

ТЕХНОЕКОЛОГІЯ

Секція № 2



Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2021 р.)

Handbook of the XXII International Science Conference
«Ecology. Human. Society» (2021 Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

<https://doi.org/10.20535/EHS.2021.232997>

UDC 676

EFFECTIVE UTILIZATION OF SOLID WASTE OF PAPER PRODUCTION

O. Bikiniev¹, V. Halysh^{1,2}, D. Starokadomsky², M. Gomelya¹

¹*National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»
Peremogy Avenu 37, Kyiv, 03056, Ukraine*

²*O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov St.17, Kyiv, 03164, Ukraine*

e-mail: v.galysh@gmail.com

Paper mills are one of the important sources of anthropogenic load due to the large consumption of fresh water in the technology of paper production. Therefore, the surface waters is most affected by the pulp and paper industry. Due to the complexity of the technological process of making paper and cardboard, there is a need for a large amount of fresh water, also for the purpose of technological equipment washing. As a result, wastewater with a high content of sludge and soluble substances is formed [1].

The main source of contaminated wastewater formation is the production of cellulose, which is based on sulfate and sulfite methods of wood cooking and bleaching of semi-finished products using chlorine products. Due to the manufacture of pulp and paper, a significant amount of liquid and solid waste is generated [2]. Therefore, today it is important to find ways to control the amount of this waste and choose a rational way to dispose of it. Which will reduce the anthropogenic load on the hydrosphere, as well as in the case of reuse of raw materials, will reduce the cost of basic products.

Nowadays, only landfilling or incineration is used to dispose of solid wastes on an industrial scale, which has a negative impact on the environment. As an alternative, the possibility of their application in epoxy composites can be considered. It is known from the literature that cellulose-based materials are effective fillers of inorganic and organic matrices [3-5].

Methods of utilization of solid wastes after paper production were described in many publications (as a filler of cement mixtures, in the bricks production, as a filler of gypsum plaster, in wood-fiber boards production, etc.) [6, 7], but none of the mentioned methods were not implemented industrially. Therefore, the problem of effective utilization of wastes from paper production is quite urgent. Cellulose fiber forms a branched fibrous microstructure that should interact well with any resin, especially polyepoxide.

The aim of the work is to study the influence of solid fibrous waste consumption on physical and mechanical properties of epoxy composites.

Solid waste (SW) from the paper industry from paper recycling system in the form of fibrous material was used as a raw material. According to the physical characteristics, it is fibrous material that was accumulated at the treatment facilities of the mill in the form of sludge, which consists of odorless gray-brown fibrous particles. Commercially available epoxy resins CHS-EPOXY520 and polyethylene polyamine were used to prepare the composites. The content of SW in composites was 5-20%. The filler was added immediately after mixing the main components, after which the composition was homogenized and formed into samples. The polymerization took place at room

temperature for 72 hours. Mechanical investigations of the obtained samples were carried out according to standard techniques.

The results of the study of physical and mechanical parameters of the obtained composites are shown in Fig. 1-3. According to the results, the modulus of elasticity increased sharply with the increasing of SW consumption (Fig. 1). It can be seen that the maximum value of modulus of elasticity was achieved at a content of 20% SW in the epoxy composite.

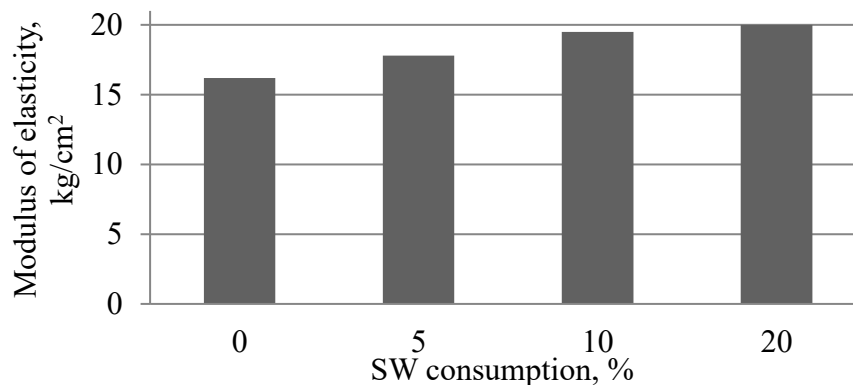


Figure 1. Influence of SW consumption on the modulus of elasticity of epoxy composites

The compressive load of the initial epoxy composite was 320 kgf (Fig. 2). The adding different quantity of SW leads to insignificant decrease in the value of this parameter.

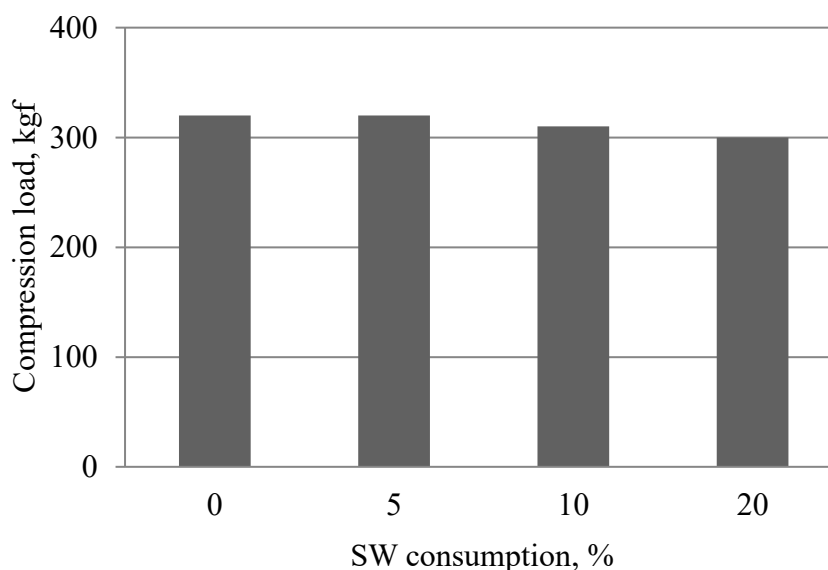


Figure 2. Influence of SW consumption on compression load of epoxy composites

The fire resistance of these composites was also investigated (Fig.3.). As can be seen, the increase in SW consumption leads to increase in the value of fire resistance. The lowest value of the parameter to fire resistance is observed for the composite in the composite without filler. The highest rate corresponds to the composite with WS content of 20%.

Investigation of the properties of composites testify about good interaction between epoxy polymer and waste fibrous materials due to the fact that both studied materials contain a sufficient

quantity of hydroxyl groups. The interaction between the functional groups of both materials determines high strength and flexibility of the obtained composites.

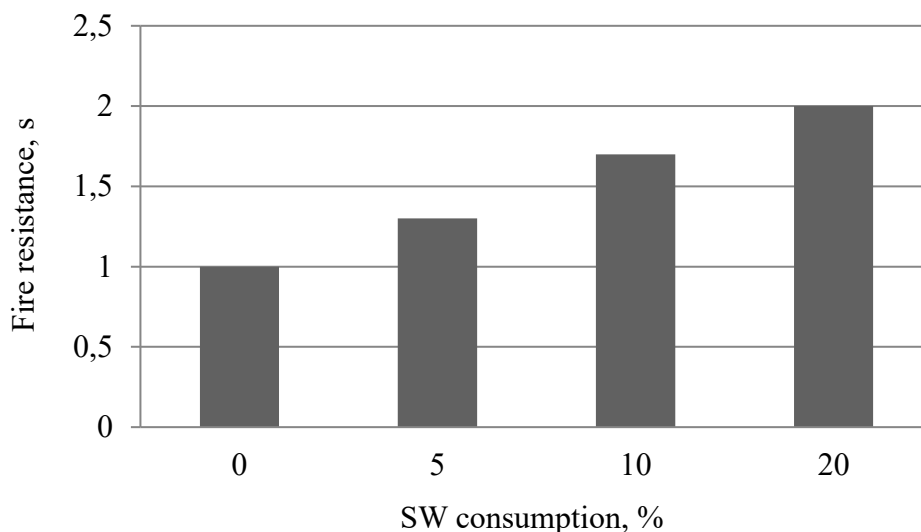


Figure 3. Influence of SW consumption on fire resistance of epoxy composites

In general, it can be said that solid waste from paper manufacture can be considered as a promising material for use as an additive in epoxy composites.

References:

1. M.A. Hubbe, J.R. Metts, D. Hermosilla, M.A. Blanco, L. Yerushalmi, F. Haghghat, F., P. Lindholm-Lehto, Z. Khodaparast, M. Kamali, A. Elliott, Wastewater treatment and reclamation: A review of pulp and paper industry practices and opportunities, *Boresources*, No. 11, pp. 7953-8091, 2016.
2. I. Deykun, V. Halysh, V. Barbash, Rapeseed straw as an alternative for pulping and papermaking, *Cellulose. Chem. Technol.*, No. 52, pp. 833–839, 2018.
3. V. Halysh, I. Trus, A. Nikolaichuk, M. Skiba, I. Radovenchuk, I. Deykun, V. Vorobyova, I. Vasylenko, L. Sirenko, Spent biosorbents as additives in cement production, *J. Ecol. Eng.* No. 21, pp. 128– 133, 2020. <https://doi.org/10.12911/22998993/119809>
4. V. Halysh, I. Trus, M. Gomelya, I. Trembus, B. Pasalskiy, N. Chykun, G. Trokhymenko, I. Remeshevska, Utilization of modified biosorbents based on walnut shells in the processes of wastewater treatment from heavy metal ion, *J. Ecol. Eng.* No. 21, pp. 131– 138, 2020. <https://doi.org/10.12911/22998993/116328>
5. D. Rasssokhin, D. Starokadomsky, A. Ishenko, O. Tkachenko, M. Reshetnyk, L. Kokhtych. Determining the strength and thermal, chemical resistance of the epoxy polymercomposite filled with basalt micronano fiber in the amount of 15–80 % by weight, *Eastern European Journal of Advanced Technologies*, No. 2, pp. 55-63, 2020. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.200491>
6. V. Banevičienė, J. Malaiškienė, M. Vaičienė, R Boris, The Possibilities of Paper Sludge Waste (PSw) Utilization in Cement Materials, *Proceedings*, Vol. 16, No. 1, pp. 34, 2019. <https://doi.org/10.3390/proceedings2019016034>
7. Q. Zhang, M.U. Khan, X. Lin, W. Yi, H. Lei, Green-composites produced from waste residue in pulp and paper industry: A sustainable way to manage industrial wastes, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 262, No. 12, pp. 121251, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121251>



ОЧИЩЕННЯ ВОД ВІД АРСЕНУ(V) МАТЕРІАЛАМИ НА ОСНОВІ НАНОДИСПЕРСНОГО ЗАЛІЗА

А.І. Бондарєва, Ю.М. Холодько, В.Ю. Тобілко

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

пр. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

e-mail: a.i.bondarieva@gmail.com

Серед неорганічних забруднювачів водного басейну найбільшу небезпеку для здоров'я людини становлять сполуки арсену, які відрізняються токсичністю та канцерогенною і мутагенною дією на живі організми. У поверхневі та підземні води As (V) може надходити як в результаті природного вилуговування із арсенвмісних порід, так і зі стічними водами підприємств кольорової металургії, викидами електростанцій, які використовують кам'яне вугілля, металопереробних заводів та ін. [1]. В окремих регіонах його вміст у природних водах коливається в межах до сотень мікрограм у 1 дм³. Форма знаходження арсену у поверхневих і підземних водних об'єктах залежить від рН водного середовища, окисно-відновного потенціалу, концентрації розчиненого кисню. Так, в окиснювальних умовах переважають арсенатні сполуки типу H₂AsO₄⁻ та HAsO₄²⁻ [2].

Серед відомих методів очищення вод від неорганічних токсикантів особливої уваги заслуговують сорбційні, так як води дозволяють видаляти іони металів до рівнів ГДК і нижче. Сорбенти на основі нанорозмірного нульвалентного заліза (Fe⁰) ефективно видаляють неорганічні токсиканти із забруднених вод [3]. Однак, здатність Fe⁰ до агрегації та окиснення, ускладнює реалізацію сорбційних процесів із застосуванням таких систем. Для вирішення даної проблеми рекомендується використовувати стабілізовані частинки Fe⁰, які отримують шляхом їх іммобілізації на неорганічні або органічні матриці. Перспективними є підложки на основі природних силікатів, наприклад, глинистих мінералів та цеолітів. В попередніх дослідженнях [4] було встановлено, що сорбенти на основі шаруватих і шарувато-стрічкових алюмосилікатів та нанозаліза характеризуються високою сорбційною здатністю до аніонів Cr(VI) та U(VI). Крім того, композити типу каолінит/Fe⁰ успішно використані для очищення складних стічних вод, що містять суміш токсичних іонів Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II) і Cr(VI) [5].

Метою даного дослідження було вивчити основні фізико-хімічні особливості видалення арсену(V) із забруднених вод з використанням сорбційних матеріалів на основі каолініту та нанорозмірного нульвалентного заліза.

Сорбенти на основі каолініту (К) та іммобілізованого нанодисперсного Fe⁰ одержували за методикою, описаною в роботі [6]. Для цього використовували очищений від домішок глинистий мінерал та розчин хлориду заліза (III) певної концентрації. Відновлення іонів Fe³⁺ проводили розчином борогідриду натрію NaBH₄. Було отримано чотири зразка з масовим співвідношенням Fe⁰ до каоліну (К) 0,01:1, 0,05:1, 0,1:1 та 0,2:1.

Для визначення мономінеральності природного глинистого мінералу та фазового складу модифікованих зразків використовували рентгенографічний метод аналізу. Дослідження проводили на дифрактометрі ДРОН-4-07 з двома щілинами Соллера в діапазоні $2-60^\circ 2\theta$ і відфільтрованим $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням.

Вивчення морфології поверхні вихідного каолініту та композиційних матеріалів здійснювали за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ Jeol JSM-5510LV).

Сорбційну здатність синтезованих зразків вивчали на прикладі іонів арсену (V) в діапазоні вихідних концентрацій $0.5-20 \text{ мг/дм}^3$ у статичних умовах, при кімнатній температурі та співвідношенні твердої і рідкої фаз Т:Р = 1:500. Іонну силу ($I=0,01$) створювали 1М розчином NaCl . Величину рН модельних розчинів корегували 0,1М розчином NaOH . Рівноважну концентрацію іонів As (V) визначали методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (Thermo Scientific iCAP 7400 ICP-OES, США).

Для розрахунку ступеня очищення ($X, \%$) вод від забруднення арсеном використовували формулу:

$$X = \frac{C_{\text{вих}} - C_{\text{рівн}}}{C_{\text{вих}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

Величину сорбції (a , мг/г) арсенат-іонів розраховували за формулою:

$$a = \frac{(C_{\text{вих}} - C_{\text{рівн}}) \cdot V}{m} \quad (2)$$

де $C_{\text{вих}}$, $C_{\text{рівн}}$ – вихідна та рівноважна концентрації металу, мг/дм³; V – об'єм розчину, дм³; m – маса наважки сорбенту, г.

Рентгенографічним аналізом підтверджено мономінеральність вихідного каолініту та наявність шару сполук заліза на поверхні синтезованих зразків, які представляють собою, в основному, α -Fe, оксиди (FeO) та оксигідроксиди заліза (FeOOH) [7]. На рис. 1 представлені СЕМ-зображення каолініту (а) та модифікованого нанодисперсним залізом зразка (б). Отримані дані вказують на наявність часточок Fe^0 на поверхні глинистого мінералу.

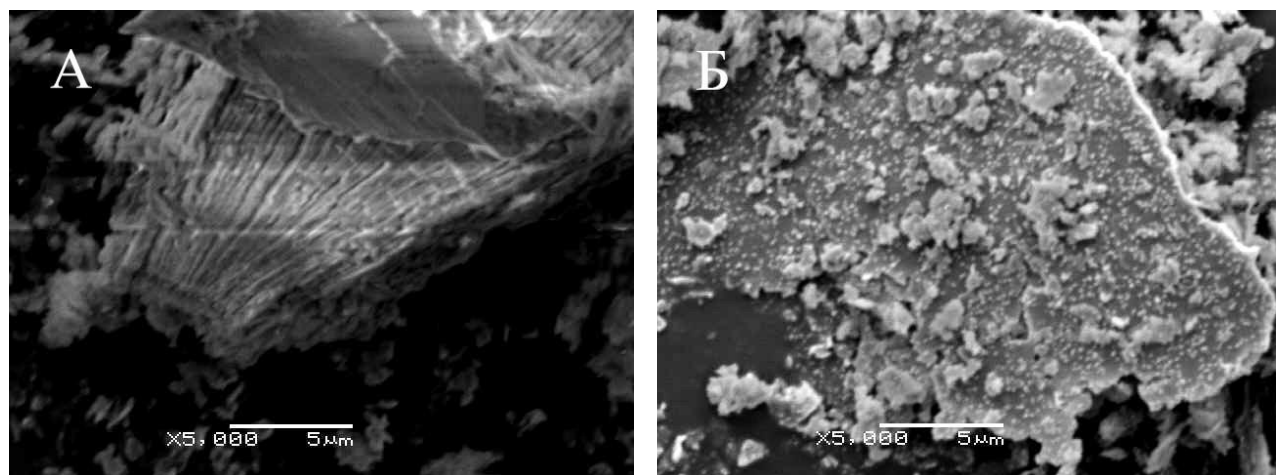


Рисунок 1. СЕМ-зображення структури вихідного (а) та модифікованого (б) каолініту

На рис. 2 зображено діаграму залежності ступеня очищення води від забруднення арсенат-іонами синтезованими зразками з різним співвідношенням Fe^0 до К. Вихідна концентрація As

(V) у розчині становила 6 мг/дм^3 , а величина $\text{pH} = 6$. Отримані дані свідчать про те, що зі збільшенням вмісту нанодисперсного Fe^0 на поверхні каолініту зростає сорбційна здатність композитів. Так, максимальний ступінь очищення при даних умовах проведення експерименту спостерігається для сорбційного матеріалу із масовим співвідношенні $\text{Fe}^0 : \text{K} = 0.2:1$ і становить $97,74\%$. Тому в усіх подальших дослідженнях використовували саме цей сорбент.

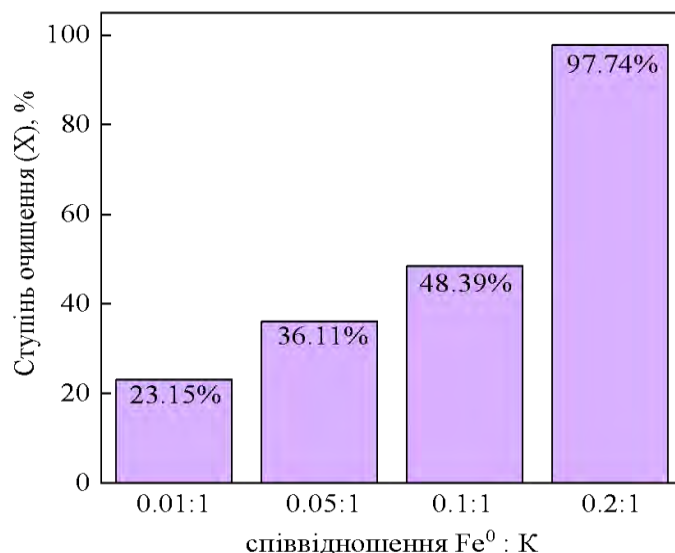


Рисунок 2. Діаграма залежності ступеня очищення As(V) від вмісту нанодисперсного Fe^0 на поверхні каолініту

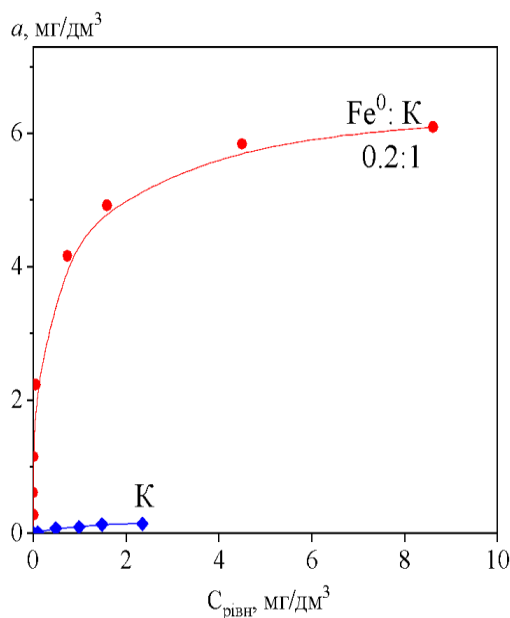


Рисунок 3. Ізотерми сорбції As(V) на вихідному та модифікованому каолініті

Ізотерми сорбції As(V) на вихідному і модифікованому зразках каолініту наведені на рис. 3. Отримані дані вказують на те, що сорбент з нанесеним шаром Fe⁰ проявляє значно більшу сорбційну здатність по відношенню до арсенат-іонів, ніж природний мінерал. Так, величина максимальної сорбції арсену на композиті складає 6,2 мг/г, а на каолініті – лише 0,1 мг/г.

Таким чином, сорбційні матеріали на основі каолініту та нанорозмірного нульвалентного заліза ефективно видаляють сполуки арсену (V) із забруднених вод. Нанесення шару Fe⁰ на поверхню глинистого мінералу значно підвищує сорбційну здатність каолініту по відношенню до аніонних форм неорганічних забруднювачів.

Література:

1. Линник П.Н. Мышьяк в природных водах: формы нахождения, особенности миграции, токсичность (обзор). *Гидробиологический журнал*. 2015. 51, № 4. С.91-116. URL: <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/126284>
2. Oremland R.S., Stolz J.F. The Ecology of Arsenic. *Science*. 2003. 300. P.939-944. <https://doi.org/10.1126/science.1081903>
3. Li S., Wang W., Liang F., Wei-xian Zhang. Heavy metal removal using nanoscale zero-valent iron (nZVI): Theory and application. *J. Hazard. Mater.* 2017. 332. P.163-171. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.032>
4. Тобілко В.Ю., Маковецький О.Л., Ковальчук І.А., Корнілович Б.Ю. Очищення вод від хрому (VI) та урану (VI) з використанням іммобілізованого нанодисперсного Fe⁰. *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2015. 5/10 (77). С.34-40. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.48885>
5. Ковальчук І.А., Тобілко В.Ю., Бондарева А.І., Холодько Ю.М., Корнілович Б.Ю. Очищення вод від іонів важких металів із використанням нанорозмірних Fe⁰/каолініт композитів. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2020. 11. С.92-99. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.11.096>
6. Тобілко В.Ю., Корнілович Б.Ю. Синтез та сорбційні властивості композиційних матеріалів на основі нанорозмірного Fe⁰. *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2015. 4/5 (76). С. 22-27. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.46580>
7. Zhang X., Lin Sh., Chen Z., Megharaj M., Naidu R. Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb²⁺ from aqueous solution: reactivity, characterization and mechanism. *Water Res.* 2011. 45, №11. P.3481-3488. 10.1016/j.watres.2011.04.010



ИЗУЧЕНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ БАРЬЕРОВ ШОТТКИ АУ-ПАЛЛАДИЙ-N-GAP

L. Boudjemila¹, В.Ю. Рудь^{2,3}, Д. Мелебаев⁴, В.В. Давыдов⁵, М. Шамухаммедова⁴

¹University of science and technology Houari Boumediene Bab Ezzouar
Algiers, 16111, Algeria

²Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии
Московская область, р.п. Большие Вяземы, ул. Институт, владение 5, 143050, Россия

³ФТИ им. А.Ф. Иоффе,

г. Санкт-Петербург, Политехническая, 26, 195251 Россия

⁴Туркменский государственный университет им. Махтумкули

г. Ашхабад, пр-т Сапармурата Туркменбаши, 31 Туркменистан

⁵Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого

ул. Политехническая 29, Санкт-Петербург, 195251, Россия

e-mail: lariessai21@gmail.com

Барьеры Шоттки (БШ) на основе фосфида галлия (GaP) давно привлекают внимание исследователей как перспективные структуры для разработки различного рода радиационно-стойких электронных и фотоэлектрических приборов, в том числе высокотемпературных приборов, приборов высокочастотной силовой электроники, ультрафиолетовой (УФ) фотоэлектроники и солнечной энергетики [1-5] и т.д.

Для создания фотоприемников коротковолнового (УФ) излучения перспективны структуры металл (m)-полупроводник (s) с барьером Шоттки на основе фосфида галлия. Они просты и дешевы в изготовлении, надежны в эксплуатации, поскольку GaP-хорошо освоенный промышленностью широкозонный полупроводник. Высокая фоточувствительность прибора в УФ области спектра обеспечивается большим значением пороговой энергии прямых оптических переходов GaP ($E_g=2.8$ эВ, 300 К). Фоточувствительность (ФЧ) структур металл – GaP с барьером Шоттки в УФ области ($h\nu=3.1-6.0$ эВ) спектра изучена лучше, чем в видимой области ($h\nu=1.5-3.1$ эВ) спектра. Исследование видимой области спектра структур металл-GaP позволяет получить важную информацию о фундаментальных параметрах барьера Шоттки и параметрах зонной структуры фосфида галлия. Такие исследования дают возможность связать оптические свойства полупроводников с фотоэлектрическими характеристиками фотодиодов Шоттки.

Настоящая работа посвящена исследованию фотоэлектрических свойств поверхностно-барьерных (ПБ) структур Au-палладий-n-GaP в видимой области спектра под действием как естественного, так и поляризованного излучения, с целью получения новых данных о высоте барьера, зонной структуре GaP и межфазной границе раздела металл-полупроводник.

Объектом исследования служили наноструктурированные структуры Au-палладий-n-GaP. Исходным материалом для изготовления структур служили ориентированные в кристаллографической плоскости (100) пластинки n-GaP [$n=(0.1-5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, 300 К] толщиной

350-400 мкм, вирощені методом Чохральського. На одній поверхні GaP створювався омический контакт 97% In+3% Te. На другій поверхні спочатку формувалася проміжочний тунельно-прозорий палладієвий шар (Pd) товщиною 20-30 Å, потім створювався бар'єрний контакт нанослоя золота (Au) товщиною 100-120 Å. Проміжочний шар Pd і бар'єрний контакт (БК) створювалися хімічним методом [6,7]. Перед хімічної металізацією поверхню n-GaP оброблялася в бромметиловому травителі 4% Br₂+96% CH₃OH [8-9]. Між напівпровідником (GaP) і металом (Au) тонкий шар Pd виконує функцію бар'єра для запобігання дифузії Au в бік GaP, і сприяє покращенню якості межі розділу метал-напівпровідник. Електрофізичні параметри і межі розділу в m-s-структурах стабільно зберігаються впродовж довгих років. Площа бар'єрного контакту (S) для отриманих БШ становила 0.1-1.0 см².

К омическому і бар'єрному контактам припаивалися токоотводи з срібла з діаметром 0.05 мм, після чого вимірювалися вольт-фарадні (C-U) і вольт-амперні (I-U) характеристики, а також спектри фототоку короткого замикання $I_{f0}=f(h\nu)$. Всі вимірювання були виконані при кімнатній температурі (300 К).

Основні результати поляризаційних досліджень фоточувствителі, виконаних на ПБ структурах Au-Pd-n-GaP, представлені на рисунках 1 і 2. Головні закономірності поляризаційних вимірювань фототоку складають в наступному. При падінні ЛПІ випромінювання ($\Theta \neq 0^\circ$) з боку Au в досліджуваних структурах виникає широкополосний наведений фотоплекроїзм, т.е. в досліджуваній області спектра фототок структур виявляє залежність від азимутального кута ϕ між електричним вектором світлової хвилі E і площиною падіння (ПП).

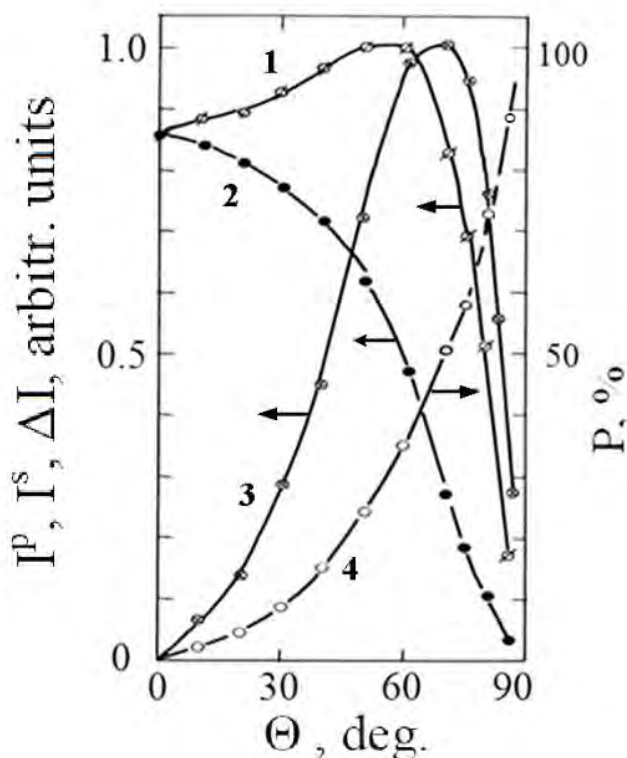


Рисунок 1. Залежності фототоку (1- I_p , 2- I_s , 3- $\Delta I=I_p - I_s$) і коефіцієнт фотоплекроїзму (4- P) багаторівневих структур (Au-Pd-n-GaP) від кута падіння ЛПІ ($T=300K$, $\lambda=0,437$ мкм).

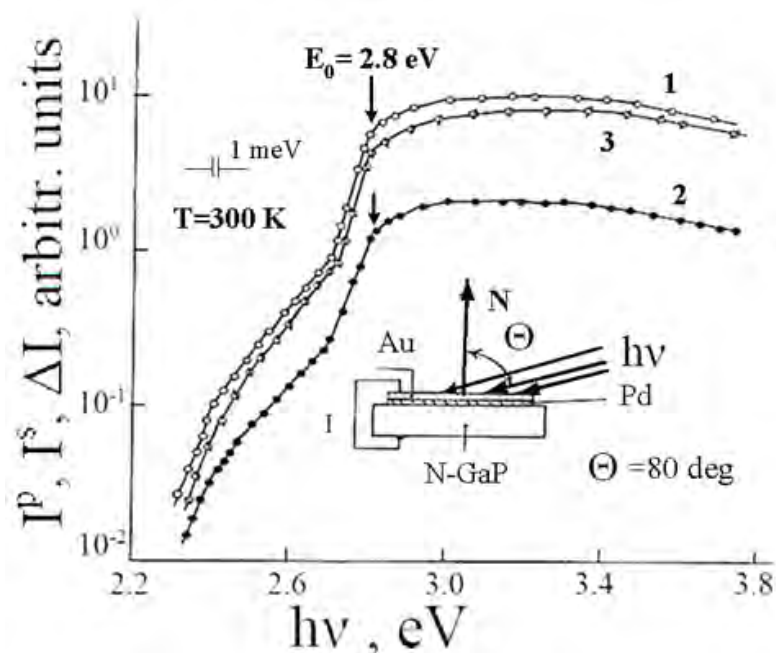


Рисунок 2. Спектральні залежності фототока (1,3) поляризаційної різниці фототока (2) для структур Au-Pd-n-GaP кут падіння $\Theta=80^\circ$.

На рис. 1 приведені залежності фототоків (1 - I_p , 2 - I_s , 3 - $\Delta I = I_p - I_s$) і коефіцієнта фотополюхризма [$4 - P = (\Delta I / I_p + I_s) \cdot 100\%$] від кута падіння випромінювання Θ на приймальну площину структур (фототок I_p і I_s відповідає освітленню структур, коли E паралельний або перпендикулярний ПП). Наприклад, якщо освітлення структур здійснювалось світлом з поляризацією \vec{E} //ПП фототок I_p з збільшенням Θ , як видно з рис. 1, в початку зростає, проходить через максимум в околиці $\Theta \approx 60^\circ$, а потім починає різко спадати.

Здесь необхідно підкреслити, що зростання I_p з ростом кута Θ обумовлено зниженням втрат на відбиття від поверхні Au і має місце тільки при E //ПП. Наші дослідження показують, що величина ефекта зростання I_p пов'язана з якістю межі розділу і поверхні шару Au, і в кращих структурах відношення $I_{\Theta=60^\circ} / I_{\Theta=0^\circ} = 1.3$. В разі низької якості структур залежність $I_p(\Theta)$ нагадує $I_s(\Theta)$ (рис. 1) і рис. 2 (I_s -крива 2), т.е. ефект збільшення фототока I_p зникає. Очевидно, що аналіз характеру експериментальних залежностей $I_p(\Theta)$ і $I_s(\Theta)$ з урахуванням згаданих вище закономірностей може бути використаний для експертного контролю якості осаду шару металу на поверхню напівпровідника і якості межі розділу метал-напівпровідник [10,12].

Спектральна залежність наведеного фотополюхризма в типових ПБ структурах при кутах падіння $\Theta=80^\circ$ приведена на рис.2. Довгохвильовий край фототока як I_p так і I_s для структур Au-Pd-n-GaP відображає особливості зонної структури GaP. З використанням залежностей поляризаційного фототока I_p від $h\nu$ і I_s від $h\nu$ за відомою методикою [13] визначені E_g і E_0 для GaP.

Виміряна величина наведеного фотополюхризма P залежить від кута падіння Θ , і з його збільшенням зростає за квадратичним законом $P \sim \Theta^2$. Поляризаційний фототок у всіх досліджуваних структурах підкоряється загальному закону Малюса і експериментальні

результаты согласуются с результатом теоретического рассмотрения явления наведенного фотоплекроизма[13].

Исследуя фоточувствительность наноструктурированных структур типа Au-Pd-n-GaP в видимой области спектра можно получить важную информацию о параметрах потенциального барьера, зонной структуры полупроводника. Таким образом, промежуточный нанослой Pd (палладий) между GaP и Au толщиной 20-30 Å, создает в наноструктуре Au-Pd-n-GaP специфические свойства, имеющие важное научно-практическое значение.

Литература:

1. Nannichi V., Pearson G.L. Properties of GaP Schottky barrier diodes at elevated temperatures. Solid-State Electron.–Vol.12, №5. -pp.341-348.1969.
2. Гуткин А.А., Дмитриев М.В., Наследов. Фоточувствительность поверхностно-барьерных диодов Au-n-GaP в области спектра 1.4-5.2 эВ. // ФТП. –Том.6, вып.3. -С.502-508. 1972..
3. Мелебаев Д. Гигантская фоточувствительность Au-Ga₂O₃(Fe)-n-GaP наноструктур в УФ области спектра . Инженерный журнал «Нанотехнология» Россия, Москва, №2(38). с.106-109. 2014..
4. Мелебаев Д. Фотоприемники УФ-излучения на основе наноструктур Au-окисел-GaP. Тр. Междунар. науч.-техн. конф. “Нанотехнологии функциональных материалов”. –Россия, г.Санкт-Петербург. -С.114-115. -2010.
5. Добровольский Ю.Г. Фотодиоды на основе GaP с повышенной чувствительностью в коротковольновой области УФ-спектра. Технология и конструирование в электронной аппаратуре. - №5. -С.31-34. 2012.
6. Беркелиев А., Гольдберг Ю.А., Мелебаев Д., Царенков Б.В. Фотоприемник видимого и ультрафиолетового излучения на основе GaAs_{1-x}P_x поверхностно-барьерных структур. ФТП, - Т.10, вып.8, -С.1532-1534. -1976.
7. Konnikov S.G., Rud V.Yu., Rud Yu.V., Melebaev D., Berkeliev A., Serginov M. and Tilevov S. Photopleochroism of GaP_xAs_{1-x} Surface-Barrier Structures. Jpn. J. Appl. Phys. –Vol.32, №3, - p.515-517.1993.
8. Мелебаев Д., Мелебаева Г.Д., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В. Фоточувствительность и иопределение высоты барьеров Шоттки в структурах Au-n-GaAs. ЖТФ. —Т.78. Вып.1. –С.137-142. 2008.
9. Конников С.Т., Мелебаев Д., Рудь Ю.В. Поляриметрический эффект в GaP_xAs_{1-x} поверхностно-барьерных структурах. ФТП, -. –Т.27, Вып.5, -С.757-761. 1993.
10. Fowler R.H. The analysis of Photoelectric Sensitivity curves for clean metals at various temperatures. // Phys. Rev. - Vol.38, №1, -p.45-56. 1931.
11. Spitzer W.G., Mead C.A. Conduction Band Minima of Ga(As_{1-x}P_x). Phys. Rev. - -Vol.133, №3A, -p.A872-A875. 1964.
12. Беркелиев А., Гольдберг Ю.А.. Именков А.Н., Мелебаев Д., Розыева М.Х. Фотоэлектрический метод определения параметров варизонных полупроводников. // Изв. АН ТССР. Сер. ФТХ и ГН. -№1, -С.8-14.1986.
13. Кесаманлы Ф.П., Рудь Ю.В., Рудь В.Ю. Наведенный фотоплекроизм в полупроводниках. // ФТП, 33. 5. С. 514-535.1999.



**ВИСОКОЕФЕКТИВНА ПЕРЕРОБКА РОЗЧИНІВ ХЛОРИДУ НАТРІЮ З
ОТРИМАННЯМ КОАГУЛЯНТІВ НА ОСНОВІ ХЛОРИДУ ЗАЛІЗА ТА ХЛОРИДУ
АЛЮМІНІЮ**

А.К. Вакуленко, М.Д. Гомеля

*Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»
пр. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна
e-mail: vakulanna@gmail.com*

Проблема забезпечення населення України якісною питною водою є однією з найбільш актуальних на сьогоднішній день. Особливо критична ситуація склалась в промислових регіонах країни, де, поряд з дефіцитом води, спостерігається потужне антропогенне навантаження на водні об'єкти. Значний відсоток забруднюючих вод припадає на шахтні води та високомінералізовані стічні води, що утворюються в баромембранних процесах водопідготовки. Сьогодні ефективною та безпечною технологією переробки таких вод не існує.

Метою наших досліджень є створення безвідходних технологій переробки високомінералізованих розчинів з отриманням корисних сполук та реагентів за допомогою електрохімічних методів.

Перспективними напрямками є отримання коагулянтів на основі хлориду заліза та хлориду алюмінію. Згідно аналізу попередніх досліджень з опублікованих наукових праць за напрямком досліджень зі знесолення природних і стічних вод виходить, що будь-які з відомих підходів до опріснення води доцільно використовувати при концентрації мінеральних солей у воді менше 3,0 ‰. Ця концентрація є граничною як для іонного обміну, так і для мембранних методів. Використання випарних установок та сушарок є затратним та економічно недоцільним шляхом, якщо не виробляється цінна продукція. У випадку, коли вилучені мінеральні речовини необхідно скидати на звалище, проблема лише ускладнюється, тому що розчинні мінеральні солі розміщувати на звичайних звалищах заборонено, а створення спеціальних герметичних звалищ для захоронення таких відходів є надто дорогим. Можливий один варіант для вирішення проблеми переробки сольових концентратів – виробництво з них реагентів або матеріалів, придатних для використання. Розчини, що містять сульфат-іони, іони кальцію та магнію, легко переробляти з отриманням в'язучих речовин, будівельних матеріалів. Проте переробка розчинів хлориду натрію є значно складнішою проблемою. Найбільш економічно доцільним способом їхньої переробки є отримання хлориду заліза. Публікації щодо отримання хлориду алюмінію з концентратів практично відсутні.

В своїх експериментах для отримання хлориду алюмінію ми використовували трикамерний електролізер (рис.1).

Трикамерний електролізер з катіонною та аніонною мембранами дає можливість переробляти розчини хлориду натрію різної концентрації з отриманням розчинів лугу та активного хлору. Проте, на відміну від сульфату натрію [1,2], де в католіті концентрується луг,

а в аноліті сірчана кислота, при електролізі хлориду натрію в аноліті можливе утворення активного хлору та інших його окислених сполук з домішками соляної кислоти.

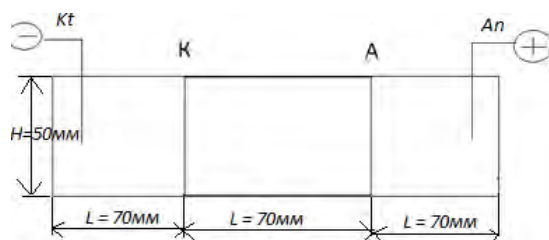


Рисунок. Трикамерний електролізер:

**Kt – катод із легованої сталі 12X18H10T; An-анод із алюмінію,
A – аніонообмінна мембрана МА-41, К - катіонообмінна мембрана МК-40,
 $S_a = S_k = 0,12 \text{ дм}^2, J = 4.17 \text{ А/дм}^2$**

При цьому значна частина хлору втрачається за рахунок дегазації Cl_2 та ClO_2 . Вирішити дану проблему можна за рахунок зв'язування окислених сполук хлору на аніоніті. Іншим цікавим варіантом є отримання стабільних сполук хлору, які в подальшому можна використовувати. Наприклад, отримувати хлориди алюмінію при використанні алюмінієвого аноду. В цьому випадку при розміщенні розчину хлориду натрію в центральній робочій камері, в катодній камері буде концентруватись луг за рахунок дифузії іонів натрію в катодну область і утворення гідроксид-аніонів при відновленні води з утворенням водню.

В анодній області буде утворюватись розчин хлориду алюмінію при розчиненні металевого алюмінію та за рахунок дифузії хлорид-аніонів із робочої камери в анодну область [3].

Для запобігання пасивування алюмінію в нейтральному середовищі за рахунок утворення не електропровідної оксидної плівки в аноліт додавали соляну кислоту в концентрації $0,5 \text{ мг-екв/дм}^3$. При цьому рН розчину був на рівні 3,1.

Електроліз проводили при силі струму 1 А , за щільності струму 8.33 А/дм^3 . За даних умов електропровідність робочого розчину була високою протягом тривалого часу, тому вихід за струмом по утворенню луку був досить високим - на рівні 90-94 % протягом перших 7 годин електролізу. Надалі вихід за струмом знижувався до 87-65 %. Це можливо і тому, що по мірі зростання лужності в катодній області зростала швидкість дифузії протонів з робочої камери в катодну. Обумовлено це також тим, що електропровідність мембрани по протонах вища, як по іонах натрію.

В подальшому розчинення алюмінію відбувалось як за рахунок електрохімічного розчинення алюмінію, так і за рахунок його розчинення при хімічній взаємодії з хлористим воднем та водою. В результаті концентрація алюмінію в аноліті досягла 2278 мг-екв/дм^3 при концентрації хлоридів 1655 мг-екв/дм^3 . Це говорить про те, що основним продуктом процесу в даному випадку, наряду з хлоридом алюмінію (AlCl_3) є $1/3$ гідроксохлорид алюмінію (Al(OH)Cl_2). Даний продукт є високоефективним коагулянтном при освітленні та знебарвленні природних та стічних вод. В цілому було досягнуто концентрації гідроксохлориду та хлориду алюмінію на рівні 130.85 г/дм^3 тобто 13.085 %.

По Al_2O_3 концентрація коагулянту сягала 11,62 %. В кращих зразках розчинів коагулянтів на основі гідроксохлориду алюмінію, які є на ринку, концентрація Al_2O_3 не перевищує 16 %. Вміст Al_2O_3 , в очищеному сухому сульфаті алюмінію сягає 15 %. Тому для визначення межі концентрування розчину отриманого гідроксохлориду алюмінію процес електролізу проводили в два етапи при заміні розчинів в катодній і робочій камері після першого етапу електролізу без заміни розчину в анодній камері.

Дифузія хлоридів із робочої в анодну камеру відбувалась кількісно (вихід за струмом сягав 100 %). А от розчинення алюмінію відбувалось як за рахунок електрохімічного процесу, так і за рахунок хімічної взаємодії алюмінію з водою. Тому вихід за струмом сягав 129-150 %. Це говорить про те, що майже на 1/3 алюміній поступає в розчин за рахунок хімічного розчинення алюмінію. Якщо судити по співвідношенню хлоридів та алюмінію у аноліті, то в даному випадку можна сказати, що основним продуктом був 1/3 гідроксохлорид алюмінію ($Al(OH)Cl_2$) з домішками 2/3 гідроксохлориду алюмінію ($Al(OH)_2 Cl$).

Результати проведених експериментів показали, що при переробці розчинів хлориду натрію (аналогів концентратів зворотньоосмотичного знесолення води) електродіалізом в трикамерному електролізері з використанням алюмінієвих анодів процес проходить з утворенням хлоридів та гідроксохлоридів алюмінію в анодній області та концентруванням луку в катодній області при знесоленні розчину $NaCl$ в робочій камері. Сила струму в даному процесі залежить від напруги та електропровідності робочого розчину, що обмежує рівень його знесолення. Алюмінієвий анод розчиняється як за рахунок електрохімічних процесів так і при взаємодії з водою, що призводить до утворення гідроксохлоридів алюмінію.

Для отримання коагулянту на основі хлориду заліза в процесі досліджень ми використовували також трикамерний електролізер з катодом із нержавіючої сталі та залізним анодом. Для проведення досліджень ми використовували модельні розчини каустичної соди з концентрацією 50 мг-екв/дм³ (катодна область), солі хлористого натрію з концентрацією 100 г/дм³ (середня область) та підкисленою соляною кислотою дистильованої води (рН на рівні 1-2, анодна область).

В результаті проведення експериментів в катодній області утворюється розчин гідроксиду натрію, котрий можна концентрувати і використовувати в подальшому. В середній області під дією електричного струму збирається очищена вода, а в анодній при концентруванні іонів Cl^- та розчинення залізного аноду утворюється розчин хлориду заліза (III), який на сьогоднішній день використовують як коагулянт. [4]

Таким чином, реалізація даних запропонованих технологій має ряд переваг: по-перше, глибоке очищення забруднених вод; по-друге, отримання хлориду заліза, хлоридів та гідроксохлоридів алюмінію. Хлорид заліза трьохвалентного використовується при фарбуванні текстилю, виробництві фарбувальних матеріалів, в органічному синтезі, медицині та інших галузях. У промислових же масштабах $FeCl_3$ використовується як ефективний коагулянт для очищення води. Також дана технологія може бути перспективна при використанні відходів металевого алюмінію. В цьому випадку можна переробляти металобрухт алюмінію і концентрати, що містять хлорид натрію у алюмінієві коагулянти, придатні для використання в технологіях очищення води.

Література:

1. Кучерик Г.В., Омельчук Ю.А., Гомеля М.Д. Іонообмінне вилучення сульфатів та хлоридів з шахтних вод //Збірник наукових праць СХУЯЕтаП. -2012. - Т. 1, №41.- С. 138-143
2. Гомеля Н.Д., Красильникова Т.Н., Яцюк Л.А. Получение и оценка эффективности новых алюминиевых коагулянтов в процессах обесцвечивания воды // Экотехнологии и ресурсосбережение. - 2006. - № 3. -С. 51-55
3. Гомеля М.Д., Радовенчик Я.В., Мартинюк Я.П. Переробка розчинів хлористого натрію з отриманням хлоридів алюмінію // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2017 - №4. – с. 66
4. Радовенчик Я.В., Крижановська Я.П., Вакуленко А.К. Отримання $FeCl_3$ при електрохімічному очищенні води // Сучасна наука: проблеми і перспективи – 2018. - №1 – С. 23-25.



Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2021 р.)

