волошин М. Д.; заявник та патентовласник Дніпродзержинський державний технічний університет. – № u201609179; заявл. 01.09.2016; опубл. 10.02.2017, бюл. № 3. *(Особистий внесок здобувача – складання формули та описання корисної моделі).*

12. **Єлатонцев Д. О.** Дослідження впливу крупності бульбашок повітря на величину вилучення смол з фенольних стічних вод при реагентній флотації / **Д. О. Єлатонцев**, А. В. Іванченко, І. В. Зінченко // Наукова Україна: Збірник статей II Всеукраїнської наукової конференції (з міжнародною участю) 23-24 травня 2016 року. – Дніпропетровськ: Акцент ПП, 2016. – С. 296–299. *(Особистий внесок здобувача – експериментальні дослідження впливу крупності бульбашок повітря при реагентній флотації фенольних стічних вод).*

13. Зінченко І. В. Дослідження процесу вилучення смолистих речовин з промислових стічних вод методом реагентної флотації / І. В. Зінченко, А. В. Іванченко, **Д. О. Єлатонцев** // Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2017): збірник тез доповідей Десятої Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, м. Вінниця, 27–29 березня 2017 р. – Вінниця: ТОВ «Нілан-ЛТД», 2017. – с. 83. *(Здобувачем виконані дослідження процесу реагентної флотації).*

14. Іванченко А. В. Інтенсифікація процесів очистки стічних вод коксохімічного виробництва / А. В. Іванченко, О. О. Дупенко, **Д. О. Єлатонцев** // Матеріали I Міжнародної науково-практичної конференції «Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг», м. Львів, 4–6 листопада 2015. – Львів: ЗУКЦ, 2015. – С. 85–87. *(Внесок здобувача – участь у написанні тексту тез).*

15. **Єлатонцев Д. О.** Застосування бентонітової глини для очистки фенольних вод від кам'яновугільних смол та масел / **Д. О. Єлатонцев**, А. В. Іванченко, О. О. Дупенко // Збірка тез доповідей VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, м. Київ, 20–22 квітня 2016. – Укладач: Гайдай О. В. – С. 193. *(Внесок здобувача – елементний аналіз бентонітової глини, участь у написанні тексту тез).*

16. Іванченко А. В. Ефективний метод очистки фенольних стічних вод від смолистих речовин / А. В. Іванченко, **Д. О. Єлатонцев** // Матер. IV Міжнар. наук.-практ. конф, «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», м. Київ, 26-28 жовтня 2016. – Укладач: Козар М. – С. 97. *(Здобувачем розроблено метод зниження вмісту смолистих речовин).*

17. **Єлатонцев Д. О.** Шляхи утилізації бентонітових шламів після вилучення смолистих речовин з промислових стічних вод / **Д. О. Єлатонцев**, А. В. Іванченко // Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2017): збірник тез доповідей Десятої Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, м. Вінниця, 27–29 березня 2017 р. – Вінниця: ТОВ «Нілан-ЛТД», 2017. – С. 200. *(Здобувачем сформульовано основний текст тез).*

18. **Єлатонцев Д. О.** Дослідження технології переробки рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату методом реагентної флотації / **Д. О. Єлатонцев, А. В. Іванченко, І. В. Зінченко** // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. – 2018. – № 2. – С. 37–48. (*Особистий внесок здобувача – створення лабораторної установки, участь у проведенні експериментальних досліджень*).

АНОТАЦІЯ

Єлатонцев Д. О. Інтенсифікація процесу очищення стічних вод коксохімічного виробництва від смолистих речовин. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.17.21 – технологія водоочищення. Дніпровський державний технічний університет. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2019.

В дисертаційному дослідженні розв’язана актуальна науково-практична задача інтенсифікації процесу очищення стічних вод коксохімічного виробництва від смолистих речовин.

Проаналізовано сучасні тенденції в технологіях очищення промислових стічних вод від поллютантів органічного генезису сорбентами на основі природних глинистих мінералів. Розроблено метод адгезійно-флокуляційного вилучення смолистих речовин природною лужною бентонітовою глиною у кількості 100 мг/дм³ з додаванням катіонного флокулянту Extraflock P 70 дозою 4 мг/дм³, який забезпечує вилучення 95 % поллютанту і скорочує тривалість очищення стоків до 1–4 хв. Отримано апроксимаційну залежність, яка дозволяє прогнозувати вміст смолистих речовин в очищеній воді, ґрунтуючись на вихідній концентрації поллютанту, дозах бентонітової глини і флокулянту.