Handbook of the XXII International Science Conference
«Ecology. Human. Society» (2021 Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

<https://doi.org/10.20535/EHS.2021.233515>

УДК 628.316.12

ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ЕКСПЛУАТАЦІЇ ВОДНОГО ТРАНСПОРТУ

М.Б. Вознюк, Т.О. Шаблій

*Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»
пр. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна
e-mail: vozniukmarta@gmail.com*

Водний транспорт, річковий та морський, є одним із джерел забруднення гідросфери. Це відбувається в результаті виникнення ряду факторів, таких як несанкціоновані скиди забруднених вод, недостатня очистка забруднених вод перед скидом, розливи палива в результаті аварій. Враховуючи зацікавленість економіки питанням більш ефективного використання водних (річкових та морських) шляхів для торгових перевезень, і відповідно збільшенням кількості суден, їх тоннажу, інтенсивності судноплавства на внутрішніх водних шляхах та морських прибережних районах України, питання попередження забруднення водних об'єктів постає все більш серйозною проблемою екології та безпеки.

Одним із основних та найбільш небезпечною забруднюючою гідросферу речовиною є нафта, зокрема нафтовмісні води.

Хоча загальна кількість нафтовмісних вод, що скидаються із суден, в абсолютному вираженні мізерна в порівнянні зі скидами з нафтових танкерів, їх вплив на екологічний стан водного середовища значний.

За даними Державної служби статистики України показники [1] надходження нафтопродуктів (у тоннах) у моря та річки України зі зворотними водами у період 2009 – 2019 років наведено в табл. 1.

Хоча протягом даного періоду показники надходження нафтопродуктів до водойм знижувались, все ж таки вони залишаються досить високими.

У зв'язку з цим, а також посиленням норм та вимог до вмісту нафтопродуктів у водах, що скидаються до водних об'єктів, питання ефективної очистки даних вод є актуальною задачею.

В результаті експлуатації водного транспорту, в лялях машинних відділень суден відбувається утворення нафтовмісних вод [2]. На морських суднах дані води називають ляльними, а на річкових – підсланевими.

За визначенням Водного кодексу України, ляльна (підсланева) вода – вода з домішками (переважно нафтопродуктів), зібрана в колодязях – лялях машинних відділень суден.

Основними джерелами утворення ляльних вод на борту судна є судові двигуни, генератори і інші частини пропульсивних системи, такі як труби, насоси, механічні та експлуатаційні компоненти, встановлені в машинних приміщеннях суден. Відповідно до практики експлуатації, ляльна вода зберігається в трюмних колодязях, які періодично відкачуються. Накопичена ляльна вода переливається в резервуар для скидання в береговий

(портовий) приймальний пункт або для очищення за допомогою бортового обладнання, призначеного для видалення нафти з лляльних вод перед їх скиданням за борт [3].

Таблиця.

**Надходження нафтопродуктів (у тоннах) у моря та річки України зі зворотними
водами у період 2009 – 2019 років**

Природний водний об'єкт	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Азовське море	6,7	6,2	5,2	5,6	4,4	4,3	3,4	3,3	3	3,2	2,8
річки	382,4	408,6	404	407,7	379,8	317	317,5	302,2	302,1	278,1	261,9
Чорне море	6,8	7	6,2	7,3	6,6	1,4	0,7	2	1,5	1,3	1,2
річки	283,9	255,8	191,4	187,5	173,2	247,6	231,5	191,4	169,1	154,7	147,1

В даний час до складу лляльних вод входять важке паливо, мастило, масло для гідравлічних систем, миючі засоби, присадки до масел та хімікати [4].

В емульсіях лляльних вод зазвичай міститься до 50 % частинок нафтопродуктів розмірами до 10 мкм, 25 % – до 30 мкм, решта мають розміри від 30 до 200 мкм [5]. Вміст нафти в лляльних водах коливається в широких межах і залежить від багатьох факторів, таких як: тип судових енергетичних установок, їх вік та технічний стан. В середньому нафтовміст лляльних вод становить не менш як 2000 млн⁻¹ для судів з ДВС і 1500 млн⁻¹ – для паротурбінних суден [2]. Склад нафтопродуктів, що містяться в лляльних водах, залежить від палива, що використовується на судні.

Для того щоб краплі нафти спливли, їх діаметр повинен бути більше 200 мкм. Застосування нафтових палив, щільність яких коливається в межах 0,83 ... 0,97 г/см³, ускладнює очистку вод. Завислі речовини, що наявні в лляльній воді, є олеофільними, тому добре адсорбують нафту. Наявність поверхнево-активних речовин ускладнює процес поділу нафтовмісної емульсії [5].

Рядом нормативно-правових актів, як міжнародних, так і України, таких як: МІЖНАРОДНА КОНВЕНЦІЯ по запобіганню забрудненню з суден 1973 року (MARPOL 73/78), Водний Кодекс України, Правила охорони внутрішніх морських вод і територіального моря від забруднення та засмічення, Правила запобігання забрудненню з суден Регістра судноплавства України, Правила запобігання забрудненню із суден внутрішніх водних шляхів України, Закон України «Про внутрішній водний транспорт України, Положення про державний санітарно-епідеміологічний нагляд, передбачено встановлення вимог до умов скидання у водні об'єкти забруднюючих речовин та до обладнання суден щодо запобігання забрудненню.

В загальному, вимоги даних документів зводяться до наступних:

- власники засобів водного транспорту, інші юридичні та фізичні особи зобов'язані забезпечувати охорону вод від забруднення і засмічення внаслідок втрат мастила, пального, хімічних, нафтових та інших забруднюючих речовин [6];

- у внутрішні морські води та територіальне море забороняється скидати з суден і плавучих засобів, платформ та інших морських споруд хімічні, радіоактивні та інші шкідливі речовини, а також відходи, матеріали, предмети та сміття, які можуть спричинити забруднення моря [6] [7].

- на внутрішніх водних шляхах України скидання із суден нафти, шкідливих речовин, залишків вантажу, сміття, забруднених і нормативно очищених вод не дозволяються [8].

- всі судна та інші плавучі засоби мають бути обладнані ємкостями для збирання лляльних та інших забруднених вод, які повинні систематично передаватися на спеціальні очисні споруди для очищення та знезараження [6] [8].

Виключенням є, відповідно до та з дотриманням вимог Конвенції МАРПОЛ 73/78 і резолюцією МЕРС.107(49), скид за борт у міжнародних водах очищених за допомогою судових установок (сепараторів) лляльних вод з концентрацією нафтопродуктів не більше 15 млн^{-1} [9].

На судні, що правильно експлуатується, буде присутня тільки невелика кількість лляльних вод за умови, що немає збоїв обладнання. Але навіть на судах з найкращим управлінням відбуваються поломки обладнання, що швидко призводить до забруднення лляльних вод і до збільшення їх кількості, і в будь-якому випадку існує необхідність їх очистки [10].

У вітчизняній і зарубіжній технічній літературі є достатньо публікацій стосовно технологій очищення нафтовмісних лляльних вод.

У зв'язку з різним вмістом нафти і морфологією лляльних вод, існують різні методи їх очищення. Сучасні технології очищення нафтовмісних лляльних вод в основному застосовують фізичні, фізико-хімічні, хімічні, біологічні та комбіновані методи очистки.

Найбільш простим способом і найчастіше першим етапом очищення води від нафтопродуктів, що містяться в ній, є фізичний метод гравітаційного відстоювання. Гравітаційний метод ефективний для видалення основної маси нафти з суміші. Цей метод дозволяє видаляти з нафтовмісних вод практично всі грубодисперсні частки нафтопродуктів і очищати воду до концентрації в ній нафтопродуктів близько 100 мг/дм^3 . Тому в більшості установок для очищення лляльних вод в якості першого ступеню очищення використовуються сепаратори, що працюють за принципом гравітаційного розділення середовищ, при цьому найбільш ефективним є тонкошарові відстійники [11]. Але, оскільки він забезпечує видалення вуглеводневих компонентів лише з поверхневого органічного шару він є малоефективним.

Для видалення з лляльних вод колоїдних та дрібнодисперсних домішок, а також важких металів, фенолів, кислот, лугів застосовують фізико-хімічні методи, такі як адсорбція та флоатація [12].

Метод очищення нафтовмісних вод флоатацією полягає в насиченні об'єму води, що очищується, повітрям, бульбашки якого прилипають до частинок НП і, спливаючи, піднімають їх на поверхню розділу «вода - повітря» у вигляді нафтоповітряної піни, що легко видаляється [13].

Широке використання флоатації для очистки лляльних вод обумовлено в першу чергу тим, що масла і нафтопродукти є гідрофобними речовинами і легко піддаються флоатації. Крім того, їх щільність значно менше щільності води, що також сприяє флоатаційному поділу систем масло – вода.

Дослідження показують, що флоатація дозволяє зменшити вміст нафтопродуктів в лляльних водах до $2-5 \text{ мг/дм}^3$ і нижче. При електрофлоатації вміст нафтопродуктів менше $1,0 \text{ мг/дм}^3$ [14].

Адсорбція є одним з небагатьох методів, що дозволяють очищати НСВ від дрібнодисперсних частинок нафтопродуктів незалежно від хімічної стійкості забруднень до мінімальних залишкових концентрацій. Це безінерційний рівноважний процес, що дає можливість успішно його використовувати як в стабільних умовах, так і в реальних умовах морського хвилювання [15].

Перевагами сорбційних методів є їх сумісність з іншими способами збору нафтопродуктів та можливість багаторазового використання сорбенту після регенерації. У якості сорбентів використовують як природні (торф, активоване вугілля, тирса, перліт, глина), так й штучні (пінополіуретан, кераміка, синтетичні волокна) пористі матеріали [16].

Враховуючи те, що нафтопродукти є органічними речовинами, для глибокого очищення лляльної води можна використати процес окиснення. Процес очищення води із застосуванням окиснення це – хімічна реакція окиснення нафтопродуктів, що забруднюють воду, речовиною-окисником, наприклад озоном [17]. Очищення озонуванням засновано на високій окисній здатності атомарного кисню, який утворюється при мимовільному розпаді озону при нормальній температурі навколишнього середовища. Окиснення органічних речовин, що знаходяться в лляльних водах, при використанні озону набагато швидше і ефективніше (в 15-20 разів швидше і на 50 % сильніше), ніж при хлоруванні. В процесі озонування одночасно відбуваються окиснювання органічних домішок, знебарвлення, дезодорація, знезараження води і насичення її киснем. Перевагою цього методу є те, що в воду додатково не вводяться забруднюючі хімічні реагенти [2].

Біологічні методи очистки передбачають використання вуглеводнеокислюючих мікроорганізмів, які здатні засвоювати різні вуглеводи нафти у якості єдиного джерела вуглецю. Перевагами біологічних методів є їх ефективність, економічність, екологічна безпека та відсутність вторинних забруднень [12].

Сьогодні ринок пропонує широкий вибір систем очистки лляльних вод різноманітних модифікацій, що забезпечують достатній рівень даних вод.

Це можуть бути сепаратори лляльних вод різного типу – гравітаційного, флотаційного, коалесційного і комбінованого типу.

Як приклади можливо навести наступні існуючі системи очистки лляльних вод.

Система «HELI-SEP-500», що складається з двох ступенів: гравітаційного (гравітаційна матриця, в якій велика частина нафтопродуктів відділяється від води) та коалесційного (суміш проходить через упаковку поліпропіленових кульок, в якій залишкові нафтопродукти поєднуються і збираються в маслосбірній камері) [18].

Сепаратор нафтовмісних (лляльних) вод RWO SKIT / S-DEB - це гравітаційно-фільтруючий сепаратор вакуумного типу з коалесцирует елементом з додатковим елементом фільтрації і адсорбуючими картриджами [19].

Нафтоводяна фільтруюча установка «АКВАТЕХ» (двофазна), з використанням відцентрового, гравітаційного і коалесційного методів поділу середовищ «нафтопродукт-вода». Ступінь очищення - менше 5 мг/дм³ у всьому діапазоні концентрацій нафтопродуктів [20].

Системи водоочистки Jowa - установка деемульгації – заснованої на процесі флокуляції (коагуляції) [21].

Система PureVilge компанії Alfa Laval – центробіжний сепаратор. Дана система дозволяє зменшити вміст нафтопродуктів у воді до 5 ppm (parts per million). Система справляється з емульсіями, хімікатами, осадовими відкладеннями і продуктами корозії при очищенні і обробці води і здатна функціонувати в найскладніших і нестабільних умовах для їх обробки [22].

Однак, в умовах все більш суворих законів і стандартів щодо захисту навколишнього середовища, існуючі технології та системи очищення лляльних вод суден вже не можуть задовольнити попит. І в майбутньому тенденція розвитку технології очищення нафтовмісних лляльних вод суден буде рухатися в напрямку ефективності, захисту навколишнього середовища, енергозбереження та економії.

Література:

1. Статистичний збірник «Довкілля України» за 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019//Державна Служба Статистики України. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.ukrstat.gov.ua/druk/publicat/Arhiv_u/07/Arch_dov_zb.htm
2. Тихомиров Г. И. Технологии обработки воды на морских судах. Курс лекций: Учеб. Пособие для курсантов и студентов морских специальностей / Г.И. Тихомиров. – Владивосток.: Мор. Гос. Ун-т, 2013. – 159 с.

3. An Alfa Laval white paper on oily water separation (2017). Bilge water compliance issues. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.alfalaval.com/globalassets/documents/products/separation/centrifugal-separators/alfa-laval-purebilge-white-paper.pdf>
4. Береза И. Г., Кучинская А. А., Петросян Е. И. Сорбционная доочистка судовых нефтесодержащих вод // Транспорт РФ. – 2012. – № 2 (39). – С. 60–61
5. Справочник судового механика по теплотехнике / И. Ф. Кошелев, А. П. Пимошенко, Г. А. Попов, В. Я. Тарасов ; под ред. А. П. Пимошенко. - Л. : Судостроение, 1987. - 477 с.
6. Водний Кодекс України. Введений в дію постановою Верховної Ради України від 06.06. 95 № 214-95-ВР
7. Про затвердження Правил охорони внутрішніх морських вод і територіального моря від забруднення та засмічення [Текст]: Постанова Кабінету Міністрів України від 29 лютого 1996 р. N 269
8. Про затвердження Правил запобігання забрудненню із суден внутрішніх водних шляхів України [Текст]: Наказ Міністерства транспорту та зв'язку України від 13.08.207 р. N 694
9. Резолюция МЕРС.107(49). Пересмотренные руководство и технические требования по оборудованию для предотвращения загрязнения из льял машинных помещений судов (Принятие от 18 июля 2003 года). [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://rise.odessa.ua/texts/МЕРС107_49.php3
10. Сепаратор льяльных вод. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://ru.google-info.com/8026684/1/separator-lyalnykh-vod.html>
11. Зарецкая А.К. Технология использования топлива, масла и воды: Курс лекций для студентов направления 6.070104 «Морской и речной транспорт» специальности «Эксплуатация судовых энергетических установок» дневной и заочной форм обучения – Издательство Керченского государственного морского технологического университета, Керч, 2014
12. Сучасні підходи до високоефективного використання засобів транспорту. Колективна монографія /за редакцією В.Чимшир/. – Ізмаїл : ДІ НУ «ОМА» 2020 – Київ: Міленіум, 2020. 472 с.
13. Тихомиров Г. И. Анализ методов и технических средств очистки льяльных вод / Г. И. Тихомиров // Транспортноу дело России. – 2015. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://cyberleninka.ru/article/n/analiz-metodov-i-tehnicheskikh-sredstv-ochistki-lyalnykh-vod/viewer>
14. Справочник химика 21. Химия и химическая технология [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.chem21.info/article/404168/>
15. Кучинская А. А. Технология очистки судовых нефтесодержащих вод с использованием природных сорбирующих материалов: дисс. канд. техн. наук. – Новоросийск, 2014
16. Сироткина Е.Е., Новоселова Л.Ю. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов / Е.Е.Сироткина, Л.Ю.Новоселова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – № 13. – С. 359–337.
17. Решняк, В.И., Курников, А.С., Решняк, К.В. Исследование особенностей процесса окисления в дисперсной системе «вода–эмульгированные нефтепродукты» В.И. Решняк, А.С. Курников, К.В. Решняк // Журнал университета водных коммуникаций. Экология и охрана окружающей среды. – 2010. – №3. – С. 171-177.
18. Сепаратор льяльных вод. Судоремонт от А до Я. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://sudoremont.blogspot.com/2014/04/separator.html>
19. НОРТА МИТ МОРСКАЯ И ИНДУСТРИАЛЬНАЯ ТЕХНИКА [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://norta.net/ru/catalog/separator-rwo/skit-s-deb.html>
20. Для очистки нефтесодержащих вод. LOGISTICS.RU [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://logistics.ru/9/11/i20_1078.htm
21. Очистка сточных и льяльных вод. Морские системы и решения. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.marinesolutions.ru/ru/catalogue_water_cleaning.php
22. PureBilge. ALFALAVAL [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.alfalaval.ru/purebilge>



**EVALUATION OF ANTIOXIDANT ACTIVITY OF AGRI-FOOD BY-PRODUCTS
EXTRACT AND SEVERAL MIXTURES OF THEIR MAINE COMPOUNDS BY AN
ELECTROCHEMICAL METHOD**

V.I. Vorobyova¹, I.M. Trus¹, O.V. Sysova²

¹National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»
Peremogy Avenu 37, Kyiv, 03056, Ukraine

²Université de Haute-Alsace UHA

2 Rue des Frères Lumière, Mulhouse, 68100, France

e-mail: inna.trus.m@gmail.com

Introduction. Agri-food by-products extract can be used as antioxidants, as potential “eco-friendly reductants” to obtain nanoscale materials, for inhibition of corrosion of metals in corrosive media [1–3]. Phenolic compounds and flavonoids, organic acids, and terpenoid compounds are the most abundant secondary metabolites of the fruits pomace and have drawn increasing attention due to connection with the possibility of use in various fields of chemical technology [4–9]. Evaluation of their redox propertie is an important study for further application in various fields of chemical technology. A multitude of chemical assays based on spectrometry have been developed for characterizing antioxidants/redox characteristics. But all of them are based on the use of a wide range of organic substances/radicals (DPHH, ABTS), which complicates the use of these methods. Electrochemical research methods are often used to determine antioxidant properties. Thus, cyclic voltammetry, flow-injection amperometry and differential pulse voltammetry were applied to investigate of antioxidative property/redox characteristics.

Therefore, the objectives of this study were to evaluate of redox reaction and the electrochemical behaviour of the agri-food by-products extract (apricot, black currant, grape pomace extracts) and several mixtures of their some compounds by use of cyclic voltammetry technique.

Cyclic voltammetry testing. Application of cyclic voltammetry to the reduction processes investigation in different organic compounds is based on the ability of these compounds to donate electrons. In this approach, the oxidation peak potentials $E_{p.a.}$ in the forward anodic scan are taken into consideration in order to rank the reducing capacity of compounds, the lower the $E_{p.a.}$ value, the easier the oxidation and therefore the more potent the reductant is.

The electrochemical measurements were conducted in the three-electrode cell of 50 cm³ volume. The working electrode was a glassy carbon electrode of 2 mm in diameter. The surface of the electrode prior to testing was rinsed with organic solvent and dried with filter paper. The auxiliary electrode was a platinum plate and the reference electrode was the saturated silver chloride electrode (SSCE) attached to the cell through a salt bridge. The water extract or individual compound solution was mixed with acetate buffer (pH 4) and NaClO₄ in the following mass ratio 70:28:2 and placed into the cell. The cell was thermostated in water bath at 25 °C. Total 3 extracts and 6 mixtures were tested in concentration of 0.5 mM/L. The potential scan range was 0...1 V/SSCE with a scan rate of 100 mV/s. The scan started from the OCP in cathodic direction and reversed once the potential reached 1

V/SSCE. Total 5 cycles were measured in each solution to ensure data convergence. The values of oxidation peak potentials $E_{p.a.}$, reduction peak potentials $E_{p.c.}$, anodic, and cathodic peak currents were determined from cyclic curves.

Results and Discussion. The cyclic voltammograms for the apricot, black currant, and grape pomace extracts are given in fig. 1. Voltammograms for mixture compounds are shown in Fig. 2. The top scan represents the oxidation of the compounds that are contained in the extracts, generating a positive (anodic) current $I_{p.a.} = 2.3\text{-}3.5 \mu\text{A}$, peaking at a particular electrode potential $E_{p.a.1} = 0.54 \text{ V/SSCE}$, $E_{p.a.1} = 0.51 \text{ V/SSCE}$ and $E_{p.a.1} = 0.48 \text{ V/SSCE}$ for black currant, apricot and grape pomace extracts, respectively. On the reverse scan a negative (cathodic) peak is reproduced for black currant and grape pomace extracts at $E_{p.c.1} = 0.28 \text{ V/SSCE}$ and $E_{p.c.1} = 0.44 \text{ V/SSCE}$. The absence of a cathodic peak in the reverse scan for apricot pomace extract gives information about the non-reversibility of the redox reaction of the oxidized compound generated in the forward scan.

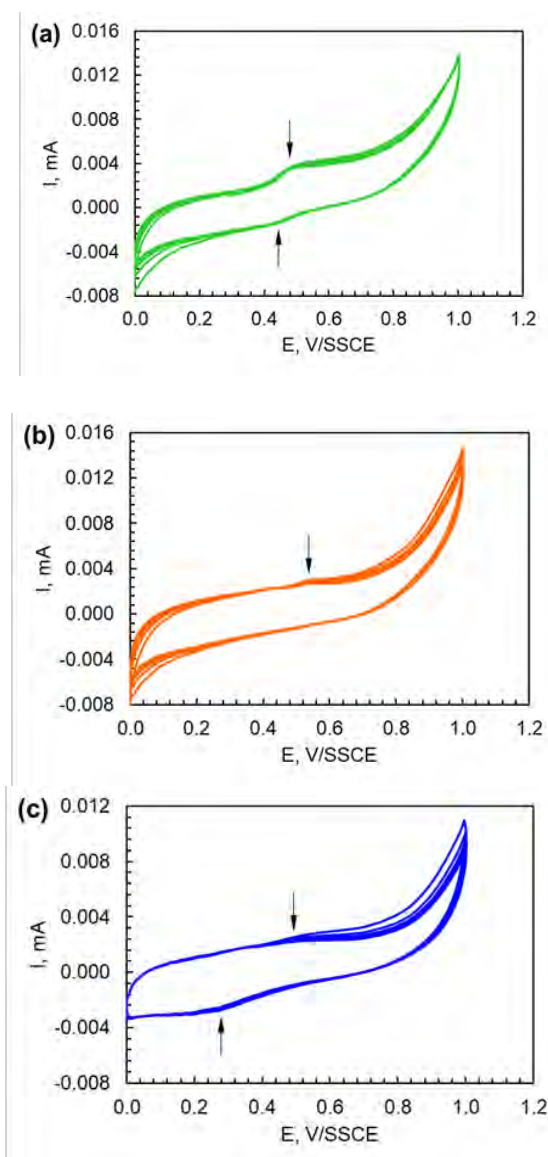


Figure 1. Cyclic voltammograms for the grape (a), apricot (b), and black currant (c) pomace extracts

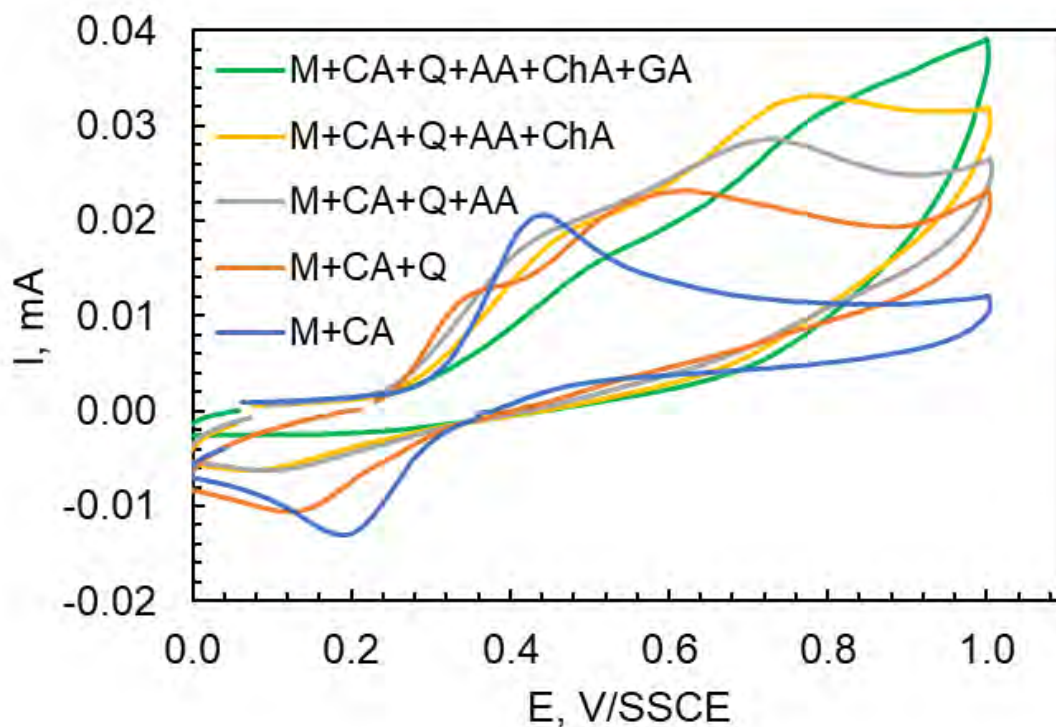


Figure 2. Cyclic voltammograms of a mixture of phenolic acids and monoterpenoid phenols at 0.5 mM/L concentration in acetate buffer 0.1 M (pH 4) and NaClO₄ (70:28:2). M – menthol; CA – caffeic acid; Q – quercetin; AA – ascorbic acid; ChA – chlorogenic acid; GA – gallic acid. Scan rate of 100 mVs⁻¹.

Thus, the reducing capacity of tested extracts decreases as follows: grape pomace extract > apricot pomace extract > black currant pomace extract. Cyclic voltammetry has been used to evaluate redox reaction and the electrochemical behavior of several polyphenols mixtures (Caffeic acid and (+)-Catechin) and non-polyphenolic compounds (cysteine and L-ascorbic acid). The antioxidant properties of some binary mixtures (gallic acid/caffeic acid; gallic acid/chlorogenic acid; gallic acid/quercetin; caffeic acid/quercetin; caffeic acid/chlorogenic acid; chlorogenic acid/quercetin; (-)-catechin/caffeic acid Caffeic acid/quercetin) have been studied. A mixture of Menthol+ Caffeic acid exhibits two peaks, one with an oxidation potential of 0.43 V and another at a reduction potential of 0.2 V; meanwhile, Caffeic acid alone is reduced at 0.27 V. For a mixture additionally containing Ascorbic acid and Quercetin, the oxidation part of the curve contains two anodic peaks and the potentials value are approximately close to the one of individual compounds. The mixture of Menthol (M)+Caffeic acid (CA) + Quercetin (Q) + L-ascorbic acid (AA)+ Chlorogenic acid (ChA) exhibits two peaks, one with an Ep.a.1 of 0.47 V and another at Ep.c.2 of 0.76 V. The Ep.a.1 value of the mixture is the same as for Chlorogenic acid, while the Ep.c.2 is slightly different (Ep.c.2 = 0.65 V/SSCE). Gallic acid added to the mixture increased reducing power and this correlates with the cyclic voltammogram for the pomaces extracts that have a similar monotonic course of curves. This observation shows that there is no interaction between the oxidation processes when the compounds are present in a mixture. Alternate mixing of components and the formation of a multicomponent mixture did not show any effect of pronounced synergy.

Conclusions. The voltammetric profile of the extracts was similar to the mixes of the main compounds. The voltammograms for the extracts showed a broad anodic peak with similar (anodic) current $I_{p.a.} = 3 \mu\text{A}$ for all apricot, black currant, and grape pomace extracts.

References:

1. C. M. Ajila, S. K. Brar, M. Verma, and U. J. S. Prasada Rao, Sustainable Solutions for Agro Processing Waste Management: An Overview, *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development*, pp. 65–109, 2011, doi:[10.1007/978-94-007-1591-2_3](https://doi.org/10.1007/978-94-007-1591-2_3).
2. S. Pimentel-Moral, M. de la L. Cádiz-Gurrea, C. Rodríguez-Pérez, and A. Segura-Carretero, Recent advances in extraction technologies of phytochemicals applied for the revaluation of agri-food by-products, *Functional and Preservative Properties of Phytochemicals*, pp. 209–239, 2020, doi:[10.1016/B978-0-12-818593-3.00007-5](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818593-3.00007-5).
3. C.I. Abuajah, A.C. Ogbonna, C.M. Osuji, Functional components and medicinal properties of food: a review, *Journal of Food Science & Technology*, Vol. 52, No. 5, pp. 2522e2529, 2015, doi.org/10.1007/s13197-014-1396-5.
4. H.I. Castro-Vargas, et al., Extraction of phenolic fraction from guava seeds (*Psidium guajava* L.) using supercritical carbon dioxide and co-solvents, *The Journal of Supercritical Fluids* Vol. 51, No. 3, pp. 319e324, 2010, doi.org/10.1016/J.SUPFLU.2009.10.012.
5. Y. Dang, Z. Xiu, Microwave-assisted aqueous two-phase extraction of phenolics from grape (*Vitis vinifera*) seed, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2013, doi.org/10.1002/jctb.4241.
6. S. Machmudah, et al., 2018. Supercritical fluids extraction of valuable compounds from algae: future perspectives and challenges, *Engineering Journal*, Vol. 22, No. 5, pp. 13e30, 2018, doi.org/10.4186/ej.2018.22.5.13.
7. M. Pinelo, et al., 2005. Optimization of continuous phenol extraction from *Vitis vinifera* byproducts, *Food Chemistry*, Vol. 92, pp.109e117, 2005, doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.07.015.
8. Pourmortazavi, S.M., et al., 2018. Application of supercritical fluids in cholesterol extraction from foodstuffs: a review, *Journal of Food Science & Technology*, Vol. 55, No. 8, pp. 2813e2823, 2018, doi.org/10.1007/s13197-018-3205-z.
9. F. Shahidi, P. Ambigaipalan, Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: antioxidant activity and health effects a review, *Journal of Functional Foods*, Vol. 18, pp. 820e897, 2015, doi.org/10.1016/j.jff.2015.06.018.



ВПЛИВ ЕФЕКТИВНОСТІ РОБОТИ ОБОРОТНИХ СИСТЕМ ОХОЛОДЖЕННЯ ТЕС НА ВЕЛИЧИНУ ВИКИДІВ ОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

В.Р. Гаєвський, В.З. Кочмарський, В.Л. Филипчук

Національний університет водного господарства та природокористування

вул. Соборна, 11, Рівне, 33000, Україна

email: v.r.haievskiy@nuwm.edu.ua

Згідно стратегії екологічного розвитку України до 2030 року [1] для підвищення індекса екологічної ефективності (Environmental Performance Index, EPI) планується зменшення енергоємності ВВП з 0,286 кг (2020 рік) до 0,186 кг (2030 рік) умовного палива (у.п.) на один долар США. Оскільки одним із найбільш енергоємних галузей промисловості є енергетика, то така задача безпосередньо стосується цієї галузі. При цьому зменшення енергоємності неодмінно означає зменшення екологічних ризиків об'єктів, що виробляють електричну енергію. З точки зору екологічних проблем електричні станції взагалі і їх основні елементи повинні відповідати екологічним нормативам [2]. Для виробництва електричної енергії використовують різні типи енергогенеруючих систем, основними з яких в Україні за 2020 рік згідно [3] є:

- атомні електростанції (АЕС) — 53,90 %;
- теплові електростанції та теплоелектроцентралі (ТЕС і ТЕЦ) — 36,20 %;
- гідроелектростанції (ГЕС і ГАЕС) — 5,10 %;

Виробнича потужність енергоблоків ТЕС знаходиться у межах від 150 МВт до 3600 МВт. Основними ресурсами, необхідними для роботи електричних станцій є повітря, паливо і вода. Робота ТЕС неможлива без відведення частки тепла палива в навколишнє середовище. Загальна кількість ТЕС і АЕС в Україні близько 50. Кількість відведеного тепла від них, а це приблизно 1,86 Дж теплової енергії на 1 Дж виробленої електроенергії, суттєво впливає на екологічний стан навколишнього середовища. Під час роботи ТЕС в атмосферу у вигляді твердих та газоподібних відходів надходить велика кількість шкідливих речовин. Вони розповсюджуються за декілька днів на десятки і сотні кілометрів, що в свою чергу суттєво порушує регіональний екологічний баланс навколишнього середовища. Горіння палива супроводжується споживанням кисню, утворенням і поширенням у навколишньому середовищі продуктів згорання, що є шкідливими речовинами. Основна частина викидів шкідливих речовин ТЕС відноситься до паросилової частини (див. рис.). У їх складі тверді частинки (зола), діоксид азоту, діоксид сірки, оксид та діоксид вуглецю та викиди тепла.

За 2020 рік ТЭС України виробили 39,317 млн. МВт·год електроенергії [3]. Для різних типів ТЕС в середньому на 1 МВт·год виробленої електроенергії витрачається 150 - 300 м³ води. Отже на вироблення електроенергії у 2020 році ТЕС України використали мінімум 5,9 млрд м³ води з якої кількість свіжої води складає близько 10-20%. Основна частина спожитої води ТЕС (близько 90%) використовується оборотними системами охолодження (ОСО) для конденсації пари в конденсаторах парових турбін. В результаті для цього у 2020 році ОСО

використали щонайменше 0,6 – 0,8 млрд. м³ свіжої води. Це є суттєвим з точки зору загального водокористування і впливає на водний баланс України.

Зауважимо, що підвищення температури води ОСО збільшує тиск в конденсаторі турбіни і таким чином знижує коефіцієнт корисної дії турбіни, що при сталому виробітку енергії на стільки ж збільшує споживання палива і води.

Метою даної роботи є розрахунок викидів оксиду вуглецю на прикладі ТЕС потужністю 2500 МВт і оцінка наслідків недостатньо ефективної роботи ОСО для паросилової частини ТЕС (див. рис.). Масова кількість викидів СО згідно [4] визначається за співвідношенням

$$M_{CO} = 10^{-3} \cdot q_3 \cdot Q_H^p \cdot R \cdot V \cdot \left(1 - \frac{q_4}{100}\right), \quad (1)$$

де M_{CO} – викиди СО, т/рік; q_3 – втрата теплоти від хімічної неповноти згоряння, %; q_4 – втрата теплоти від механічної неповноти згоряння, %; Q_H^p – нижча теплота згоряння на робочу масу, МДж/кг; V – витрата палива, т/рік. Значення q_4 для характеристик палива ($A^p = 22,9\%$, $C_T = 4\%$, $Q_H^p = 20,89$ МДж/кг) та водного шлаковидалення ($\alpha_{вк} = 0,85$) $q_4 = 1,27\%$.

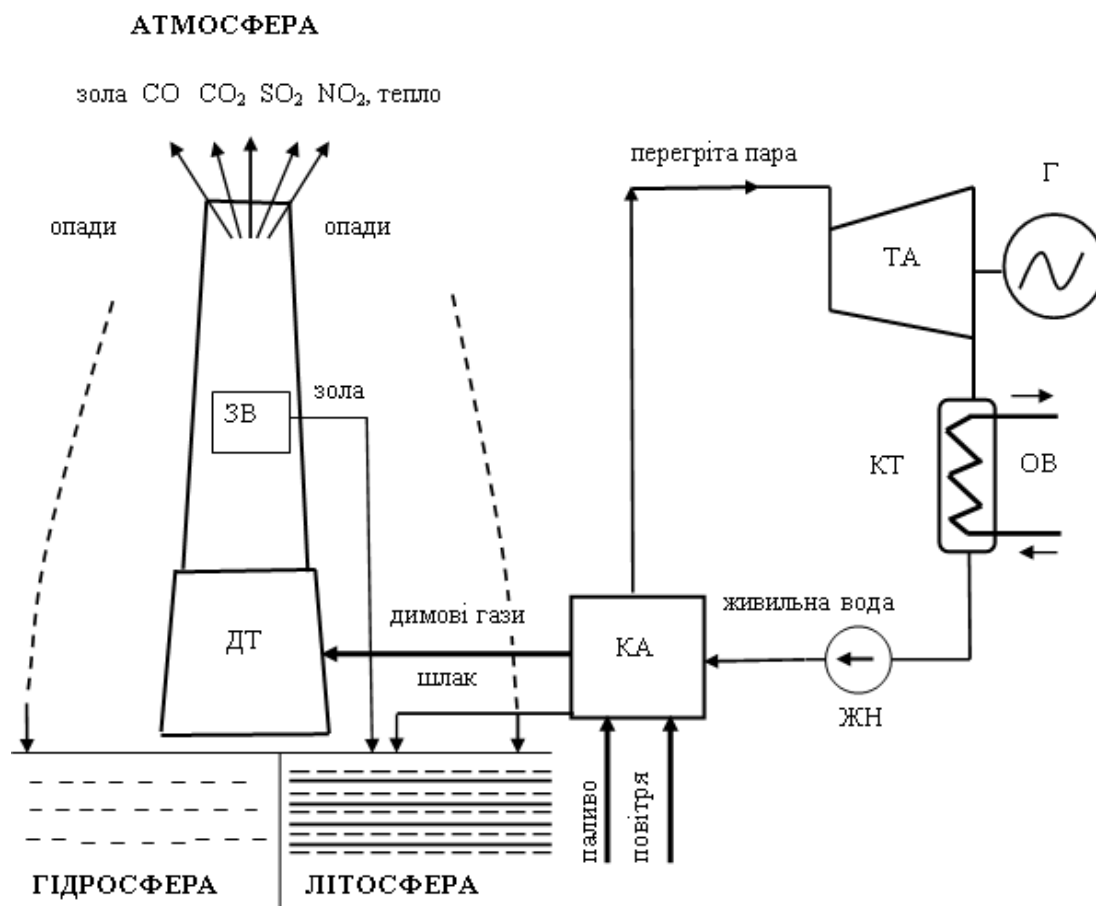


Рис. Схема екологічного впливу паросилової частини ТЕС. ДТ – димова труба; ЗВ – система золоуловлювання; КА – котлоагрегат; ЖН – живильний насос; ТА – турбоагрегат; Г – генератор; КТ – конденсатор турбіни; ОВ – охолоджуюча вода.

Втрата теплоти від хімічної неповноти згоряння визначається (без врахування вмісту у вугільних димових газах H_2 і CH_4) за формулою:

$$q_3 = \frac{V_{зг}}{Q_H^p} \cdot 126.5 \cdot CO \cdot \left(1 - \frac{q_4}{100}\right), \quad (2)$$

питомий об'єм димових газів від згоряння палива $V_{зг}$ (m^3/kg) розраховують за

$$V_{зг} = \frac{C^p + 0.375 \cdot S_{ор+к}^p}{0.54 \cdot (RO_2 + CO)}, \quad RO_2 = \frac{21}{(1+\beta) \cdot \alpha} \cdot \quad (3)$$

Коефіцієнт β визначається за співвідношенням:

$$\beta = 2.37 \cdot \frac{H^p - 0.126 \cdot O^p}{C^p + 0.375 \cdot S_{ор+к}^p} \cdot \quad (4)$$

Відповідно, величина CO дається виразом:

$$CO = \frac{(21 - \beta \cdot RO_2) - (RO_2 + O_2)}{0.65 + \beta} \cdot \quad (5)$$

Враховуючи, що для наших умов коефіцієнт надлишку повітря $\alpha = 1,15$, тоді $O_2 = 2.2\%$. Приймаючи цю величину, за (5) розрахуємо кількість викидів CO за умови, що $C^p = 63,8\%$; $S_{ор+к}^p = 1,7\%$; $H^p = 1,8\%$; $O^p = 1,3\%$ [5], а також $\beta = 0,06$; $RO_2 = 16,5\%$; $CO = 0,73\%$; $V_{зг} = 6,63 m^3/kg$; $q_3 = 2,75\%$. Тоді $M_{CO} = 373$ тис.тон/рік, що становить $6,22\%$ від маси спалювального палива. Контамінаційний коефіцієнт для вугілля марки АСШ буде становити $6,22 \cdot 10^{-2} / 20,89$ кг/МДж або 2.98 кг/ГДж.

Визначимо надлишок палива, який при збільшенні недогріву охолоджуючої води в КТ призводить до збільшення температури конденсації пари від $30^{\circ}C$ до $31^{\circ}C$ і до зниження потужності п'яти турбін (500 МВт) на $0,2\%$. Таке підвищення температури конденсації пари призводить до перевищення викидів CO на 750 тон на рік.

Можна показати, що підвищення температури конденсації на $1^{\circ}C$ приблизно рівне такому ж збільшенню недогріву охолоджуючої води, який може виникнути внаслідок нештатної роботи ОСО.

За співвідношенням (3) визначаємо питомий об'єм димових газів в результаті спалювання вугілля сорту АСШ ($V_{зг}$), отримуємо, що ця величина становить $6,63 m^3/kg$. Використовуючи ці дані, розраховуємо річний об'єм димових газів, які виділяє ТЕС потужністю 2500 МВт, що працює на вугіллі сорту АСШ на прикладі міста Києва. Оскільки $V_p = 6,63 \cdot 6 \cdot 10^9 = 39,78 \cdot 10^9$ (m^3), а площа Києва $S = 0,836 \cdot 10^9 m^2$, то за рік роботи такої ТЕС утворюються димові гази, об'єм яких утворює над Києвом стовп висотою $47,6$ м.

Екологічні показники ТЕС потужністю 2500 МВт, що використовує вугілля марки АСШ, розраховані за наведеною методикою, щодо оксиду вуглецю наведені у таблиці.

Таблиця.

Екологічні показники викидів оксиду вуглецю для ТЕС, потужністю 2500 МВт.

Шкідлива речовина	Валові викиди, тис.тон/рік	Контамінаційні коефіцієнти кг/ГДж	Валові викиди за рахунок недогріву води ОСО на 1°C тис.тон/рік
СО	373	2,98	0,75

Показано, що кількість шкідливих викидів, пов'язаних з недоліками роботи ОСО, які призводять до недогріву охолоджуючої води на 1°C рівна 0,75 тис.тон/рік.

Цікаво, що досліджувана умовна ТЕС за рік утворює об'єм димових газів, які відповідають об'єму стовпа над містом Києвом висотою близько 47 метрів. Такий результат вказує на безперспективність розвитку вугільної теплової енергетики без розробки заходів щодо покращення її ефективності.

Література:

1. Закон "Про Основні засади (Стратегію) екологічної політики України на період до 2030 року" // Відомості Верховної Ради (ВВР), 2019, № 16, ст.70. <https://zakon.rada.gov.ua/>
2. Закон України "Про основи національної безпеки України" // Відомості Верховної Ради України. - № 39. - 26.09.2003. <https://zakon.rada.gov.ua/>
3. Інформаційне агентство Мінпром. <http://minprom.ua/>
4. Внуков А. К. Защита атмосферы от выбросов энергообъектов: Справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1992. – 176 с. ISBN 5-283-00105-9
5. Роддатис К. Ф., Полтарецкий А. Н. Справочник по котельным установкам малой производительности/Под ред. К. Ф. Роддатиса. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 488 с. ISBN 5-283-00018-4.



LIQUID WASTE OF ORGANOSOLVENT DELIGNIFICATION OF RAPE STRAW

V. Halysh^{1,2}, I. Deykun¹

¹*National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»
Peremogy Avenu 37, Kyiv, 03056, Ukraine*

²*O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov St.17, Kyiv, 03164, Ukraine*

e-mail: v.galysh@gmail.com

The rapid growth in consumption of various types of cellulose and paper products, as well as the absence of the necessary volume of raw materials for their production, necessitates the application of non-woods for the production of different cellulose-based materials. Different biomasses have been offered to obtain pulp, e. g. wheat straw [1], bamboo [2], rice straw [3], corn stalks [4], grass [5], sugarcane [6]. One of the sources of such raw materials can be the straw of rape which is cultivated for oil-rich seeds. Rape straw that is not used for the purpose of agriculture, can be considered as a promising alternative to wood for the preparation of pulp, production of cardboard and paper products [7].

Typical technologies of pulp production have a negative effect on the environment. The development for fundamentally new technologies for the production of cellulose is carried out in different directions, e. g. biological synthesis, enzymatic delignification and solvolytic delignification. Solvent pulping is characterized by a lower temperature of the process and much shorter time in comparison with traditional [8].

The aim of the work was to investigate the composition of liquors after delignification of rape straw with peracetic acid.

Straw of rape (the content of cellulose, lignin, pentosans, wax and resins, ash was 37.7%, 26.4%, 29.6%, 3.6% and 7.2%, respectively), was used as a raw material. The delignification was carried out at different solid:liquor ration (5–9:1) at the temperature range from 70 to 90 °C during 120 min. The concentration of peracetic acid was 10%.

As can be seen from the data in Fig. 1, the increase in temperature leads to an increase in the amount of dissolved substances, while the efficiency of delignification decreases slightly. At the same time, the increase in temperature results in an increase in the dry residue because of the intensification of the process of removal of different extractive substances, lignin, polysaccharides and mineral substances from the raw material. The ash content decreases.

The ratio of solid:liquor, which effects the nature of diffusion processes in biomasses during delignification, is also an important factor of the delignification. To study the influence of this parameter on composition of spent liquor, a series treatment of rape straw with a solution of peracid of 10.0% was done during 120 min. The temperature of the process was 90 °C. The data in Table 1 show that pulping at 5:1 solid:liquor ratio allows to obtain lower amount of dissolved components resulting in low content of dry residue in spent liquor because of an incomplete delignification of rape straw. Diffusion restrictions on the transfer of peracetic acid from the pulping solution to the

intercellular space of the biomass leads to inhibition of the oxidation of lignin during delignification. The diffusion of the fragments of oxidized lignin from straw into the spent liquor is also complicated.

Spent liquor after rape straw organosolv delignification with peracetic acid at 9:1 solid:liquor ration, at the temperature of 95 °C and during 120 min was used for detailed investigation of chemical composition with the application of high-performance liquid chromatography using the system Agilent Technologies 1200 series (Santa Clara, CA, USA) with the column ICSep ICE-COREGEL 87H3.