В результаті описання процесу вилучення смолистих речовин бентонітовою глиною на основі ізотерм Фрейндліха і Арановича встановлені рівноважні та енергетичні параметри процесу, які свідчать про фізичний характер сорбції та формування полімолекулярного шару сорбату. Експериментально показано, що процес адсорбції смолистих речовин бентонітовою глиною лімітується швидкістю зовнішньодифузійного масопереносу поллютанту, що дозволило використати залежність коефіцієнту масопередачі β від гідродинамічного режиму потоку для прогнозування інтенсивності процесу у статичних умовах. Встановлені оптимальні умови ведення процесу очищення ($Re = 9000–10000$), за яких забезпечується високий ступінь вилучення смолистих речовин – вміст поллютанту в очищеній воді ≤ 10 мг/дм³.

Запропоновано технологічну схему очищення стічних вод коксохімічного виробництва, в якій реалізується метод адгезійно-флокуляційного вилучення смолистих речовин з використанням природної лужної бентонітової глини і катіонного флокулянту перед стадією біологічного очищення. Промислова реалізація даної схеми дозволяє попередити екологічний збиток на суму 1,4 млн.грн./рік і передбачає використання відходів очищення в якості товарних побічних продуктів.

Ключові слова: очищення стічних вод, смолисті речовини, бентонітова глина, інтенсифікація, адгезія, коксохімічне виробництво

АННОТАЦИЯ

Елатонцев Д. А. Интенсификация процесса очистки сточных вод коксохимического производства от смолистых веществ. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук (доктора философии) по специальности 05.17.21 – технология водоочистки. Днепропетровский государственный технический университет. – Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», Киев, 2019.

В диссертационном исследовании решена актуальная научно-практическая задача интенсификации процесса очистки сточных вод коксохимического производства от смолистых веществ.

Проанализированы современные тенденции в технологиях очистки промышленных сточных вод от загрязнителей органического генезиса сорбентами на основе природных глинистых минералов. Разработан метод адгезионно-флокуляционного извлечения смолистых веществ природной щелочной бентонитовой глиной в количестве 100 мг/дм^3 с добавлением катионного флокулянта Extraflock P 70 дозой 4 мг/дм^3 , который обеспечивает извлечение 95 % поллютанта и сокращает продолжительность очистки сточных вод до 4 мин. Выведено аппроксимационную зависимость, которая позволяет прогнозировать содержание смолистых веществ в очищенной воде основываясь на исходной концентрации загрязнителей, дозах бентонитовой глины и флокулянта.

В результате описания процесса извлечения смолистых веществ бентонитовой глиной на основании изотерм Фрейндлиха и Арановича установлены равновесные и энергетические параметры процесса, которые свидетельствуют о физическом характере сорбции и формировании полимолекулярного слоя сорбата. Экспериментально показано, что процесс адсорбции смолистых веществ бентонитовой глиной лимитируется скоростью внешнедиффузионного массопереноса поллютанта, что позволило использовать зависимость коэффициента массопередачи β от гидродинамического режима потока для прогнозирования интенсивности процесса в статических условиях. Установлены оптимальные условия ведения процесса очистки ($Re = 9000-10000$), при которых обеспечивается высокая степень удаления смолистых веществ – содержание поллютанта в очищенной воде $\leq 10 \text{ мг/дм}^3$.

Предложена технологическая схема очистки сточных вод коксохимического производства, в которой реализуется метод адгезионно-флокуляционного извлечения смолистых веществ с использованием природной щелочной бентонитовой глины и катионного флокулянта перед стадией биологической очистки. Промышленная реализация данной схемы позволяет предупредить экологический ущерб на сумму 1,4 млн.грн/год и предусматривает использование отходов очистки в качестве товарных побочных продуктов.

Ключевые слова: очистка сточных вод, смолистые вещества, бентонитовая глина, интенсификация, адгезия, коксохимическое производство

ANNOTATION

Yelatontsev D. O. Intensification of the coke wastewater treatment process from resinous substances. – Qualify scientific work on the manuscript.

The thesis for the degree of Candidate of Science (PhD) in specialty 05.17.21 – technology of water purification. – Dniprovsk State Technical University. – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2019.

In the introduction the relevance of the topic is given, ecological and environmental justification economic feasibility of wastewater treatment of coke production from resinous substances are given. The purpose and tasks of the research are formulated, scientific novelty and practical value of the obtained results are given.