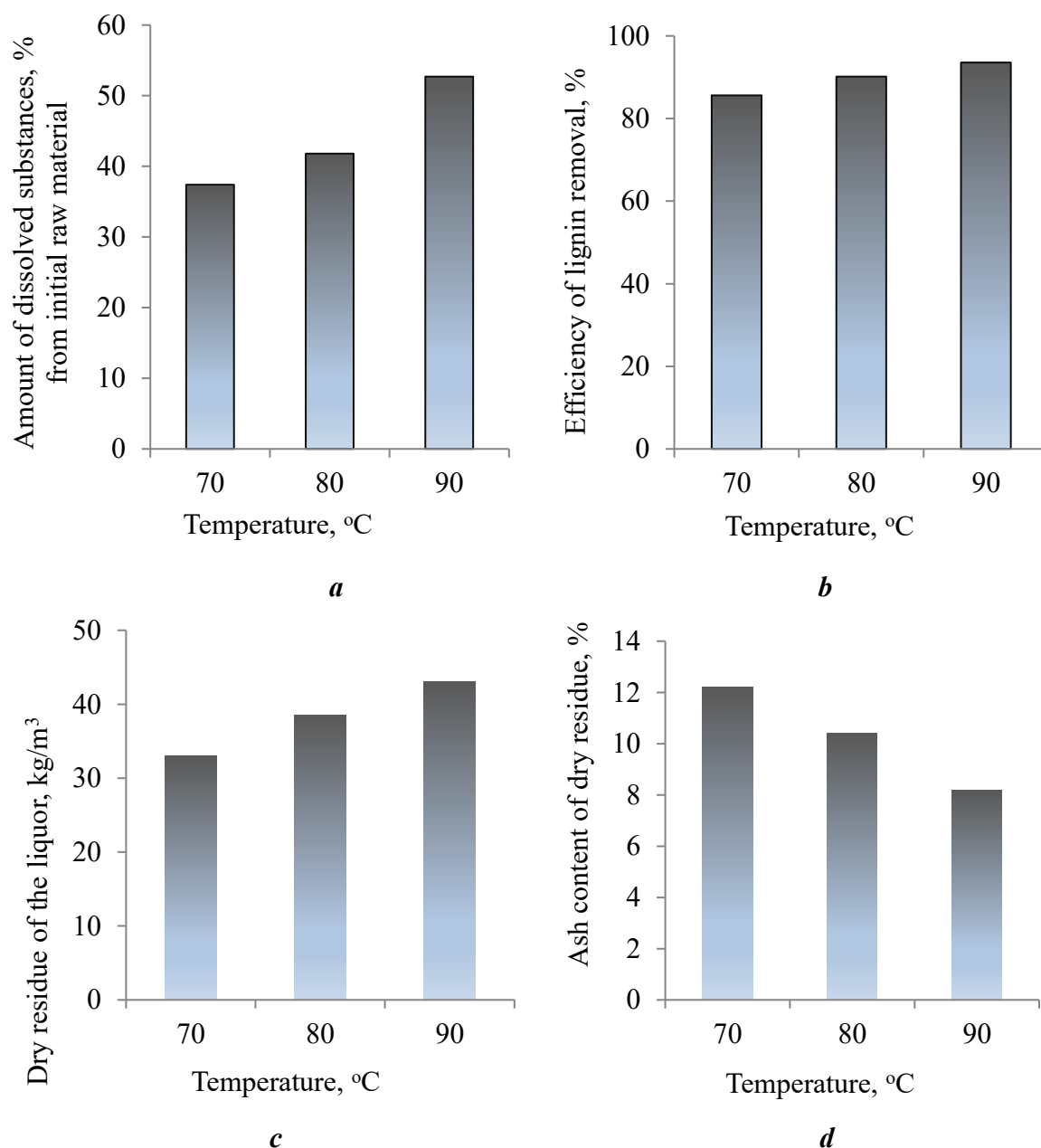


Figure. Effect of temperature of the straw peracetic treatment on amount of dissolved components (a), efficiency of lignin removal (b), dry residue of the liquor (c) and ash content (d) of dry residue

Table 1.

Effect of the solid:liquor ratio on the efficiency of rape straw delignification

Solid:liquor ratio	Amount of dissolved components, % from raw material	Efficiency of lignin removal, %	Dry residue, kg/m ³	Ash, %
5:1	46.1	89.4	39.9	14.5
7:1	52.8	93.6	43.2	8.2
9:1	60.3	96.6	55.1	3.9

During oxidative-organosolv treatment of rape straw with peracetic acid during 120 min, spent solution is characterized by a content of dry residue of 55.6 kg/m³. The obtained results indicate that during delignification process, peracetic acid is completely spent on the oxidation reactions of the raw material components. As a result, spent liquor enriched in sugars (Table 2). At the same time, the spent liquor contains a significant amount of acetic acid (723 g/l), which is appropriate to regenerate and return to the process to ensure the principle of resource saving.

Table 2.

Characteristics of the spent liquor after organosolv delignification of rape straw

Components, g/l	Content
Glucose	1,3
Xylose	6,7
Galactose	0,13
Arabinose	-
Mannose	0,18
Formic acid	2,2
Furfural	5,6
Hydroxymethylfurfural	1,7
Levulinic acid	4,0

Obtained spent liquor can be used for further processing with the application of evaporation stage. The regenerated distillate (acetic acid) can be returned and used for delignification, and the cubic residue can be used for precipitation of lignin, which can be used in the production of different goods, e. g. phenol-formaldehyde resins, for chemical processing into valuable chemicals, e. g. phenolic products, also as a filler of various plastic and in other directions.

References:

1. I. Trembus, V. Halysh, Wheat straw solvolysis delignification, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, Vol. 54, No. 5, pp. 986–992, 2019.
2. O. Okan, I. Deniz, I. Yildirim, Bleaching of bamboo (*Phyllostachys bambusoides*) kraft-AQ pulp with sodium perborate tetrahydrate (SPBTH) after oxygen delignification, *BioResources*, Vol. 8, No. 1, pp. 1332–1344, 2013.
3. A. Mukherjee, S. Banerjee, G. Halder, Parametric optimization of delignification of rice straw through central composite design approach towards application in grafting, *Journal of Advanced Research*, Vol. 14, pp. 11–23, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.jare.2018.05.004>
4. V. Barbash, I. Trembus, Y. Nagorna, Pulp obtained from corn stalks, *Cellulose. Chem. Technol.*, Vol. 6, No. 1, pp. 83–87, 2012.
5. O. Kamoga, J. Kirabira, J. Byaruhanga, R. Godiyal, K. Anupam, Characterization and evaluation of pulp and paper from selected Ugandan grasses for paper industry, *Cellulose. Chem. Technol.*, Vol. 50, No. 2, pp. 275–284, 2016.
6. C. Rezende, M. De Lima, P. Maziero, E. Deazevedo, W. Garcia, [I. Polikarpov](#), Chemical and morphological characterization of sugarcane bagasse submitted to a delignification process for enhanced enzymatic digestibility, *Biotechnology for Biofuels*, Vol. 4, article 54, 2011, <https://doi.org/10.1186/1754-6834-4-54>
7. V. Barbash, V. Poyda, I. Deykun, Peracetic pulp from annual plants, *Cellulose. Chem. Technol.*, Vol. 45, No. 9, pp. 613–618, 2011.
8. I. Deykun, V. Halysh, V. Barbash, Rapeseed straw as an alternative for pulping and papermaking, *Cellulose. Chem. Technol.*, Vol. 52, No. 9-10, pp. 833–839, 2018.



LIGNOCELLULOSIC RESIDUES AS CARRIES FOR DRUG DELIVERY

V. Halysh^{1,2}, O. Sevastyanova^{3,4}

¹ - Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute,
Peremogy Avenu 37, Kyiv, 03056, Ukraine

² - O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov St.17, Kyiv, 03164, Ukraine

³ - Department of Fiber and Polymer Technology, KTH Royal Institute of Technology
Teknikringen 56-58, SE-100 44 Stockholm, Sweden

⁴ - Wallenberg Wood Science Center, KTH Royal Institute of Technology
Teknikringen 56-58, SE-100 44 Stockholm, Sweden

e-mail: v.galysh@gmail.com

Non-steroidal anti-inflammatory drugs are a special group of drugs which can cause mucosal damage of the stomach. This problem can be solved through immobilization of drugs on various carriers for more efficient and safe drug delivery. Natural biodegradable polymers obtained from different sources like proteins, carbohydrates and chemically modified carbohydrates can be used among others for this purpose.

Plant material is the mixture of polysaccharides and biopolymers of aromatic nature. Cellulose is a linear homopolymer consisting of $\beta(1\rightarrow4)$ linked D-glucose units. It is the main constituent of fibers and one of the most abundant organic polymers in nature. Lignin is a heteropolymer of aromatic nature with highly complex structure. It is one of the most abundant aromatic natural polymers. Due to its aromatic structure, lignin can be regarded as a promising source of valuable products. Lignin is one of the main constituents after cellulose in plant materials and can be separated from cellulose by different pulping processes or by acid hydrolysis. Due to the presence of various functional groups in cellulose and lignin, these biopolymers exhibit a high sorption ability. Lignocellulosic complexes consisting of lignin, hemicellulose and cellulose in various proportions can potentially be considered as an effective carrier of pharmaceuticals drug in the composite delivery systems [1].

Vegetable residues of agriculture and food industry can be a great source of pure lignin and cellulose or the lignocellulose complexes with unique chemical and physical properties [2]. Sugarcane is an important crop in tropical and subtropical countries, and bagasse and straw are by-products of sugarcane industry. Different methods for their utilization have been proposed, for example, bioconversion [3] or for pulp production [4]. Another way of prospective processing of sugarcane residues is their chemical modification with the aim of obtaining effective sorbents of different composition and structure for uses in ecology and medicine.

The aim of the work was to study the structural, morphological and sorption properties of lignin, cellulose and lignocellulose, derived from sugarcane bagasse and straw by means of hydrolysis and delignification, as potential components for drug delivery system.

The results of the study showed that bagasse (42.1% cellulose, 33.8% hemicellulose, 21.4% lignin, 0.8% extractives, 3% ash) and straw (37.2% cellulose, 30.6% hemicellulose, 19.6% lignin, 4.3% extractives, 7.8% ash) differs from each other by chemical composition. The contents of cellulose and hemicelluloses in sugarcane straw lower than in sugarcane bagasse. The bagasse is characterized by the presence of low portion of extractives (resins, wax and fats), while the lignin content is greater

in sugarcane bagasse. In order to isolate lignin, cellulose and lignocelluloses, sulphuric acid hydrolysis, hydrogen peroxide delignification in acetic acid and acetic acid hydrolysis [5], respectively, were used.

The content of the main components in materials obtained is given in Table 1. The density of the sugarcane biomasses and biopolymers as well as their specific surface area and adsorption pore volume are given in Table 2. At original moisture content 8%, studied samples differed from each other in bulk and true densities. Sugarcane straw shows higher densities in comparison with bagasse. Lignin samples have greater bulk and true density as compared to other materials. The increase in specific surface area and adsorption pore volume after lignin obtaining was observed. Both samples of cellulose and lignocellulose from straw have greater pore structure if compare to initial material. The greater ash content is characteristic for all samples derived from straw.

Table 1.

Structural characterization of sugarcane bagasse-derived materials

Materials	Parameters					
	Lignin/cellulose content, %	Bulk density, g/cm ³	True density, g/cm ³	Specific surface area, m ² /g	Adsorption pore volume, cm ³ /g	Ash, %
Sugarcane bagasse	21.4/42.1	0.049	0.096	1.35	0.08	2.3
Lignin from bagasse	90.5/3	0.121	0.412	2.98	0.19	6.5
Cellulose from bagasse	3.03/67.3	0.048	0.069	1.25	0.15	2.5
Lignocellulose from bagasse	29/34.3	0.116	0.383	1.23	0.11	1.27
Sugarcane straw	19.6/37.2	0.087	0.119	1.93	0.05	7.8
Lignin from straw	81.8/1	0.141	0.159	6.68	0.24	17.2
Cellulose from straw	8.6/57.5	0.038	0.138	5.37	0.13	9.7
Lignocellulose from straw	27.7/30.3	0.124	0.487	2.68	0.18	6.06

The sorption ability of biopolymers from sugarcane residues towards sodium diclofenac was investigated in batch experiments with the use of model solutions with concentrations 32 mg/l. Experiments were carried out during 24 h at 25 °C. The results are shown in Table 2. According to the data obtained, the values of sodium diclofenac sorption efficiency correlate with the values of the specific surface area and pore volume for corresponding materials. Lignin from sugarcane straw, which shows greater porosity, has the greater sorption properties.

Table 2.

Sorption properties of biopolymers from sugarcane residue

Indicator	Lignin from bagasse	Cellulose from bagasse	Lignocellulose from bagasse	Lignin from straw	Cellulose from straw	Lignocellulose from straw
Efficiency of sodium diclofenac sorption, %	36.5	15.6	2.13	85.8	21.5	44.4

The possibility of use of biopolymers as carriers of sodium diclofenac was studied. With this purpose, plant polymers were impregnated with an alcoholic solution of sodium diclofenac and desorption process was investigated. The kinetics of the release of the drug from the resulting composites indicate the direct dependence of the efficiency of the sodium diclofenac desorption on the porosity of the carrier (Fig. 1). Lignin sample from sugarcane straw has longer period of drug release, that indicates the obtained effect of prolongation.

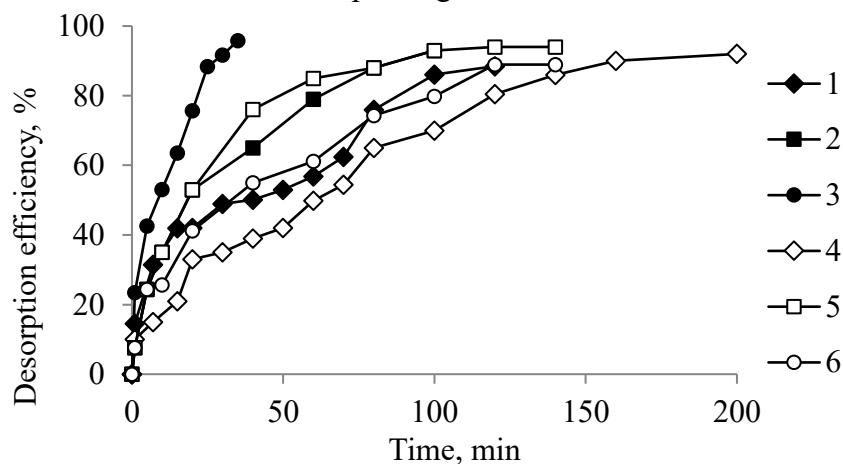


Figure. Sodium diclofenac efficiency desorption from the volume of lignin (1), cellulose (2) and lignocellulose (3) from sugarcane bagasse and lignin (4), cellulose (5) and lignocellulose (6) from sugarcane straw

These results may serve as a basis for the development of efficient methods for the utilization of sugarcane residues in pharmaceutical industry.

Acknowledgments

The contribution of COST Action LignoCOST (CA17128), supported by COST (European Cooperation in Science and Technology), in promoting interaction, exchange of knowledge and collaborations in the field of lignin valorization is gratefully acknowledged.

References:

1. V.V. Galysh, Z.A. Mukalo, R.B. Kozakevych, M.T. Kartel, Obtaining and properties of sorption materials of medical purpose from fruit seed shell, *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, Vol. 7, No. 3, pp. 361–369, 2016.
2. V. Halysh, O. Sevastyanova, D.M. de Carvalho, A.V. Riazanova, M.E. Lindström, M. Gomelya, Effect of oxidative treatment on composition and properties of sorbents prepared from sugarcane residue, *Ind. Crop. Prod.*, Vol. 139, pp. 111566, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111566>.
3. D.M. de Carvalho, O. Sevastyanova, J.H.D. Queiroz et al., Cold alkaline extraction as a pretreatment for bioethanol production from eucalyptus, sugarcane bagasse and sugarcane straw, *Energy Conversion and management*, Vol. 124, pp. 315–324, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.029>.
4. X. Zhao, E. van der Heide, T. Zhang, D. Liu, Delignification of sugarcane bagasse with alkali and peracetic acid and characterization of the pulp, *BioResources*, Vol. 5, No. 3, pp. 1565–1580, 2010.
5. V. Halysh, O. Sevastyanova, A.V. Riazanova, B. Pasalskiy, T. Budnyak, M.E. Lindström, M. Kartel, Walnut shells as a potential low-cost lignocellulosic sorbent for dyes and metal ions, *Cellulose*, Vol. 25, No. 8, pp. 4729–4742, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1896-y>.



Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2021 р.)

Handbook of the XXII International Science Conference
«Ecology. Human. Society» (2021 Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

<https://doi.org/10.20535/EHS.2021.232931>

УДК 621.129

ОСВІТЛЕННЯ ВОДИ КОАГУЛАНТАМИ І ФЛОКУЛАНТАМИ У СИСТЕМАХ ОБОРОТНОГО ВОДОПОСТАЧАННЯ КОКСОВОГО ЗАВОДУ

О.П. Галкіна¹, С.О. Куницький²

¹Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002, Україна

e-mail: helen.smilka31@gmail.com

²Національний університет водного господарства та природокористування
вул. Соборна, 11, Рівне, 33028, Україна

e-mail: s.o.kunytский@nuwm.edu.ua

Проблема очищення стічних вод коксохімічного виробництва вирішується комплексом фізико-хімічних, механічних і біохімічних методів, які використовуються для очищення локальних стоків і загального фенольного стоку на біохімічних установках. Вибір методів і ефективність очищення багато в чому визначаються тим, як використовуються очищені стічні води. На більшості діючих коксохімічних підприємств очищені стічні води використовуються для гасіння коксу [1-3].

Зарубіжний досвід очищення фенольних стічних вод на коксохімічних підприємствах показує, що очищення проводиться екстракційним методом, а їхнє доочищення – біологічним. На деяких заводах встановлені кварцові фільтри, які ефективно витягують смолисті речовини з надсмольної води, і флотаційні установки для знемаслення стічних вод, а також біологічні установки для знешкодження стічних вод. Останнім часом актуальним є доочищення стічних вод, адже лише однієї біохімічного очищення промислових стічних вод у ряді випадків уже недостатньо [1-4].

Стічні води коксохімічних підприємств в залежності від характеру і концентрації забруднень, що містяться в ній, а також від напрямку використання цих вод, потребують різної підготовки [1-3].

Зазвичай підготовку фенольних стічних вод проводять у наступному порядку:

- очищення від механічних домішок, смол і масел у відстійниках;
- біохімічне очищення від фенолів, аміаку, роданідів і ціанідів в аеротенках;
- доочищення на фільтрах із зернистим завантаженням;
- стабілізаційне оброблення речовинами – інгібіторами корозії й інгібіторами утворення щільних сольових відкладень.

Основним недоліком замкнених систем є необхідність в продувці системи і заповненні системи свіжою водою. Однак існуючі методи інтенсифікації очищення води на коксохімічних підприємствах при використанні фенольних стічних вод у якості підживлення системи не завжди прийнятні, оскільки вони приводять до збільшення вмісту завислих речовин, біообростання та ін. Тому є необхідність видалення завислих речовин реагентною обробкою води фізико-хімічними і біологічними методами очищення води на коксохімічних підприємствах з подальшим доочищенням. Аналіз методів очищення фенольних стічних вод

та досвід роботи коксохімічних підприємств показав необхідність інтенсифікації процесу очищення води при застосуванні ефективних коагулянтів флокулянтів та необхідність доочищення води фільтрацією.

Таким чином, є актуальним розробка і обґрунтування інтенсифікації процесу очищення води для доведення її якості для повторного використання в оборотних системах водопостачання коксохімічних підприємств при застосуванні ефективних реагентів.

Метою даного дослідження є обґрунтування методу очищення води на коксохімічних підприємствах із використанням ефективних коагулянтів і флокулянтів для доведення якості оборотної води для повторного використання в системі.

Експериментальні дослідження проводились на Харківському коксохімічному заводі. Кількість завислих частинок на ПрАТ «Харківський коксовий завод» коливається в межах 500-600 мг/дм³ – це вказує на те, що в оборотній воді відбувається процес життєдіяльності мікроорганізмів, а також винесення шлаків з БХУ і коксового цеху.

Пропонується використовувати один із способів підготовки води видалення завислих речовин – метод коагуляції шляхом оброблення сучасними ефективними коагулянтами і флокулянтами.

На коксохімічних заводах реагенти в основному застосовують для локального очищення стічних вод окремих цехів від завислих речовин, смол і масел. Використання залізного купоросу FeSO₄ (з дозою 30-70 мг/дм³) на ПрАТ «Харківський коксовий завод» дозволяє зменшити залишковий вміст завислих речовин, смол і масел в два рази в порівнянні з безреагентним відстоюванням або флотацією.

Дослідження, що оцінювали ефективність додавання коагулянтів та флокулянтів та визначали їх оптимальну дозу, проводили згідно загальноприйнятого методу пробної коагуляції [1-3].

При дослідженні і виборі сучасних коагулянтів і/або флокулянтів були проведені експерименти. Приготування досліджуваних розчинів коагулянтів (сульфат алюмінію Al₂(SO₄)₃, гідроксихлорид алюмінію Pro-AQUA-18) і флокулянтів – Extraflock і Besfloc (Південна Корея, виробництва Kolon Life Science inc і ПХЗ «Коагулянт» Запорізька обл., Україна) проводилися в лабораторних умовах.

Застосування сульфату алюмінію малоефективно, його доза становить 130 мг/дм³. Наявне оброблення води коагулянтами, наведеними вище, неефективне і суттєво знижує рН води. Оскільки застосування деяких коагулянтів, особливо у великих дозах, призводить до підкислення стічної води, необхідно додатково проводити коригування рН лужними реагентами.

Результати досліджень показують доцільність використання коагулянтів Pro-AQUA-18 у дозі 50 мг/дм³ та флокулянтів Extraflock у дозі 2-6 мг/дм³ та Besfloc – у дозі 2-4 мг/дм³ окремо та разом з сірчаною кислотою алюмінієм для очищення води (рис. 1).

Було виявлено, що використання катіонних флокулянтів при обробці води показало високу ефективність у фенольних стічних водах та високе видалення завислих речовин порівняно з аніонними та іонними флокулянтами ($E = 80-90\%$). Загалом, результати досліджень вказують на високу ефективність використання коагулянтів Pro-AQUA-18 та флокулянтів Extraflock, Besfloc при самостійному використанні та спільно з сульфатом алюмінію (рис. 1) [4-5].

Аналіз результатів експериментів показав, що реагентна обробка води шляхом застосування органічних флокулянтів (у дозі 2-4 мг/дм³) для освітлення досліджуваної води не призводить до вторинного забруднення води та зменшує кількість завислих речовин у циркулюючій воді (50-100 мг/дм³), що дозволяє інтенсифікувати процес очищення води на коксохімічних заводах.

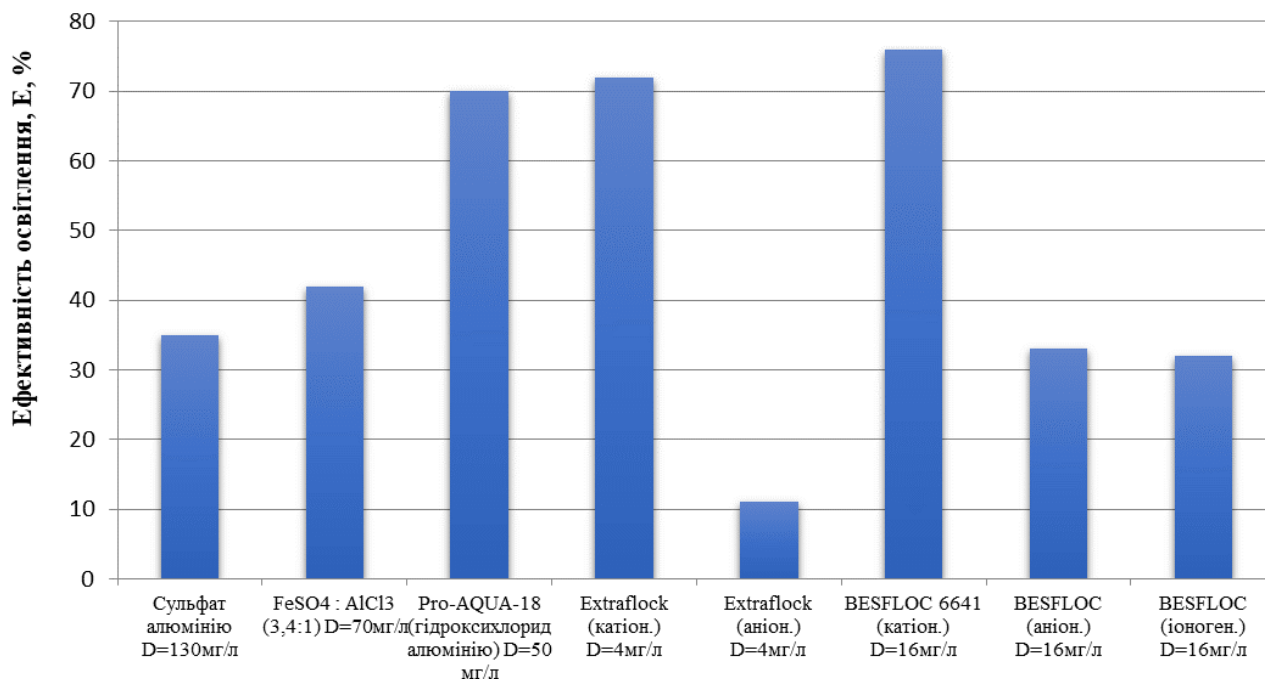


Рисунок. Ефективність різних типів флокулянтів щодо очищення води

Література:

1. Драгинский В.Л., Алексеева Л.П., Гетьманцев С.В. Коагуляция в технологии очистки воды, Науч. изд. – М., 2005. 576 с.
2. Гетьманцев С.В., Нечаев И.А., Гандурина Л.В. Очистка производственных сточных вод коагулянтами и флокулянтами, М. : Науч. изд-во АСВ, 2008. 272 с.
3. Вейцер Ю.И., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. М.: Стройиздат, 1984. 201 с.
4. Nesterenko, S.V., Tkachev, V.A., & Smilka, E. P. (2013). Reducing the corrosion losses of metals when using phenolic wastewater in coke-plant cooling systems. *Coke and Chemistry*, 56(8), 2013, pp. 286-291.
5. Galkina O., H. Blahodarna. The Use of Effective Coagulants and Flocculants to Intensify the Process of Water Purification at Coke Plants. *Slovak Journal of Civil Engineering*, Vol. 27, 2019, No. 2. pp. 21 –28.



ПЕРСПЕКТИВИ СТВОРЕННЯ РАДІАЦІЙНИХ ЗАХИСНИХ МОДУЛІВ НА ОСНОВІ МІКРОМЕХАНІЧНИХ (ГРАНУЛЬОВАНИХ) КОНГЛОМЕРАЦІЙ

О.І. Герасимов, Л.М. Сідлецька

Одеський державний екологічний університет

вул. Львівська, 15, Одеса, 65016, Україна,

e-mail: milapolonskaa@gmail.com

Однією з актуальних задач забезпечення захисту від радіаційного опромінення є розробка ефективних технологій конструкцій захисних модулів (екранів), які знаходяться під постійним впливом іонізуючого випромінювання. Надійність монолітних елементів захисту на основі, скажімо, бетонних споруд є обмеженою, внаслідок явища радіаційного охрупчування (radiative embrittlement). З іншого боку саме конгломерації мікромеханічних частинок-гранул є нечутливими до формування дефектів і таким чином охрупчування внаслідок будь-яких, у тому числі радіаційних збуджень. Також, маніпулювання властивостями монолітних модулів можливо лише на етапі їх створення. В той же час такими, наприклад, властивостями гранульованих екранів як густина і компактизація можна маніпулювати зовні навіть в ході їх експлуатації за допомогою зовнішніх полів. Безумовно, що з точки зору поглинальних властивостей важко собі уявити, що вони можуть бути порівняні для пористих і суцільних середовищ. Тим не менше, аналіз багатократного розсіяння гамма-хвиль та інших типів шкідливого випромінювання у системах із наявністю вільного об'єму та складною морфологією у порівнянні із твердим тілом показує вельми наближені характеристики. З урахуванням вищезгаданих обставин і зважаючи на очевидні економічні та технологічні вигоди створення та використання мікромеханічних систем виглядає привабливою і раціональною ідея їхнього використання в технологіях радіаційного захисту [1].

Метою роботи є спроба здійснити порівняльний аналіз ефективності та параметрів радіаційного захисту із використанням монолітних та гранульованих захисних екранів.

З часів відкриття явища радіаційного розпаду та початку його використання у своїй діяльності людство накопичило велику кількість радіоактивних речовин, таких, які ще використовуються, та таких, якими в найближчому майбутньому скористатися буде неможливо і вони мають бути утилізовані. Логічно постає питання їх зберігання (консервації). Як при зберіганні, так і при використанні мають дотримуватися умови, за яких як люди, так і біосфера не зазнають шкоди від іонізуючого випромінювання [2].

Найбільшу небезпеку для живих організмів представляють гамма-промені і нейтронне випромінювання. Для захисту споруд від гамма-випромінювання за допомогою монолітних модулів, параметрами, який найбільш істотно впливає на якість захисту є товщина і маса захисної споруди. Збільшити захисні властивості бетону можна істотно збільшивши його щільність. Ефективний захист від нейтронного випромінювання досягається якщо матеріал містить велику кількість водню (в разі бетону - хімічно зв'язаної води). Бетон є ефективним матеріалом для захисту від ядерних випромінювань, оскільки в ньому поєднуються висока

щільність і вміст певної кількості водню в хімічно зв'язаній воді. Для зменшення товщини (і таким чином витрат на виробництво) захисних екранів атомних електростанцій і підприємств по виробництву ізотопів поряд із звичайним важким використовують особливо важкі бетони з середньою щільністю від 2500 до 7000 кг/м³ з високим вмістом хімічно зв'язаної води. В якості заповнювачів особливо важких бетонів використовують важкі природні або штучні наповнювачі: магнезитові, гематитові або лимоніт, залізні руди, барит, механічний скрап, свинцевий дріб та ін. Для отримання гідратних бетонів більшу ефективність мають матеріали, з високим вмістом хімічно зв'язаної води: лимоніт, серпентиніт і ін. В якості складених радіаційно стійких бетонів застосовують глиноземисті, що зв'язують при гідратації більшу кількість води. Для поліпшення захисних властивостей в гідрати бетонів вводять добавки, що підвищують вміст водню - карбід, бор, хлористий літій, сульфат кадмію і ін. Вихідними показниками при підборі складу радіаційно стійких бетонів є щільність бетону, вміст хімічно зв'язаної води, а також міцність. Типові параметри таких бетонів наведені в таблиці 1.

Таблиця 1.

Типові параметри важких бетонів

Вид бетону	Витрата складових, кг/м ³				Середня щільність бетону, кг/м ³
	Цемент	Пісок	Щебінь	Вода	
Магнезитовий	389	1365	1765	184	3700
Гематитовий	300	1100	2140	195	3735
Баритовий	395	1352	1800	193	3740
З металевим наповнювачем	395	2637	2637	170	5840

Бетон, який використовується для захисту ядерних реакторів, повинен мати також підвищену термостійкість та високу теплопровідність. Особливо важкі бетонні суміші схильні до розшарування внаслідок різної щільності (неоднорідності) цементного тесту і наповнювачів. Для отримання однорідної суміші і запобігання розшарування на етапі створення рекомендована тривалість перемішування - не менше 2 хвилин, обсяг замісу зменшується пропорційно збільшенню щільності суміші. Такі суміші рекомендується перевозити в автозмішувачах, а також доцільно використовувати пошарове укладання та вібраційне ущільнення [3].

Однією з додаткових проблем є, те що технологічно передбачено використовувати, в якості додаткового захисту, цементні матеріали, якими заповнюють пустий простір утворений навколо контейнера, який застосовується, як модуль зберігання в якості систем для захоронення радіоактивних відходів. В якості заповнювача використовують цементуючі монолітні матеріали. Затверділий монолітний цементний матеріал ліквідує пустоти і створює достатньо надійний захист від дії радіаційного опромінення. Але, в той же час, його використання не є економічно та технологічно раціональним. Так, відомо, що відомо що, тривала дія радіації призводить до окрихчування монолітного цементного матеріалу (радіаційне окрихчування). Цей процес особливо інтенсивно може протікати саме в неоднорідних і анізотропних середовищах. До того ж, деякі критичні стани навколишнього середовища (наприклад: сейсмічна активність) можуть викликати його пошкодження у

вигляді формування дефектів, сколів, тріщин чи інших деформацій. Також має місце складність маніпулювання в ході експлуатації та заміни відпрацьованого затверділого захисного шару, яка полягає в тому, що в захисний модуль не можна додати чи вийняти ізольовані матеріали без його часткової руйнації чи повного демонтажу [4].

Уявимо тепер, що матеріалом захисного модулю будемо використовувати гранульовані матеріали. Подібні матеріали у достатній кількості представлені та видобуваються у навколишньому середовищі. Природними гранульованими матеріалами, які можуть використовуватися з цією метою можуть бути, наприклад, пісок, бентоніт, гравій, їхні суміші та інші матеріали. Відносна нескладність видобування та поширеність подібних матеріалів робить їх економічно вигідними. Їх фізичні властивості дозволяють гідно конкурувати з цементними матеріалами в якості екранів для захисту від радіації. За певних умов, та при певному розташуванні гранул, спостерігається явище спливання фрагменту гранульованого шару, яке використовується для захисту від шкідливих випромінювань. Це явище має абсолютно самостійну та унікальну фізичну природу, відміну від своїх класичних прототипів. Відмінний шар гранул великої товщини на однорідно збуреній у вертикальному напрямку горизонтальній підкладинці покривається сіткою осередків (патернів), що мають специфічну симетрію наприклад – гексагональну та гептоганальну, які залежать від умов збудження, товщини шару і типу гранул матеріалу. Вищезазване явище зовні нагадує явище, що спостерігається під час тектонічних явищ на поверхні ґрунтів, причому, «рідка» гранульована фаза матеріалу співіснує з «твердою». Описана властивість суміші фаз надає можливість в особливому захисті від постійно діючого випромінювання ізоморфно по відношенню до явища формування та конвективності цього випромінювання. Ця властивість якісно відрізняється від раніше існуючих засобів захисту від випромінювання від відпрацьованого ядерного палива на базі залізобетонних конструкцій, де явища формування захисту не відбуваються ізоморфно. В цих бетонних конструкціях під впливом вологи, температури та випромінювання зміни проходять нерівномірно, що призводить до певних деформацій та руйнування конструкцій. Явище ізоморфності зусиль та характеристик, що розповсюджуються в напрямках гранульованих матеріалів дає змогу покращити властивості та ефективність захисних екранів, споруджених для захисту від шкідливих гамма-випромінювань. Всі ці перелічені явища та приклади докладно свідчать про особливу цінність та відмінні властивості гранульованих матеріалів на відміну від раніше застосованих. Гранульовані матеріали дають змогу спроектувати та налагодити впорядковані структури в мезо- і в макро- масштабах, що є одним з важливих та ключових питань в справі захисту від шкідливих радіовипромінювань.

Найтипівішими представниками гранульованих матеріалів у природі є пісок, бентоніт та гравій. Пісок – це природний дрібнодисперсний матеріал. Він є одним з найпоширеніших типів будівельних матеріалів. Бентоніт – це природний глинистий матеріал. Він розбухає при взаємодії з водою. Після дії вологи перетворюється в в'язкий матеріал, який більше не пропускає воду. Бентоніт не токсичний. Суміш піску і бентоніту є більш ефективним засобом захисту від іонізуючого випромінювання, ніж використання цих матеріалів окремо один від одного. Вміст бентоніту у суміші може коливатися від 20% до 85%, в залежності від потреб. Їх фізико-хімічні характеристики представлені у таблиці 2.

Таблиця 2.

Основні фізико-механічні властивості сипучих матеріалів

Матеріал	Щільність, т/м ³	Об'ємна маса в пухкому насипному стані, т/м ³	Розмір частинок, мм
Цемент	2,8-3,2	0,8-1,2	до 0,09
Пісок	2,5-2,9	1,5-1,7	0,1-1,0
Суша цементно-піщана суміш	-	-	0,02-2,5
Вапняк мелений	2,73	0,9-1,2	0,49
Керамзит	-	0,25-1,0	0,1-2,0

Окрім перспектив ефективного подальшого застосування гранульованих матеріалів, у зв'язку з їх специфічними властивостями, в технологіях радіаційного захисту, розвиток фундаментальної теорії, яка дозволила б зрозуміти і передбачити особливості їх поведінки, є актуальним завданням сьогодення. Дуже важливим в поведінці гранульованих матеріалів є дисипативний характер цих матеріалів, який обумовлює їх незвичайну поведінку (яка суттєво залежить від природи, форми, розмірів частинок - гранул, а також від середовища, в яке вони поміщені та конфайнменту). Властивості та поведінка гранульованих матеріалів часто нагадують, так би мовити, статистичні, хоча за своєю природною суттю, гранульований матеріал – механічна система, яка лише зовні показує колективну поведінку, ізоморфну, агрегатним станам конденсованої речовини (як вважається, внаслідок своєї не лінійності). Саме цей «колективний характер» поведінки гранульованих матеріалів мають на увазі фахівці, коли вони використовують термін «статистична механіка» гранульованих матеріалів. «Колективна поведінка» гранульованих матеріалів – це невід'ємна характеристика всіх їх властивостей та параметрів. За певних умов, та при спеціальному розташуванні гранул, спостерігається явище спливання фрагменту гранульованого шару, яке може використовуватися для додаткового захисту від шкідливих випромінювань (ефект Лейденфроста). Це явище має унікальну фізичну природу, відмінну від своїх класичних прототипів. Шар гранул великої товщини на однорідно збуреній у вертикальному напрямку горизонтальній підкладці покривається сіткою осередків (патернів), що мають специфічну симетрію наприклад – гексагональну, які залежать від умов збудження, товщини шару і типу гранул матеріалу [5]. Вищезазначене явище зовні нагадує те, що спостерігається під час тектонічних явищ на поверхні ґрунтів, причому, «рідка» гранульована фаза матеріалу співіснує з «твердою». Зауважимо, що у бетонних конструкціях під впливом вологи, температури та випромінювання структурні зміни проходять нерівномірно, що призводить до їх деформацій та навіть руйнування. Використання гранульованих матеріалів дозволить покращити якісні властивості та ефективність захисних екранів, споруджених для захисту від радіаційних випромінювань. Всі перелічені явища та приклади докладно свідчать про відмінність властивостей гранульованих і монолітних матеріалів. Використання гранульованих матеріалів відкриває перспективи проектування та структурованих у мезо- і в макро- масштабах технологічних модулів радіаційного захисту [6].

Таким чином, гранульовані матеріали, незважаючи на свої очевидні переваги, не можуть ефективно функціонувати в якості універсального захисного екрану. Така можливість

практично створюється на шляху запровадження багатошарової гібридної структури, яка містить чергування металевих і гранульованих шарів для яких перші створюють умови конфайнменту. Незважаючи на те, що монолітні елементи відчують радіаційне охрупчування основу захисної функції в таких сендвич структурах приймають на себе гранульовані компоненти.

Така конструкція дозволить в разі непередбаченої ситуації, на відміну від залитих наглухо цементних модулів, (наприклад, при землетрусі та порушенні цілісності контейнера) відремонтувати його або оперативно замінити пошкоджені бар'єри, тим самим не допустивши подальшого витоку радіоактивних речовин.

Кожен з видів систем захисту, і монолітний, і гранульований має як переваги, так і недоліки. На сьогоднішній час однією з головних переваг монолітних систем радіаційного екранування є відпрацьована, поставлена апробована технологія із орієнтованою на неї інфраструктурою. Будь-які зміни технологічного процесу – це витрати, які мають бути окуплені. Головними перевагами екранів з гранульованих матеріалів економічність, та доступність матеріалів, простота маніпулювання та ефективність використання.

Гранульовані матеріали стійкі до дії радіації та впливу критичних навколишніх станів. Використання «гранульованих екранів» допоможе уникнути проблем пов'язаних з окрихчуванням та іншими деформаціями, які виникають в процесі експлуатації модулів з затверділим цементним матеріалом під впливом постійно діючого радіаційного опромінення [7].

Література:

1. Герасимов О.І. Фізика гранульованих матеріалів. Одеса: ТЕС, 2015. 264 с.
2. Герасимов О.І., Загородній А.Г., Сомов М.М. Щодо аналізу структури гранульованих матеріалів. Український фізичний журнал. 2013. Т. 58, № 1. С. 32-39.
3. Герасимов О.І., Худинцев М.М., Андріанова І.С., Співак А.Я. Гранульовані матеріали в технологіях утилізації радіаційно шкідливих речовин. // Проблеми та перспективи формування Стратегії поводження з небезпечними відходами в Україні: Збірка матеріалів Національного форуму «Поводження з відходами в Україні: законодавство, економіка, технології» (Київ, 22-23 листопада 2016р.); Центр екологічної освіти та інформації, Київ. С. 40-42.
4. Gerasymov O., Spivak A., Andrianova I., Sidletska L., Kuryatnikov V., Kilian A. Micro-mechanical (granular) mixtures for environmental safety technologies. E3S Web of Conferences. Vol. 234. Article No. 00075.
5. Нотт Дж.Ф. Основы механики разрушения. М.: Металлургия, 1978. 256 с.
6. Герасимов О.І., Андріанова І.С., Кільян А.М. Новітні матеріали в задачах дезактивації: графен у топологічних фазах. // VII-й Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю (Екологія/Ecology-2019); ВНТУ, Вінниця, Україна. С. 31.
7. Gerasymov O.I., Aliotta F., Vasi C., Chernilevska I.A. Universal micro-particle dynamics in non-uniform electric fields (from liquid to granular jet). // Abstract book. International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018), dedicated to the 100th Anniversary of the National Academy of Sciences of Ukraine, 27-30 August 2018, Kyiv, Ukraine. P. 514.



Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2021 р.)

Handbook of the XXII International Science Conference
«Ecology. Human. Society» (2021 Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

<https://doi.org/10.20535/EHS.2021.233527>

УДК 628.17

УТИЛІЗАЦІЯ РЕГЕНЕРАЦІЙНИХ РОЗЧИНІВ, ЩО МІСТЯТЬ ІОНИ АМОНІЮ РЕАГЕНТНИМ МЕТОДОМ

О.В. Глушко

*Національний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського"*
пр. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна
e-mail: alyona_glushko@ukr.net

Проблема захисту навколишнього середовища від антропогенного впливу є однією з найважливіших на сьогоднішній день. Одним з головних напрямків в охороні навколишнього середовища та раціонального використання природних ресурсів вважається утилізація і знешкодження стічних вод та відходів гальванічних виробництв. Широке впровадження замкнених систем водопостачання на гальванічних виробництвах дозволяє попередити скид важких металів в довкілля. У зв'язку з цим, велика увага приділяється розробці та впровадженню технологій очистки води, котрі не призводять до збільшення її сольового складу та дозволяють утилізувати корисні речовини. З цієї точки зору іонний обмін [1] є найбільш перспективним методом очистки.

При іонообмінному очищенні води головною проблемою є утворення значних об'ємів регенераційних розчинів. В результаті регенерації іонітів отримують концентровані кислоти або лужні розчини солей металів, які досить складно утилізувати. Слід зазначити, що іонообмінна очистка стічних вод вибирається в тому випадку, коли доводиться мати діло із порівняно невеликими об'ємами стоків з досить простим хімічним складом. Головною ж перешкодою до поширення іонного обміну в практиці очистки стічних вод від важких металів є недостатня ефективність та недосконалість процесів регенерації іонообмінних матеріалів та складність переробки отриманих розчинів.

Відомо, що катіоніт КУ-2-8 добре регенерується від іонів важких металів розчинами солей амонію [2]. Аміак і його солі належать до досить шкідливих для довкілля сполук. ГДК на скид у каналізацію м. Києва становить 2.0 г/м^3 [3]. Тому важливим є питання утилізації регенераційних розчинів.

Переробка таких амонійвмісних регенераційних розчинів може бути здійснена різними методами, кожен з яких має свої переваги та недоліки. Серед найбільш актуальних методів вилучення іонів амонію з водних розчинів безперечно є біологічні [4], сорбційні [5], електрохімічні [6]. Проте для вилучення іонів амонію із водних розчинів, що характеризуються високими концентраціями іонів амонію ефективними залишаються реагентні методи.

Одним з простих методів є видалення іонів амонію у вигляді малорозчинної сполуки магнійамонійфосфату (МАФ) $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. За оцінками спеціалістів, вартість такої системи у сім разів менша за традиційні [7]. Але через невизначеність оптимальних умов кристалізації МАФ у водних розчинах, ці системи не набули широкого розповсюдження.

Метою роботи було дослідження впливу різноманітних факторів на процес кристалізації МАФ.

На першому етапі досліджень вивчався вплив рН на процес кристалізації МАФ. Вихідна концентрація іонів амонію в досліджуваних розчинах становила 336 мг/л. Попередніми дослідженнями було встановлено, що при додаванні реагентів, розрахованих виходячи зі складу МАФ, процес кристалізації проходить досить повільно. Тому в першій серії дослідів додавали подвійну дозу іонів магнію та фосфат-аніонів. рН встановлювали з допомогою гідроксиду натрію в межах від 7 до 12. Початкова концентрація іонів амонію – 336 мг/дм³. Суміш відстоювали протягом трьох годин, відфільтровували та визначали вміст іонів амонію у фільтраті. Температура дослідів становила 23 °С. Результати досліджень показали, що ефективність виділення іонів амонію в діапазоні рН 7-12 суттєво не змінюється і коливається в межах 55-77 %. Зі зміною рН суттєво змінюється об'єм осаду. При рН більше 9 вода в пробах не освітлюється при відстоюванні навіть протягом трьох годин. Осад погано ущільнюється. Аналіз, проведений в тих самих пробах через дві доби, показав, що залишкові концентрації амонію знизилась у декілька разів. Вода у всіх пробах освітлилась. Найменший об'єм осаду утворився при рН 8.9. При рН менших і більших вказаного діапазону утворюється аморфний осад збільшеного об'єму.

На наступному етапі досліджень визначали вплив температури на процес кристалізації МАФ. Методика проведення дослідів не відрізнялась від описаної вище. Лише постійним підтримувалося рН на рівні 9, а змінним параметром була температура.

За результатами досліджень в діапазоні температур від 20 до 60 °С не було встановлено однозначної залежності. Очевидно це пов'язане з тим що при різних температурах формується МАФ різного складу [8]. Якщо проводити процес при 20 °С у розчині формується магнійамонійфосфат складу – $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, а при 30 °С – $MgNH_4PO_4 \cdot 5H_2O$, при 50-70 °С – $MgNH_4PO_4 \cdot 3H_2O$.

Крім цього, температура впливає на стан самого осаду. Було визначено, що з технологічної точки зору найбільш доцільно нагрівати розчини до 50 °С, що забезпечить найменші залишкові концентрації, найшвидше освітлення та найменший об'єм осаду.

Очевидно, що суттєво на процес утворення осаду МАФ у водному розчині впливає його склад та співвідношення між компонентами. На рис.1 приведені залишкові концентрації іонів амонію при введенні надлишкових доз оксиду магнію, фосфорної кислоти або одночасно оксиду магнію і фосфорної кислоти по відношенню до стехіометрії $N_{ст}$.

Як видно з даних рис.1, додавання в розчин надмірної кількості оксиду магнію при постійній стехіометричній кількості фосфат-іонів не супроводжується суттєвим зниженням залишкових концентрацій іонів амонію, а при значному надлишку навіть збільшується. При збільшенні дози фосфат-іонів залишкові концентрації NH_4^+ знижується. Можливо це пов'язано з тим, що при збільшенні дози кислоти, зменшується рН вихідного розчину, що збільшує концентрацію іонів магнію, які дозуються у вигляді MgO . При одночасному збільшенні дози оксиду магнію і кислоти спостерігається стабільне зниження залишкових концентрацій іонів амонію. Проте, збільшення кількості доз вище ніж у три рази недоцільно з точки зору використання реагентів і об'єму осаду, який суттєво збільшується, не супроводжуючись відповідним збільшенням ефективності видалення іонів амонію.