In the first section, the necessity of neutralizing toxic substances in coke wastewater, mainly, due to the extraction of resinous substances of coal-derived origin, was substantiated. This will significantly improve the efficiency of biological degradation of priory pollutants of coke production: phenols, cyanides, etc., which ultimately prevents the entry of carcinogens and toxic substances into the reservoirs and atmospheric air. The current trends in the technologies of industrial waste water purification from organic genesis by adsorbents on the basis of natural clay minerals are analyzed and it is established that these adsorbents are very promising for the extraction of resinous substances. The method of adhesion extraction of resinous substances from coke wastewater using natural bentonite clay in the native form is proposed and the economic feasibility of using bentonite as an adsorbent is substantiated.

In the second section the physical and chemical properties of the bentonite clay and flocculant are given, also given the description of laboratory installations; presented methods of research and processing of experimental data from the coke wastewater treatment process from resinous substances.

The third section presents the results of studies that characterize adhesion-flocculation extraction of resinous substances with bentonite clay with the addition of flocculants.

The scientific prerequisites for the intensification of the technology of purifying coke wastewater from resinous substances by bentonite clay in the native (natural) form with the addition of the cationic flocculant Extraflock P 70 have been developed. In the initial concentrations of resinous substances in range 50–400 mg/dm³ it has been scientifically substantiated the influence of temperature, pH, type and doses of clay and flocculant, intensity of stirring. Optimal dosages of bentonite clay (100 mg/dm³) and Extraflock P 70 (4 mg/dm³) were experimentally determined, the combination of which allowed to shorten the purification time to 1–4 min and bring the content of the pollutant in the treated wastewater to < 10 mg/dm³. Proposed the empirical equation which allows to calculate the concentration of resinous substances in purified water on the basis of initial content of the pollutant, the dose of bentonite clay and the dose of flocculant.

Based on the experimental data, removal process of resinous substances by bentonite clay by the Freundlich`s and Aranovich`s equilibrium isotherms and energy parameters of the process are established, which testify to the physical character of sorption and formation of a polymolecular layer with sorbate.

Experimentally shown that the rate of sorption by bentonite clay during first 250 sec is determined by the external diffusion mass transfer of the pollutant, which allowed using the dependence of the mass transfer coefficient β on the hydrodynamic flow regime to predict the intensity of the adhesion process under static conditions. Based on A.M. Koganovsky's and N.A. Meshkova-Klymenko's kinetic model, the coefficients of external mass transfer for natural and activated bentonite clay in the environment of real coke wastewater determined for the first time. The optimum hydrodynamic conditions of the purification process ($Re = 9000-10000$) are established, which provides the normative content of resinous substances in purified water $\leq 10 \text{ mg/dm}^3$.

Using sedimentation analysis, it has been found that during the cleaning of coke wastewater from resinous substances, the largest pollutant-containing aggregates of the dispersed phase with a diameter of 150 microns are formed at combined application of bentonite clay and Extraflock P 70, which also causes intense clarification of wastewater in 1-4 min.

Using the method of IR spectroscopy, the presence of bentonite clay and polycyclic aromatic hydrocarbons in the composition of pollutant-containing aggregates has been proved, which confirmed the four-stage hypothetical mechanism of wastewater treatment with the combined use of sodium bentonite clay and Extraflock P 70.

The fourth section proposes an improved technological scheme for treatment coke wastewater, in which the method of adhesion-flocculating purification of wastewater from resinous substances using natural sodium bentonite clay and cation flocculant before the biological purification stage is implemented. The improved technology of physical-chemical treatment of sewage from resinous substances and associated contaminants ensures stable compliance with the normative content of the pollutant and eliminates the need for flotation stage. The developed scheme allows to prevent the environmental damage of 1,4 million UAH/year and involves the use of cleaning wastes as a commodity by-product. The developed treating method had successful industrial tested on UBHO PJSC "Dniprovsk Coke", which is confirmed by the relevant act.

The thesis results are implemented in the educational process for the preparation of the first (bachelor) and second (master) levels of higher education in the specialty 161 – "Chemical technologies and engineering" of the Dniprovsk State Technical University.

Keywords: wastewater treatment, resinous substances, bentonite clay, intensification, adhesion, coke production

Підписано до друку 14.03.2019 р. Формат 60×84/16
Папір офсет. Різнографія. Ум. друк. арк. 0,9
Тираж 100 прим. Зам. № 12/19.

Дніпровський державний технічний університет
51918, м. Кам'янське, вул. Дніпробудівська 2.
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавництв серія ДК № 5399
від 26.07.2017 р.