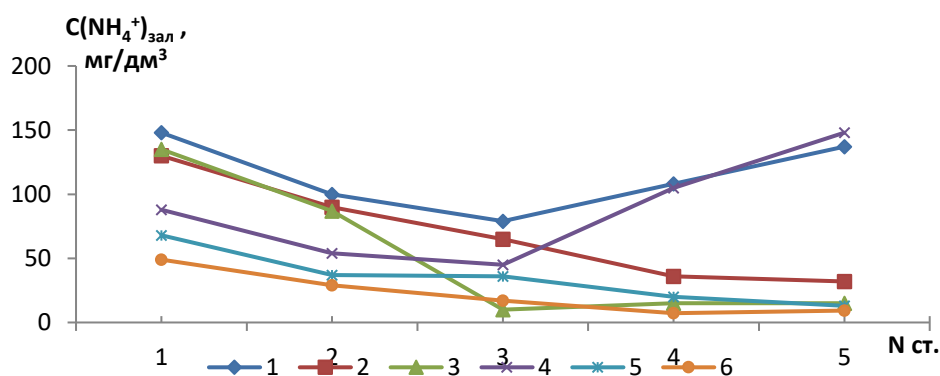


Рисунок. Залежність залишкових концентрацій іонів амонію від надлишку доз реагентів по відношенню до стехіометрії $N_{ст}$: 1,4 – надлишок MgO ; 2,5 – надлишок H_3PO_4 ; 3,6- надлишок MgO та H_3PO_4 та часу взаємодії: 1,2,3- дві години; 4,5,6 – дві доби

Також були проведені дослідження впливу початкових концентрацій іонів амонію на ефективність їх видалення з водних розчинів. Було встановлено, що найбільш раціонально використовувати даний метод в діапазоні початкових концентрацій іонів амонію 50-5000 мг/дм³. При низьких початкових концентраціях спостерігалась недостатня ефективність методу, а при значних – високі залишкові концентрації.

Отже, проведені дослідження показали, що використання методу кристалізації МАФ дає можливість знизити концентрацію іонів амонію в стічних водах. Найбільш придатними параметрами проведення процесу кристалізації є: рН 8-9, температура - 50 °С, 2-3 кратна доза реагентів, початкова концентрація у діапазоні 50-5000 мг/дм³.

Література:

1. Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*. No 92, pp. 407 – 418, 2011.
2. Liberti L., Laricchinta A., Lopez A. The RIMNUT process at West Bari for removal of nutrients from wastewater: second demonstration, *Resour. and Conserv.* Vol.15, No. 1-2, pp.95-111,1987.
3. Правила приймання стічних вод підприємств у систему каналізації м. Києва. – К.: Київська міська державна адміністрація, 2003. – 16 с.
4. Вембер В. В. Інтенсифікація біологічних процесів при вилученні з води іонів амонію / В. В. Вембер, М. Д. Гомеля, А. І. Петриченко // Вісник національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2017. – № 1 (16). – С. 53 – 58. – Режим доступу: <http://chemengine.kpi.ua/article/view/119472/114017>.
5. Макаренко И. Н. Исследование эффективности сорбционной очистки воды от ионов аммония на природных и искусственных сорбентах / И. Н. Макаренко, И. Н. Трус, А. И. Петриченко, А. Ю. Кийченко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2017. – № 3. – С. 42 – 48.
6. Гомеля М. Д. Вилучення іонів амонію з води електролізом // М. Д. Гомеля, А. І. Петриченко, Т. О. Шаблій // Вчені записки Таврійського Національного Університету імені В. І. Вернадського. Серія «Технічні науки». – 2018. – №4 (68). – С. 99 – 105. – Режим доступу: http://www.tech.vernadskyjournals.in.ua/journals/2018/4_2018/part_2/20.pdf.
7. High-efficiency, low-cost collection of nitrogen and phosphorus from wastewater, *Technol. Jap.*, Vol.21, No. 4, pp.112-120,1988.
8. Щегров Л.Н. Фосфати двухвалентных металлов. – Киев : Наук. думка, 1987. – 216 с.



ЕФЕКТИВНІСТЬ ЗНЕКИСНЕННЯ ВОДИ НА ЗАЛІЗОВМІСТКОМУ РЕДОКСИТІ

А.В. Голяка, М.Д. Гомеля

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

пр. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

e-mail: andreykagolyaka@gmail.com

До води, що використовується в тепломережах, у водогрійних котлах, парогенераторах, енергетичних системах, включаючи виробництво пари у промисловості та виробництво електроенергії на теплових та атомних електростанціях ставляться жорсткі вимоги не лише щодо стабільності по відношенню до осадоутворення, але і до корозійної агресивності. Тому в процесах підготовки води для теплоенергетичних систем широко використовують методи реагентного та натрійкатіонного пом'якшення, мембранного та іонообмінного знесолення води, додавання інгібіторів корозії та стабілізаторів накипоутворення [1].

Проте при використанні води у водогрійних та парових котлах застосування більшості реагентів небажане або недопустиме. Якщо врахувати, що корозія обладнання та трубопроводів у даному випадку обумовлена кисневою деполяризацією, то найбільш доцільним у запобіганні корозії є використання процесів деаерації води. При наявності кисню у живильних водах котлів та тепломереж у концентраціях більше 50 мкг/дм³ швидкість корозії металів у воді при підвищених та високих температурах є досить значною. За даних умов різко скорочується термін експлуатації обладнання, суттєво зростають витрати на виробництво енергії та транспортування гарячої води. Тому найефективнішим процесом у зниженні корозійної агресивності води в енергетиці є її глибоке знекиснення перед котлами, теплообмінним обладнанням, при підживленні тепломереж [2].

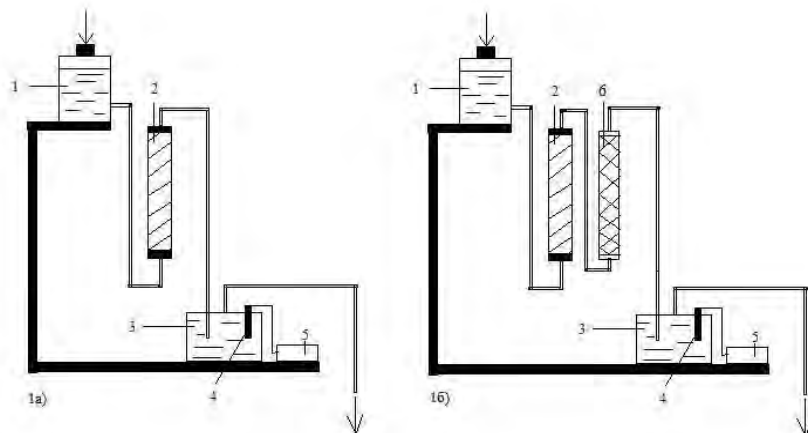
Метою дослідження було отримання залізовмісних сорбентів кисню, визначення їх ефективності в залежності від швидкості фільтрування води при контролі вмісту заліза у знекисненій воді.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні задачі такі, як створення лабораторної установки для знекиснення води при використанні залізовмісного сорбенту; оцінка ефективності знекиснення води при різних швидкостях фільтрування; визначення впливу рН середовища на ефективність знекиснення води на залізовмісткому редокситі; оцінка ефективності доочищення води від іонів заліза на катіоніті та від кисню на модифікованому іонами SO₃²⁻ аніоніті.

Процеси вилучення кисню вивчали при фільтруванні води через колонку заповнену подрібненим залізовмістким матеріалом в якому вода контактує безпосередньо з металевою поверхнею. Для активації сорбенту в колонці об'ємом 130 см³ його спочатку обробляли водою з рН=2,5-3,0. Об'єм пропущеного розчину 5 дм³. Після цього через колонку із сорбентом пропускали 5 дм³ розчину із рН=10,5. При цьому на поверхні сорбенту утворювалась пориста

плівка, що складалась з гідроксиду заліза ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) та магнетиту (Fe_3O_4). Даний редоксит використовували шифом МЗ-Ф.

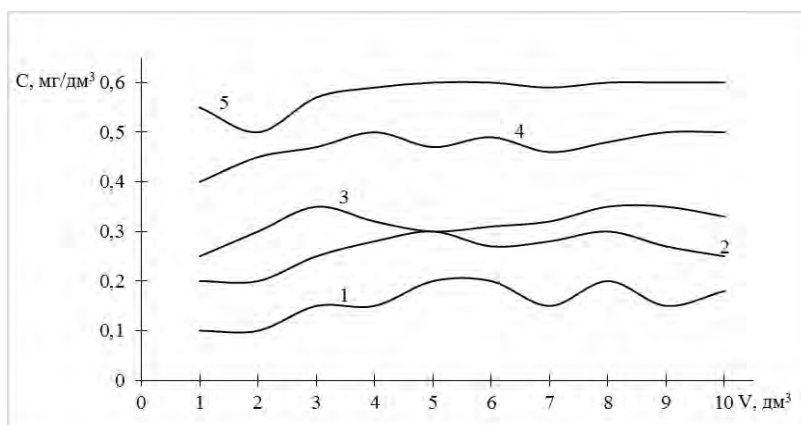
Також була досліджена двостадійна система стабілізації води з використанням катіоніту КУ-2-8 в Na^+ формі або аніоніту АВ-17-8 в SO_3^{2-} формі (рис.1).



1 – ємність з водою; 2 – колонка з редокситом; 3 – ємність де розміщено датчик оксиметра Milwaukee MW600; 4 – датчик оксиметра; 5 – оксиметр; 6 – колонка заповнена катіонітом або аніонітом

Рисунок 1. Схема установки для знекиснення води (одноступенева(а), двоступенева(б))

При проведенні досліджень на першому етапі через залізовмісний матеріал фільтрували водопровідну воду із швидкістю від 5 до 25 м/год, реакцію середовища якої доводили до рівня $\text{pH}=6,7$ (рис.2).

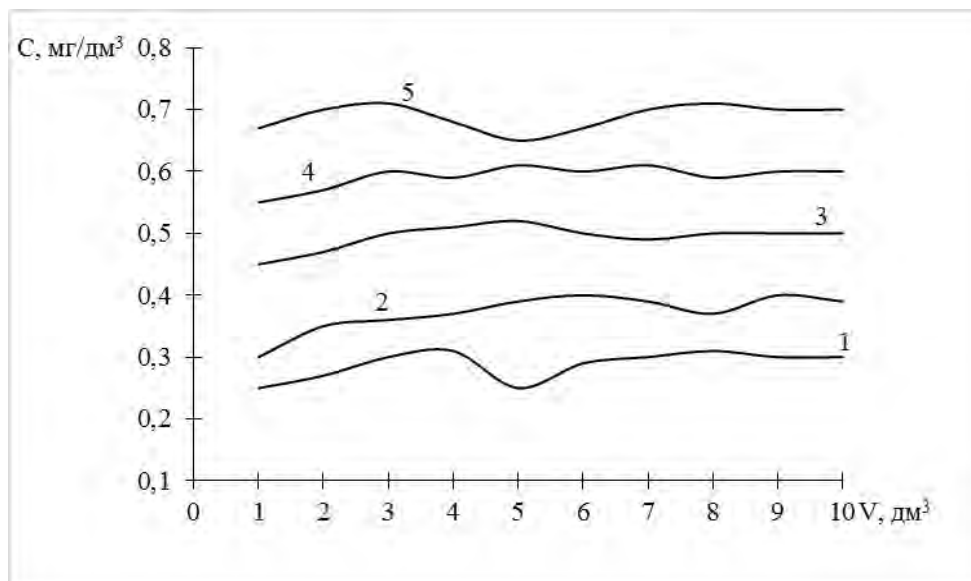


1 – швидкість фільтрування 5 м/год; 2 – швидкість фільтрування 10 м/год;
3 – швидкість фільтрування 15 м/год; 4 – швидкість фільтрування 20 м/год;
5 – швидкість фільтрування 25 м/год

Рисунок 2. Залежність концентрації кисню від пропущеного об'єму водопровідної води $\text{pH}=6,7$ через редоксит МЗ-Ф при різній швидкості фільтрування

Як видно з рис. 2 концентрація кисню у воді при швидкості фільтрування 5 м/год знижувалась до 0,1-0,2 мг/дм³. При збільшенні швидкості фільтрування до 25 м/год вміст кисню в обробленій воді зростав до 0,6 мг/дм³. При цьому ефективність видалення кисню ніяк не змінювалась при зростанні об'єму обробленої води. Слід відмітити, що в усіх дослідах використовували одне і те ж саме завантаження залізомісткого редокситу без будь-якої його регенерації.

Як це не дивно, але при підвищенні рН середовища до 8,5 (рис.3) ефективність вилучення кисню падала. Очевидно це пов'язано із зниженням швидкості розчинення металевого заліза при підвищенні рН. Але враховуючи велику площу поверхні редокситу він все-таки забезпечував достатньо високу ефективність знекиснення води. При рН=8,5 концентрація кисню знижувалась до 0,3-0,7 мг/дм³ при зростанні швидкості фільтрування від 5 до 25 м/год.



*1 – швидкість фільтрування 5 м/год; 2 – швидкість фільтрування 10 м/год;
3 – швидкість фільтрування 15 м/год; 4 – швидкість фільтрування 20 м/год;
5 – швидкість фільтрування 25 м/год*

Рисунок 3. Зміна концентрації кисню з об'ємом профільтрованої водопровідної води (рН=8,5) через редоксит МЗ-Ф при різній швидкості фільтрування

Під час застосування двоступеневої системи стабілізаційної обробки спостерігається зменшення концентрації розчиненого кисню з 8,05 до 0,05 мгО₂/дм³ При швидкості фільтрування 5 м/год. Завдяки іонному обміну на катіоніті забезпечується видалення з води вторинного забруднювача – заліза. При цьому концентрація заліза зменшується з 0,78 (відфільтрована вода після одноступеневої системи стабілізаційної обробки мала такий показник вмісту заліза) до 0,1 мг/дм³. Крім того. В результаті двостадійної обробки жорсткість води зменшується до нуля з подальшим її зростанням вихідних значень через вичерпування ємності іоніту [3].

Варто зазначити, що підвищення ефективності видалення кисню відбувається шляхом його зв'язування при взаємодії з катіонами заліза (II), що сорбувались на катіоніті.

При збільшенні швидкості фільтрування до 10 м/год вміст кисню зростає до 0,2 мг/дм³, що і прогнозувалось. При цьому також збільшується концентрація заліза у відфільтрованій воді – зростає до 0,25 мг/дм³. А от при використанні на другій стадії аніоніту в SO₃²⁻ формі показники по концентрації заліза залишились незмінними, проте досягнуто повного вилучення кисню.

Висновки.

Показано, що підвищення швидкості фільтрування води через фільтр заповнений редокситом від 5 до 25 м/год при підвищенні рН середовища від 6,7 до 8,5 та 10,0 призводить до зниження ефективності зв'язування кисню ([O₂] = 0,1-0,5 мг/дм³ при W_ф= 5 м/год, [O₂] = 0,6-1,0 мг/дм³ при W_ф= 25 м/год). В цілому залишкова концентрація кисню зростає від 0,2 до 1,0 мг/дм³.

Показано, що двоступенева стабілізаційна обробка, яка включає в себе знекиснення води та її подальше натрій-катіонування, є більш ефективною. Вміст розчиненого кисню у воді зменшується порівняно з одностадійною обробкою до 0,59 мгО₂ /дм³, при цьому вторинне забруднення води іонами заліза не відбувається. Одночасно з води видаляються іони жорсткості. У міру переходу іоніту в Ca²⁺, Mg²⁺ - форму ефективність вилучення заліза знижується.

Визначено залежність концентрації заліза та кисню при фільтруванні води послідовно через редоксит та катіоніт в Na⁺ формі. Відмічено ефективне вилучення іонів заліза, жорсткості без суттєвого впливу на залишкову концентрацію кисню.

Показано, що послідовне використання редокситу МЗ-Ф та аніоніту АВ-17-8 в SO₃²⁻ формі при знекисненні води забезпечує повне вилучення кисню із води при значному підвищенні фільтроциклу аніоніту в сульфатній формі через значне зниження кисню у воді на залізовмісткому редокситі.

Література:

1. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка. Москва:МГУ. 1996. С. 680.
2. Cervova, J. Corrosive protection of metal materials in cooling water / J.Cervova, M.Nagarova, P. Lackova // American Journal of Materials Science and Application. – 2014. - №1. – Р. 6-10.
3. Гомеля М.Д. Знекиснення води за допомогою завантаження на основі залізомістких композитів / М.Д. Гомеля, М.М. Шуриберко, А.В. Голяка // Вчені записки Таврійського університету ім. В.І. Вернадського. – 2018. – Т. 29(68). - №6. – С. 64-69.



ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЭКОБЕЗОПАСНОСТИ МИКСЕРНЫХ ОТДЕЛЕНИЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ЗАВОДОВ

В.Д. Горovenko, В.А. Кравец, С.И. Падалко

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры
ул. Героев Небесной Сотни, 14, Краматорск, 84333, Украина
e-mail: vasylakravets@gmail.com

В настоящее время в промышленно развитых регионах наблюдается тенденция к увеличению выбросов загрязняющих веществ в атмосферу. Значительную долю выбросов составляет пыль от предприятий черной металлургии. Заметным источником выбросов являются миксерные отделения сталеплавильных цехов, в частности, операция заливки чугуна в миксер из доменных ковшей. Основными составляющими выбросов являются бурый дым и графит [1].

Для сокращения объема выброса бурого дыма и графита от узла заливки чугуна в миксер на большинстве металлургических заводов Украины применяются системы аспирации, включающие зонты над горловиной миксера, воздухоотводы, пылеулавливающий аппарат, дымосос и дымовую трубу. При этом эффективность отвода выбросов существующими системами аспирации является недостаточной и не обеспечивает требования по защите окружающей среды [1].

Целью работы является подбор технических решений, направленных на повышение степени аспирации выбросов с возможностью утилизации графитной пыли, образующейся в миксерных отделениях в процессе заливки чугуна с доменных ковшей в миксер.

Миксерные отделения металлургических заводов являются промежуточным технологическим звеном между доменным и сталеплавильным цехами. В миксерных отделениях установлены миксеры – футерованные обогреваемые ёмкости для хранения расплава чугуна. Назначение миксерных отделений – сглаживание неравномерности поступления чугуна из доменного цеха и его потребления сталеплавильным агрегатом, а также усреднение состава чугуна разных плавов.

Основными технологическими операциями в миксерных отделениях являются: заливка чугуна в миксер из доменных ковшей (рис. 1) и слив чугуна из миксера в сталеплавильный ковш. При выполнении этих операций в атмосферу поступают выбросы, основной составляющей которых являются твёрдые вещества (мелкодисперсный бурый дым и крупнодисперсная графитная пыль). В относительно незначительных количествах выделяются СО и NO_x. С экологической точки зрения очистка выбросов целесообразна только от твёрдых частиц [1].

Таким образом, основное воздействие миксерных отделений на окружающую среду составляет выброс твёрдых веществ и твёрдые отходы из пыли, осевшей на полу и конструкциях, и уловленной пылеулавливающими аппаратами.

Миксерные отделения Украины, бывших советских республик, а также многих стран Азии и Африки оборудованы типовыми миксерами ёмкостью 1300 и 2500 т. Удельные выбросы при технологических операциях в миксерных отделениях (без системы отвода и очистки) приведены в таблице.

Таблица.

Ёмкость миксера, т	Удельные выбросы пыли при заливке чугуна в миксер, г/т чугуна	Удельные выбросы пыли при сливе из миксера в ковш, г/т чугуна
1300	150	160
2500	130	300



Рисунок 1. Заливка чугуна в 1300-тонный миксер на одном из заводов Украины

Выбросы поступают в атмосферу через аэрационный фонарь (выбросы, не уловленные системой аспирации) и через дымовую трубу после газоочистки. Удельная масса твёрдых взвешенных частиц, поступающих в атмосферу, составит

$$M = (m_1 + m_2) \cdot (1 - \eta_{ac}) + (m_1 + m_2) \cdot \eta_{ac} \cdot (1 - \eta), \quad (1)$$

где M – удельная масса взвешенных частиц, поступающая в атмосферу, г/т чугуна;
 m_1 и m_2 – удельные массы взвешенных частиц, поступающих в атмосферу при заливке в миксер и при сливе из миксера, соответственно, г/т чугуна;
 η_{ac} – степень улавливания выброса системой аспирации, в долях от единицы;
 η – степень очистки в газоочистном аппарате, в долях от единицы.

Количество образующихся твёрдых отходов составит

$$M_{от} = (m_1 + m_2) \cdot (1 - \eta_{ac}) \cdot \alpha + (m_1 + m_2) \cdot \eta_{ac} \cdot n, \quad (2)$$

где $M_{от}$ – удельная масса образующихся отходов, г/т чугуна;

α – доля твёрдых частиц, оседающих на полу и на конструкциях в здании миксерного отделения, в долях от единицы;

$(m_1+m_2) \cdot \eta$ – количество пыли, уловленное пылеулавливающим аппаратом, г/т чугуна.

Образующаяся при заливке и сливе чугуна пыль состоит из двух основных компонентов: бурый дым и графит, соотношение которых зависит от конкретных условий выполнения технологических операций, но в среднем для миксерных отделений доля бурого дыма в выбросах около 60% и доля графита 40%.

Бурый дым представляет собой мелкодисперсные ($d_m=1$ мкм) кристаллы Fe_2O_3 и является результатом взаимодействия брызг чугуна с кислородом воздуха. Графитная пыль представляет собой крупнодисперсные ($d_m=70-150$ мкм) пластины графита, сильно загрязнённые оксидами железа [2].

Для снижения выбросов в атмосферу применяются системы аспирации с последующей пылеочисткой и сбросом очищенного газа в атмосферу через дымовую трубу. При этом существует проблема обеспечения эффективного отвода выбросов в связи с тем, что по технологическим причинам невозможно полностью накрыть зонтом источник выбросов (горловину миксера при заливке и ковш при сливе). Компенсировать это приходится повышением расхода аспирационной среды. Так, в [3] рекомендуется закладывать при проектировании расходы в аспирационных системах на уровне 150 тыс. м³/ч для миксеров ёмкостью 1300 т и 250 тыс. м³/ч для миксеров 2500 т. Это обеспечивает степень аспирации $\eta_{ac}=0,7$ для заливки чугуна в миксер и $\eta_{ac}=0,8$ для слива чугуна из миксера в ковш. Такие величины не обеспечивают ужесточившиеся требования к санитарному состоянию рабочих мест, поэтому рекомендации [3] устарели.

В развитых странах применяются значительно большие расходы. Так в ФРГ применены два способа предотвращения неорганизованного выброса в миксерном отделении. В одном случае ковш помещают под раздвижное укрытие, имеющее в закрытом состоянии отверстие для прохода струи металла. Расход в системе аспирации составляет 500 тыс. м³/ч. В другом случае применяются неподвижные зонты, но расход возрастает до 800 тыс. м³/ч. В обоих случаях достигается 100% отвод выбросов [4]. Нужно отметить, что такие решения являются слишком дорогими для Украины. Поэтому актуальными являются исследовательские работы, направленные на совершенствование конструкции зонтов и обеспечение высокой степени аспирации при оптимальных расходах аспирационной среды.

Очистка отведенных газов от пыли в миксерных отделениях осуществляется на большинстве заводов Украины в циклонах ЦН, которые на 95-99% улавливают крупнодисперсную графитсодержащую пыль, но бурый дым ими практически не улавливается [1,3]. Для улавливания бурого дыма рекомендуется вторая ступень очистки, в качестве которой предлагаются электрофильтры или тканевые рукавные фильтры [3,4,5]. Такое решение позволяет очистить выбросы на 99-99,5%. Концентрация твёрдых частиц в выбросе после газоочистки на дымовой трубе будет менее 20 мг/м³.

Недостатками двухступенчатой очистки являются громоздкость, сложность в эксплуатации и высокие капитальные и эксплуатационные затраты аппаратов, предназначенных для улавливания бурого дыма. Так, капитальные затраты на сооружение рукавных фильтров составляют около 3,0 млн. евро, а электрофильтров – более 4,0 млн. евро при расходе в системе аспирации 500 тыс. м³/ч. Годовые эксплуатационные затраты для рукавного фильтра превысят 1,0 млн. евро в год, а для электрофильтра составят около 0,7 млн. евро в год (при непрерывной работе).

Учитывая высокие затраты на вторую степень очистки вместо неё рекомендуется применять подавление бурого дыма азотом [3]. Суть этого способа заключается в том, что в зону дымообразования вдувается газообразный азот, создаётся атмосфера с пониженным содержанием кислорода и подавляется процесс образования бурого дыма. Опыт применения пылеподавления азотом при переливах чугуна на металлургических комбинатах им. Ильича и «Азовсталь» показал, что можно снизить содержание бурого дыма в выбросах на 85-90% без использования фильтров. Крупнодисперсную графитную пыль можно на 99% уловить в обычных циклонах. При этом концентрация твёрдых частиц на выходе из дымовой трубы не превысит 70 мг/м^3 . Этот уровень очистки на сегодняшний день устраивает санитарные органы, однако, учитывая перспективы ужесточения требований, может оказаться недостаточным через 5-10 лет. Поэтому при реконструкции систем газоочистки рекомендуется закладывать рукавные или электрофильтры в сочетании с пылеподавлением азотом. Расчёты показывают, что при этом можно достичь степени очистки, обеспечивающей содержание твёрдых частиц в выбросе на дымовой трубе не более 5 мг/м^3 .

Важным вопросом для обеспечения экологической безопасности миксерных отделений является проблема утилизации уловленной пыли. Пыль миксерных отделений содержит ценный компонент – графит. Содержание углерода в миксерной пыли, уловленной циклонами, обычно составляет примерно 15%. Остальное, преимущественно, - окисленное и металлическое железо. Наличие примесей лишает уловленную пыль ресурсной ценности и на большинстве заводов Украины эта пыль вывозится в отвал. Железо содержится в пыли в двух формах: в виде механической примеси (застывшие, частично окисленные брызги металла) и в виде микроскопических включений в структуре кристаллов графита (рис. 2).

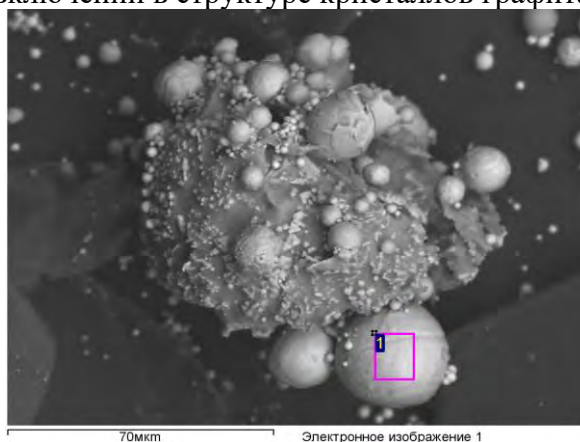


Рисунок 2. Металлические включения на поверхности кристаллов графита

На рис. 2 приведена фотография пылинки графита из бункера циклона миксерного отделения конвертерного цеха металлургического комбината «Азовсталь». Прямоугольником 1 на фото отмечен участок, на котором был выполнен спектральный анализ. Химический состав включения: Fe=58,33%, O=30,88%, C=10,58%. В незначительных количествах присутствуют Si и Al. Сферическая форма включений, их химический состав и то, что они сосредоточены в неровностях рельефа пластин графита и в местах дефектов кристаллической решётки, свидетельствует об испарительно-конденсационном происхождении этих включений.

Для отделения от графита механических примесей можно применить пылевой мешок, встроенный в газоход, что позволит уловить тяжёлые брызги застывшего чугуна. Можно также применить обогащение уловленной пыли магнитной сепарацией или отделением

фракции менее 100 мкм, где преимущественно сосредоточены брызги металла. Использование этих средств позволяет повысить содержание углерода в графитной пыли до С=30%, что превращает пыль в товарный продукт, который берут графитовые заводы для дальнейшей переработки.

Содержание включений, адсорбированных в структуре графита, можно снизить, применив пылеподавление азотом. Кроме снижения выбросов бурого дыма при подаче азота на 85-90%, как побочный эффект достигается снижение содержания железа в графитной пыли. Совместное применение пылеподавления азотом и пылевого мешка перед циклонами позволяет повысить содержание углерода до С=40-50%, что резко увеличивает цену графитной пыли и практически решает проблему её утилизации, превратив из отхода в ценный продукт.

Выводы.

1. Основное воздействие на окружающую среду миксерных отделений заключается в выбросе в атмосферу пыли, образовании твёрдых отходов из уловленной пыли и пыли, осевшей на полу и конструкциях цеха.

2. Для снижения выбросов применяются системы аспирации с пылеулавливанием. При этом для обеспечения эффективного отвода выбросов применяют системы с большими объёмами аспирируемой среды, что приводит к высоким затратам. Поэтому актуальной является проблема совершенствования конструкции зонтов для оптимизации расходов.

3. Пыль миксерных отделений содержит два основных компонента: мелкодисперсные оксиды железа (бурый дым) и крупнодисперсные пластины графита. Для улавливания графита достаточно обычных циклонов, но для улавливания бурого дыма требуется применение фильтров или пылеподавление азотом. Возможны различные сочетания этих методов.

4. Для различных вариантов обеспечиваются следующие концентрации твёрдых частиц в выбросе на дымовой трубе аспирационной системы:

- циклоны в сочетании с пылеподавлением азотом – 70 мг/м³;
- электрофильтры или рукавные фильтры – 20 мг/м³;
- фильтры в сочетании с пылеподавлением азотом – 5 мг/м³.

Окончательный выбор определяется уровнем требований к очистке.

5. Графитная пыль обладает ресурсной ценностью. Однако без применения пылеподавления азотом она содержит не более 15% углерода, что делает её непригодной для утилизации. Применение пылеподавления азотом повышает содержание углерода до С=30%, превращая графитную пыль в товарный продукт. Использование некоторых дополнительных мероприятий позволяет повысить содержание углерода до С=50%, что решает проблему утилизации пыли.

Литература:

1. Кравец В.А., Кульченко В.В., Морозов В.В., Семёнова З.С. Применение газоочисток различных типов при переливах чугуна. *Экотехнологии и ресурсосбережение*, 2000, № 3. – С. 66-69.

2. Кравец В.А., Лоцман А.А., Насанова Ю.В. Свойства взвешенных частиц, выделяющихся в атмосферу при переливах чугуна. *Вісник ДонНАБА. Збірник наукових праць «Інженерні системи та техногенна безпека»*. Випуск 2011-5, Макіївка, 2011. – С. 77-86.

3. Кравец В.А. Подавление бурого дыма при переливах чугуна: Монография. – Донецк: УкрНТЭК, 2002. – 186 с.

4. Hogner W. Secondary dust collection in modern steelmaking plants. *Steel Times*. 1983 - v.211.- №10.- P. 517-522.

5. Баптизманский В.И., Паниотов Ю.С., Зеликман В.Д. Сопоставление выбросов в окружающую среду при различных технологических схемах производства чугуна и стали. *Известия вузов. Чёрная металлургия*, 1995.- №12.- С.17-20.



KINETICS OF THE PROCESS OF ENERGY WILLOW DRYING

O.V. Husarova,¹ R.O. Shapar²

^{1,2} Institute of Engineering Thermophysics of the National Academy of Sciences of Ukraine
2a, Marii Kapnist Str., Kyiv, 03057, Ukraine

e-mail: o.v.husarova@nas.gov.ua

In the conditions of energy crisis, research of processes of drying of power wood as a renewable energy source is an actual and timely task. To obtain solid biofuels, fast-growing energy plants such as willow, poplar, aspen, alder, spruce, pine, oak, etc. are used [1, 2]. During the production of biofuels from energy wood, it is necessary to evenly grind and dry the raw material, the residual humidity of which should be less than 10%. All stages of production are energy-intensive, especially the drying stage, which accounts for up to 70% of total energy consumption. This affects the energy efficiency of production and the cost of final products.

High-temperature and low-temperature regimes are used in energy wood drying processes [3, 4]. Under conditions of low-temperature drying, in contrast to high-temperature drying, there are no exothermic processes and reactions of decomposition of combustible components of raw materials and, consequently, harmful emissions into the air.

When developing thermal-moisture drying regimes, it is necessary to ensure the increase of energy efficiency of the process and high calorific value of the generated fuel.

Aim: intensification of the process of dehydration of energy plants, determination of rational parameters of the drying agent and dehydration conditions.

Objects, equipment and research methods. Energy willow was used as an object of dehydration. Drying was carried out until the material reached a residual moisture content of $W^c = 5...6\%$. The study of the kinetics of the dehydration process laws was carried out on an experimental drying stand, which was equipped with modern devices for automation, control and information processing.

The results of investigations. Studies on the effect of drying agent temperature on the kinetics of moisture exchange have shown that increasing the temperature from 80 °C to 100 °C enhances heat and mass transfer and reduces the process duration to 25%, (fig. 1).

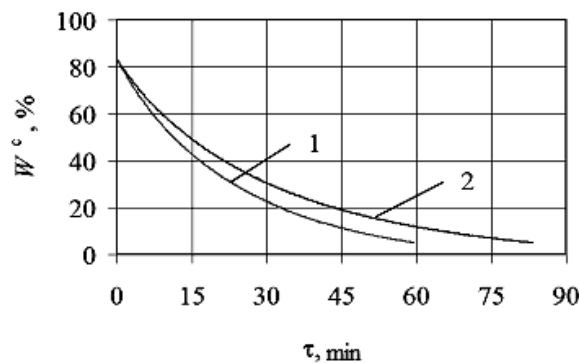
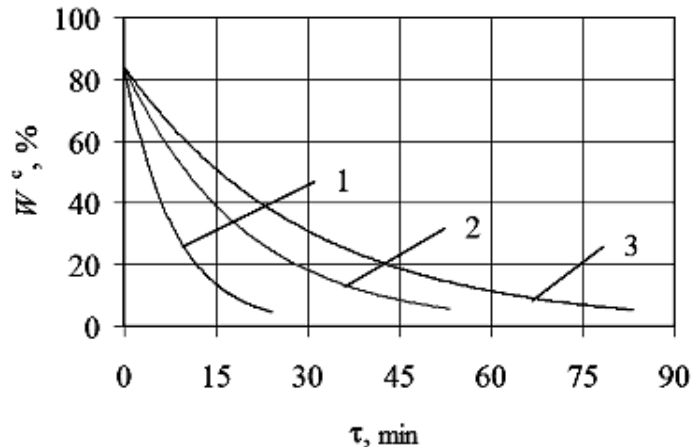


Fig. 1. The effect of drying temperature on the kinetics of drying willow,
 $V = 1.5$ m/s, $d = 10$ g/kg of dry air, $g = 4$ kg/m²:
1 – $t = 100$ °C, 2 – $t = 80$ °C [5, 6]

Increasing the specific load has a positive effect on the productivity of the drying plant and increases the amount of processed raw materials. The total duration of dehydration from the minimum load to the maximum increases by 3.5 times, (fig. 2). It should be noted that increasing the specific load of the material reduces the drying rate, mainly only at the initial stage of the process. As a result of shrinkage of the material, as it dehydrates, the height and density of the layer are reduced and the material is more easily penetrated by the coolant, the process speed is accelerated.



**Fig. 2. The effect of specific load on the kinetics of drying willow,
 $V = 1.5 \text{ m/s}$, $d = 10 \text{ g/kg}$ of dry air, $t = 80 \text{ }^\circ\text{C}$:
1 – $g = 0.77 \text{ kg/m}^2$, 2 – $g = 2.3 \text{ kg/m}^2$, 3 – $g = 4 \text{ kg/m}^2$ [5, 6]**

The paper notes that a significant parameter of the impact on the kinetics of drying and increase the efficiency of the process is the method of grinding raw material. During the experiments, the willow was crushed into uniform in size and geometric shape of the part as follows (Fig. 3):

- by combining abrasion and impact on samples of size $L = 20 \dots 30 \text{ mm}$ (a);
- grinding by cutting into samples of size $L = 20 \dots 30 \text{ mm}$ (b);
- cutting into cylinders $L = 10 \dots 15 \text{ mm}$ (c).

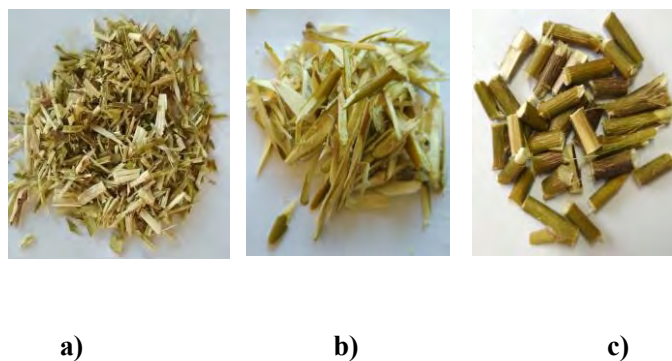


Fig. 3. The photos of samples by size and geometric shape [5]

The most intensive mode corresponds to the method of grinding willow by combining abrasion and impact (fig. 4). With this method of grinding, the drying time is reduced from 15% to 25% compared to those considered.

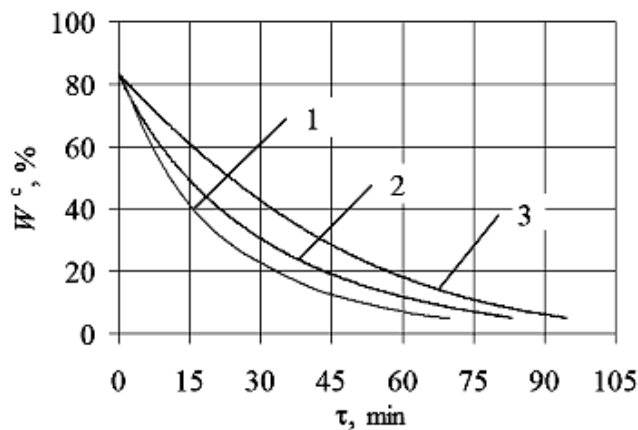


Fig. 4. The influence method of grinding of willow on wood drying kinetics

$V = 1.5$ m/s, $d = 10$ g/kg of dry air, $t = 80$ °C, $g = 4$ kg/m² [5, 6]:

1 – by combining abrasion and impact, 2 – grinding by cutting,
3 – cutting into cylinders

Conclusions:

According to the results of theoretical and experimental studies of the kinetics of moisture exchange in the mode of low-temperature dehydration of energy willow, the following has been established:

- the influence of the temperature of the drying agent;
- the influence of the method of grinding energy willow;
- the effect of specific load on the drying surface of the installation.

The established conditions and parameters of low-temperature drying provide intensification and efficiency of the process and obtaining dried energy willow with low and evenly distributed residual moisture. The results of experimental researches are applied to belt-type dryers. Given the shortage and rising cost of traditional energy resources, the direction of development of solid biofuel production technology is promising and appropriate [1, 5, 6].

References:

1. Шапар Р.О., Гусарова О.В., Кінетичний аналіз низькотемпературного сушіння енергетичних рослин, *Проблеми сучасної теплоенергетики*: Міжн. наук.-практ. конф. присв. 100-річчю проф. Б. Х. Драганова, (Київ, 10-11 грудня 2020 р.), Київ: НУБіП, 2020, с. 113-114.
2. Jan-Olof Anderson, *Energy and Resource Efficiency in Convective Drying Systems in the Process Industry*: doctoral thesis, Luleå, Sweden, 2014, 122 p.
3. Kenney W.A., Multipurpose tree plantations and the sustainability of energy biomass production, *J. Sustainable Forest*, 1993, № 3, pp. 105–119.
4. Patrick Perre and Roger Keey, Drying of wood: principles and practices, *Handbook of industrial drying*, 2014, pp. 797–846. doi: 10.1201/b17208-44.
5. Шапар Р.О., Гусарова О.В., Корінчук Д.М., Закономірності конвективного низькотемпературного сушіння енергетичних порід деревини, *Теплофізика та теплоенергетика*, 2020, № 4, Т. 42, с. 41-49. <https://doi.org/10.31472/tpe.4.2020.5>
6. Шапар Р.О., Гусарова О.В., Аналіз процесу сушіння енергетичних рослин під час виробництва твердого біопалива, *Енергетика і автоматика*, 2020, № 5, с. 110-122. <http://dx.doi.org/10.31548/energiya2020.05.110>.



КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ АСПЕКТИ ВІДМОЧУВАЛЬНО-ЗОЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ ВИГОТОВЛЕННЯ ЕЛАСТИЧНИХ ШКІР

А.Г. Данилкович¹, О.В. Сангінова², В.І. Ліщук¹

¹Київський національний університет технологій та дизайну
вул. Немировича-Данченка, 2, Київ, 01011, Україна

²Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»
пр. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

e-mail: sanginova@xtf.kpi.ua

Виробництво натуральних шкіряних матеріалів характеризується багатостадійністю, тривалістю, використанням значних об'ємів хімічних реагентів різного хімічного складу і структури, в тому числі екологічно небезпечних, особливо на стадії відмочування-зоління шкіряної сировини [1]. У зв'язку з цим виникає об'єктивна необхідність у розробленні інноваційних та удосконаленні існуючих технологій, ефективного використання хімічних реагентів, у тому числі й води, реконструкції очисних споруд [2], а також проведенні моніторингу на всіх стадіях технологічного циклу виробництва шкіряних матеріалів.

Метою роботи є порівняльний екологічний аналіз процесів відмочування-зоління шкіряної сировини у технологіях виробництва еластичних шкір.

Розроблена маловідхідна технологія відмочування-зоління виконується за стабільної температури 27–29 °С при співвідношенні технологічного розчину / напівфабрикат – рідинний коефіцієнт (РК) з додаванням 0,5 % карбонату натрію від маси мокросолоної сировини. Процес завершується подвійним промиванням відмоченої сировини. Відмочування сировини проводиться у барабані Вулкан об'ємом 21,0 м³ фірми Olcina (Іспанія) при швидкості обертання 3–4 хв⁻¹ протягом 50 % загального часу з періодичністю 0,5 год обертання і спокою.

Для зоління сировини використовується, % від маси сировини: гідросульфід натрію – 0,6, сульфід натрію – 0,6, гідроксид кальцію – 1,0. Відпрацьований технологічний розчин має рН 11,5–12,0 і щільність 1,020–1,035 г/см³. Отримана голина після зоління промивається і з неї на міздрильній машині видаляється підшкірна клітковина. Потім отриманий напівфабрикат розділяється на двоїльно-стрічкової машині на два шари на необхідну товщину лицьового шару. Подальші процеси і операції виготовлення шкіри виконуються за діючою технологією.

Колоїдно-хімічні властивості відпрацьованих відмочувально-зольних суспензій після оброблення шкіряної сировини наведені в табл. 1. Отримані дані свідчать про суттєво більший вміст у відпрацьованих розчинах неорганічних речовин.

Таблиця 1.

Фізико-хімічні властивості відпрацьованих технологічних суспензій
оброблення шкіряної сировини

Показник	Разом на 1 т сировини	Технологічний процес		
		відмочування	зоління	зnezолування- м'якшення
БСК-5, кг	57,0 / 74,0	7,0 / 9,0	49,5 / 62,5	1,5 / 2,5
ХСК, кг	139,0 / 168,0	30,0 / 33,0	105,0 / 119,0	4,0 / 6,0
Окиснюваність, кг	77,0 / 98,0	12,0 / 17,0	65,0 / 81,0	–
Завислі речовини, кг	82,0 / 96,0	7,0 / 8,0	72,0 / 83,0	3,0 / 5,0
Хлориди, кг	172,0 / 179,0	150,0 / 150,0	–	22,0 / 29,0

Примітка. Чисельник і знаменник відповідають показникам маловідходної і діючої технологій

Діюча технологія відмочувально-зольних процесів оброблення шкіряної сировини виконувалась з використанням того ж технологічного обладнання і режиму його обертання, але за нижчої температури – 20–22 °С, промиванням сировини перед відмочуванням зі зміною води через 0,5 год і додаванням 0,3 % карбонату натрію від маси сировини у другу промивну воду при РК 1,5. Відмочування виконується при РК 1,5 з додаванням 1,6 % карбонату натрію. Для зоління витрачається, % від маси сировини: сульфід натрію у два прийоми по 1,5 з інтервалом 1 год, гідроксид кальцію – 4,2 [3]. Отримані дані свідчать також про значно більший вміст мінеральних речовин у відпрацьованих розчинах (табл. 1).

Отримані результати проведеного дослідження свідчать про те, що маловідхідна технологія відмочування-зоління шкіряної сировини характеризується зменшеною витратою сульфідів у 2,4 рази, гідроксиду кальцію у 8 раз при менших затратах електричної енергії у 1,7 рази та скороченні загальної тривалості оброблення у 2,3 рази. При цьому зменшуються загальні витрати хімічних реагентів у 2,2 рази і води на 2,9 м³/т сировини. Водночас відпрацьовані розчини маловідходної технології мають менший вміст сульфідів і гідроксиду кальцію відповідно у 2,9 і 4,2 рази порівняно з діючою технологією. Про це свідчать витрати кисню для знешкодження екологічно небезпечних невикористаних хімічних реагентів.

Отже, за комплексом еколого-технологічних показників маловідходна технологія відмочувально-зольних процесів має суттєві переваги перед діючою технологією при виготовленні еластичних шкір для верху взуття.

Таблиця 2.

Особливості досліджуваних технологій відмочувально-зольних процесів шкіряної сировини

Показник	Технологія	
	маловідходна	діюча
Матеріаловитрати, кг/т	58,5	129,3
Витрата води, м ³ /т	8,6	11,5
Тривалість загальна, год	19,0	44,5
Вміст у відпрацьованій рідині, г/дм ³ :		
<i>Na₂S</i>	2,75	8,0
<i>Ca(OH)₂</i>	3,6	16,0
Споживання електричної енергії, кВт/т	22,7	38,3

Таблиця 3.

Фізико-хімічні властивості напівфабрикату і шкіри для верху взуття

Показник	Технологія	
	маловідходна	діюча
Набухання голини, %	21,0	26,0
Витоплення желатину, % сухого залишку	9,0	12,0
Ферментно-термічна стійкість, хв	55,0	52,0
Пористість, %, сировини	44,0	44,0
– голини	52,0	50,0
– шкіри	54,0	53,0
Гідротермічна стійкість, °С, сировини	65,0	65,0
– необеззоленої голини	56,0	54,0
Границя міцності, МПа	23,0	21,5
Шкіри з пухлинуватими пащинами і пухлинуватістю, %	–	18
Вихід площі шкіри, %	92,5	89,0

Результати визначення технологічних і фізико-хімічних властивостей отриманих еластичних шкір для верху взуття наведені в табл. 3 свідчать про те, що за комплексом структурно-чутливих показників зелений напівфабрикат, отриманий за маловідходною технологією, характеризується дещо вищою стабільністю структури порівняно з діючою технологією. Про це свідчать менші величини набухання і витоплення желатину, більша стійкість до дії ферментів у першому випадку. Адекватно цьому отримані еластичні шкіри

характеризуються вищою міцністю, відсутністю дефекту пухлинуватих пашин і пухлинуватості. Помірне набухання зеленого напівфабрикату забезпечує формування готової шкіри з більшим виходом площі на 3,9 % і, відповідно, більш ефективним використанням шкіряної сировини.

Отже, маловідходна технологія відмочування-зоління виготовлення еластичних шкір для верху взуття може розглядатись більш екологічно безпечною як за меншим вмістом екологічно небезпечних реагентів у відпрацьованих розчинах, так і за скороченням тривалості оброблення сировини. При цьому забезпечується формування якісних еластичних шкір для верху взуття.

Висновки. Досліджено колоїдно-хімічні особливості відмочувально-зольних процесів оброблення шкіряної сировини при виготовленні еластичних шкір для верху взуття. Результатами дослідження ступеня окиснення екстрагованих органічних неструктурованих компонентів дерми в робочих розчинах і набухання прозеленого напівфабрикату встановлено більш глибокі структурні зміни голини отриманої за діючою технологією, що обумовлено більшими витратами гідроксиду кальцію і тривалістю оброблення напівфабрикату. Встановлено, що маловідходна технологія відмочування-зоління за комплексом фізико-хімічних властивостей напівфабрикату характеризується меншими витратами екологічно небезпечних реагентів порівняно з діючою технологією, а саме сульфідів натрію і гідроксиду кальцію відповідно в 2,9 і 4,2 рази та скороченням загальної тривалості оброблення у 2,3 рази. Отриманий зелений напівфабрикат за комплексом структурно-чутливих показників характеризується вищою стабільністю структури. Розроблена екологічно орієнтована маловідходна технологія забезпечує отримання шкір для верху взуття з підвищеним виходом площі на 3,9 %, які відповідають вимогам ДСТУ 3115-95.

Література:

1. Katie H. Sizeland, Richard L. Edmonds, Melissa M. Basil-Jones, Nigel Kirby, Adrian Hawley, Stephen Mudie, and Richard G. Haverkamp. Changes to Collagen Structure during Leather Processing. *J. Agric. Food Chem.* 2015, 63. P. 2499–2505.
2. Саблій Л. А. Фізико-хімічне та біологічне очищення висококонцентрованих стічних вод: монографія. Рівне : НУВГП, 2013. 291 с.3
3. Технологічна методика виробництва шкір різноманітного асортименту для верху взуття і підкладки взуття, галантерейних виробів із шкур великої рогатої худоби та кінських. Київ : АТ Чинбар, 2003. 64 с.



ПАВЛОВНІЯ ДЛЯ ЦЕЛЮЛОЗНО-ПАПЕРОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

А.М. Денисенко, С.Ю. Яценко, Р.І. Черьопкіна

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

пр. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

e-mail: anna.denysenko.7796@gmail.com

Ріст цивілізованих форм побуту неминуче призводить до розширеного споживання картонно-паперової продукції, які необхідні для потреб різного призначення.

Для їх виготовлення використовують волокнисті напівфабрикати від деревної маси до целюлози, які отримують, в основному, з хвойних і листяних порід деревини. Тобто, цивілізація людства, в деякій мірі, залежить від наявності деревини зараз.

На жаль, запаси хвойної деревини у всьому світі швидко скорочуються, що створює їх дефіцит на ринку. В силу різних обставин, останнім часом листяні породи деревини стали більше розглядати в якості сировини целюлозно-паперових матеріалів. Особливо різкий ривок зроблено у Бразилії та Індонезії, де створено умови для вирощування евкаліпту та отримання з нього волокнистих напівфабрикатів високої якості. Нині саме ці країни є основними постачальниками целюлози для багатьох підприємств Європи та Америки з виробництва паперу та картону [1, 2, 3].

Однак, природні ресурси, в тому числі деревна сировина, все більше піддаються інтенсивній експлуатації. Але відновленню лісів все ще приділяється недостатньо уваги у порівнянні з їх вирубуванням.

В умовах природного лісовідновлення деревина досягає технічної спілості, тобто коли її можна використовувати у різних промислових цілях, в залежності від кліматичних умов, породи, ґрунтів та інших факторів лише через 50 – 70 років та навіть більше, наприклад, для північних широт. Тому багатьма вченими було розвинуто напрямок прискореного вирощування деревини, основним критерієм яких є суттєво більший приріст у порівнянні із місцевими видами і більший у нових умовах вирощування у порівнянні із природними. До порід деревини, які швидко ростуть відносяться такі, що у віці від 5 до 25 років досягають технічної спілості придатної для промислового перероблення з річним приростом приблизно від 15 м³/га і вище [1]. Найбільш вивченими для плантаційного культивування порід деревини можна віднести тополя, осіку, березу, сосну, евкаліпт та інші [1, 3, 4].

Однак, промисловості потрібні величезні об'єми деревини сьогодні і вже, тому пошук джерел сировини з коротких оборотом вирубування ведеться постійно і великих обертів набирає вирощування різних видів павловнії. Ця деревина відома давно як декоративне дерево. Усі види надзвичайно легко адаптуються до навколишнього середовища, як з точки зору кліматичних змін, так і варіації ґрунтів [5].

Павловнія (лат. *Paulownia*), або Адамове дерево – рід рослин сімейства *Paulowniaceae* походить з Китаю та складається з 6 – 17 видів дерев, які швидко ростуть [6, 7].

Іноземними вченими показано, що деревина павловнії має велику комерційну цінність для виготовлення меблів, музичних інструментів, паперу, біопалива, упаковки, текстилю та її використання в хімічній промисловості [5, 6].

З наукових джерел відомо, що павловнію використовують в екологічних цілях, тобто рослини здатні вбирати з ґрунту і води промислові забруднювачі, пропускати їх через свою судинну систему, затримувати їх в собі, що допомагає очищати і відновлювати навколишнє середовище [6, 10].

Павловнія відноситься до м'яких порід деревини, які мають найбільшу швидкість росту у висоту та у ширину в світі. За деякими відомостями за один рік рослина виростає від 1,5 – 2 м до 3,5 м [6, 9]. За оптимальних умов вирощування за 5 років може досягати висоти 15 – 20 м і використовуватися в якості повноцінної сировини [6].

Таблиця 1.

Ріст павловнії у порівнянні з іншими видами швидкорослих дерев [8, 9]

Вид дерева	Річний приріст, м	Висота трирічного дерева, м	Максимальна висота дорослого дерева, м
Павловнія	3 – 5	10,5 – 15,5	15 – 20
Тополя чорна	2,5 – 3,5	9 – 12	20 – 25
Евкаліпт червоний	2 – 2,5	6 – 9	10 – 15
Верба гідридна	1,5 – 4	7,5 – 12	15 – 25

Нині відомо як мінімум 6 видів павловнії: *P. Elongate*, *P. Tormentosa*, *P. Fortunei*, *P. Fargessii*, *P. Giabrata*, *P. Taiwaniana* [6].

Для стимуляції і більш швидкого росту та формуванню рівного стовбура у перший рік після посадки проводять технічне зрізання нарощеної маси. На третій рік можна зрізати деревину, яка досягає висоти 9 м і дає приріст від 50 т/га/рік маси. На п'ятий рік деревина досягає розмірів ділової та після її зрізання рослина здатна регенерувати новий пагін. З 1 га можна отримати 400 м³ маси кругляка. Щільність сухої деревини складає 300 – 310 кг/м³ [6].

За сприятливих умов вирощування павловнії плантація з 2000 дерев на га може давати до 150 – 300 т деревини на рік лише через 5 – 7 років після її посадки [10].

В Україні значного поширення вирощування павловнії набуває вид *Paulownia Clone in Vitro* 112®. Це штучно виведене та клоноване дерево, яке здатне культивуватися в екстремальних умовах від -25 / -27 до +45 °С. Клон занесено до реєстру в 2007 році в Інституті Видів Рослин (Plant Variety Office, офіційний орган ЄС). Розроблено цей клон було в університеті Кастилії-Ла-Манчі в Іспанії і вважається таким, що має найінтенсивніший приріст деревини [6, 11].

Метою роботи є визначення хімічного складу *Paulownia Clone in Vitro* 112® однорічної з метою використання для отримання волокнистих напівфабрикатів для виготовлення паперу та картону.

Дослідженням піддавали павловнію однорічну, вирощену у Любашівському районі, Одещини. Зовнішній вигляд однорічних зразків павловнії наведено на рисунку 1.



Рисунок. Зовнішній вигляд однорічних зразків *Paulownia Clone in Vitro 112®*

Особливістю однорічних зразків є наявність пустот у центрі стовбура (замість серцевини), які знаходяться на відрізках між центрами формування листків. Діаметр стовбура на висоті 30 – 45 см досягає 11 – 13 см.

Для визначення хімічного складу павловнії використовували тирсу, яку отримували в результаті пиляння стовбура ручною пилкою. Визначення целюлози проводили азотнокислим методом, лігніну – методом Классона в модифікації Комарова, СЖВ – спирто-бензолною сумішшю, зольність – методом спалювання, а також визначали речовини, що екстрагуються гарячою водою та розчином лугу за стандартними методиками [12].

Отримані дані хімічного складу наведено в таблиці 2.

Таблиця 2.

Хімічний склад павловнії *Paulownia Clone in Vitro 112®*
у порівнянні із листяними породами деревини

Сировина	<i>Paulownia Clone in Vitro 112®</i>	Павловнія [7]	Сосна [12]	Береза [12]
Целюлоза, %	45,29	50,55	47,0	41,0
Лігнін, %	23,40	21,36	27,5	21,0
Холоцелюлоза, %	70,72	-	-	-
Геміцелюлози, (пентозани) %	-	(13,6)	10,4	28,0
Екстракція H ₂ O, %	7,22	-	6,7	2,2
Екстракція NaOH, %	26,47	-	19,4	11,2
СЖВ, %	1,35	-	3,4	1,8
Зола, %	0,92	0,49	0,2	0,47

Як видно із наведених в табл. 2 даних, вміст основних компонентів павловнії – вуглеводної частини наближений до хвойних порід деревини, але з вищими значеннями, ніж у листяних. Щодо лігніну, то його вміст у павловнії на рівні з листяними породами, але нижчий ніж у

хвойних порід, що в подальшому буде визначати технологічні параметри процесу делігніфікації. Вміст СЖВ, екстрактивних речовин, золи наближений до хвойних порід деревини.

На основі аналізу літературних джерел показано перспективність вирощування павловнії з отриманням ділової деревини за 5 – 7 років для потреб промисловості.

Виходячи з отриманих даних хімічного складу *Paulownia Clone in Vitro 112®*, що підтверджується літературними джерелами, вона близька до хвойних порід деревини, але з нижчим вмістом лігніну, що дозволить спростувати технологічний процес делігніфікації в ході отримання волокнистих напівфабрикатів.

Література:

1. Гелес И.С. Древесное сырьё – стратегическая основа и резерв цивилизации. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. – 499 с.
2. Эвкалиптовая бумага. Электронный ресурс. – Режим доступа: <https://rodikon.ru/evkaliptovaya-bumaga.html>.
3. Использование целлюлозы из эвкалиптовой древесины в бумажном производстве / Экспресс-инф. Зарубежный опыт. Целлюлоза, бумага и картон. М.: ВНИПИЭИлеспром. 1989. Вып. 5. С. 17-21.
4. Hanssens W.J.H. Plants for the future / Pulp, paper and board. London. NewYork. 1987. Pp. 115 – 119.
5. Chhandak Basu, Nirmal Joshee, Tigran Gezalian, Brajesh Nanda Vaidya, Asada Satidkit, Homa Hemmati, Zachary David Perry. Cross-species PCR and field studies on *Paulownia elongata*: A potential bioenergy crop / Bioethanol. 2015. № 2. Pp. 12–23.
6. Описание. *Paulownia Group Ukraine*. Электронный ресурс. – Режим доступа: www.paulowniagroup.com.ua.
7. О павловнии. Применение и свойства. Электронный ресурс. – Режим доступа: <https://paulownia.pro/ru/paulownia/>.
8. Мацкевич О.В., Філіпова Л.М., Мацкевич В.В., Андрієвський В.В. Павловнія: науково-практичний посібник: Біла Церква: БНАУ: 2019. – 80 с.
9. Juan Carlos Garcia, Minerva Ana Maria Zamudio, Antonio Perez, Hugo Eduardo De Alva, Francisco Lopez. *Paulownia as a raw material for the production of pulp by soda-anthraquinone cooking with or without previous autohydrolysis*. 2011.
10. Дерево будущего – павловния. Электронный ресурс. – Режим доступа: www.paulownia.bq.
11. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. – 321 с.
12. Примаков С.П., Барбаш В.А. Технологія паперу і картону. Навч. посібник / Друге видання, переробл. – Київ: ЕКМО, 2008. – 425 с.



**ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЙНИХ ТА КІНЕТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СОРБЕНТІВ
НА ОСНОВІ ОКСИГІДРОВАНІХ ІОНІВ ЦИРКОНІЮ, АЛЮМІНІЮ, ЗАЛІЗА,
МАРГАНЦЮ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ПИТНОЇ ВОДИ**

Г.В. Дзюба, Л.М. Гагаріна

Криворізький технічний коледж Національної металургійної академії України

вул. Степана Тільга, 40, Кривий Ріг, 50103, Україна

e-mail: dzyuba.ganna@gmail.com

Загрозою для всього людства вважається виснаження і погіршення якості водних ресурсів. Через 30 років половина населення Землі страдатиме від нестачі води. Для України цей час може настати значно раніше, а для жителів 1228 міст, населених пунктів, що користуються привізною водою, він уже настав. На сьогодні в Україні практично немає поверхневих водойм, які за ступенем забруднення води, екологічним станом і основними санітарно-хімічними та мікробіологічними показниками можна було б віднести до водойм першої категорії, з яких можна приготувати чисту питну воду.

Високий рівень техногенного навантаження на водойми, використання застарілих технологій водопідготовки, недостатньо ефективні коагулянти призводять до надходження до питної води значної кількості неорганічних і органічних забруднювачів, які негативно впливають на здоров'я. Сучасні методи очищення води від шкідливих домішок недостатньо ефективні. Дуже перспективним для очищення різних середовищ є застосування сорбційних матеріалів. Під сорбційним очищенням води розуміють сорбцію речовин на поверхні або в об'ємі пор твердого матеріалу.

Сорбційні матеріали здатні ефективно поглинати іони важких металів за рахунок поверхневої адсорбції внаслідок різних міжмолекулярних та іонних взаємодій.

Однак поглинальні властивості різних видів сорбентів дуже відрізняються в залежності від складу, способу отримання та обробки матеріалу. Визначення оптимального складу та методу одержання сорбенту, підвищення селективності за рахунок введення домішок, та вплив цих параметрів на його фізико-хімічні властивості є дуже актуальною проблемою. Це пов'язано насамперед з необхідністю доочищення питної води від іонів важких металів при умові збереження оптимального водно-сольового балансу.

Метою даної роботи є визначення основних властивостей сферогранульованого сорбенту на основі оксигідроксиду цирконію з домішками оксигідроксидів заліза, алюмінію та марганцю [1].

Методи дослідження – фотоколориметрія, хімічні методи аналізу, гравіметрія, термодинамічні та кінетичні розрахунки.

Для дослідження основних властивостей сорбентів, за допомогою золь-гель технології були отримані лабораторні зразки сорбентів різного хімічного складу. Перевагами даних сорбентів на відміну від іонообмінних смол є те, що вони не сорбують іони кальцію та магнію,

які активно приймають участь в біологічних процесах, має високі температурні режими, та є стійкими при роботі в агресивних середовищах.

В ході дослідження вологи в сорбентах (рис. 1), було встановлено що волога активно видаляється в перші 3 години, що свідчить про наявність вільної вологи. Загальний вміст вологи в сорбентах становить 17-25%, що говорить про те, що отримані гранули сорбенту мають розвинену структуру пор. У сорбентах на основі оксигідроксидів алюмінію і марганцю зі збільшення мольного співвідношення іонів марганцю збільшується вміст вільної вологи, що дає можливість зробити припущення про те, що при введення оксигідроксиду марганцю утворюється більш пориста внутрішня структура зерна.

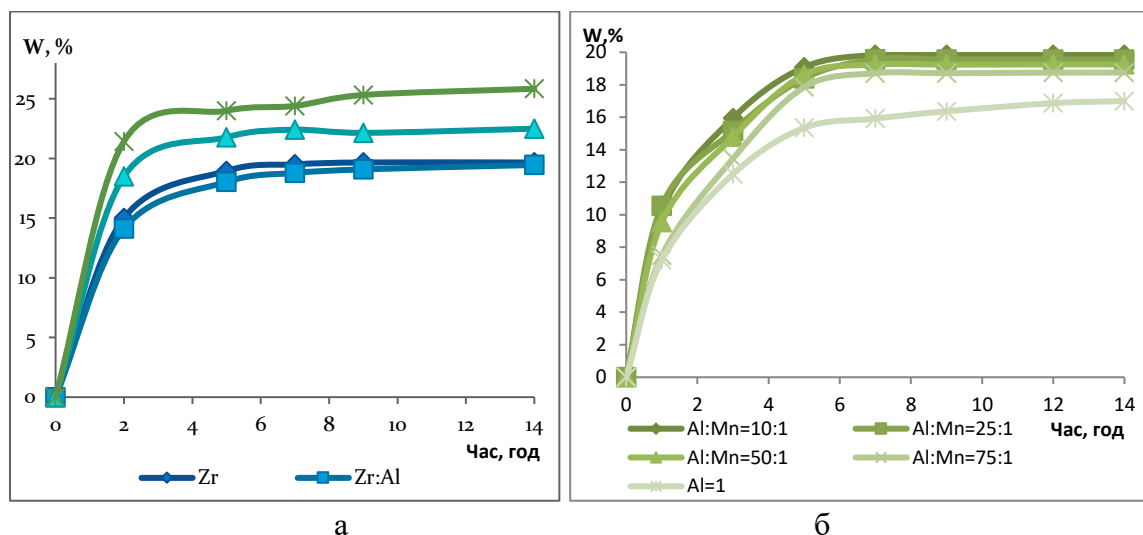


Рисунок 1. Залежності видалення вологи
 а – сорбенти на основі ОГЦ; б – сорбенти на основі ОГА

Визначення сорбційних властивостей іонів заліза (III), марганцю (II), фосфат-іонів проводилося шляхом побудови ізотерм сорбції (рис. 2), та кількісного визначення досліджуваних іонів відповідними методами аналітичної хімії [2,3].

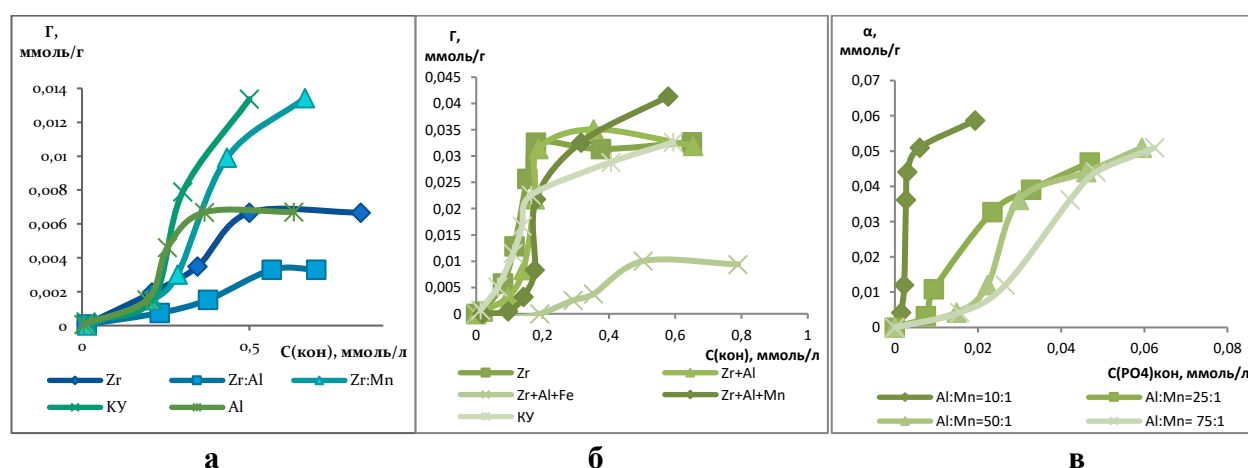


Рисунок 2. Ізотерми сорбції
 а-іонів заліза, б – іонів марганцю, в – фосфат - іонів

Сорбенти на основі оксигідроксидів цирконію і алюмінію в 3-6 рази перевищують сорбційну ємність промислового аніоніта АН-221. За сорбційної ємністю іонів натрію сорбенти на основі оксигідроксиду цирконію не поступаються промислового катіонітів КУ-2, а сорбенти на основі оксигідроксиду алюмінію перевищують в 4 рази. Таким чином встановлено, що досліджувані сорбенти мають амфолітні властивості, тобто можуть виступати як катіонітом, так і аніонітом. Найбільш ефективно в якості іоніта виступають сорбенти з домішками оксигідроксидів марганцю.

З представлених ізотерм сорбції видно що вони мають S - подібну форму, яка означає, що накопичення кінцевого продукту відбувається з прискорення [4]. Можна припустити, що в початковий момент часу відбувається накопичення мономолекулярного шару за рахунок фізичних взаємодій, а потім відбувається основний процес сорбції викликаний хімічними взаємодіями.

Кінетику процесу сорбції вивчали за допомогою кінетичних залежностей (рис. 3). Основний процес сорбції іонів заліза відбувається в перші 8 годин, а встановлення рівноваги в системі сорбат-сорбент встановлюється протягом 24 годин. З залежності видалення іонів марганцю видно, що для його видалення необхідно 5 годин. З кінетичної залежності фосфат іонів видно, що на видалення фосфат іонів витрачається 3 години.

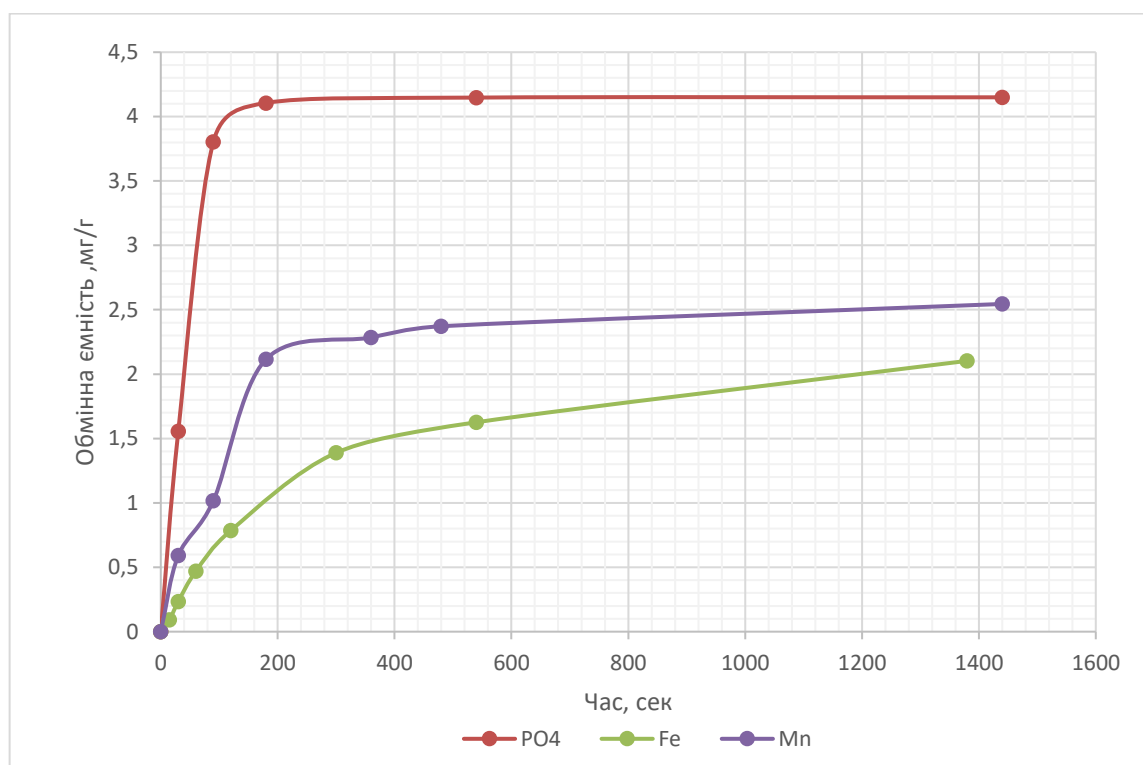


Рисунок 3. Кінетичні залежності виділення іонів заліза, марганцю та фосфат-іонів

Для визначення лімітуючої стадії отримані ізотерми були оброблені за допомогою моделей Бойда, псевдо-першого і псевдо-другого порядку[5-8]. Отримані константи рівнянь і їх коефіцієнти детермінації наведені в таблиці 1.

Коефіцієнти кінетичних моделей

Константи зовнішньої дифузії		Константи внутрішньої дифузії		Модель псевдопершого порядку			Модель псевдо другого порядку		
k, с ⁻¹	R ²	k, с ⁻¹	R ²	k _{1,хв} ⁻¹	q _e , моль/г	R ²	k ₂ , г/ммоль·хв	q _e , моль/г	R ²
Для сорбції іонів заліза									
0,0036	0,997	0,006	0,988	0,0006	0,037	0,997	0,082	0,044	0,998
Для сорбції іонів марганцю									
0,005	0,910	0,008	0,982	0,0017	0,0914	0,973	0,2839	0,0495	0,991
Для сорбції фосфат-іонів									
0,013	0,912	0,02	0,992	0,021	0,017	0,984	1,48	0,044	0,998

Для всіх зразків кінетичні залежності описують внутрішньодифузійний процес сорбції на початкових ділянках, однак коефіцієнт детермінації для моделей зовнішньодифузійного процесу відрізняється незначною мірою та ймовірністю всього в початковий момент часу, що виникає у процесі змішаного дифузійного процесу, а лімітуюча стадія є хімічна взаємодія, яка описується моделлю псевдо другого порядку.

Порівнюючи всі досліджувані властивості видно, що сорбенти, отримані в лабораторних умовах, нічим не поступаються промислового катіоніту КУ-2 і перевищують сорбційні властивості промислового аніоніта АН-221. Можна зробити висновок про доцільність запровадження в якості домішок оксигідроксидів алюмінію і марганцю. Так як отримані зразки перевищують сорбційну ємність іонів марганцю, сульфат-іонів і фосфат – іонів та не поступаються по сорбції іонів натрію і заліза в порівнянні з промисловими зразками. Досліджуючи термодинамічні властивості встановлено, що сорбція протікає на неоднорідній поверхні, так як описується рівнянням Фрейндліха. При дослідженні кінетики встановлено, що найменший час витрачається для видалення фосфатів та іонів марганцю. Процес сорбції описується змішанодифузійною і хімічною взаємодією.

Література:

1. Dun Hiu-Juan, Wei Yu, Song Xiu-Qin, Chen Li-Ren. Поверхностные свойства сорбентов на основе диоксида циркония для высокоэффективной жидкостной хроматографии //Chem. J. Univ. – 2005. – 26. - №11. – 2500 с.
2. Швоева О.П., Дедкова В.П., Гитлиц Л.Г., Саввин С.Б.. // Журнал аналитической химии. – 1997 – Т.52, - 890 с.
3. Морозко С.А., Иванов В.М.. // Журнал аналитической химии. – 1995 – Т 50 – 629 с.
4. А.П. Карнауков, Адсорбция, текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск, «Наука». – 1999. – 786 с/
5. Романцова И.В., Бураков А.Е., Кучерова А.Е. //Изучение кинетики процесса жидкофазной сорбции органических веществ на гибридных наноструктурированных углеродных сорбентах, Тамбов, 2014
6. Abasi C.Y., Abai A.A., igwe J.C.// Adsorption of Iron, Lead, Cadmium ins by Unmodified Raphia Palm Fruit Endocarp, Nigeria, 2011
7. Крижановская О.О., Сияева Л.А., Карпов С.И. // Кинетические модели при описании сорбции жирорастворимых физиологически активных веществ высокоупорядоченными неорганическими кремнейсодержащими материалами, Воронеж, - 2014
8. Тимофеев К.Л., Усольцев А.В., Набойченко С.С., Мальцев Г.И. // исследование кинетики совместной сорбции индия и железа на полифункциональном катионите, Омск, Вести №3, 2015.



ВИКОРИСТАННЯ ХРОМ-ФЕРИТНОГО КАТАЛІЗАТОРА ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ДИМОВИХ ГАЗІВ МЕТАЛУРГІЙНОГО ВИРОБНИЦТВА

С.Д. Довголап, О.І. Іваненко

*Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»,
пр. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна,
e-mail: s.dovholap@gmail.com*

З екологічної точки зору СО – високотоксичний газ, небезпечний для життя, який призводить до гіпоксії, задухи і раптової смерті. Летальність від отруєння СО, що складає 17,5 % від загальної кількості інгаляційних отруєнь, становить найбільшу частку зареєстрованих смертельних інтоксикацій газами в світі у випадках, не пов'язаних з пожежею. Передбачається, що число жертв несмертельного отруєння, які страждають від постійного розладу нервової системи, перевищує вищезазначену цифру. Величина небезпеки для здоров'я, фатального і не фатального характеру, яка надходить від монооксиду вуглецю, є величезною, і отруєнь відбувається набагато більше, ніж це зараз виявляється.

Найбільша кількість викидів монооксиду вуглецю спостерігається на індустріально розвинених територіях з високою концентрацією видобувних і обробних підприємств. Тому надзвичайно актуальним є розробка науково-технічних рішень, спрямованих на більшу екологізацію металургійного виробництва шляхом зниження викидів димових газів, що містять СО, в атмосферне повітря.

Одним із конструктивних рішень проблеми очистки димових газів багатокамерних печей випалювання електродних заготовок від монооксиду вуглецю може бути розміщення у вогневих каналах цих печей контейнерів з каталізатором у камерах, що підігріваються димовими газами [1]. Таким чином, метою даної роботи є розробка каталізаторів окиснення СО для вирішення важливої наукової проблеми техногенного забруднення навколишнього середовища підприємствами з виробництва електродів.

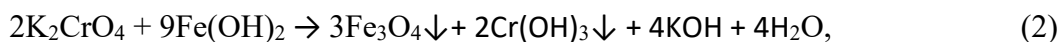
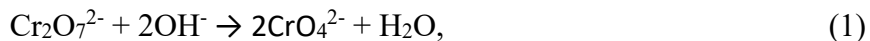
Загальна кількість застосувань наноферитних технологій для каталітичних цілей все ще відносно невелика, тому розробка ефективних рішень може стати ідеальною дослідницькою нішею щодо впровадження у виробництво феритних наноматеріалів для знешкодження монооксиду вуглецю димових газів.

Феритні технології досить ефективно використовуються у процесах очищення стічних вод від іонів важких металів [2]. Тобто застосування феритного шламу в якості цінної сировини для каталізаторів окиснення СО має хороший потенціал для використання в екологічних цілях.

У результаті проведення порівняльних аналізів найперспективнішим природоохоронним заходом можна вважати використання в якості каталізаторів феритів різного походження. Перевагами феритів порівняно з іншими каталізаторами є низька чутливість до каталітичних отрут, відсутність проблем з їх експлуатацією та утилізацією, нетоксичність і обмеженість біодеградабельності. Найоптимальнішим каталізатором серед оглянутих каталізаторів на

основі феритових технологіях є хром-феритовий каталізатор.

Процес отримання хром-феритовий каталізатора ($\text{Cr}^{6+}:\text{Fe}^{2+}=1:15$) на основі цеоліту [3] полягав в обробці природного матеріалу сумішшю розчинів 0,028 М $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та 0,332М FeSO_4 протягом 1 год, після чого осад фериту хрому осаджували на цеоліті 25 % розчином NH_4OH за реакціями:



та витримували протягом 24 год. Після цього модифікований цеоліт відділяли від водної фази декантацією, промивали та сушили на повітрі до постійної маси.

Експериментальна установка (рис. 1) включає термокамеру (8), що складається з металеві трубки з нержавіючої сталі (9) та керамічної трубки (10) з нагрівальним елементом (11), в якій за допомогою термопар (12) та термореле (14) підтримується за допомогою елемента (11) задана температура. Зразок каталізатора у циліндричному контейнері (13) поміщали в металеву трубку (9) таким чином, щоб виключити проходження газової суміші повз каталізатор. Об'ємну швидкість газового потоку варіювали в інтервалі 1–5 $\text{дм}^3/\text{хв}$. У процесі нагрівання постійно контролювали склад газової суміші на вході та виході з термокамери. Концентрацію продуктів реакції аналізували за допомогою газоаналізатора (2). Безпосередньо перед проведенням каталітичного експерименту зерно каталізатора піддавали термообробці за температури 450 °С протягом 2 годин. Перед та після нагрівання і охолодження визначали втрату маси каталізатора. Каталітичну очистку газової суміші від СО досліджували в інтервалі 200–400 °С. Концентрація монооксиду вуглецю в початковій газовій суміші на вході в реактор дорівнювала 1,1 об. %.

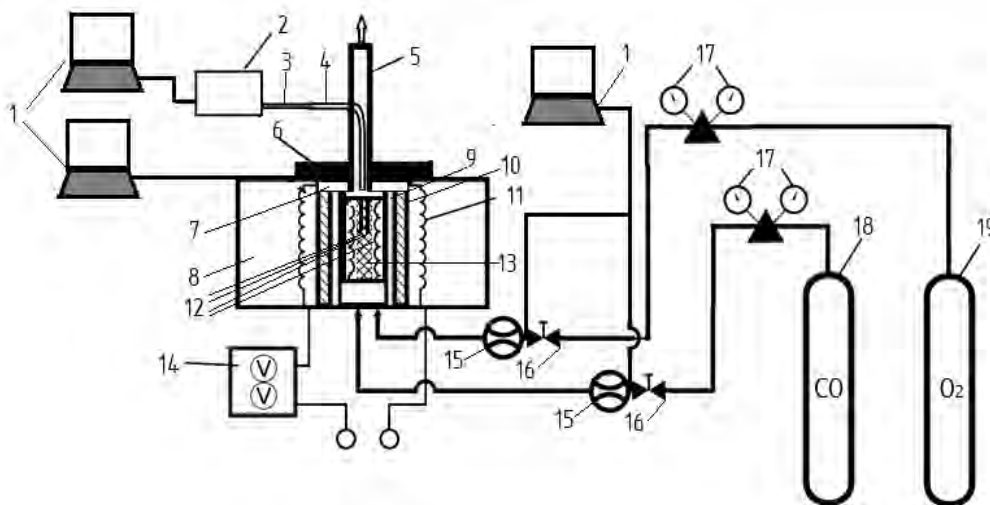


Рисунок. Схема експериментальної установки для вивчення процесів каталітичного окиснення монооксиду вуглецю: 1 – цифровий інтерфейс вимірювань; 2 – газоаналізатор VARIO PLUS industrial analyzer MRU air fair; 3 – газовідбірник газоаналізатора; 4 – трубка для відбору газової суміші з камери в газоаналізатор; 5 – відведення газової суміші; 6 – металева прокладка; 7 – азбестова прокладка; 8 – термокамера; 9 – трубка із нержавіючої сталі; 10 – керамічна трубка; 11 – нагрівальний елемент; 12 – термопари; 13 – контейнер для каталізатора із сітки з нержавіючої сталі; 14 – регулятор температури; 15 – газові витратоміри; 16 – регулюючі клапани; 17 – редуктори; 18 – балон із монооксидом вуглецю; 19 – балон із повітрям

Ступінь окиснення монооксиду вуглецю розраховували за формулою:

$$X_{CO} = \frac{C_{CO}^{BX} - C_{CO}^{ВИХ}}{C_{CO}^{BX}} \cdot 100\% \quad (1)$$

де C_{CO}^{BX} – об'ємна частка CO на вході в реактор, %; $C_{CO}^{ВИХ}$ – об'ємна частка CO на виході з реактору, %.

Дослідження процесу окислення CO в газовій суміші в порожньому реакторі показало, що в усьому інтервалі температур (200-400 °C) ступінь перетворення монооксиду вуглецю за відсутності каталізатора дорівнювала 0%.

В результаті проведених досліджень було встановлено, що максимальна ступінь окислення CO з використанням різних типів феритних каталізаторів досягалася при температурі 390 °C. Найефективнішим виявився хром-феритний каталізатор у порівнянні з мідь-феритовим каталізатором та феритовим каталізатором ефективність яких наведена у роботі [4], при використанні хром-феритного каталізатора конверсія CO за температури 390 °C складала 82,4 %.

Слід зазначити, що хром-феритний каталізатор показав задовільні результати на початку вимірювання при температурі 200 °C. Ефективність каталізатора дорівнювала 49 %, що була вища, ніж ефективність інших феритних каталізаторів на основі дослідження наведеного у роботі [4], при максимальній температурі випробувань. Також значний приріст ефективності окислення відбувався за температури 275 °C до 325 °C, також спостерігався різкий стрибок в окисленні при 275 °C з 55 % до 73 %, що вказує на оптимальний температурний режим використання хром-феритного каталізатора в діапазоні температур з 325 °C до 390 °C.

В результаті досліджень було визначено, що хром-феритний каталізатор є ефективним для конверсії CO димових газів та підтверджує перспективність використання в якості каталізаторів феритів з наперед заданою ефективністю. Перевагами даного каталізатору є його інертність та стійкість у довкіллі, що не буде створювати проблем з утилізацією після використання.

Література:

1. Ivanenko O., Trypolskyi A., Khokhotva O., Strizhak P., Leleka S., Mikulionok I. The kinetic parameters of the smoke gases purification process from carbon monoxide on a zeolite-based manganese oxide catalyst // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2020. № 6/6(108). P. 50–58.
2. Lou J. C., Chang C. K. Catalytic oxidation of CO over a catalyst produced in the ferrite process // Environmental Engineering Science. 2006. № 23(6). P. 1024–1032.
3. Радовенчик В. М., Іваненко О. І., Радовенчик Я. В., Крисенко Т. В. Застосування феритних матеріалів в процесах очищення води / Монографія. Біла Церква: Видавництво О. В. Пшонківський, 2020. 215 с. ISBN 978-617-604-065-2.
4. Ivanenko O., Gomelya N., Shabliy T., Trypolskyi A., Nosachova Y., Leleka S., Trus I., Strizhak P. Use of Metal Oxide-Modified Aerated Concrete for Cleaning Flue Gases from Carbon Monoxide // Journal of Ecological Engineering 2021, 22(5), 104–113



Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2021 р.)

Handbook of the XXII International Science Conference
«Ecology. Human. Society» (2021 Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

<https://doi.org/10.20535/EHS.2021.232831>

УДК 628.3

ПРОБЛЕМИ ВОДОВІДВЕДЕННЯ ТА ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД МІСТ ТА ПРОМИСЛОВИХ ПІДПРИЄМСТВ УКРАЇНИ

В.С. Жукова¹, Л.А. Саблій¹, Л.Д. Єпішова²

*¹Національний технічний університет України «Київський політехнічний
інститут ім. Ігоря Сікорського»*

пр. Перемоги, 36, корпус 4, Київ, 03056, Україна

²КП «Харківводоканал»

вул. Шевченка, 2, Харків, 61013, Україна

e-mail: larisasabliy@ukr.net

Значним досягненням України є імплементація європейського екологічного законодавства та виконання своїх зобов'язань щодо запровадження екологічних вимог на кшталт діючих в країнах ЄС. Зокрема, було ухвалено Закони “Про оцінку впливу на довкілля” (який вже успішно працює) та “Про стратегічну екологічну оцінку”, які зобов'язують враховувати потреби довкілля ще на етапі розробки та ухвалення рішень [1].

Але на жаль, відносно нормативних документів України щодо очищення стічних вод від забруднень, на відміну від нормативних документів в країнах ЄС, США та Канаді, в них не враховано кілька важливих показників складу стічних вод, що напряму впливають на ефекти очищення стічних вод, властивості активного мулу та залишкові концентрації екологічно небезпечних забруднень в оброблених стічних водах при скиді в природні водойми. Серед таких показників - концентрація азотовмісних сполук за показником «загальний азот», концентрація фосфоровмісних сполук за показником «загальний фосфор», та концентрація специфічних хімічних речовин: антибіотиків, СПАР, нафти та нафтопродуктів, жирів та жирних кислот тощо.

Ефективність роботи міських очисних споруд (швидкість, ефекти очищення й глибина вилучення окремих забруднень, склад продуктів їх окиснення та ін.) залежить від багатьох чинників, серед яких одним з основних є хімічний склад стічних вод. Необхідно проводити залучення промислових підприємств та приділити особливу увагу щодо підприємств фармацевтичної промисловості, машинобудівної галузі та підприємств олійного виробництва.

Найчутливішою ланкою до негативного впливу хімічних складових стічних вод є активний мул біологічних очисних споруд, а саме його основні технологічні властивості – здатність до окиснення розчинених забруднюючих речовин та здатність до седиментації й відділення від очищеної рідини при відстоюванні. Важливим показником безпеки стічних вод для надійності роботи міських очисних споруд є вплив їх забруднень на седиментаційні властивості активного мулу й здатність відділятися від очищеної рідини при відстоюванні. Ці показники не завжди враховуються при контролі складу промислових стічних вод, що відводяться в міську каналізацію, а також не враховується наявність в стічних водах біологічно активних сполук-антибіотиків, біоцидів, інгібіторів та ін. Нехтування вказаними характеристиками спричиняє цілу низку вкрай негативних наслідків саме для водоканалів: зниження ефективності очищення міських стічних вод і збільшення експлуатаційних витрат для досягнення необхідних показників, перевищення ГДС при скиді оброблених стічних вод в

природні водойми (показники, що жорстко контролюються екологічними службами), “спухання” активного мулу з перспективою його подальшої втрати та ін.

В Україні є підприємства, що забезпечують локальне очищення стічних вод після рідких медпрепаратів, наприклад, ПАТ “НВЦ “Борщагівський хіміко-фармацевтичний завод” (м. Київ), а також є підприємства, які розпочали роботи, що спрямовані на вирішення питання локального очищення стічних вод від антибіотиків – ТОВ “ЛЕКХІМ-ОБУХІВ (м. Обухів) та ПАТ “Хімзавод” Червона зірка” (м. Харків). Окрім фармацевтичних заводів локальне очищення планують впроваджувати машинобудівні підприємства, підприємства олійного виробництва.

Для очищення стічних вод фармацевтичних підприємств від антибіотиків використовують фізико-хімічні та біологічні методи. Серед фізико-хімічних методів слід виділити методи, спрямовані на руйнування структури молекул антибіотиків, такі як окиснення різними реагентами-окисниками: озоном; пероксидом водню, перманганатом калію. Інша група фізико-хімічних методів орієнтована на видалення антибіотиків за допомогою таких методів: адсорбції на пластівцях коагулянту, флокулянту, на активованому вугіллі, цеолітах; мембранного розділення (ультрафільтрація) [2, 3].

У роботі [4] досліджували процеси очищення стічних вод від переробки соапстоків від жирів, мила та завислих речовин. Отримані результати показали, що найбільш ефективною технологією очищення таких стічних вод виявилась флотажія в поєднанні з відстоюванням. При використанні таких методів було одержано зниження вмісту жирів у стічних водах в 10 і більше разів, мила - в 4-5 разів.

В КПІ ім. Ігоря Сікорського науковцями кафедри екобіотехнології та біоенергетики за участі спеціалістів КП «Харківводоканал» були проведені дослідження (з практичним впровадженням) у двох напрямках: 1 – дослідження процесів фізико-хімічного очищення виробничих стічних вод фармацевтичного підприємства від антибіотиків і розробка технології локального очищення; 2 – дослідження складу й процесів локального очищення стічних вод машинобудівного заводу і розробка технологій локального очищення до вимог нормативних документів щодо скидання очищених стічних вод в систему водовідведення міста.

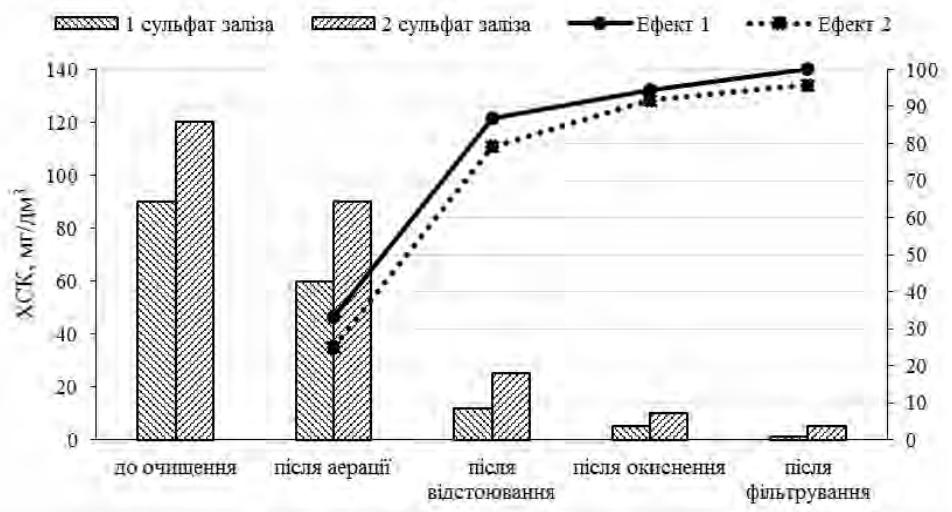


Рисунок 1. Зміна показника ХСК виробничих стічних вод фармацевтичного підприємства і ефекту очищення за ХСК при очищенні за технологією «аерація – коагуляція сульфатом заліза III – відстоювання – окиснення – фільтрування»: ефект 1 визначено при значенні показника ХСК в неочищеній стічній воді 90 мг/дм³ у кожному процесі відносно даного значення; ефект 2 – при ХСК в неочищеній стічній воді – 120 мг/дм³

Як показали результати досліджень, проведених у 1 напрямку щодо очищення виробничих стічних вод фармацевтичного підприємства, найбільше зниження показника ХСК, як свідчить рис. 1, спостерігали в процесах коагуляції забруднюючих речовин, що містяться в стічних водах, і відстоювання. Для коагуляції використовували мінеральні коагулянти на основі сульфату заліза III і сульфату алюмінію з коректуванням показника рН для досягнення ізоелектричної області для найбільш повного утворення гідроксидів заліза III і алюмінію, їх коагуляції і очищення стічних вод від органічних забруднюючих речовин. Ефекти зниження показника ХСК при коагуляції і відстоюванні стічних вод у випадку використання сульфату заліза III становили 76,0% і 72,2% при початкових значеннях показника ХСК неочищених стічних вод, відповідно 90 і 120 мг/дм³.

Результати досліджень при використанні сульфату алюмінію (рис. 1) показали менші значення ефекту зниження показника ХСК – 71,9 і 65,5% при початкових ХСК, відповідно, 90 і 120 мг/дм³. Отже, певну перевагу має коагулянт на основі сульфату заліза III проти сульфату алюмінію.

Збільшення початкової величини показника ХСК в неочищеній стічній воді зменшує ефект видалення органічних забруднюючих речовин за ХСК при використанні коагулювання і відстоювання на 4-6,5%.

Використання інших процесів очищення за технологічною схемою, яка досліджувалась, дозволило знизити ХСК на 25-33,3% при аерації, на 58-61% при окисненні пероксидом водню, до 100% при фільтруванні.

На основі отриманих результатів розроблено технологію, встановлено параметри процесів (тривалість, доза реагентів, швидкість фільтрування, висота фільтрувального завантаження, кількість утвореного осаду та ін.). Технологія включає послідовні процеси фізико-хімічного очищення стічних вод – усереднення, коагуляцію, відстоювання, окиснення пероксидом водню, фільтрування.

Застосування фармацевтичними підприємствами розробленої технології локального очищення стічних вод від антибіотиків та супутніх їм речовин призведе до суттєвого зниження небезпеки перевищення ГДС на скиді стічних вод, оброблених на міських комплексах біологічної очистки, зменшення експлуатаційних витрат на досягнення ГДС, зменшення загрози “спухання” активного мулу та пов'язаних з ним експлуатаційних та економічних витрат.

У 2 напрямку досліджень було проведено аналіз існуючої системи водовідведення машинобудівного заводу. Стічні води від будинків, цехів, пральні, їдальні машинобудівного підприємства відводяться внутрішньоцеховими каналізаційними трубопроводами в міську каналізацію. Локальні очисні споруди на підприємстві відсутні. Встановлено, що забруднені понаднормово стічні води відводяться від пральні та їдальні, які обслуговують підприємство.

Проведено експериментальні дослідження для вибору типу реагенту – коагулянту для попереднього очищення стічних вод пральні від фосфатів з порівнянням ефективності видалення фосфатів при використанні для коагуляції сульфату заліза III і сульфату алюмінію. В результаті встановлено, що більш ефективний коагулянт – сульфат заліза III, оптимальна доза його становить 100 мг/дм³, оптимальне рН 7,5, ефект очищення стічної води від фосфатів становить 65 % (рис. 2).

На підставі виконаних техніко-економічних розрахунків річних експлуатаційних витрат на реагенти - сульфату заліза III та сульфату алюмінію для реалізації технології попереднього локального очищення стічних вод пральні можна зробити висновок, що економічно

ефективним є застосування сульфату заліза III, річні витрати на який становлять 5256 грн, тоді як при застосуванні сульфату алюмінію – 9860 грн.

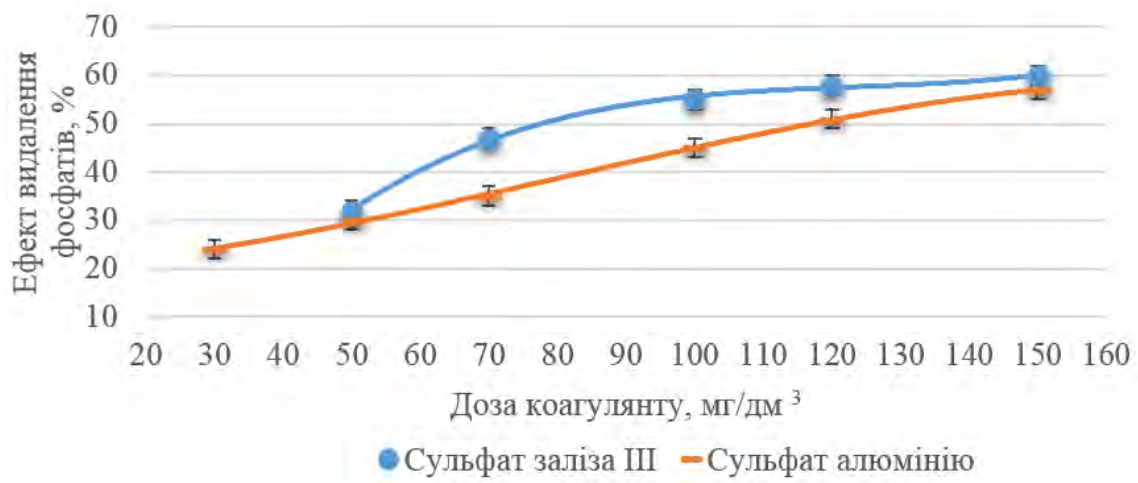


Рисунок 2. Залежність ефекту видалення фосфатів від дози коагулянтів - сульфату заліза III та сульфату алюмінію при pH 9

Отже, для коагуляції стічних вод пральні рекомендується використання сульфату заліза III для видалення фосфатів, завислих речовин, СПАР та інших забруднень.

На підставі проведених досліджень було розроблено технологію локального очищення стічних вод від пральні. Технологія включає такі процеси: усереднення стічних вод пральні та вище розташованих за схемою водовідведення підприємства цехів і наступну реагентну флотацію усереднених стічних вод з використанням коагулянту сульфату заліза. Для флотації запропоновано спосіб аерації стічної води за допомогою подачі повітря через пористі матеріали. При виборі технології було враховано забруднення стічних вод за показниками: завислі речовини, ХСК, концентрації фосфатів, синтетичних поверхнево-активних речовин (СПАР). Використання запропонованої технології дозволить очистити стічні води пральні до норм скиду у міську каналізацію.

Запропоновані технології попереднього очищення стічних вод пральні та їдальні на локальних очисних спорудах машинобудівного заводу забезпечать ефективне очищення стічних вод від забруднюючих речовин, таких як жири, фосфати, СПАР, завислі речовини, ХСК та ін. та відповідність якості очищених стічних вод, які скидає підприємство в міську каналізаційну мережу, вимогам нормативних документів, таких як: Правила приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення та порядок визначення розміру плати, що справляється за понаднормативні скиди стічних вод до систем централізованого водовідведення (Наказ Міністерства регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України № 316 від 01 грудня 2017 року) та Правила приймання стічних вод споживачів у каналізаційну мережу м. Харкова (Рішення виконавчого комітету Харківської міської ради № 321 від 08.09.2010 р.), і очищені стічні води АТ «Світло шахтаря» не перешкоджатимуть роботі міських очисних споруд.

Для покращення роботи очисних споруд міст України та зменшення економічних витрат водоканалів запропоновано наступні пропозиції:

- у зв'язку з відсутністю нормування вмісту антибіотиків, показників концентрації азотовмісних сполук за показником загальний азот, концентрації фосфоровмісних сполук за показником загальний фосфор у стічних водах в Україні, розглянути питання про внесення змін у державні і місцеві акти щодо врахування ступеня їх впливу на показники якості стічних вод та на ефект очистки;

- водоканалам на державному рівні проводити політику щодо залучення підприємств фармацевтичної промисловості до будівництва локальних очисних споруд на партнерських економічно вигідних відносинах.

Очищені при використанні розроблених технологій стічні води можуть бути відведені в міську систему водовідведення і не перешкоджатимуть роботі міських очисних споруд.

Для покращення роботи очисних споруд міст України та зменшення економічних витрат водоканалів пропонується внести в “Правила приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення та Порядок визначення розміру плати, що справляється за понаднормативні скиди стічних вод до систем централізованого водовідведення”, затверджені наказом Міністерства регіонального розвитку будівництва та житлово- комунального господарства України від 01.12.2017 № 316, доповнення у частині розробки фінансового механізму впливу на промислові підприємства, що скидають стічні води у міську каналізаційну мережу без локального очищення.

Література:

1. В. Уберман, Л. Васьковець Проблеми імплементації базових європейських екологічних понять у водне законодавство України *Юридичний вісник*, № 1, 2020, С. 237-245 DOI: <https://doi.org/10.32837/yuv.v0i1.16>

2. Angeles L. F., Mullen R. A., Huang I. J., Wilson C., Khunjar W., Sirotkin H. I., McElroy A. E., Aga D. S. Assessing pharmaceutical removal and reduction in toxicity provided by advanced wastewater treatment systems. *Environmental Science: Water Research and Technology*. 2020. Issue. 6, № 1. pp. 62–77.

3. Watkinson A. J., Murby E. J., Costanzo S. D. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Research*. 2007. Volume. 41, № 18. pp. 4164–417

4. Mohammed C., Lahsaini, S., Souabi S., Bahlaoui M., Amane J. Removal of wastewater soaps by coagulation flocculation process. *Journal of Colloid Science and Biotechnology*, 2016, 5, pp.212-217. DOI:10.1166/jcsb.2016.1148.



Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2021 р.)

Handbook of the XXII International Science Conference
«Ecology. Human. Society» (2021 Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

<https://doi.org/10.20535/EHS.2021.232578>

УДК 676.08

СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ПЛАСТИКОВИХ ВІДХОДІВ В УКРАЇНІ

С.Ю. Існюк, Я.В. Радовенчик

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

пр. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

e-mail: sonechka4241@gmail.com

З усіх різновидів відходів, зроблених людиною найбільшу небезпеку для навколишнього середовища становлять відходи різноманітних полімерів. Полімери розкладаються дуже повільно, вони самі та сполуки, що утворюються під час їхнього розкладання сильно забруднюють навколишнє середовище. Характерною рисою даного типу відходів є те, що вони стійкі до агресивних середовищ, процеси деструкції в природних умовах протікають досить повільно і, перш, ніж вони будуть становити інтерес для мікроорганізмів ґрунту, повинно пройти в середньому від 80 до 100 років.

В даний час проблема переробки відходів полімерних матеріалів стає вкрай актуальною з позиції охорони навколишнього середовища для більшості країн світу [1].

Протягом останніх років серйозною проблемою, яка привертає до себе все більше уваги, є забруднення навколишнього середовища виробами із пластику. Пластик за своєю природою є полімерним матеріалом. Природних полімерів, таких як каучук, існує багато, однак вони не впливають на забруднення та не несуть загрози для навколишнього середовища, оскільки вони не зберігаються протягом довгого часу в навколишньому середовищі та досить швидко розкладаються.

Сьогодні в Україні майже 96 % усіх відходів, у тому числі пластик, відправляється на полігони, де роками продовжує "жити" у ґрунті. Наприклад, поліетиленовий пакет розкладається 500 років, звичайна пляшка з-під води – ціле тисячоліття.

На жаль, наша боротьба дуже часто залишається внутрішньою. Кожен ніби і розуміє, що є проблема, треба вирішувати, а коли настає час діяти - більшість просто залишається осторонь. У нас відсутня культура сортування сміття, а переробляється лише біля 7% утворених побутових відходів. Це відбувається унаслідок відсутності налагодженої і розвиненої інфраструктури роздільного збирання, потужностей для переробки такого виду відходів, а ті, які існують, навіть недозавантажені: за технічної можливості переробляти 337 тис. тонн пластику переробляється лише не більше 180 тис. тонн [2, 3].

На сьогоднішній день існує три основних способи вторинної переробки полімерів. Першим є термічний розклад за допомогою піролізу. В результаті піролізу утворюються напівфабрикати-мономері. Другий за популярністю спосіб пов'язаний з розкладанням матеріалу до рівня низькомолекулярних продуктів. Отримані продукти вторинної переробки можуть бути використані для виготовлення ливарних пластмас і легкокорозійних клеїв [4, 5].

В Україні найбільшого поширення набув третій метод вторинної переробки полімерних матеріалів, який має назву механічний рециклінг, в результаті якого утворюється гранулят, придатний для вторинного виробництва пластмас.

Процедура рециклінгу пластикового сміття включає в себе наступні стадії:

- сортування та ідентифікація;
- подрібнення і дроблення;
- відмивання і сушка;
- агломерація або грануляція [3, 4].

Першим етапом переробки є поділ змішаних (побутових) відходів термопластів за видами. Його проводять наступними основними способами:

- флотаційним;
- повітряною сепарацією;
- електросепарацією;
- хімічними методами;
- методами глибокого охолодження.

Найбільшого поширення набув метод флотації, який дозволяє розділяти суміші таких промислових термопластів, як ПЕ, ПП, ПС і ПВХ.

Другий етап полягає в подрібненні полімерної сировини в крихту, розміри якої повинні складати від 10 до 30 міліметрів в залежності від матеріалу.

На третьому етапі відбувається відмивання і сушіння полімерної сировини. Цей етап найважливіший, так як від якості відмивання безпосередньо залежить якість готової продукції.

Четвертий етап – агломерація чи грануляція. Агломерація – це спікання відмитої крихти в невеликі грудки. Агломерат вже можна реалізовувати як вторинну сировину або гранулювати. При грануляції полімерна сировина стає більш однорідною, якісною і має велику насипну густину. Гранульовану сировину можна реалізувати за вищою вартістю [5].

Для сортування пластику розроблена міжнародна система маркування. Вона виглядає як трикутник, утворений стрілками з цифрою всередині (рис. 1). Під трикутником разом із цифрою або замість цифри може бути вказаний літерний код пластику.



Рисунок. Види пластику та його використання

1 – поліетилентерефталат PET (E) або ПЕТ. Цей матеріал використовується для виготовлення одноразових пляшок для: води, газованої води і пива, косметичної продукції, молочних продуктів та рослинних олій, а також для упаковок. Він є одним з найбільш безпечних видів пластику, який добре піддається переробці.

2 – поліетилен високого тиску PEHD (HDPE) або ПВТ. З цього матеріалу виготовляються пляшки та пакети для молока та води, флакони для шампунів, одноразовий посуд, контейнери

для їжі, іграшки, господарські сумки та фасувальні пакети. Упаковка з такого типу пластику стійка до масел, кислот, лугів та до інших агресивних речовин.

3 – полівінілхлорид V (PVC) або ПВХ. Це основний матеріал для виробництва труб, садових меблів, віконних профілів, тари для миючих засобів, жалюзів. Також з цього матеріалу дуже часто виготовляють дитячі іграшки, красиві баночки під розсипні харчові продукти та пляшки під харчові жири (олії). Однак цей тип пластику не піддається переробці. При спалюванні полівінілхлориду утворюються високотоксичні хлорорганічні сполуки, а після десяти років служби виробу з ПВХ починають самостійно виділяти токсичні сполуки.

4 – поліетилен низького тиску LDPE (PELD) або ПНТ. ПНТ застосовують для виробництва пакувальних матеріалів, пакетів для супермаркетів, виготовлення CD та DVD дисків, пляшок для миючих засобів. Вважається безпечним та придатним для харчових продуктів. Добре переробляється.

5 – поліпропілен PP або ПП. ПП використовують для виробництва склянок і баночок, медичної продукції, посуду для гарячих страв, пакувальної харчової плівки, контейнерів для продуктів, для сиропів та йогурту. Може виділяти формальдегід. Цей пластик має білий колір або напівпрозорі тони. Поліпропілен цінується за його термостійкість. Але він чутливий до світла та кисню, старіє швидше, ніж поліетилен. Піддається вторинній переробці.

6 – полістирол PS або ПС. Не зважаючи на те, що цей матеріал використовується для виробництва стаканів для гарячих напоїв (схожі на пінопласт), лотків для продуктів (схожі на пінопласт), стаканчиків для молочних продуктів, електроізоляційної плівки, контейнерів для їжі, виделок і ложок, фасувальних коробок для яєць, він вважається потенційно небезпечним, особливо у випадках горіння. Піддається вторинній переробці.

7 – полікарбонат та інші пластмаси OTHER (O) або ІНШЕ. Такі типи пластику застосовують для виробництва посуду для їжі та води, багатошарової упаковки, комбінованого пластику. Це найнебезпечніший вид пластику при взаємодії з гарячими рідинами. В типі цього пластика має бути обов'язково вказано при якій температурі його можна використовувати. Якщо такої позначки немає, краще його не купляти. Цей тип пластика не піддається переробці [1, 2].

Перероблена пластикова пляшка може повернутися в побут в незвичайних образах. Наприклад, Флекс (вторинну гранулу) використовують для створення хімічного волокна, яке, потім використовується при виробництві щетини для щіток в збиральних машинах, автомийках, при виготовленні пакувальної стрічки, плівки, черепиці та навіть тротуарної плитки.

Також Флекс широко використовується у швейній промисловості у вигляді нетканих матеріалів, які утеплюють інші тканини і надають їм міцність, наприклад флізелін. Крім цього, вироблена з ПЕТ тканина – поліестер, використовується при виготовленні повсякденного одягу [1].

Полімерні побутові відходи можуть бути використані як один з основних компонентів у виробництві різноманітних будівельних матеріалів: будівельних композицій, гідроізоляційних матеріалів, дорожніх покриттів, тощо.

Таким чином, застосування у виробництві вторинної полімерної сировини дозволяє знизити собівартість продукції, не знижуючи а її споживчі властивості, також вирішує проблему шкідливого впливу відходів пластмас на навколишнє середовище. Завдяки переробці вторинної сировини із пластику зберігаються природні ресурси, економиться витрата нафти, з якої спочатку проводиться полімер, скорочується обсяг відходів і знижуються викиди діоксиду вуглецю.

Вторинна переробка пластика дозволяє отримати сировину, яка практично не поступається за своїми властивостями пластику, виготовленому з первинного ПЕТ. Відібраний пластиковий матеріал проходить спеціальні цикли по обробці та очистці, завдяки чому він може бути використаний велику кількість разів, при цьому пластик не втрачає своїх основних властивостей [4].

Проблема пластикових відходів не вирішиться без спрямованої державної політики, тому уряду потрібно заборонити безкоштовне розповсюдження поліетиленових пакетів у супермаркетах та запровадити відповідні санкції у разі порушення. Також доцільно було б перейняти досвід інших країн щодо поступової повної відмови від деяких полімерних матеріалів.

Міським адміністраціям та об'єднаним територіальним громадам на базі регіональних планів необхідно почати створювати важливі інфраструктурні об'єкти для збирання, сортування, транспортування та переробки сміття, як того вимагає Українське законодавство. А громадяни мають почати вирішувати дану проблему з власної домівки, елементарно скоротивши використання пластику у повсякденному житті. Почати збирати та сортувати відходи, мобілізуватися та активно приймати участь у подібних громадських проектах та ініціативах. Лише спільними зусиллями Україна може попередити екологічну катастрофу тотального пластикового забруднення.

Література:

1. Сафранов Т. А. Управління та поводження з відходами / Т. А. Сафранов, М. О. Клименко. – Одеса: Міністерство освіти і науки, молоді та спорту Укр., 2012. – 259 с.
2. Поводження з відходами [Електронний ресурс]. – 2016. – Режим доступу до ресурсу: <http://solvetpv.lviv.ua/poznachky-na-plastyku-shho-potribno-znaty-koly-vy-kupuyete-vodu-v-plastykovij-plyashti/>.
3. Домашній бізнес в Україні. Переробка пластикових відходів – надприбуткова ідея [Електронний ресурс] / Домашній бізнес в Україні – Режим доступу до ресурсу: <https://homebiznes.in.ua/biznes-na-pererobtsi-plastykovykh-vidhodiv-nadprybutkova-ideya/>.
4. Бригінець К. Д. Утилізація промислових відходів. Основи утилізації відходів: конспект / К. Д. Бригінець, К. О. Абашина; Харк. нац. акад. міськ. госп-ва., – Х.: ХНАМГ, 2012. – 58 с.
5. Чобан А.Ф. Утилізація та рекуперація відходів. Метод. Посібник. – Чернівці: Рута, 2008. – 98 с.



Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2021 р.)

Handbook of the XXII International Science Conference
«Ecology. Human. Society» (2021 Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

<https://doi.org/10.20535/EHS.2021.233033>

УДК 628.161.2

ОЧИЩЕННЯ МЕМБРАН БАРОМЕМБРАННИХ УСТАНОВОК ТА СПОСОБИ ПРОДОВЖЕННЯ ТЕРМІНУ ЇХ ЕКСПЛУАТАЦІЇ

М.В. Карпенко, В.М. Радовенчик

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

пр. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

e-mail: history1991@ukr.net

Глобальні екологічні проблеми людства такі як потепління, збільшення рівня світового океану, дефіцит прісної води, техногенне забруднення екосфери тощо призводять до катастрофічної нестачі головного джерела життя на Землі – питної води. Протягом останніх десятиліть вченими було розроблено сотні методів та апаратів для вирішення цієї проблеми. Тому нині питну воду можна добути звідусіль – з морської води, зі стоків, з повітря і з земних надр. Важливим питанням в добуванні питної води є вартість, доступність і екологічність того чи іншого способу водоочистки.

Популярні нині баромембранні технології є досить економічно вигідними, піддаються повній автоматизації та здійснюються без зміни агрегатного стану води і без додаткового її забруднення хімічними реагентами. Найпоширенішим методом очистки води серед таких технологій є зворотній осмос (ЗО), адже він може бути застосований в усіх галузях харчової промисловості, металургії, фармакології, а також в побуті для очищення природної та водопровідної води до вимог питної. Простота обслуговування, відносно невисока вартість, автоматизація, мінімальний вплив на довкілля та ефективність установок ЗО зробили їх найбільш популярними в порівнянні з іншими установками.

Для забезпечення безперервної роботи та високої продуктивності апаратів ЗО потрібно регулювати найбільш чуттєвий і важливий складовий компонент – мембранний блок і саму мембрану. Метою даного огляду є оцінка типових забрудників мембран побутових установок ЗО та вибір найбільш ефективних способів очистки цих мембран. Для вибору оптимальних методів очистки варто врахувати не лише самі забрудники, а й особливості їх взаємодії, розміщення на мембрані, будову самої мембрани та мінімізувати вплив процедур очищення мембран на навколишнє середовище.

Зазвичай, виробники мембран (Lenntech, Filmtec, ESPA, Lanxess Hydranautics, Toray, SUEZ, Koch Membrane Systems, CMS та ін.) встановлюють термін експлуатації мембрани 1-2 роки за умови періодичної їх промивки та використання антискалантів, хімічних сполук, що запобігають утворенню накипів солей та інших фоулінгів на поверхні мембрани. Тому вибір оптимальних способів очищення мембран дозволить не лише подовжити термін їх експлуатації, а й отримати позитивний економічний та екологічний ефект.

Найбільш популярні листові полімерні мембрани виготовляють шляхом розчину полімеру (ефір целюлози чи суміш ефірів) в розчинниках типу ацетону і до цього розчину додають відповідні пороутворюючі агенти (етанол, бутанол, воду, гліцерин і ін.). Пористість мембран

регулюють, змінюючи концентрацію і умови випаровування розчинів, а також вводять розчинні солі та інші водорозчинні речовини. В якості пороутворювачів найчастіше використовують перхлорат магнію, іноді формамід. Потім мембрани наносять на основу, котра забезпечує міцність мембранного матеріалу і можливість вставки його в структуру баромембранної установки. Це може бути пориста нержавіюча сталь, металокерамічні перегородки або ж утворення власної основи шляхом просочування мембрани насиченим розчином солі (наприклад $CuSO_4$) і витримування її в розчині солі, що призводить до утворення нерозчинного осаду – фероціаніду міді.

Врахування будови і структурних елементів мембрани допомагає більш оптимально підібрати антискаланти, реагенти та способи промивки/очистки мембран загалом. Мембрана являє собою тонкоплівкову композитну структуру, що складається з трьох шарів: поліефірного опорного полотна, мікропористого полісульфонового прошарку та надтонкого поліамідного бар'єрного шару поверхні.

В процесі експлуатації поверхня мембран забруднюється. Фоулінг, тобто забрудник мембрани, котрий утворюється на поверхні мембрани або в її порах, спричиняє зниження продуктивності процесу водоочистки, погіршення якісного складу пермеату (очищеної води), поломку баромембранної установки. До найбільш поширених забрудників мембран в процесі водопідготовки, як показано в дослідженнях [1, 2], відносять карбонатні осади, гідроксиди металів (заліза, марганцю, міді, нікелю, алюмінію), сульфати кальцію, барію і стронцію, полімеризований кремній а також колоїдні плівки (біологічні та органічні).

Кислотні очищувачі використовуються для видалення з мембран баромембранних установок неорганічних осадів, включаючи залізо, а лужні - для видалення органічних забруднень, включаючи біологічні речовини. Сірчану кислоту не слід використовувати для очищення мембран через ризик утворення кальцій-сульфатного осаду.

Розглянемо основні забрудники мембран та способи їх усунення [3]:

- **Карбонат кальцію** ($CaCO_3$) міститься в усіх природніх, річкових та морських водах, в т.ч. у водопровідній. $CaCO_3$ має тенденцію до розчинення в потоці концентрату, а не до осадження на мембрані. Велике значення має індекс Ланжелє - різниця між актуальним рН води і рН тієї ж води при насиченні. Якщо цей індекс має позитивне значення (якщо вода основна, а карбонат-іонів більше, ніж потрібно для того, щоб кальцій залишався вільним), то з води випадає в осад накип; якщо значення індексу негативне (якщо вода кисла), то вода буде навпаки розчиняти наявну накип, тобто стане корозійною. Якщо значення індексу дорівнює нулю, вода знаходиться в рівновазі - накип не буде ні випадати, ні розчинятися. Накип карбонату кальцію легко розчиняються в кислоті, виділяючи вуглекислий газ.

- Розчинений **діоксид кремнію** (SiO_2), а саме метакремнієві кислоти (H_2SiO_3)_n. Пере-насичена кремнієва кислота полімеризується з утворенням нерозчинного колоїдного кремнезему або діоксиду кремнію, гелю, який може спричинити забрудненню мембрани. Оскільки рН перевищує нейтральний, кремнієва кислота дисоціює на силікатний аніон (SiO_3^{2-})_n, який може реагувати з кальцієм, магнієм, залізом, марганцем або алюмінієм з утворенням нерозчинних силікатів. Поява накипу кремнію здебільшого корелює з появою алюмінію або заліза. Тому і очищення мембрани проводиться комплексно з використанням тих же кислотних сполук, що й для очищення від заліза.

- **Фосфати**. Накип кальцій фосфату на мембранах баромембранних установок буває у вигляді ортофосфатів (PO_4^{3-}): H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} і поліфосфатів (компонентів

пральних порошків та інших миючих засобів). В природних водах фосфатні мінерали містять алюміній та/або залізо. Через їх низьку розчинність, фосфатні сполуки можна розглядати як причини фосфатного накипу на мембранах в баромембранній системі.

- **Сульфат барію** є найбільш нерозчинним з усіх лужноземельних сульфатів. Може призвести до утворення осадів, виступаючи каталізатором накипу кальцію сульфату та сульфату стронцію.

- **Залізо** спричиняє втрату продуктивності мембранної системи, зокрема, робить мембрану більш сприйнятливою до пошкоджень шляхом окиснення. У водопровідних водах, як правило, міститься двовалентне залізо, марганець або те й інше. Якщо вода містить залізо або марганець більше 5 мг/л, під дією кисню або хлорування іон Fe^{2+} перетворюється у Fe^{3+} , який утворює нерозчинні колоїдні частинки гідроксиду, які можуть забруднювати мембрани. Для усунення забруднення мембрани сполуками заліза необхідно вводити кислотні розчинники, а також замочувати мембрану в гідросульфаті натрію (типовий час замочування становить 2 - 4 години). Найдієвішим розчинником заліза на поверхні мембранного блоку є 1.0 % $Na_2S_2O_4$ (рН 5, 30 °C), альтернативними – 2.0 % лимонна кислота, 0.5 % фосфорна кислота H_3PO_4 та 1.0 % сульфамінова кислота NH_2SO_3H .

- **Органічне забруднення** мембрани найчастіше представлене органічними видами, такими як гумінові та фульвокислоти, олії. Органічні речовини, присутні у вигляді емульсії, можуть утворювати на поверхні мембрани органічну плівку. Для видалення органічних забруднень, включаючи біологічні речовини, використовують лужні розчини. Серед них була доведена ефективність 0.1 % NaOH (за умов рН 12, 30 °C) у поєднанні з 0.2 % HCl (за умов рН 2, 45 °C), а також 0.1 % NaOH у поєднанні з 0.025 % Na-DDS - натрієва сіль додецилсульфату (за умов рН 12, 30 °C), або 0.1 % NaOH з 1.0 % Na_4EDTA - тетранатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (за умов рН 12, 30 °C). Також ефективна дегазація, котра може виникати паралельно з видаленням інших забрудників мембрани. Висока концентрація CO_2 на мембранах допомагає знизити ріст бактерій. Дегазація відбувається, переважно, коли пріоритетом є оптимальне відторгнення солі. Видалення CO_2 також призводить до збільшення рН.

- **Біологічне забруднення.** Мікроорганізми, які містяться у водопровідній воді, можуть переростати в біоплівку на мембрані та жити розпірну поверхню і викликають біонарощення. Біозабруднення є основною загрозою для роботи системи, а регулярне санітарне очищення є частиною стратегії контролю біонарощення. Для очищення мембрани від такого забруднення варто використовувати комплекс тих же сполук, що й для видалення органічних забрудників, проте в комплексі з механічною очисткою та промивкою мембрани. Загалом для санітарної обробки біологічно забруднених зворотньоосмотичних систем виробники радять використовувати перекис водню або суміш перекису водню та оцтової кислоти.

Якщо система ЗО страждає від колоїдного, органічного забруднення або біозабруднення в поєднанні з карбонатом кальцію, тоді потрібна двоступенева програма очищення: лужне очищення з наступним кислотним очищенням.

Для контролю карбонатного накипу, сульфатного накипу та накипу фтористого кальцію зазвичай використовують інгібітори накипу (антискаланти), а саме: гексаметафосфат натрію, фосфорорганічні антискаланти та поліакрилати. Гексаметафосфат натрію є недорогим, але

нестійким у порівнянні з полімерними органічними інгібіторами накипу. Незначні кількості адсорбуються на поверхні мікрочастин, запобігаючи подальшому зростанню та випаданню кристалів в осад.

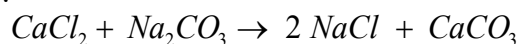
Необхідно дотримуватися обережності, щоб уникнути гідролізу інгібітора у дозуючому резервуарі. Гідроліз не тільки зменшить ефективність інгібування, але також створить ризик накипу фосфату кальцію. Фосфорофосфонати? ефективніші та стабільніші для нерозчинних алюмінію та заліза, утримуючи їх у розчині. Поліакрилати (з високою молекулярною масою), як правило, відомі тим, що зменшують накип кремнію. Проте сформовані каменеподібні утворення на поверхні мембрани дуже важко видалити з мембранних елементів. Тому дозування антискалантів має бути правильно підібраним згідно характеристик води, що подається на очищення в установку ЗО.

Також в процесі очищення мембрани потрібно постійно контролювати рН і температуру. При замочуванні мембрани в очисних розчинах температура знижується, тому важливо проводити постійну рециркуляцію для підтримки стабільної температури.

Окрім лужного/кислотного очищення мембрани, введення антискалантів та механічної промивки, у водний потік інколи вводять іоннообмінні смоли. В процесі пом'якшення води основні забрудники мембран - накипні катіони, такі як Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , видаляються та замінюються катіонами натрію. рН води при цьому не змінюється, тому дегазація не потрібна.

З іонообмінними смолами ефективність видалення Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} перевищує 99,5 %, що зазвичай усуває будь-який ризик карбонатного або сульфатного накипу. Пом'якшення сильною катіонообмінною смолою є ефективним та безпечним за умови належної регенерації.

Твердість некарбонатного кальцію можна додатково зменшити додаванням карбонату натрію (кальцинованої соди):



Процес вапняно-кальцинованої обробки також можна використовувати для зменшення концентрації діоксиду кремнію. При наявності алюмінату натрію і хлориду заліза, осад буде містити карбонат кальцію та комплекс з кремнієвою кислотою, оксидами алюмінію та заліза.

За допомогою процесу видалення кремнієвої кислоти вапном при 60 - 70 ° С вміст кремнезему можна зменшити до 1 мг/дм³, додавши суміш вапна і пористий оксид магнію.

При пом'якшенні вапном вміст барію, стронцію та органічних речовин також значно знижується. Стоки цього процесу вимагають фільтрації та регулювання рН перед скиданням.

Таким чином, важливо розуміти, що забруднення мембран, як правило, складається з комбінації забрудників, наприклад суміші органічних забруднень, колоїдних забруднень та біобіостання. Тому дуже важливо, щоб перший крок очищення був обраний правильно. Для очищення усіх типів мембран баромембранних установок першим етапом рекомендується лужна очистка. Кислотна очистка повинна застосовуватися як перший етап очищення, якщо відомо, що на мембрані присутній лише карбонат кальцію або оксид/гідроксид заліза. Кислотні очищувачі, зазвичай, реагують з діоксидом кремнію, органічними речовинами (наприклад, гуміновими кислотами) та біоплівкою, що знаходиться на мембранній поверхні, що може спричинити подальше зниження ефективності мембрани.

Література:

1. Орестов Є.О., Мітченко Т.Є. Фізико-хімічні основи дії інгібіторів флуїлінгу мембран зворотного осмосу та шляхи їх оптимального використання / Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. 2013. № 2(12). С. 3–17.
2. Федоренко В.И. Ингибирование осадкообразования в установках обратного осмоса / Критические технологии. Мембраны. 2003. № 2. С. 23–30.
3. FilmTec Reverse Osmosis Membranes, Technical Manual / Dupont. - Form No. 45-D01504-en, Rev. 7 February 2021. P. 146–210



РОЗРОБКА ІНФОРМАЦІЙНОЇ СИСТЕМИ ДЛЯ ПЕРЕРОБКИ ТВЕРДИХ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ

О.В. Клановець, В.І. Бендюг

Національний технічний університет України

"Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"

пр. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

e-mail: alex.klanovets@gmail.com

У всьому світі рівень продукування відходів зростає. У 2016 році міста світу утворили 2,01 млрд тонн твердих побутових відходів, що становило в середньому 0,74 кілограма на людину на день, проте діапазон є більш широким – від 0,11 до 4,54 кг на людину [1-2]. Очікується, що при швидкому прирості населення та урбанізації щорічне утворення відходів збільшиться на 70% від рівня 2016 року до 3,40 млрд тонн у 2050.

В даний час у розвинутих країнах значна кількість побутових відходів збирається і переробляється не міськими комунальними службами, а приватними підприємствами, які також мають справу з промисловими відходами.

У вартісному вираженні обсяг ринку муніципальних відходів у країнах, що розвиваються оцінюється приблизно у 120 млрд дол. Найбільше значення мають ринки США (46,5 млрд дол.), Європи (країни Євросоюзу разом з Норвегією і Швейцарією, близько 36 млрд дол.) і Японії (близько 30,5 млрд дол.). У світовій практиці до цього часу переважну кількість твердих побутових відходів все ще продовжують вивозити на звалища (полігони): у країнах пост радянського простору на звалища вивозять 97% відходів, у США – 73%, у Великобританії – 90%, у Німеччині – 70%, у Швейцарії – 25%, в Японії – близько 30% [3].

Правильне поводження з відходами є надзвичайно важливим для побудови стійких і придатних для життя міст, але це залишається проблемою для багатьох країн та міст, що розвиваються. Ефективне поводження з відходами є дорогим, часто воно складає 20-50% муніципальних бюджетів [1]. Для функціонування цієї основної комунальної служби потрібні інтегровані системи, які є ефективними, стійкими та соціально підтримуваними.

Тож головним завданням є розробка нових та оптимізація існуючих підходів до управління утворенням відходів, їх утилізації та переробки, зокрема із залученням ІТ-технологій і створення спеціалізованих інформаційних систем. В даній роботі розглядатимуться існуючі рішення та технології серед інформаційних систем, які виконують поставлене завдання, а також пропонується варіант системи для автоматизації процесу збору та сортування сміття в містах із застосуванням технологій машинного зору.

Розвиток ринку цифрових рішень в галузі переробки твердих побутових відходів йде за чотирма основними напрямками [4]: виробництво смарт-систем для збору відходів (так звані «розумні контейнери»); оптимізація логістичних ланцюжків і оснащення автопарку спеціалізованим програмним забезпеченням і датчиками («розумні збирачі сміття»); виробництво і впровадження інтелектуальних систем переробки і утилізації твердих

побутових відходів; а також розробка і застосування хмарних технологій і призначених для користувача інтерфейсів.

Станом на жовтень 2018 року найбільша кількість смарт-технологій і обладнання для управління переробкою твердих побутових відходів розробляється в країнах Західної Європи і Північної Америки [4]. Крім «розумних» контейнерів і сміттєзбирачів, до них також відносяться роботизовані системи для сортування твердих побутових відходів, спеціалізовані мобільні додатки, системи обліку і аналітики, спеціалізовані ERP-системи, програмне забезпечення та ін.

Серед основних тенденцій ринку технологій цифрової трансформації в галузі можна виділити розвиток інтернету речей (Internet of Things, IoT), концепції «Розумне місто» («Smart City»), а також бізнес-моделей «Платформа як послуга» (Platform as a Service, онлайн-сервіси з можливістю вибору послуг виходячи з індивідуальних вимог) і «Програмне забезпечення як послуга» (Software as a Service, набір функцій або програмних рішень, якими може оснащуватися технологічне обладнання).

Основні існуючі проблеми індустрії переробки відходів – нестача (або повна відсутність) інформації про кількість твердих побутових відходів, які були зібрані/переробляються, нерозвиненість інфраструктури і сфери послуг в окремих країнах і регіонах, стабільне зростання транспортних витрат компаній, низький рівень технологічної оснащеності підприємств та ін. Прикладом підходу до вирішення даних проблем є загальнодержавна програма по управлінню переробки відходів Swachh Bharat Mission, яку представила влада Індії у 2014 році [5]. Ключовими технологіями, які мають бути реалізовані в рамках даної програми є:

- 1) Контейнери для сміття зі спеціальними сенсорами для виявлення стану сміттєзбірників, якщо вони порожні або заповнені, щоб відповідно налаштувати графік збору відходів та заощадити витрати.
- 2) Технологія GPS для маршрутизації вантажівок для збору відходів з метою оптимізації ефективності збору та забезпечення того, щоб підрядники скидали відходи у відведених місцях.
- 3) Сортування відходів за допомогою сенсорних технологій та спектрального аналізу. Сенсорні технології здатні розпізнавати матеріали на основі їх видимого спектру або кольору за допомогою інфрачервоного / ультрафіолетового спектрів або на основі їх конкретних та унікальних спектральних властивостей відбитого світла, чи атомної щільності, провідності / проникності тощо.
- 4) Використання технологій «Smart City» та моніторинг ефективності міських підсистем за допомогою цифрових технологій та аналізу великих даних.

Серед існуючих продуктів та систем на ринку також виділимо наступні:

- ERP-система AMCS Platform. Це корпоративна платформа Software as a Service (SaaS), яка дозволяє компаніям, що займаються переробкою твердих побутових відходів, працювати ефективніше за рахунок автоматизації розрахунків, планування, ведення аналітики, інтелектуальних інструментів прогнозування, включаючи управління вироблення відходів. Платформа AMCS інтегрує рішення по управлінню підприємством, інтелектуальній оптимізації діяльності, аналітиці [6].
- RECICLOS [7] – це заохочувальна return-and-reward система, яка за допомогою мобільних технологій пропонує стійкі та соціальні стимули для винагороди за екологічні зобов'язання громадян, які як вдома, так і за межами викидають банки та пластикові пляшки у спеціально призначені сміттєві контейнери або жовті контейнери, котрі після викидання надають QR-код для отримання винагороди (рис. 1а). Проект розпочато з метою розробки

за допомогою мобільних технологій та системи винагородження моделі переробки банок та пластикових пляшок з напоями у жовтих контейнерах, яка широко використовується в Іспанії вже понад 20 років. Заохочення до правильного поводження з відходами надаються, наприклад, у вигляді знижок на громадський транспорт.

- Продукція компанії Zenrobotics [8], а саме робототехніка для сканування та сортування відходів, у тому числі будівельних. Приклад продукту – сортувальний робот Fast Picker (рис. 1б). ZenRobotics Fast Picker працює на основі ZenbrAI, програмного забезпечення для штучного інтелекту, яке аналізує дані та керує роботами. ZenbrAI постійно навчається, дозволяючи операторам швидко реагувати на зміни в потоці відходів. Як результат, список відходів, які обробляються ZenRobotics Fast Picker можна розширювати під потреби клієнта. Особливості Fast Picker включають:
 - сортування необмеженої кількості відходів;
 - 4000 вилучень відходів на годину;
 - максимальна вага предмета 1 кілограм;
 - максимальний розмір об'єкта 400 міліметрів;
 - гібридне сортування за допомогою позитивного та негативного сортування одночасно;
 - замінює ручне сортування;
 - підвищує показники відновлення продукту та чистоти;
 - проста установка на існуючих підприємствах по переробці відходів (Materials Recovery Facility).



Рисунок 1. Приклади реалізації систем сортування сміття: а) RECICLOS; б) ZenRobotics Fast Picker

В даній роботі пропонується створити систему, яка представлятиме собою мережу автоматизованих пунктів сортування твердих побутових відходів в рамках міста. Дана інфраструктура має намір оптимізувати логістику підприємств переробки твердих побутових відходів, надавати їм точні відомості про кількість сміття, автоматизувати і пришвидшити сортування, при цьому роблячи його більш якісним.

По всіх районах міста пропонується рівномірно розташувати пункти у межах пішої доступності жителів для викидання відходів. Пункти в районах будуть утворювати кластери з центром управління та диспетчеризації. Дані центри будуть слідкувати за станом кожного свого пункту.

Пункт прийому сміття представлятиме собою роботизовану систему, яка використовує технології комп'ютерного зору для класифікації матеріалу та габаритів відходів, а також сенсорами, які визначають ступінь заповнення резервуарів для відходів даного пункту. Пункт надсилає інформацію про кількість зібраного сміття в центр управління, де дана інформація оброблюється та використовується для планування оптимального маршруту сміттєзбираючого транспорту, що значно знижуватиме вартість логістики. Окрім ступеню заповнення, пункт також надсилатиме службову інформацію про можливі помилки, несправності і т. д. Диспетчер центру управління проводить моніторинг стану пунктів і приймає відповідні дії у аварійних або інших випадках.

В центрах управління відбувається агрегування та аналіз інформації, отриманої з пунктів. Завдяки аналізу часових рядів значень заповнення пунктів, система матиме змогу виконувати прогноз використання пунктів в майбутньому за допомогою методів машинного навчання, що дає змогу наперед планувати ресурси та діяльність підприємств з переробки твердих побутових відходів.

Неодмінною перевагою даної системи є те, що вона є гнучкою і може підлаштовуватись під потенційно будь-які типи відходів завдяки здатності системи до навчання. Тобто, кластери таких пунктів можуть працювати для збору побутового сміття мешканців міста, а також для збору промислових відходів, металолому тощо.

Можливе додаткове введення системи заохочувань при використанні мешканцями міст даних пунктів сортування. Система заохочувань може бути подібною до розглянутої вище системи RECICLOS.

Опишемо деталі проектування та реалізації.

Пункт сортування є роботизованою системою, яка оснащена маніпулятором, котрий здатний переміщуватись по трьом осям. Також в складі пункту є конвеєр, полотно якого є рухомим і здатне рівномірно та розріджено розподіляти відходи по всій площі полотна для більш точної класифікації та захвату відповідного сміття маніпулятором. Над лінією конвеєра розташовано камеру для сканування відходів та LED-освітлення. Звичайному користувачу доступний лише спеціальний отвір для подачі відходів. Після викидання сміття, перед попаданням його на конвеєр необхідно додатково розкрити/розірвати пакування, яке використовувалось для поданих на вхід відходів. Даний процес є автоматичним. Самі резервуари та внутрішні механізми системи є захищеними від несанкціонованого доступу. У разі спроби пошкодити систему пункт відправляє відповідний сигнал до локального центру управління.

Виконання необхідних обчислень, управління периферією та класифікація буде виконуватись спеціальним мікрокомп'ютером. В якості варіанту мікрокомп'ютера можна використати Raspberry Pi 3 Model A+ та більш нових версій. Як вже було сказано, задача мікрокомп'ютера – управління сенсорами, відправка повідомлень до центру управління, обчислення класів та положень відходів на конвеєрі і відповідне переміщення маніпулятора.

Передача повідомлень від пунктів обробки буде здійснюватися за допомогою спеціалізованих протоколів. Варіантом протоколу може слугувати протокол MQTT (message queuing telemetry transport) [9]. Даний протокол є мережевим протоколом прикладного рівня в моделі OSI/ISO, зазвичай працює над стеком TCP/IP. Використовується у сфері Інтернету речей, застосовується для обміну даними (повідомленнями) між пристроями мережі за принципом publish-subscribe, тобто пристрої, які хочуть передати повідомлення (publishers або видавці), відправляють його серверу (брокеру), пристрої які хочуть отримати повідомлення (subscribers або підписники), також підключаються до брокера і отримують повідомлення від нього (рис 2) [10].

Основна ідея протоколу – перенесення частини системи, яка потребує значної кількості ресурсів, на елемент, у якого наявні дані ресурси, що дозволяє іншим учасникам системи значно економити власні ресурси. Основне призначення – робота з технологіями телеметрії від різних датчиків, пристроїв. Протокол дозволяє даним пристроям виходити на зв'язок та обмінюватись інформацією, при цьому витрачаючи якомога менше ресурсів, що і стало приводом для розгляду його використання.

Для розпізнавання об'єктів (відходів) на зображенні з камери у реальному часі використовується згортова нейронна мережа (Convolutional neural network). Даний тип нейронних мереж гарно працює в задачах машинного зору, надаючи високий рівень точності розпізнавання, так як використовує спеціальні математичні операції – згортки (convolutions), завдяки яким можна виділяти з зображення важливі для класифікації об'єктів ознаки (рис. 3).

Така мережа має бути попередньо спроектована та навчена на відповідному наборі даних (фотографій різних типів відходів із зазначеними відповідними їм класами). Для підбору архітектурних гіперпараметрів моделі та її навчання існують різні підходи. Загалом, увесь наявний набір даних ділиться на навчальний, валідаційний (якщо розмір вибірки дозволяє, інакше використовується підхід крос-валідації) та тестовий. Навчальний набір використовується для безпосереднього навчання мережі, валідаційний – для підбору структурних параметрів (кількість шарів, їх типи тощо). На тестовому перевіряється остаточна точність мережі. Замість того, щоб підбирати архітектуру всієї мережі з нуля, можна скористатись технікою transfer learning, завдяки якій можна модифікувати вже навчені на певній загальній задачі мережі під специфічне застосування.

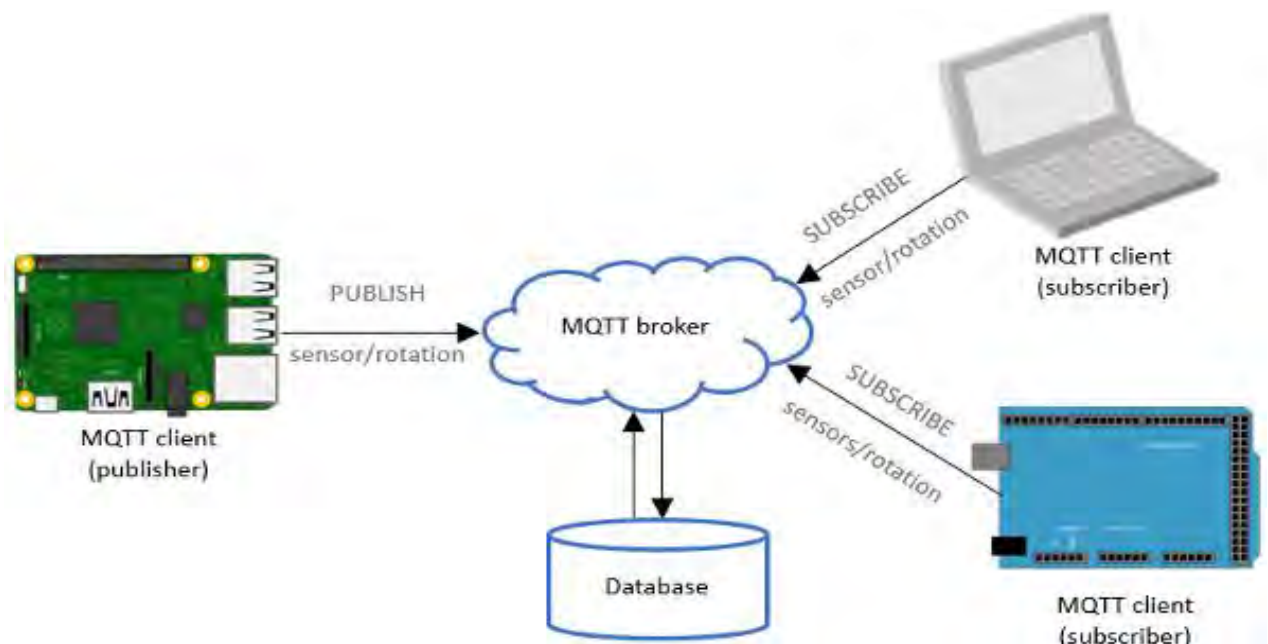


Рисунок 2. Схема роботи протоколу MQTT

Розробку та навчання самої моделі можна здійснити за допомогою інструментів Tensorflow [11] та Keras [12]. Tensorflow – платформа та екосистема з інструментів для створення різноманітних моделей машинного навчання, включаючи глибокі нейронні мережі, та їх

навчання. Keras – високорівневий API для простої і швидкої побудови моделей, вбудований в Tensorflow. Розгортання моделі на мікрокомп'ютері можна виконати за допомогою Tensorflow Lite, так як саме цей інструмент призначений для розробки та розгортання моделей машинного навчання на мобільних та вбудованих пристроях.

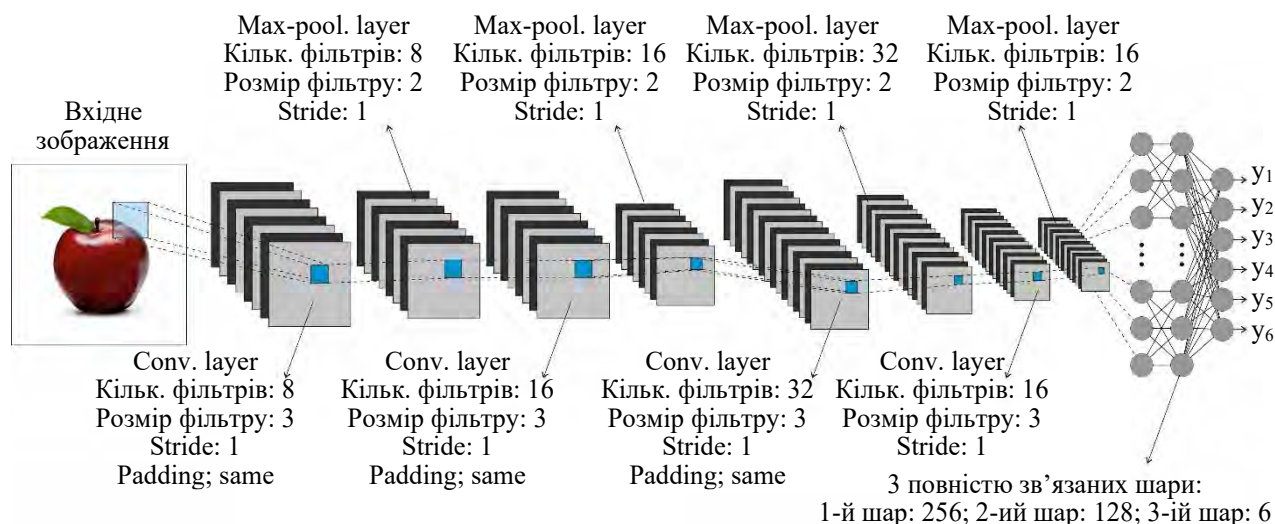


Рисунок 3. Приклад архітектури згорткової нейронної мережі

Аналіз поточної ситуації в світі щодо кількості продукованих відходів лише підтверджує масштабність і важливість проблеми на сьогоднішній день. Динаміка росту населення, споживання продуктів і ведення господарства, збільшення міського населення – лише деякі чинники зростання кількості відходів.

Світове товариство серйозно ставиться до даної проблеми, і тому кожен рік пропонується все більша кількість інноваційних проектів по оптимізації управління переробкою твердих побутових відходів. В даній роботі саме розглядалися приклади інформаційних систем, які вже впроваджуються в світі та допомагають у вирішенні питання забруднення та повторного використання вторсировини. Головними напрямками розвитку інформаційних технологій, як було відзначено, є виробництво смарт-систем для збору відходів, оптимізація логістичних ланцюжків і оснащення автопарку спеціалізованим програмним забезпеченням і датчиками, виробництво і впровадження інтелектуальних систем переробки і утилізації твердих побутових відходів. Набирають популярності інтелектуальні методи в сортуванні, використанні технологій Інтернету речей та Розумного міста.

Був описаний новий підхід до вирішення проблеми із застосуванням передових технологій в сфері комп'ютерного зору для автоматизації сортування відходів та розробки ефективної інфраструктури з метою оптимізації витрат на збір, вивезення та переробку твердих побутових відходів.

Література:

1. Solid Waste Management [Електронний ресурс] // – 2019. – Режим доступу: <https://www.worldbank.org/en/topic/urbandevelopment/brief/solid-waste-management>
2. Trends in Solid Waste Management [Електронний ресурс] // – Режим доступу: https://datatopics.worldbank.org/what-a-waste/trends_in_solid_waste_management.html
3. Технологія переробки побутових відходів та відходів сільського господарства: курс лекцій для здобувачів вищої освіти ступеня «бакалавр» спеціальності 162 «Біотехнології та біоінженерія» / О. І. Каратеєва. – Миколаїв : МНАУ, 2018. – 190 с.
4. How to transform waste management using ICT to enable Swachh Bharat Mission [Електронний ресурс] // – 2015. – Режим доступу: <https://economictimes.indiatimes.com/news/science/how-to-transform-waste-management-using-ict-to-enable-swachh-bharat-mission/articleshow/47957702.cms?from=mdr>
5. Технологии в переработке мусора [Електронний ресурс] – Режим доступу: https://www.tadviser.ru/index.php/Статья:Технологии_в_переработке_мусора
6. AMCS Platform – a unique enterprise-grade software platform [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://www.amcsgroup.com/solutions/amcs-platform/>
7. RECICLOS [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://www.thecircularlab.com/en/explore/reciclos/>
8. Zenrobotics [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://zenrobotics.com/>
9. MQTT Version 3.1.1. OASIS Standard [Електронний ресурс] // – 29 жовтня 2014. – Режим доступу: <https://docs.oasis-open.org/mqtt/mqtt/v3.1.1/os/mqtt-v3.1.1-os.html>
10. Publish MQTT Messages and Subscribe to Message Topics - MATLAB & Simulink [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://www.mathworks.com/help/supportpkg/raspberrypi/ref/publish-and-subscribe-to-mqtt-messages.html>
11. Tensorflow [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://www.tensorflow.org/>
12. Keras [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://keras.io/>



Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2021 р.)

Handbook of the XXII International Science Conference
«Ecology. Human. Society» (2021 Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

<https://doi.org/10.20535/EHS.2021.232878>

УДК 620.9; 662.939.9

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СУМІСНОГО СПАЛЮВАННЯ ПРИРОДНОГО ГАЗУ З RDF В МОДЕЛЬНІЙ КАМЕРІ ЗГОРЯННЯ

С. Г. Кобзар, О. І. Топал, Л. С. Гапонич, І. Л. Голенко

Інститут вугільних енерготехнологій НАН України

вул. Андріївська, 19, Київ, 04070, Україна

e-mail: dr.topal@gmail.com

За офіційною статистикою в Україні у 2020 р. обсяг збирання твердих побутових відходів (ТПВ) становив понад 54,1 млн. м³, або понад 15,4 млн. тонн, які захоронюються на 6 тис. сміттєзвалищ і полігонів загальною площею майже 9 тис. га. У 2020 р. в Україні перероблено і утилізовано лише 4,2% ТПВ, з них 1,2% спалено, а 3,0% потрапило на заготівельні пункти вторинної сировини та сміттєпереробні установки. Захоронення майже 95% необроблених ТПВ на полігонах призводить до щорічної втрати значної кількості енергоресурсів та цінних матеріалів, які містяться у відходах. За нашими розрахунками теплота згоряння ТПВ становить для міст України 4,8–7,0 МДж/кг, вона подібна до теплоти згоряння торфу та бурого вугілля [1].

Сортування ТПВ не вирішує завдання повної утилізації відходів, а їх відокремлена частина, що містить органічну складову, має використовуватись для виробництва електричної та теплової енергії в екологічно безпечний спосіб. ТПВ мають значний енергетичний потенціал, який можна використати шляхом вилучення з них вторинного палива, щорічний обсяг якого в Україні може сягати близько 2,5–3,5 млн т з теплою згоряння в межах 10–25 МДж/кг. Отже, розробка та впровадження екологічно безпечних методів утилізації ТПВ та альтернативних палив на їх основі, зокрема RDF (refuse derived fuel), є актуальною проблемою, вирішення якої потребує системного та науково-обґрунтованого підходу. Водночас, термічна утилізація відходів, яка відбувається без урахування особливостей морфологічного та елементного складу ТПВ, може призводити до утворення вкрай небезпечних для людини сполук – діоксинів та фуранів. Для запобігання небезпечному спалюванню ТПВ в ЄС існують жорсткі директиви (2010/75/ЄС, 2000/76/ЄС та інші [1-3]) щодо режимних параметрів нових теплових установок, які утилізують ТПВ та палива на їх основі. Вітчизняні нормативні документи, що розробляються, також сприяють поступовому витісненню спалювання несортованого ТПВ, замінюючи його або спалюванням палива з ТПВ – RDF гарантованої якості, або іншими технологіями термохімічної переробки [1]. Мета роботи полягала у дослідженні процесу спільного спалювання палива з ТПВ з природним газом та оцінці впливу заміщення частини природного газу RDF/SRF на експлуатаційні та екологічні характеристики процесу спалювання.

Для дослідження вибрано інтегрований в циліндричну камеру згоряння газомазутний пальник ГМП-16 [4]. Стандартний пальник ГМП-16 оснащено отвором для мазутної форсунки. Отвір для мазутної форсунки розташований на осі пальника та має діаметр 48 мм. Організація подачі RDF в пальник потребує окремого розгляду та технічних рішень. Паливо,

що подається, має бути належним чином подрібненим та дрібнодисперсним.

Всі розрахунки було проведено для теплової потужності пальника 18,6 МВт. Надлишок повітря для всіх випадків становив $\alpha = 1,05$; температура природного газу та повітря – 20 °С; температура стінок камери згоряння – 300 °С. При теплоті згоряння CH_4 50,1 МДж/кг витрата газу становить 0,371 кг/с, витрата повітря при надлишку 1,05 – 6,72 кг/с. В модельній камері згоряння повітря подавалося з закрученням, моделювався аксіально-лопатковий завихрювач з лопатками, встановленими під кутом 45°. RDF подавалося разом з димовими газами з вмістом кисню 2% (за масою) зі швидкістю 20 м/с при температурі 100 °С. Приймалося, що тверде паливо має наступний розподіл діаметрів частинок по фракціям: 50; 100; 150; 200 мкм, а кожна фракція частинок містить 25% маси.

Математична модель. Усереднені за числом Re рівняння Нав'є-Стокса вирішувалися для в'язкого теплопровідного газу в стаціонарній постановці з використанням в якості моделі теплообміну повного рівняння збереження енергії. Для замкнення рівняння руху використовувалася $RNG\ k-\varepsilon$ модель турбулентності. Густина суміші газів розраховувалася за допомогою закону ідеального газу для суміші газів. Вплив гравітації враховувався шляхом завдання сили земного тяжіння в напрямку протилежному напрямленню осі Y . Радіаційний теплообмін моделювався за допомогою моделі Дискретного Переносу (Discrete Transfer).

Для моделювання горіння природного газу зроблені наступні припущення:

1. Природний газ складається тільки з метану.
2. Горіння метану відбувається за двостадійним механізмом (реакцій 1, 2):



Для розрахунку процесу горіння застосована гібридна схема. Середня швидкість хімічної реакції компоненти визначалася як мінімальне значення швидкості реакції визначене за моделлю дисипації вихорів (R_{EDC}) [5] та закону Ареніуса (R_{Ar}) [6]:

$$R = -\min(R_{EDC}, R_{Ar}), \quad (3)$$

де швидкість реакції за законом Ареніуса:

$$R_{Ar} = AT^b \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) [\text{Fuel}]^c [\text{Oxid}]^d [\text{Product}]^e. \quad (4)$$

Значення коефіцієнтів в формулі (4) наведені у табл. 1 [5, 6].

Таблиця 1.

Значення коефіцієнтів

Реакція	A	b	c	d	e	E_a , ккал/моль
(1)	$1,5 \cdot 10^7, 1/\text{с}$	0	-0,3	1,3	0	30
(2)	$10^{14,6}, \text{ моль}^{-0,75} \text{ см}^{2,25} \text{ с}^{-1}$	0	1	0,25	$[\text{H}_2\text{O}]^{0,5}$	40
(7)	$8,3 \cdot 10^6 \times M_{\text{CH}_4} / M_{\text{Fuel GAS}}$	0	-0,3	1,3		30

Швидкість реакції за моделлю дисипації вихорів Магнусена [5], визначалася за формулою:

$$R_{EDC} = A_{EDC} \frac{\varepsilon}{k} \rho \cdot \min \left\{ \bar{Y}_{fuel}, \frac{\bar{Y}_{ox}}{s}, B_{EDC} \frac{1}{1+s} \bar{Y}_{prod} \right\}, \quad (5)$$

де \bar{Y}_{fuel} , \bar{Y}_{ox} – масова концентрація палива та окислювача, s – стехіометричне відношення реакції паливо/окислювач; A_{EDC} и B_{EDC} константи моделі. В моделі дисипації вихорів

використовувалися стандартні значення констант $A_{EDC}=4$ и $B_{EDC}=0,5$.

В дослідженні використовувався склад ТПВ, який характерний для великих міст. В табл. 2 наведено масові частки складових ТПВ, які використовувалися для створення RDF [7].

Таблиця 2.

Фізико-хімічні характеристики складових ТПВ та отриманого RDF

Складова	Масова частка, %	Технічний аналіз, %				Елементний склад, %			
		W^r , %	A^r , %	V^r , %	Q^r_i , МДж/кг	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	O^{daf}
Поліетилен	22,0	1,05	1,04	97,91	37,73	78,93	12,03	0,07	8,98
Пластмаса	24,0	0,95	5,09	93,96	37,80	80,42	12,86	0,22	6,50
Папір, картон	19,0	25,68	10,68	53,19	10,78	45,72	6,74	0,24	47,30
Текстиль	8,0	6,26	10,99	73,18	20,61	64,96	7,47	1,39	26,18
Дрібні волокна поліетилену, пластмаси	27,0	28,48	17,51	42,55	10,22	60,48	8,30	1,47	29,75
RDF	100,0	13,53	9,09	71,54	23,83	66,88	9,85	0,62	22,65

Для моделювання горіння частинок твердого палива використовувалася вбудована в пакет Fluent стандартна модель. Згідно цієї моделі транспорт частинок моделювався шляхом розв'язання рівняння руху частинки в постановці Лагранжа. Зміну розміру діаметру частинки твердого палива прийнято пропорційною зміні її зовнішньої поверхні чи масі (у разі, коли частинка вважається непроникною для газів реагентів).

При потраплянні частинки твердого палива в модельну камеру згорання з нею відбуваються наступні процеси: сушка; термічна деструкція; горіння вуглецю. В дослідженні було прийнято, що процес термічної деструкції твердого палива починається після досягнення температури виходу летких $T_{devol} = 550$ К. Передбачалося, що RDF при цьому розкладається на коксовий залишок (*CHAR*) та леткі (*Fuel GAS*): $RDF \rightarrow CHAR + Fuel\ GAS$.

Зміна маси частинки залежить від матеріалу твердого палива, залишку летких у матеріалі та задовольняє закону Арреніуса з властивими конкретному матеріалу значеннями енергії активації E_{vol} та передекспонентним фактором k_{vol0} :

$$k_{vol} = k_{vol0} \exp\left(-\frac{E_{vol}}{RT_p}\right) \quad (6)$$

Кінетичні параметри у виразі (6) були взяті відповідно до рекомендацій роботи [7], де для RDF відповідного складу (див. табл. 2) були запропоновані наступні значення $E_{vol} = 106,5$ кДж/моль та $k_{vol0} = 2,47 \times 10^6$ 1/с.

Для моделювання гетерогенного горіння коксового залишку використовувалася стандартна дифузійно-кінетична модель горіння вуглецю. Прийнято, що горіння відбувається на зовнішній поверхні за сумарною (брутто) реакцією $C + O_2 = CO_2$.

Після виходу летких їх горіння відбувається у гомогенному середовищі. Приймається, що

летки мають властивості метану. Горіння відбувається за одностадійним механізмом:



Середня швидкість хімічної реакції летких визначалася як мінімальне значення швидкості реакції визначене за моделлю дисипації вихорів та закону Ареніуса згідно виразам (3) – (5). В моделі дисипації вихорів використовувалися стандартні значення констант $A_{EDC} = 4$ и $B_{EDC} = 0,5$, а для залежності (4) використовувалися кінетичні параметри для одностадійного механізму горіння метану відповідно до [6, 9]. Для розрахунку емісії оксидів азоту в атмосферу при спалюванні вугілля використовувалися термічний, prompt та паливний механізми утворення оксидів азоту.

Результати дослідження. На рис. 1–7 наведені результати комп’ютерного моделювання спільного процесу спалювання у модельній камері [4] природного газу та дрібнодисперсних частинок RDF у кількості, що становить 10% вхідної потужності суміші (по теплу). На рис. 1–3 наведено концентрацію вуглецю в частинках RDF, зміну часу руху частинок по траєкторії вздовж камери згоряння та концентрацію летких.

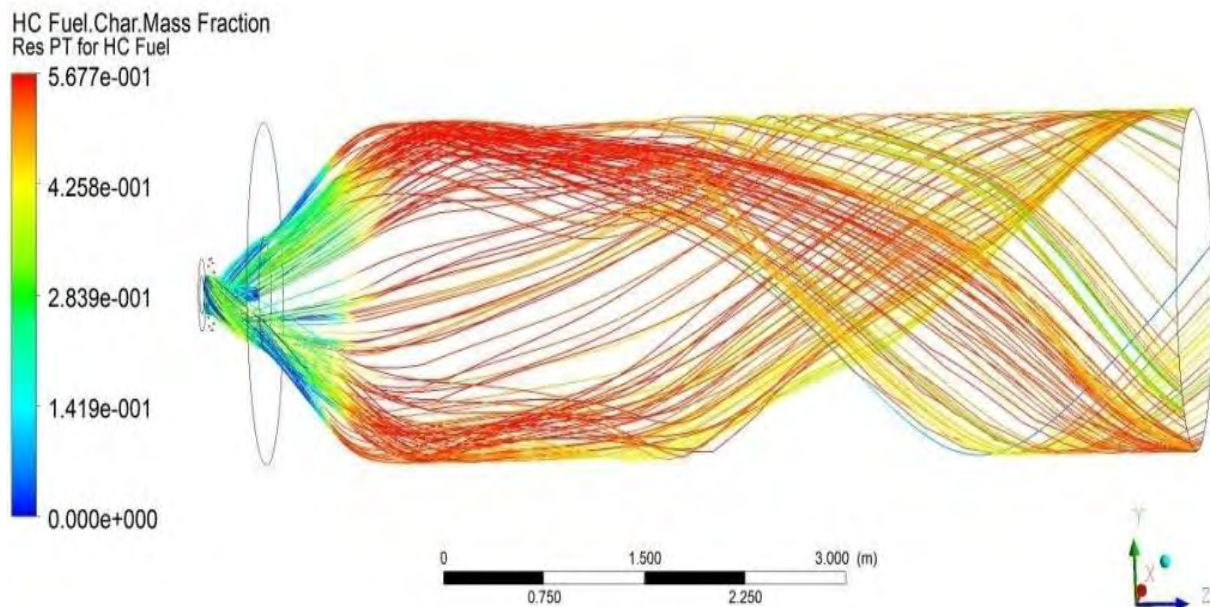


Рисунок 1. Концентрація коксового залишку в частинках твердої фази

Аналіз отриманих результатів показує, що вихід летких відбувається в межах пальникового пристрою, після чого, під дією відцентрових сил частинки палива, які на цей момент переважно складаються з вуглецю та золи, відносяться до периферії камери згоряння та рухаються в граничному шарі, який характеризується низькими значеннями концентрацій кисню та температурою, що потребує більшого часу перебування для повного згоряння вуглецю. Це пов’язано в першу чергу з використанням сильного завихрення, що характерно для стандартного пальника ГМП-16, який розрахований на спалювання газоподібного та

рідкого палив.

HC Fuel.Particle Traveling Time
Res PT for HC Fuel

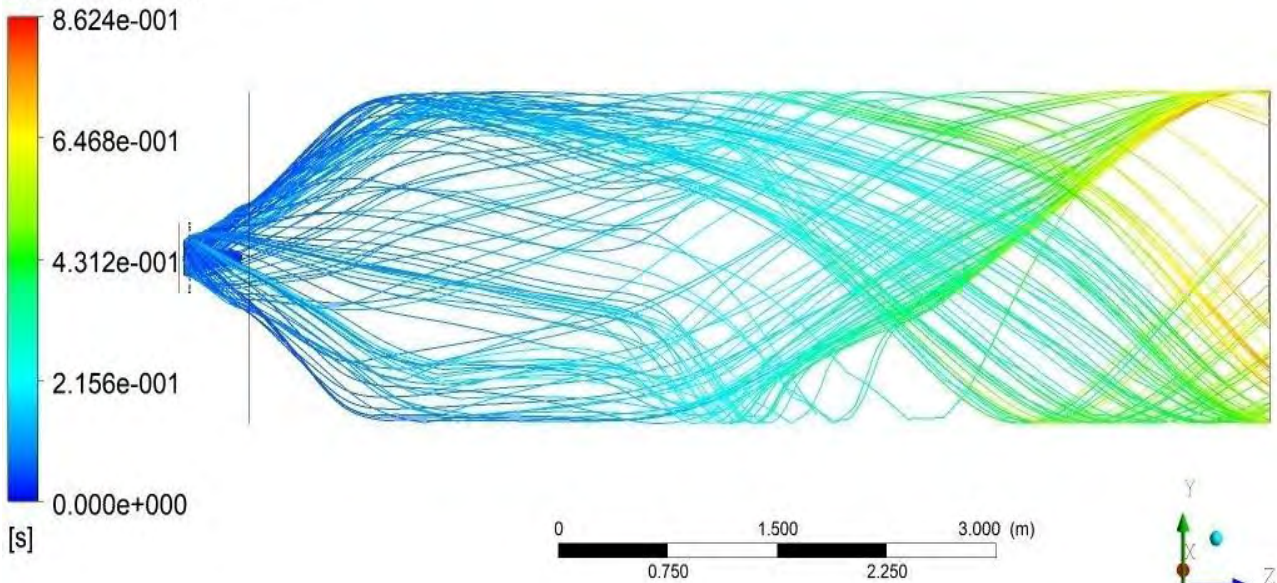


Рисунок 2. Тривалість перебування частинок твердого палива в камері згорання

Fuel Gas.Mass Fraction
Plane 1

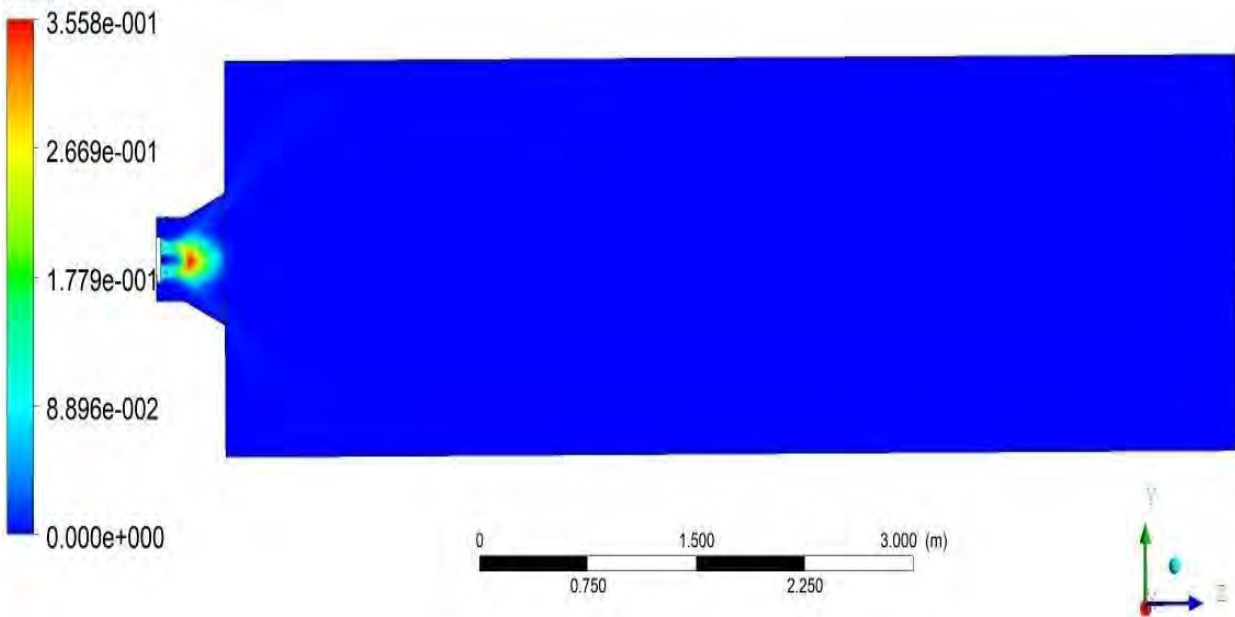


Рисунок 3. Концентрація летких

На рис. 4 показано поле осьової швидкості, що викликається аксіально-лопатковим завихрювачем. Зона зворотних токів, що утворюється на вісі камери дозволяє добре спалювати

газоподібне паливо, що підтверджується розподілом концентрації оксиду вуглецю (дивись рис. 5).

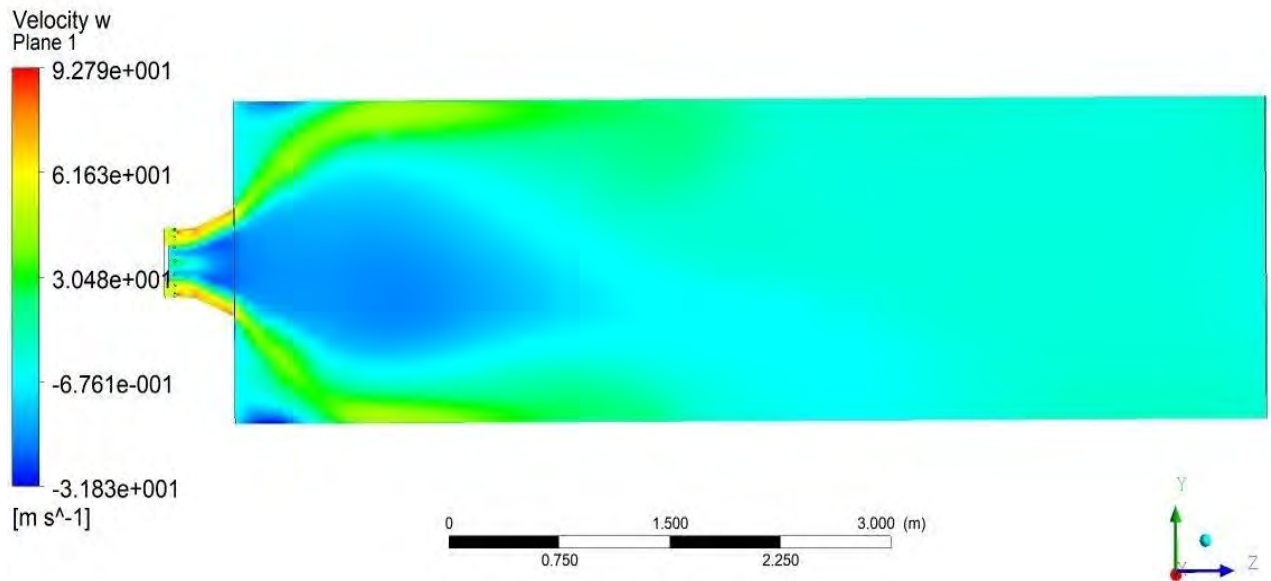


Рисунок 4. Розподіл осьової швидкості

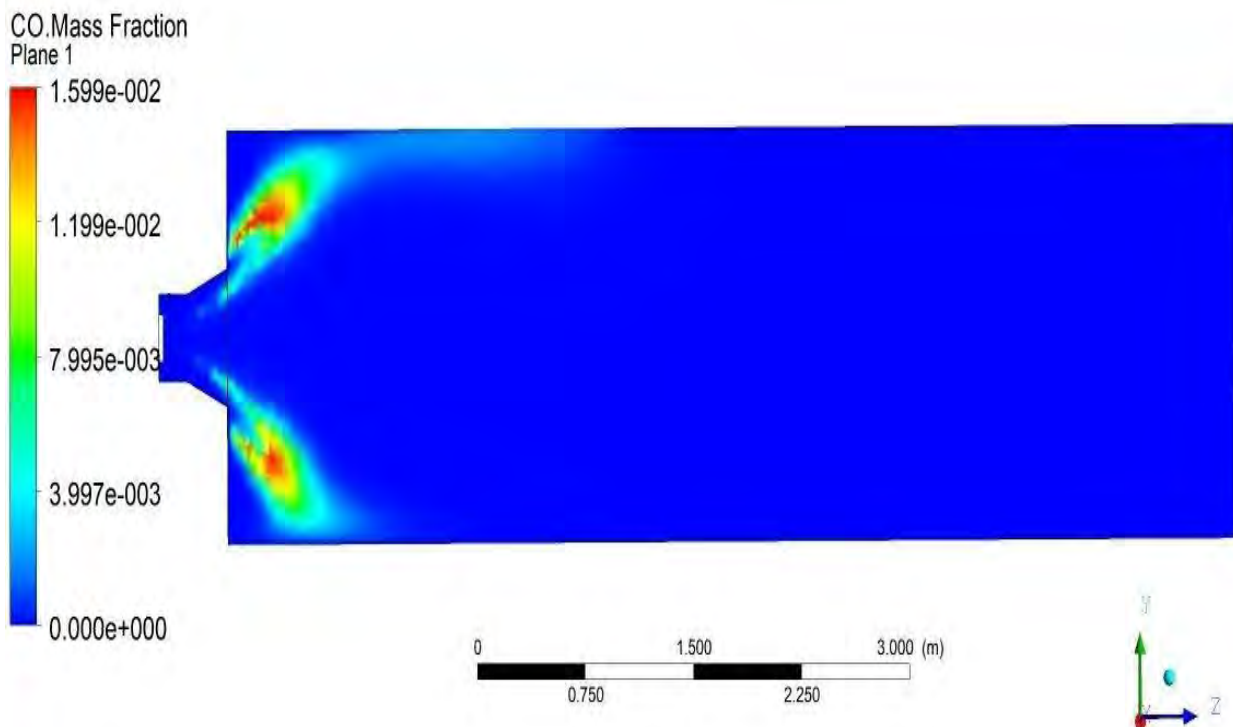


Рисунок 5. Розподіл концентрації оксиду вуглецю

При спалюванні RDF з характеристиками, наведеними в табл. 2, внаслідок високої концентрації легких в твердому паливі та швидкого їх виділення значно зменшується розмір частинок. Це призводить до збільшення відносної густини частинок та зменшення їх лобового

опору. Сукупність зазначених факторів призводить до відтиснення частинок на периферію камери згоряння.

На рис. 6 показано температурне поле на вісі камери згоряння. Характер температурного поля обумовлений особливостями гідродинаміки, що описані вище. На рис. 7 показано розподіл концентрації оксидів азоту в центральному перерізі камери згоряння. Зони підвищеної генерації NO_x, що розташовані на бокових поверхнях камери згоряння можна пояснити паливним механізмом утворення оксидів азоту.

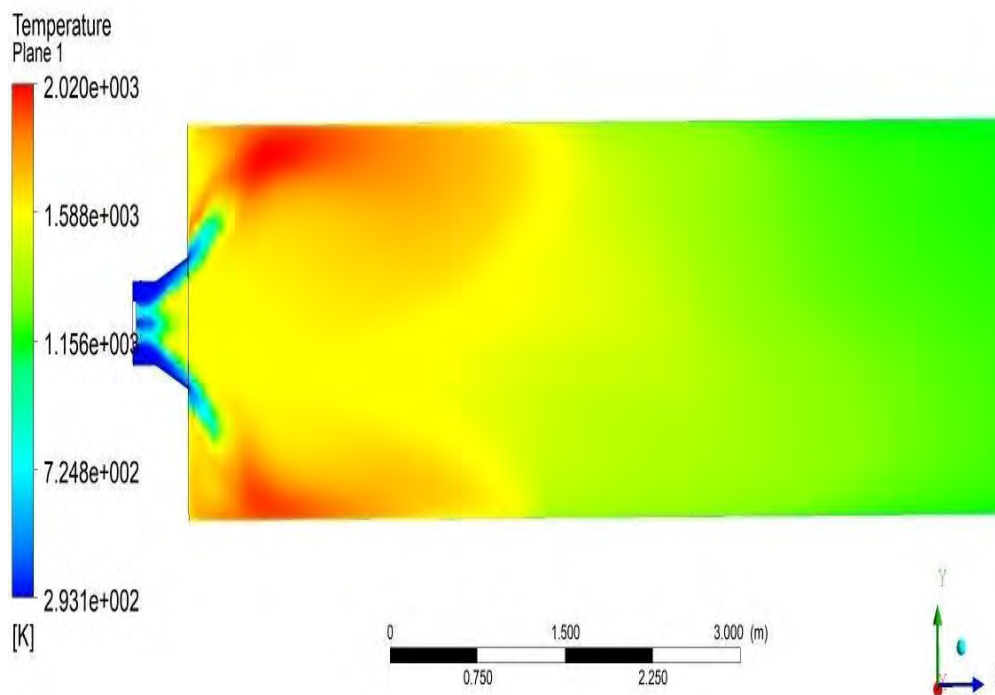


Рисунок 6. Розподіл температури

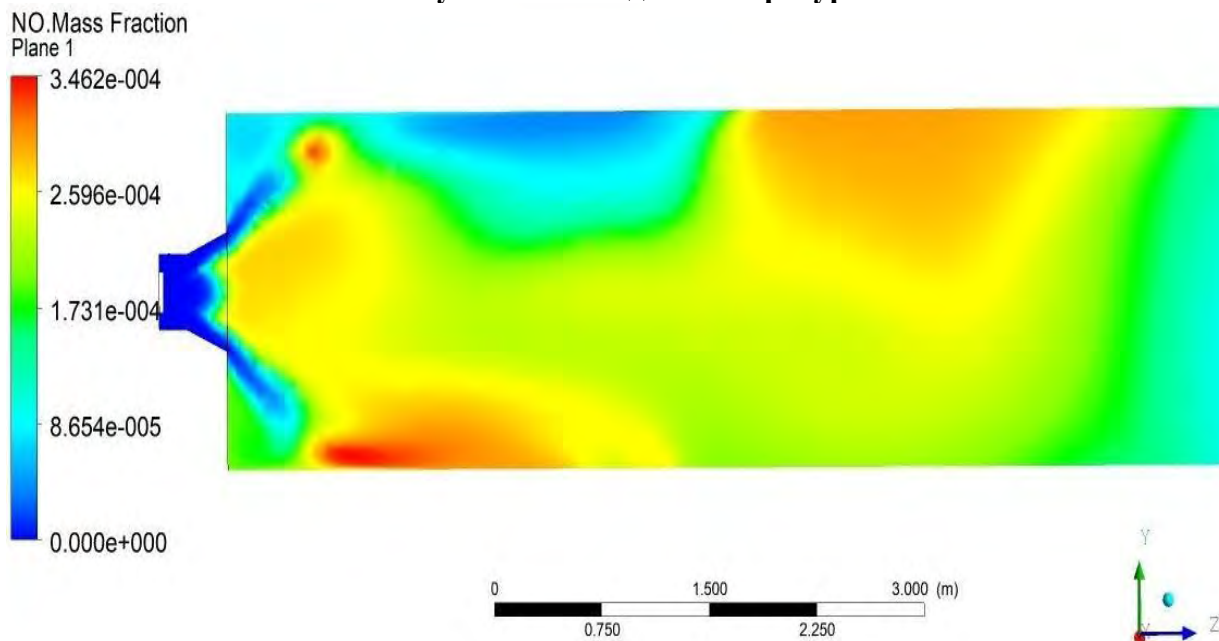


Рисунок 7. Концентрація оксидів азоту

Як видно з рис. 3, вихід летких відбувається в межах пальникового пристрою та амбразури. Далі частинки RDF під дією відцентрових сил відносяться на периферію потоку де відбувається утворення оксидів азоту за паливним механізмом. Перша зона підвищеної концентрації NO_x, що знаходиться знизу розрахункової зони обумовлена сумарною дією відцентрових та гравітаційних сил, під дією яких частинки з більшою масою попадають у цю зону. В табл. 3 наведено інтегральні техніко-екологічні характеристики процесу сумісного спалювання RDF з метаном в залежності від їх теплової частки Q. Результати отримано для вихідного перетину камери згоряння.

Таблиця 3.

Інтегральні характеристики модельної камери згоряння при сумісному спалюванні метану та RDF в камері згоряння

Q газу, %	QRDF, %	Емісія CO, мкг/с	Емісія вуглецю, г/с	Втрати палива, %	T _{max} , К	Емісія NO _x , мкг/с
100	0	2,459	~0	~0	2011	109
90	10	2,29	4,43	0,781	2020	844
80	20	2,294	7,11	1,25	1993	843
70	30	2,30	8,83	1,56	1907	1198

Розрахунки показують, що збільшення частки RDF в складі паливної суміші призводить до зростання емісії NO_x та зниженню ККД, обумовленого зростанням втрат палива. Втрати палива розраховувалися як сума втрат теплової енергії разом з вуглецем, що не згорів, та оксидом вуглецю, які залишили розрахункову область разом з продуктами згоряння. Для підвищення часу перебування частинок твердого палива необхідно провести зміни у стандартному пальнику ГПМ-16.

Висновки:

1. На цей час в Україні поступово набуває актуальності та потребує відповідного науково обґрунтованого вирішення проблема поводження із відходами різних видів, зокрема ТПВ, щорічна кількість яких сягає великих значень – близько 11–12 млн т. ТПВ мають значний енергетичний потенціал, який можна використати шляхом вилучення з них вторинного палива у вигляді RDF, щорічний обсяг якого в Україні може сягати близько 2,5–3,5 млн т з теплою згоряння в межах 10–25 МДж/кг.

2. Одним із шляхів термічної утилізації RDF є їх спалювання, у тому числі спільне із природним газом, з додержанням жорстких екологічних вимог (Директива ЕС 2010/75 тощо) з метою виробництва теплової та електричної енергії (зокрема у існуючих котлах малої та середньої паропроодуктивності за умов їх модернізації).

3. Визначено вплив додавання RDF на процес їх спільного спалювання із природним газом для заданої геометрії елементу камери згоряння. Отримано розрахункові залежності

температур, швидкостей, розподілу концентрацій газових компонентів, залишку вуглецю у твердій фазі, концентрації оксидів азоту та монооксиду вуглецю у камері згоряння. За попередніми оцінками визначено можливість додавання частки RDF у кількості до 20% (за теплом по входу) під час їх спільного з природним газом спалювання, що не змінить суттєвим чином техніко-екологічні показники роботи камери згоряння.

Література:

1. Гапонич Л. С., Голенко І. Л., Топал А. І. Нормативне регулювання, сучасний стан поводження та перспективи енергетичного використання твердих побутових відходів в Україні // Проблеми загальної енергетики, 2019, 3(58), с. 45–54. URL: DOI: <https://doi.org/10.15407/pge2019.03>.
2. Neuwahl F., Cusano G., Benavides J. G., Holbrook S., Roudier S. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Incineration, 2019, 764 p.; EUR 29971 EN; DOI:10.2760/761437.
3. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives. Official Journal of the European Union. 22.11.2008. L 312. P. 3–30. URL: <http://data.europa.eu/eli/dir/2008/98/oj>.
4. Кобзар С. Г., Топал О.І., Гапонич Л.С., Голенко І.Л., Моделювання процесу сумісного спалювання природного газу з паливами із твердих побутових відходів // Електронне моделювання, 2020, Т. 42, №6, с. 74–92. URL: <https://doi.org/10.15407/emodel.42.06.072>.
5. Magnussen B. F., Hjertager B. W. On the structure of turbulence and a general is ededdy dissipati on concept for chemical reaction in turbulent flow//19th AIAA Aerospace Meeting, 1981, USA: St. Louis.
6. Westbrook C. K., Dryer F. L. Simplified Reaction Mechanisms for the Oxidation of Hydrocarbon Fuels in Flames // Combustion Science and Technology, 1981, Vol. 27, pp. 31–43.
7. Liedann B. et al. An approach to model the thermal conversion and flight behaviour of refuse derived fuel // Fuel, 2017, Vol. 200, pp. 252–271. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.069>.
8. Weber R, Kupka T, Zajac K. Jet flames of a refuse derived fuel // Combust Flame, 2009, 156, pp. 922–927. <http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.12.011>.
9. Bartok W., Sarofim A. F. et al. *Fossil Fuel Combustion: A Source Book*. NY: JohnWiley&Sons, 1991, 866 p.



АНАЛІЗ НАДІЙНОСТІ ТРУБОПРОВІДІВ ВОДОРозПОДІЛЬЧОЇ МЕРЕЖІ М. КРОПИВНИЦЬКИЙ

Н.В. Ковальчук, В.В. Клименко, В.І. Гуцул

Центральноукраїнський національний технічний університет

пр. Університетський, 8, Кропивницький, 25031, Україна

e-mail: klymvas@ukr.net

Масове будівництво систем водопостачання в нашій країні припало на 80-90 ті роки ХХ-го сторіччя. Основна частина водопровідних розподільчих мереж була прокладена з металевих та чавунних труб. Термін експлуатації більшості з них вийшов і в останнє десятиріччя спостерігається високий рівень аварійності зношених мереж [1]. Суттєво на виникнення аварій впливають перепади тиску в системах водопостачання[2], неналежної якості будівельні роботи при прокладанні трубопроводів. Для ліквідації аварій виникає потреба в додаткових матеріально-технічних та фінансових витратах експлуатаційних організацій.

Оцінити надійність діючих систем водорозподільчої мережі можна на основі аналізу статистичних даних щодо пошкоджень трубопроводів, які призвели до виникнення аварій.

Метою роботи є визначення основних видів пошкоджень труб розподільчої мережі системи водопостачання міста Кропивницький та аналіз потоку відмов цієї системи.

За даними експлуатаційної організації міста Кропивницький загальна протяжність міської водопровідної мережі 854,414 км. Основну частину її складають: сталеві труби – 348,84 км та чавунні – 367,576 км. Для аналізу відмов було зібрано і обраховано статистичні дані експлуатаційної організації причин пошкодження сталевих та чавунних водопровідних труб розподільчої мережі м. Кропивницький діаметром від 25 до 1100 мм протягом останніх п'яти років (таблиця 1).

Таблиця 1.

Таблиця причин пошкодження сталевих та чавунних водопровідних труб розподільчої мережі м. Кропивницького

Види пошкоджень сталевих водопровідних труб			
Наскрізні свищі	Корозія	Пошкодження зварних з'єднань та розгерметизація фасонних частин	Інше(в тому числі пошкодження землерийною технікою)
73,6%	19%	6,5%	0,9%

Види пошкоджень чавунних водопровідних труб			
Переломи	Корозія	Розчekanка розтрубних з'єднань	Тріщини та інше (в тому числі пошкодження землерийною технікою)
20,4%	20,2%	48,1%	11,3%

Не зважаючи на те, що відомо досить багато літературних джерел, в яких наведено результати розрахунків параметрів надійності водопровідних мереж міст України, систематизовані дані щодо причин пошкоджень трубопроводів досить обмежені. В роботі [3] приведено досить детальні дані видів пошкоджень сталевих та чавунних труб різних діаметрів водорозподільчої системи міста Лубни Полтавської області, які можна використати для порівняльного аналізу. Порівняльні діаграми причин пошкоджень водопровідних сталевих та чавунних труб м. Кропивницький та м. Лубни показані відповідно на рис.1 і рис.2.

Експлуатаційна організація Кропивницького, на відміну від Лубен, відокремила для чавунних труб таке пошкодження, як тріщина. По суті, це пошкодження можна приєднати до переломів чавунних труб.



Рисунок 1. Порівняльні діаграми пошкодження сталевих водопровідних труб

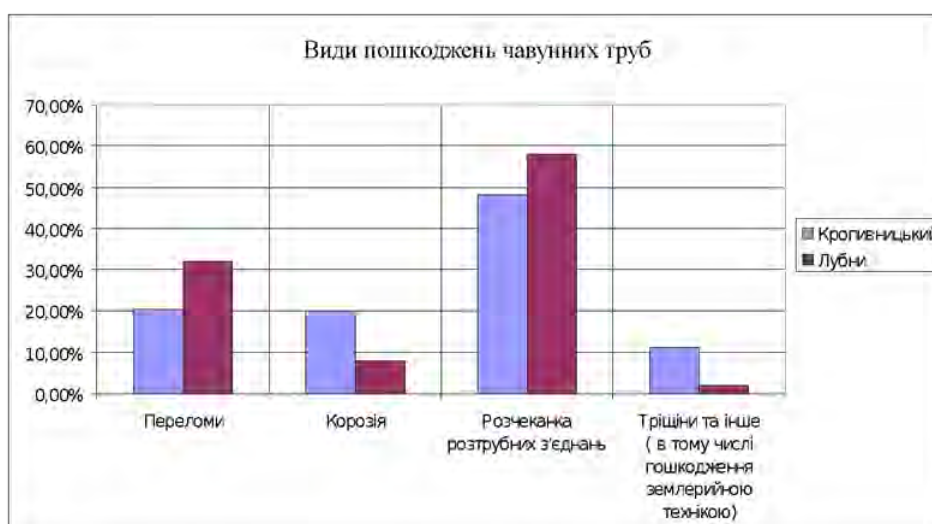


Рисунок 2. Порівняльні діаграми пошкодження чавунних водопровідних труб

На діаграмах видно досить велику різницю між містами в показниках корозії як для чавунних (Кропивницький - 20,2%; Лубни - 8%), так і для сталевих труб (Кропивницький - 19%; Лубни - 4%). Натомість цього, місця з'єднання сталевих труб та фасонних частин у Кропивницькому виявились міцнішими (Кропивницький - 6,5%; Лубни - 27%).

Розбіжність в цифрах може бути пояснена впливом різного роду факторів, як природного походження (геологічних умов ґрунтів, глибина промерзання, гідрологічні умови та ін.) так і тих, що виникають під час експлуатації (регулювання режимів роботи системи водопостачання, вихід з ладу запірної і регулюючої арматури та інші).

В якості одного з основних показників безвідмовності водопровідних труб може бути прийнято параметр потоку відмов ω трубопроводу. Для розрахунку середнього значення параметру потоку ω_0 використана наступна формула[4]:

$$\omega_0 = \frac{n}{t \cdot \Sigma L} \quad (1)$$

де n – кількість відмов ділянки водопровідної мережі; t – термін спостереження
 ΣL – протяжність ділянок водопровідної мережі відповідного діаметра, км.

Результати розрахунків параметра потоку відмов розподільчої системи водопостачання м. Кропивницький по роках для всіх діаметрів міської водопровідної мережі наведено в табл.2.

Таблиця 2.

Результати розрахунків параметра потоку відмов розподільчої системи водопостачання м. Кропивницького

Діаметр водопровідної мережі, мм	Середнє значення параметру потоку відмов ω_0 , 1/рік·км по роках:				
	2016	2017	2018	2019	2020
< 100	2,33	2,01	2,04	1,97	2,24
100-300	1,36	1,34	1,64	1,64	1,73
300-500	1,6	1,69	1,88	1,33	1,22
500-700	2,4	5,47	3,6	1,87	1,33
700-1000	0,36	0,08	0,33	0,17	0,06
> 1000	1,34	0,09	0,05	1,14	0,05

Отримані результати вказують на тенденцію зменшення параметру потоку відмов при збільшенні діаметру труб, що відмічається і в роботах[3,5].

Результати аналізу статистики пошкоджень та параметрів відмов розподільчих мереж надають можливість коригувати планові ремонти і заміни труб з метою запобігання виникнення аварій, що важливо для забезпечення умов безперебійного водопостачання [6]. Завчасно підготовлені ремонтні ресурси, з урахуванням середніх значень параметру потоку відмов для певних діаметрів трубопроводів, нададуть можливість експлуатаційній організації вчасно реагувати на аварійні ситуації та зменшать термін на ліквідацію їх наслідків. Експлуатаційній організації м. Кропивницький це потрібно враховувати в першу чергу стосовно трубопроводів водопровідної мережі діаметром менше 100 мм.

Література:

1. Ткачук О. А. Удосконалення систем подачі та розподілення води населених пунктів / О. А. Ткачук. Рівне : НУВГП, 2008. 301 с.
2. Ковальчук Н.В., Мещишена Л.Г. Порівняльна характеристика конструктивних параметрів водоповітряних гасників коливань тиску. Збірник наукових праць Кіровоградського національного технічного університету. Техніка в сільськогосподарському виробництві, галузеве машинобудування, автоматизація. Вип.22-Кіровоград:КНТУ,2009.-с.49- 52
3. Матяш О.В. Висока надійність водопровідних мереж – шлях до зменшення втрат води./ Комунальное хозяйство городов ,Вип.110 ,2013.-с.126-130.
4. Прикладная статистика Правила определения оценок и доверительных границ для параметров экспоненциального распределения и распределения Пуассона: ГОСТ 11.005-74. – М.: Издательство стандартов, 1974. – 29 с.
5. Новохатній В.Г. Надійність функціонування подавально – розподільного комплексу систем водопостачання: дис. докт. техн. наук: спец.05.23.04 – водопостачання, каналізація / В.Г. Новохатній. Полтава: ПолтНТУ, 2012. 351 с.
6. Правила надання послуг з централізованого опалення, постачання холодної та гарячої води і водовідведення / Постанова Кабінету Міністрів України від 21 липня 2005 р. №630.



Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2021 р.)

Handbook of the XXII International Science Conference
«Ecology. Human. Society» (2021 Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

<https://doi.org/10.20535/EHS.2021.232939>

УДК 622.793.5:669.2

РЕАГЕНТНЕ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД СУЛЬФАТІВ ПРИ ВИКОРИСТАННІ ЧЕРВОНОГО ШЛАМУ

Я.П. Крижановська, М.Д. Гомеля, Т.О. Шаблій

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

пр. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

e-mail: yanamart93@ukr.net

Сьогодні в Україні, так і в цілому світі, гостро стоїть проблема захисту природних водойм від забруднення. Особливо, якщо йдеться про забруднення високомінералізованими шахтними водами, котрі ніяким чином не підлягають утилізації, а попросту скидаються у природні водойми без попереднього очищення.

Також, слід зазначити, що питання стоїть не лише в процесі очистки природних водойм, а саме в економічно вигідному та раціональному процесі очистки. Якщо мова йде про реагентне очищення вод, яке передбачає використання дороговартісних алюмінієвих коагулянтів, то питання постає у реалізації відходів з алюмінієвого виробництва, а саме – червоного шламу. Якщо врахувати, що існує необхідність знесолення елюатів і концентратів з високим вмістом сульфатів – то використання червоного шламу замість дорогих коагулянтів – гідроксохлоридів алюмінію та алюмінату натрію, стає мега актуальним та економічно вигідним, а також раціональним. А саме, використання відходів з глиноземного заводу – червоного шламу, є економічно вигідним та перспективним напрямком розвитку безвідходного виробництва.

Метою даної роботи є вивчення складу червоного шламу з перспективою використання при очистці вод від сульфатів, а також визначити залежність ефективності видалення з води сульфатів від витрати вапна і червоного шламу.

Науковою новизною роботи є видалення сульфат аніонів реагентним методом у вигляді нерозчинних осадів, на відміну від інших методів, таких як баромембранні, іонний обмін, електродіаліз, в результаті проведення яких утворюються рідкі елюати та концентрати, котрі потребують складної та дороговартісної утилізації. Нерозчинний осад, що утворюється в результаті реагентного видалення, можливо реалізовувати у будівельній галузі, тому що він не являється токсичним і є цілком безпечним.

В роботі використовувались модельні розчини сульфату магнію концентрацією 18,3 та 38,5 мг-екв/дм³. Вищі концентрації використовувати було недоцільно, тому що при обміні сполуками кальцію концентрацію гіпсу можна знизити до 31 мг-екв/дм³, тому що дана концентрація є межею його розчинності. Як шлам, використовували відходи Миколаївського глиноземного заводу (МГЗ), що утворились при виробництві глинозему (Al₂O₃) методом Байера [1]. З часів розроблення Байєровського процесу, червоний шлам накопичено у величезній кількості близько алюмінієвих комбінатів, розташованих у багатьох країнах світу. На кожен тону отриманого глинозему припадає від 300 до 2000 кг шламу.

Задовільних методів його утилізації, зважаючи на величезну кількість відходів, не знайдено. Тому використання шламу в очисній галузі є мега актуальним та вигідним.

При проведенні експериментальних досліджень у розчин сульфату магнію об'ємом 200 см³ додавали шлам у кількості від 1 до 50 г/дм³.

Після цього при поступовому перемішуванні додавали суспензію вапна у воді. Суспензію відстоювали протягом 2,5 годин та фільтрували на фільтрі «синя стрічка». У пробах очищеної води визначили залишковий вміст сульфатів та рН середовища. Відомо, що сульфати у більшості випадків, висаджуються із води у вигляді гідроксосульфаталюмінату кальцію, загального складу $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$ [1].

Червоний шлам в основному складається із сполук заліза, що присутні у вигляді оксидів та гідроксидів, кристали яких включають іони алюмінію. Даний шлам практично нерозчинний у воді і при змішуванні з водою утворює стійкі суспензії яскраво помаранчевого кольору при підвищенні рН води до 9,0-10.

Слід відмітити, що при додаванні у розчини сульфату магнію просто шламу без обробки отриманих суспензій вапном відділення осаду від розчину фільтруванням неможливе у використанні паперового фільтру «синя стрічка» або мікрофільтраційних мембран. Суспензія настільки дрібнодисперсна, що фільтрувальні матеріали просто забиваються і втрачають здатність пропускати воду.

При обробці суспензій вапном відбувається укрупнення або коагуляція завислих часток. Також слід відмітити, при додаванні вапна створюються умови для формування осаду сульфоалюмінату кальцію, що сприяє сорбції сульфатів із розчину та укрупненню часток суспензії [2]. Очевидно, що у присутності вапна та сульфатів у розчині, вони можуть взаємодіяти із частками оксиду алюмінію, котрий присутній у шламі з утворенням малорозчинного гідроксоалюмінат натрію [3, 4]. При цьому, ефективність зв'язування сульфатів залежить від співвідношення кількості шламу та вапна у водному середовищі. Це добре видно із рис.1.

Так, при витраті шламу всього 1 г/дм³ мінімальної концентрації сульфатів вдалось досягти при витраті вапна 3 мг-екв/дм³. При дозі шламу 5 г/дм³ мінімальної концентрації вапна вдалось досягти при витраті вапна 12 мг-екв/дм³. Найкращим результатом було зниження концентрації сульфатів до концентрації 236 мг-екв/дм³ при витраті шламу 10 г/дм³ та вапна – 12 мг-екв/дм³. Подальше збільшення витрати шламу не сприяла підвищенню ефективності вилучення сульфатів із води. При витраті шламу 20 г/дм³ мінімальна концентрація сульфатів була на рівні 330 мг-екв/дм³, а при витраті шламу 50 г/дм³ концентрацію сульфатів вдалось знизити лише до 368 мг-екв/дм³ при максимальній витраті вапна.

З іншої сторони при використанні розчину сульфату магнію концентрацією 38,54 мг-екв/дм³ не було відмічено значного підвищення сорбційною ємності шламу по сульфатах (рис. 2).

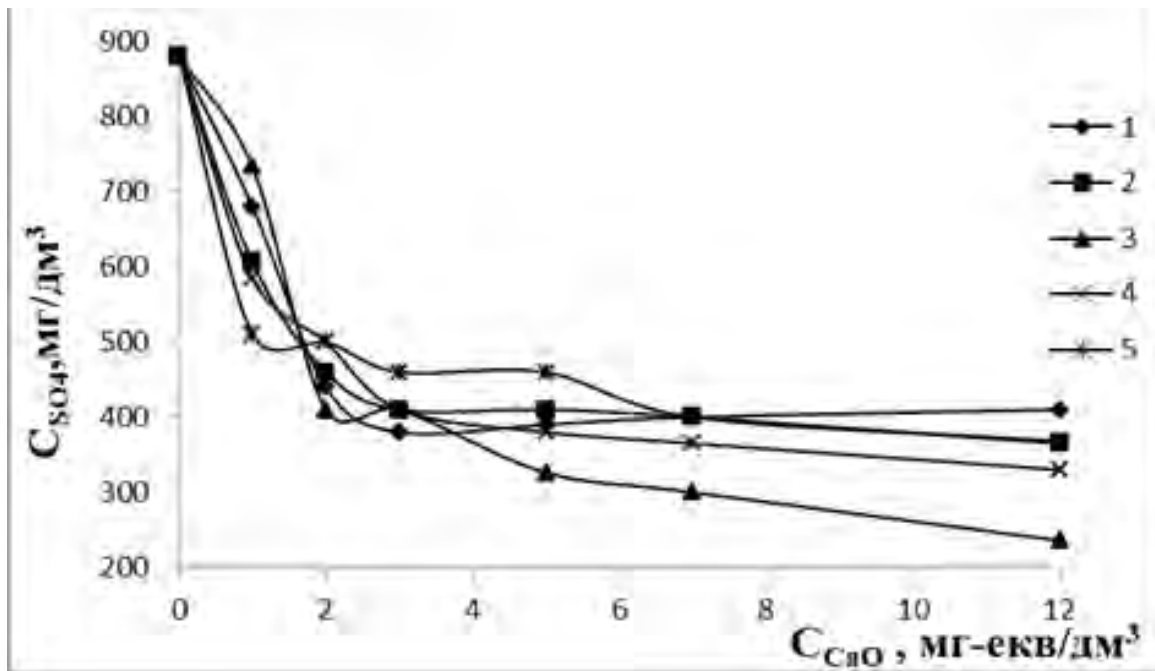


Рисунок 1. Залежність залишкової концентрації сульфатів у розчині сульфату магнію ($C_{MgSO_4}=18,3$ мг-екв/дм³) від витрати вапна при витраті шламу г/дм³: 1 (1); 5 (2); 10 (3); 20 (4); 50 (5)

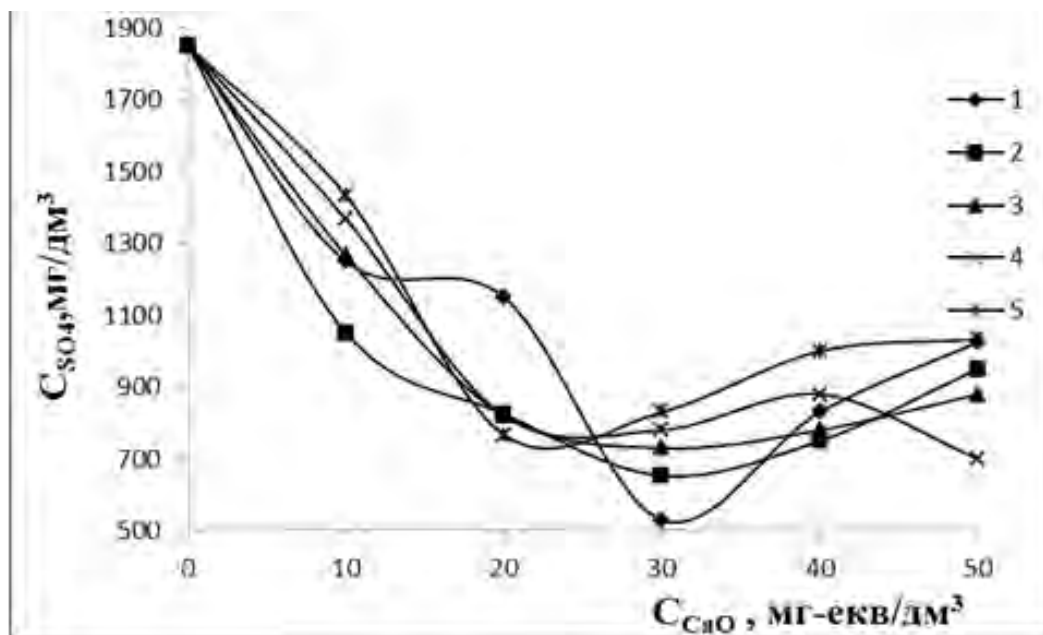


Рисунок 2. Зміна залишкової концентрації сульфатів у розчині сульфату магнію ($C_{SO_4}=1850$ мг/дм³) в залежності від витрати вапна при витраті шламу, г/дм³: 1 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 50 (5)

При цьому найбільше зниження сульфатів відмічено при витраті шламу всього 1 г/дм^3 при дозі вапна 30 мг-екв/дм^3 . Подальше підвищення витрати шламу та витрати вапна не сприяло підвищенню ефективності вилучення сульфатів. Мінімальні концентрації сульфатів при витраті вапна 30 мг/дм^3 сягали $550\text{-}830 \text{ мг/дм}^3$, при всіх витратах шламу.

В цілому, можемо зробити перші висновки про те, що процес вилучення сульфатів в значній мірі залежить від співвідношення концентрацій сульфатів, вапна і шламу. Це, очевидно, впливає на процес зв'язування сульфатів на поверхні шламу з утворенням сульфоалюмінату кальцію.

Можна припустити, що при відносно невисоких витратах шламу при достатній концентрації вапна відбувається їх зв'язування із вапном та сульфатами у нерозчинні сполуки, котрі з легкістю можна фільтрувати. При збільшенні витрати шламу на порядок і більше при використаних дозах вапна лужність недостатня для вилуговування сполук алюмінію із поверхні, що супроводжується зв'язування сульфатів на поверхні часток шламу.

В результаті проведених досліджень по використанню червоного шламу, що утворюється при виробництві на Миколаївському глиноземному заводі було визначено, що при використанні шламу в кількості $1\text{-}50 \text{ г/дм}^3$ при обробці розчинів сульфату магнію при вапнуванні води відбувається очищення води від сульфатів. При цьому ступінь очищення досягає $50\text{-}70\%$. Це є досить позитивним результатом, із врахуванням того, що очищення відбувається за мінімальних витрат, при використанні відходів певного виробництва. Можна припустити, що даний метод очищення вод від сульфатів, можна використовувати як перший етап очистки води. Було встановлено, що ефективність вилучення сульфатів суттєво залежить від витрати вапна і мало зростає при збільшенні витрати шламу понад 1 г/дм^3 .

Література:

1. Гомеля М.Д., Крижановська Я.П., Шаблій Т.О. Оцінка ефективності використання червоного шламу при очищенні води від сульфатів // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». 2021. № 1 (20). С. 55-62.
2. Gomelya M., Hrabitchenko V., Trokhymenko A., Shabliy T., Reaserch into ion exchange softening of highly mineralized water // Eastern-Europen journal of Enterprise Technological, 2016. 4/10 (82). P. 4-9.
3. Epsztein R., Nir O., Lahav O., Green M., Selective nitrate removal from groundwater using a hybrid nanofiltration-reserse osmosis filtration scheme // Chemical Engineering Journal, 2015. 279. P. 372-378.
4. Gomelya M., Trokhymenko A., Hlushko O., Shabliy T. Electroexstration of heavy metal from wastewater for the protection of natural water bodies pollution // Eastern-Europen journal of Enterprise Technological, 2018. 1/10 (91). P. 55-61.



Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2021 р.)

Handbook of the XXII International Science Conference
«Ecology. Human. Society» (2021 Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

<https://doi.org/10.20535/EHS.2021.233427>

УДК 622.765

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ pH НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ВИДАЛЕННЯ ЙОНІВ НІКЕЛЮ

В. С. Куриленко, Т. І. Обушенко, Н. М. Толстопалова,

О. В. Сангінова, Д.Ю. Яворський

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

пр. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

e-mail: vskury@gmail.com

За роки незалежності України, незважаючи на скорочення промислової діяльності, техногенне навантаження на біосферу зростає. Це проявляється у збільшенні викидів шкідливих газів у атмосферу, забрудненні водного басейну, а також зростанні кількості відходів, які утворюються при видобутку корисних копалин, промисловій діяльності, у побуті. В Україні накопичено близько 25 млрд. т відходів, під їх розміщення витрачаються великі площі (майже 50 тис. га), значна частина відходів містить небезпечні речовини.

До числа найнебезпечніших забруднювачів навколишнього середовища належать важкі метали. Гранічно допустимі концентрації (ГДК) іонів важких металів, наприклад міді, нікелю у воді водойм **рибогосподарського** призначення, становлять 0,01 мг/дм³. Потрапляючи разом зі стічними водами у водойми, важкі метали порушують хід природних процесів і знижують якість природних вод.

Головними джерелами потрапляння вод, які містять **важкі** метали, є стічні води гальванічних виробництв, а також шахтні води. Основні домішки, які знаходяться в таких водах, це Al, Cu, Fe, Zn, Ni, Ti тощо. **Частіше** за все технологія очищення стічних вод включає тільки попереднє освітлення та вилучення механічних домішок і завислих речовин у відстійниках, очищення ж від іонів важких металів майже не здійснюється. Це призводить до їх скидання у водойми в концентраціях, які на порядки перевищують ГДК.

Для видалення іонів важких металів зі стічних вод традиційно використовують застарілі реагентні методи очищення. Основним й істотним недоліком цих методів є безповоротна втрата коштовних компонентів і необхідність утилізації великих кількостей вологого осаду. Тому пошук методів, що дозволяють проводити повернення техногенних домішок з метою подальшого використання їх в технологічних процесах, є одним з основних напрямків розвитку технологій очищення стічних вод від іонів важких металів.

Флотоекстракція – маловивчений метод видалення токсичних домішок, якими безумовно є важкі метали, з води. Однією з багатьох особливостей цього методу є можливість багатократного концентрування іонів металів у невеликих об'ємах органічного розчинника за допомогою поверхнево-активних речовин (ПАР). Це, в першу чергу, й робить метод перспективним для очищення стічних вод, забруднених важкими металами, з вірогідністю подальшої регенерації.

Метою роботи є дослідження процесу флотоекстракції на модельних стічних водах, які містять іони нікелю, а також визначення залежності ефективності видалення поллютанта від рН за різних параметрів (концентрація забруднювача, витрата газу, вид та співвідношення ПАВ).

Процес флотоекстракції проводився в скляній колонці 3, виконаній у вигляді циліндра, дном якого служив фільтр Шота 4. Через пористу перегородку подавався газ. Щоб уникнути можливих змін об'єму розчину, газ пропускали через склянку Дрекселя з водою для насичення водяною парою. Витрати газу контролювалися ротаметром 2 на вході й виході з колонки. Проба на аналіз відбиралася піпеткою з верхньої частини колонки. Експериментальна установка зображена на рисунку 1 [1].

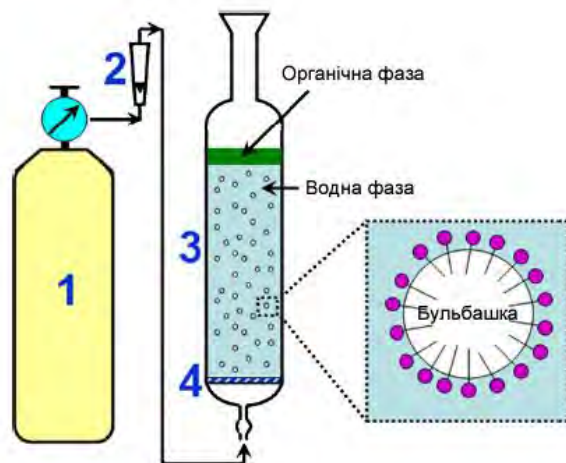


Рисунок 1. Експериментальна установка:

1 – балон з газом; 2 – ротаметр; 3 – флотоекстракційна колонка; 4 – пориста перегородка.

Відомо що, в сильно кислому середовищі (рН 2 ÷ 4) нікель існує в розчині переважно у вигляді іонів Ni^{2+} , які не можуть безпосередньо вилучатися в органічну фазу (рисунок 2). Були проведені дослідження ефективності видалення нікелю від рН за різних умов.

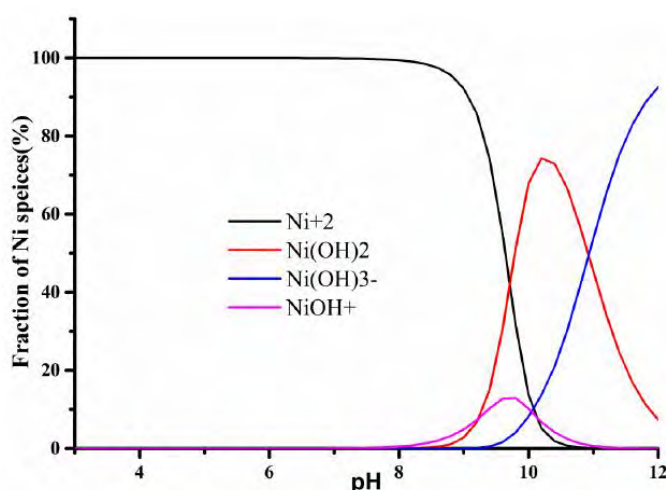
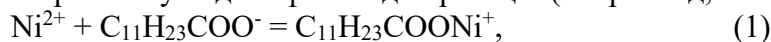


Рисунок 2. Розподіл форм нікелю в залежності від рН [2]

Зважаючи на незначний ступінь вилучення нікелю (II) в кислому середовищі, можна зробити висновок, що Ni^{2+} видаляється в органічну фазу у вигляді середніх солей, утворення яких протікає у водній фазі згідно реакцій (наприклад, в системі $\text{Ni}^{2+} - \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COONa}$):



Утворення середньої солі нікелю за реакцією (2) ускладнене просторовими перешкодами, що виникають внаслідок взаємної орієнтації аніонів ПАР і катіонів Ni^{2+} . Це знижує ймовірність утворення такої солі за реакцією (2).

При $\text{pH } 9 \div 10$ у водній фазі утворюються молекули гідроксиду $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Утворені молекули $\text{Ni}(\text{OH})_2$ прилипають до бульбашок газу за рахунок адгезії. Роль ПАР зводиться до стабілізації поверхні бульбашок і зниження поверхневого натягу на границі розподілу фаз вода – розчинник, що полегшує перехід сублату до органічної фази.

Першим етапом досліджень обрано наступні реагенти: розчинник – ізоаміловий спирт, у якості ПАР розчинні солі насичених кислот із вмістом вуглецю в ланцюжку від C7 до C15. Залежність видалення іонів нікелю від pH для вказаних систем наведено на рисунку 3.

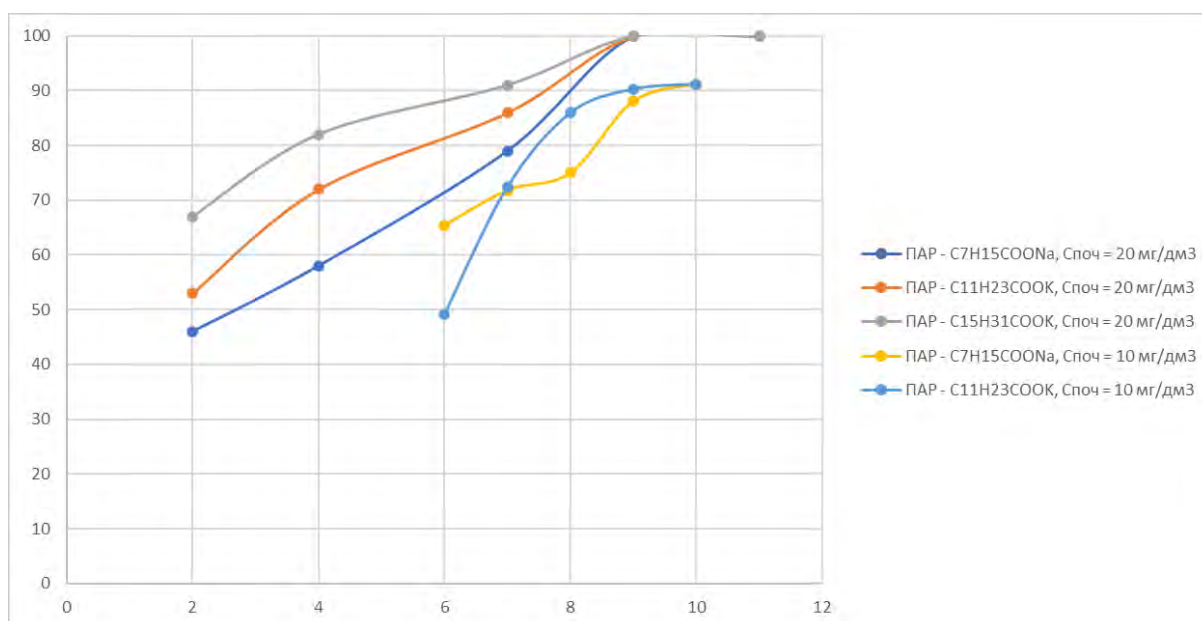


Рисунок 3. Залежність ступеня вилучення нікелю від pH з використанням різних ПАР

Ефективність видалення нікелю в системах залежить від довжини вуглеводневого радикалу ПАР і найбільш ефективним для початкової концентрації 20 мг/дм^3 є $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK}$ на всьому діапазоні pH . Залежність ефективності видалення речовин від довжини вуглеводневого радикалу ПАР також знайшло відображення в [3]. Слід відмітити, що використання ПАР з вуглеводневими радикалами довжиною більше 12 атомів карбону сприятиме зменшенню витрати самого ПАР.

В наступній серії досліджень було використано суміш різних ПАР, наприклад, додавали тетрабутиламоній бромід (ТВА).

Припускається, що ТВА буде мати позитивний вплив на процес видалення іонів нікелю із модельних розчинів (рисунок 4).

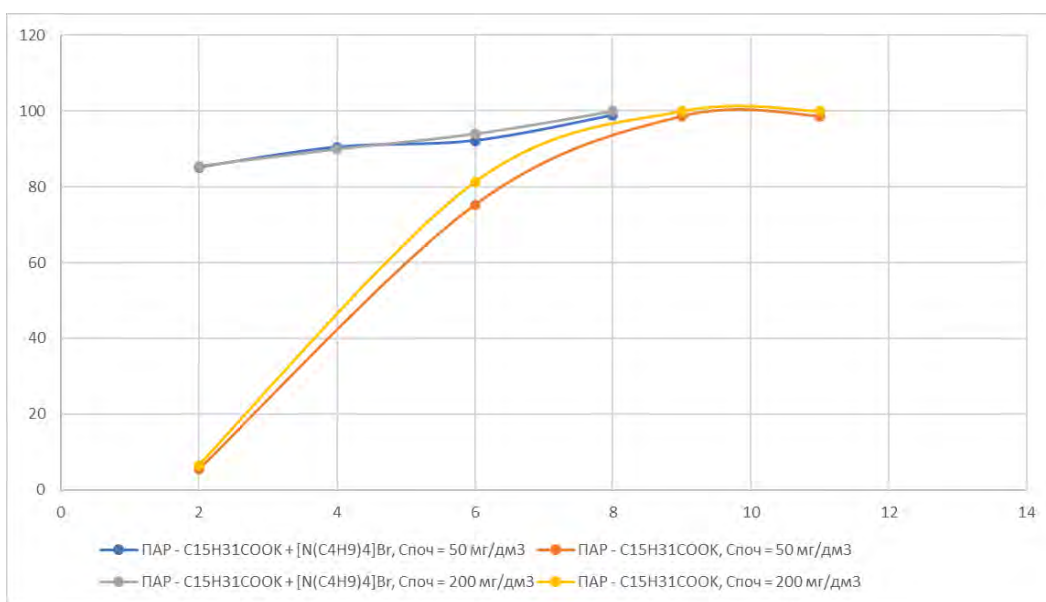


Рисунок 4. Залежність ступеня вилучення нікелю від рН з використанням різних ПАР та їх комбінацій та початкових концентрацій

Отримані результати свідчать, що присутність ТВА дозволяє досягти ступінь вилучення нікелю (вихідна концентрація 10, 20 мг/дм³) майже 80% навіть за рН 2, що можливо без додаткового підлугування середовища; тоді як у відсутності ТВА за цим значенням рН ступінь вилучення не перевищує 5-6%. Також проведені дослідження впливу виду газу (азот, повітря) та розміру пухирців на процес флотоекстракції нікелю (рисунок 5).

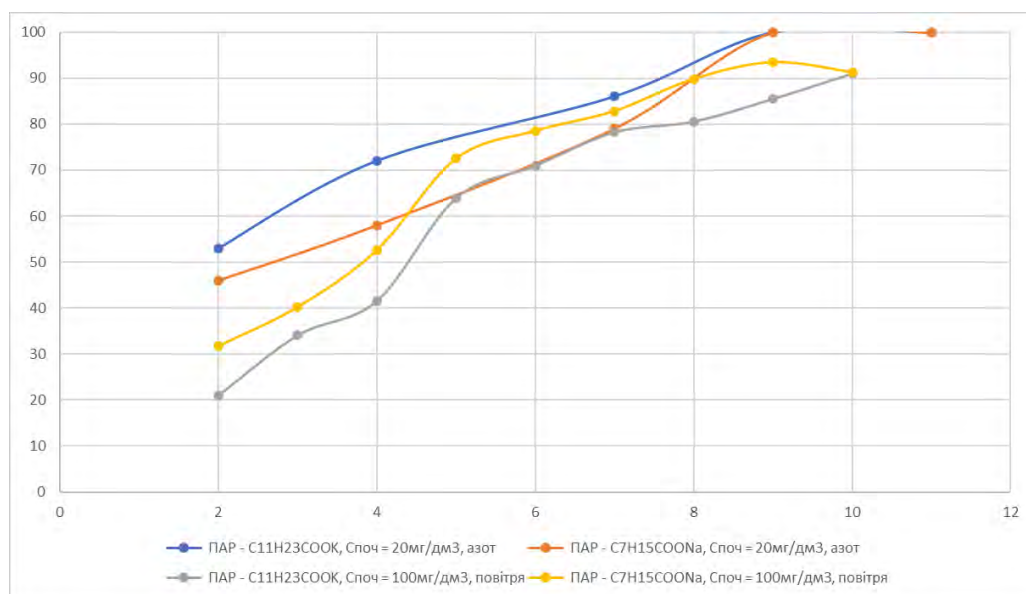


Рисунок 5. Залежність ступеня вилучення нікелю від рН з використанням різних ПАР та виду газу

В залежності від виду газу, який використовується у процесі, утворюються різні за розміром пухирці: азот із балону проходить фільтр Шотта, а повітря подається компресором і проходить диспергатор. Пухирці азоту дозволяють досягати майже 100 %-вого ступеня вилучення нікелю за рахунок утворення більшої кількості менших за розміром бульбашок, які рівномірно насичують водний об'єм.

Узагальнюючи, можна зробити висновок, що вилучення Ni^{2+} слід проводити в сильнолужному середовищі (рН 9 ÷ 10), коли сублат нікелю вилучається в органічну фазу у вигляді нейтральної молекули складу $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Це підтверджується графіками, де більшість кривих набувають максимумів при значеннях рН 9 ÷ 10, також можна відмітити, що при використанні повітря замість азоту знижується ефективність процесу очищення.

Література:

1. Астрелін, І. М., Обушенко, Т. І., Толстопалова, Н. М., & Таргонська, О. О. (2013). Теоретичні засади та практичне застосування флотоекстракції: огляд. Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті, 13(3), 3-23.
2. Fang, Liping & Li, Wentao & Chen, Huimin & Xiao, Feng & Huang, Lizhi & Holm, Peter & Hansen, Hans & Wang, Dongsheng. (2015). Synergistic effect of humic and fulvic acids on Ni removal by the calcined Mg/Al layered double hydroxide. RSC Adv.. 5. 10.1039/C4RA15406A.
3. Воробьев, Н. И. Обогащение полезных ископаемых : пособие для вузов по специальности 1-48 01 01 "Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий" специализации 1-48 01 01 01 "Технология производства минеральных удобрений, солей и щелочей" / Н. И. Воробьев, Д. М. Новик. - Минск : БГТУ, 2008. - 172 с.



Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2021 р.)

Handbook of the XXII International Science Conference
«Ecology. Human. Society» (2021 Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

<https://doi.org/10.20535/EHS.2021.233409>

УДК 676.034.83

ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ZOSTERA MARINA У ЯКОСТІ АЛЬТЕРНАТИВНОЇ СИРОВИНИ ЦЕЛЮЛОЗНО-ПАПЕРОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

Д.С. Лобунець¹, С.В. Артемцова², О.В. Павленко², М.Ю. Мечик¹

¹Шосткинська спеціалізована школа I-III ступенів №1

вул. Чернігівська, 10, Шостка, 41100, Україна

²Шосткинський інститут Сумського державного університету

вул. Гагаріна, 1, Шостка, 41100, Україна

e-mail: daria.lobunets@gmail.com

Основною сировиною для отримання паперу є целюлоза, яка є природним полімером і головною складовою оболонки рослинних клітин. Механічна міцність в поєднанні з еластичністю роблять целюлозу найкращим варіантом для виробництва різноманітного пакувального паперу, картону та звичайного паперу, з якого виробляються зошити та підручники. Але, зважаючи на постійне зростання вирубки лісів, необхідно знайти більш екологічний спосіб отримання сировини для целюлозно-паперової промисловості [1].

В Україні тривають пошуки нової сировини для виробництва паперу. Так у міжнародному співробітництві було розроблено технологію виготовлення екологічно чистого паперу з соломи [2]. У Національному технічному університеті «КПІ» розробили технологію виготовлення пакувального паперу із стебел соняшнику [3]. Інститутом луб'яних культур у м. Глухів під керівництвом Української академії аграрних наук був розроблений інноваційний проект 100% безвідходного екологічно чистого виробництва паперу з використанням технічних конопель у якості целюлозної сировини [4]. Також в Україні розпочали виробництво eco-friendly паперу з опалого листя. Технологію запропонував молодий науковець Валентин Фречка [5].

Одним з заміників деревини у паперовій промисловості можуть бути викинуті штормом на берег бурі водорості. На сьогоднішній день виготовлення добрив та кормових добавок з водоростей набирає оберти, адже це не шкодить навколишньому середовищу, а навпаки приносить користь, бо хвилі забирають викинуті та підгнилі водорості назад в море чи океан і відбувається вторинне забруднення води. Встановлено [6] що бурі водорості містять до 17% водоростевої целюлози, яка за своєю будовою близька до целюлози вищих рослин, і, таким чином, є її потенційним джерелом. Використання сухих бурих водоростей, які можна розглядати як недеревні целюлозовмісні відходи, дає змогу розширити сировинну базу для отримання паперово-целюлозної продукції.

Камка - *Zostera marina* - зростає на мілководді по всьому узбережжю Чорного та Азовського морів. Вона щороку виноситься на берег хвилями і у великій кількості накопичується щільним

шаром на береговій лінії. Її хімічний склад це: 45% білка, 35% вуглеводів, 10% ліпідів. У склад також входить йод, залізо, цинк, мідь і кобальт. Окрім того, в ній міститься значна кількість вітамінів і біологічно активних речовин. І одна з цих речовин - дуже незвичайний полісахарид фукоїдан, який має властивість протипухлинної дії на організм людини, укріплює імунну систему, надає лікувальну дію на суглоби, володіє протизапальним і противірусним ефектом і ще багатьма іншими дуже позитивними властивостями.

Зважаючи на вище перераховані особливості морської трави, особливу увагу привертає можливість використання берегових покладів *Zostera marina* для отримання пакувального паперу для харчової промисловості. Наприклад для тривалого зберігання фруктів у свіжому вигляді застосовуються пакувальні матеріали, що містять фунгіциди, які захищають від враження плісневими грибами, речовини [7]. Камкові ж матеріали не потребують обробки додатковими фунгіцидами.

За результати літературного пошуку є актуальним дослідження можливості отримання паперу з камки *Zostera marina* на основі вивчення наукових розробок та інших наукових матеріалів. Це може знайти застосування для отримання целюлозно-паперової продукції спеціального призначення, вогнетривкої, такої що має антисептичні властивості, для пакування продуктів, що мають подовжений строк зберігання або одноразового посуду. Також шляхом переробки камкової маси можливе виробництво наповнювачів в синтетичні полімери, що забезпечують біологічну руйнівність полімерних композицій і необхідних при виробництві матеріалів з регульованим терміном служби, а також для отримання целюлозних напівфабрикатів, використовуваних в якості сировини для хімічної промисловості. З метою досягнення поставлених цілей, а саме отримання зразків паперової продукції з морської трави *Zostera marina* в лабораторних умовах, було проведено серію експериментів з варіюванням технологічних параметрів процесу на рівні малого об'єму. На основі проведених експериментів розроблено попередній план дослідження.

За основу процесу було узятю стандартну технологію отримання паперової маси з деревини [8]. Процес включає попереднє промивання камки, підсушування до постійної маси за кімнатної температури, механічне подрібнення волокон, обробку гарячою водою до утворення однорідної суміші. Після проведення цих операцій було отримано папероподібний матеріал бурого кольору. Для освітлення матеріалу було розглянуто такі реагенти, як гіпохлорит натрію, хлорне вапно та пероксид водню. З метою створення безвідходної екологічної технології у якості відбілюючого агента обрано пероксид водню. Використання цього реактиву було досліджено для водоростей типу *Cladophora*, *Posidonia*, *Ulva* у розробці дослідницької групи ECOWAL з Університету Пабло де Олавіде в Севільї [9]. Тому є доцільним використовувати його для освітлення паперової маси з камки *Zostera marina*.

У якості об'єкту дослідження використовували суха *Zostera Marina*, зібрана на узбережжі Каркінітської затоки. Вони являють собою пружню суміш стрічкоподібного листя бурого кольору.

В лабораторних умовах було об'єднано процеси розпуску подрібненої сировини у воді та відбілювання паперової маси.

На рисунках 1-6 представлено послідовність операцій отримання зразків паперу в лабораторних умовах.



Рисунок 1. Промита маса *Zostera marina*



Рисунок 2. Камка після подрібнення



Рисунок 3. Розпущення камки у воді



Рисунок 4. Паперова маса в процесі відбілювання

Для отримання зразків паперу використовувалася спеціальна рамка з тонкою сіткою. Рамка занурюється у паперову суспензію, після осадження паперової маси зайва волога віджимається з використанням віджимної сітки. Отримані паперові зразки висушуються під пресом за температури 25 °С.



Рисунок 5. Промита та відбілена паперова маса



Рисунок 6. Зразок паперу з камки

В ході лабораторного експерименту отримані зразки паперу з *Zostera marina*. В процесі виготовлення на першому етапі не вводилися додаткові компоненти, такі як каолін, глинозем, клеї, наповнювачі, тощо. Фізичні характеристики отриманих зразків було досліджено згідно відповідним методикам, наведеною у нормативному документі «ГОСТ 27015-86 Бумага и картон. Методы определения толщины, плотности и удельного объема».

За результатами досліджень отримані наступні характеристики зразків паперу (таб. 1).

Таблиця.

Показники якості паперових зразків

Темпера-тура варіння, °С	Тривалість варіння, хв.	Маса м ² , г	Товщина листа, мм	Щільність, г/см ³	Питоми об'єм см ³ /г	Вологість, %	Ступінь проклеювання, мм
90	90	20	0,2	0,1	10	1	1
95	120	15	0,2	0,075	13	1,5	1

За результатами проведених експериментів можна стверджувати, що використання у якості сировини целюлозно-паперової промисловості берегових покладів морської трави можливе та економічно доцільне.

З таблиці 1 можна зробити висновок, що збільшення температури та тривалості обробки більше 90 хв. мало впливає на фізичні характеристики зразків паперу.

Хоча отримані зразки паперової продукції на теперішній момент не дуже відповідають вимогам до більшості паперових виробів за показниками маси, щільності, тощо, однак слід звернути увагу на те, що в ході експерименту до складу зразків не вводилися додаткові компоненти, які сприяють збільшенню маси, пружності, міцності та білизни паперу.

Відомо, що склад сировини суттєво впливає на масу отриманих зразків. Папір, отриманий з деревної сировини за умов однакової товщини буде мати більшу масу, ніж папір з альтернативної рослинної сировини.

Завданням подальшого дослідження є розробка складів волокнистих напівфабрикатів з додаванням необхідної кількості відповідних добавок, які б повністю відповідали вимогам паперової промисловості. Окремим пунктом можна вважати вивчення біологічних, антисептичних та фунгіцидних властивостей отриманих зразків з метою використання у якості пакувального матеріалу у фармацевтичній та харчовій галузі.

За результатами проведеної роботи було обґрунтовано можливість використання камки у якості альтернативної сировини целюлозно-паперової промисловості.

Практичними результатами даної роботи буде створення ефективного способу одержання паперу з морських рослин, переважно *Zostera marina*, використання яких в якості сировини забезпечує здешевлення процесу виробництва, зменшення вирубки лісів а також можливість очищення засмічених викинутими на берег водоростями ділянок узбережжя й поліпшення їхнього екологічного стану.

Література:

1. Барбаш В. А. Інноваційні технології рослинного ресурсозбереження: Навчальний посібник. Київ: Каравела, 2017. 288 с.
2. Возможности переработки соломы для производства целлюлозы в Украине. - Режим доступу URL:<https://www.ifc.org/wps/wcm/connect/494b46804090>
3. Трембус І.В. Пакувальний папір із стебел соняшнику / І. В. Трембус // Молодий вчений. - 2016. - № 3. - С. 280-284. - Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/molv_2016_3_66
4. Завод по производству целлюлозы из конопли - Режим доступу <http://tku.org.ua/>
5. Папір з опалого листя: технологію запустили у виробництво - Режим доступу <https://uain.press/news/papir-z-opalogo-lystyia-tehnologiyu-zapustyly-u-vyrobnytstvo-1357234>
- 4.
6. Кизиветтер И.В., Грюнер В.С., Евтушенко В.А. Переработка морских водорослей и других промысловых водных растений. - М.: Пищевая промышленность, 1967. - 381 с. - Режим доступу <https://findpatent.ru/patent/230/2302746.html>
7. Мостика К.В., Коптюх Л.А., Осика В.А. Аналіз вимог до паперу для пакування харчових продуктів // ТАРП. 2015. №4 (26). - Режим доступу URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/analiz-vimog-do-paperu-dlya-upakuvannya-harchovih-produktiv>
8. Иванов С.Н. Технология бумаги. Изд. 3-е., 2006, 696 с.
9. Целлюлоза, получаемая из водорослей, экологическая альтернатива традиционному производству. Новости Андалусии - Режим доступу <http://novostiandalusii.com/celuloza-vosorosli-sevilla-ekologia/>



**РАЗРАБОТКА ОПТИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СТЕКЛОВИДНОСТИ ПИВОВАРЕННОГО ЯЧМЕНЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО ПИВА**

С.Э. Логунов¹, В.В. Давыдов², В.Ю. Рудь³

¹*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, 195251, Россия*

²*Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии
ул. Институт, 5-а, Московская обл., 143050, Россия*

³*Северо-Западный открытый технический университет
ул. Якорная, 9-а, Санкт-Петербург, 195027, Россия*

e-mail: sema-logunov@ya.ru

Абстракт. Разработан метод объективной оценки стекловидности ячменя с использованием технологий компьютерного зрения. Разработан алгоритм определения общей стекловидности пробы ячменя на основании анализа ее цифровых изображений. Произведена оценка влияния ориентации объектов на результаты работы алгоритма. Оценена повторяемость результатов при одинаковой ориентации объектов. Впервые реализована функция оценивания выравненности проб по показателю «стекловидность».

Введение. Ячмень является одной из важнейших сельскохозяйственных культур и занимает второе место по объемам валового сбора в Российской Федерации после пшеницы [1-7]. Ячмень используется для изготовления муки, крупяных изделий, комбикормов, а часть специализированных сортов нашли свое применение в качестве основного сырья для пивоварения. В зависимости от условий окружающей среды многие растения при росте и созревании изменяют свои качества [1-3, 8-13]. В условиях ухудшения экологической обстановки в мире [13-19], на различные растения оказываются многочисленные вредные воздействия. Начиная с радиации, дождями с химически опасными элементами, кончая электромагнитным излучением, от близ расположенных объектов [16-27]. Это изменяет их физическую структуру и химический состав, что влияет на качество сельхозпродукции [3, 9, 13, 28]. Поэтому разработка новых методов позволяет расширить возможности исследования влияния экологии на сельскохозяйственные растения, а также разработать способы, которые при созревании культуры снижали это негативное влияние. Это с одной стороны. Повысит качество выпускаемой продукции, например, из ячменя, с другой стороны уменьшит затраты на электроэнергию, которая требуется для дополнительной очистки и обработки ячменя перед его использованием.

Из всех показателей качества пивоваренного ячменя одним из наиболее важных является стекловидность. Данный показатель широко используется производителями солода для оценки выравненности проб, кроме того, стекловидность, как показатель, отражающий особенности внутренней структуры зерна, связана с содержанием белка. При этом методом оценки стекловидности является исключительно органолептический контроль, поскольку

наличие плотных плодовых оболочек зерен ячменя значительно ослабляет проходящее оптическое излучение, а значит делает невозможным использование стандартного оборудования – диафаноскопов. Использование ЯМР спектрометров и релаксометров [5, 6, 12, 28-33] не позволяет проводить тестирование продукции в больших объемах. Только выборочные тесты. Использование электромагнитного излучения [34, 35] приводит к изменению вкусовых качества ячменя, что сказывается на дальнейшем качестве производимой из него продукции, например, пива. Еще одной особенностью анализа стекловидности ячменя является необходимость предварительного суточного замачивания и последующей сушки при низкой температуре. Данная операция выполняется до анализа зерна экспертом, поскольку в пробе могут присутствовать зерна с ложной стекловидностью, выглядящие как стекловидные, но отличающиеся по плотности и внутренней структуре. Таким образом существует необходимость в разработке достоверного количественного экспресс-метода оценки стекловидности пивоваренного ячменя и оборудования для его реализации.

Описание экспериментальной установки и методики проведения исследований.

Для проведения экспериментальных исследований использовалось устройство, вид в разрезе которого представлен на рисунке 1. Устройство содержит два источника излучения, верхний и нижний, работающие в видимом и инфракрасном (ИК) диапазонах соответственно, рассеивающей пластины, прозрачной кассеты для размещения исследуемых образцов зерна в зоне анализа и телевизионной камеры с объективом.



Рисунок 1. Схема экспериментальной установки: 1 – модуль верхней подсветки; 2 – узел регистрации; 3 – кассета для размещения образцов, 4 – светорассеивающая пластина, 5 – модуль нижней подсветки (ИК)

Методика проведения экспериментов заключалась в следующем: перед началом измерений выполнялась фотометрическая, колориметрическая и метрическая калибровка системы. Эти калибровки очень часто применяются в различных фотометрических устройствах и квантовых приборах [36-44]. Исследуемые образцы зерна размещались в специальной кассете на 100 ячеек (рисунок 2), подсвечивались нижним источником света, после чего получали изображения зерен режиме «на пропускание». Полученные изображения переводились в

градации серого, сегментировались и обрабатывались алгоритмом расчета общей стекловидности.



Рисунок 2. Размещение образцов ячменя в кассете

Алгоритм обработки результатов исследования проб (определение стекловидности) был реализован в программной среде MATLAB. После обработки изображений проб на экран монитора выводилась информация о количестве стекловидных, частично-стекловидных и мучнистых зерен в пробе.

Описание алгоритма определения стекловидности пробы ячменя на основании анализа цифровых изображений зерен.

Алгоритм определения стекловидности основан на расчете интегрального показателя пропускания каждого зернового компонента и сравнении его со значениями, полученными экспертами отрасли для использованных в работе образцов. В качестве исходного бралось изображение исследуемых образцов, полученное в режиме съемки с увеличенным временем экспонирования. Для данного изображения в каждой области интереса подсчитывалась средняя интенсивность пикселей, далее полученное значение сравнивалось с установленными пороговыми значениями интенсивности, соответствующими стекловидным и мучнистым зернам. Этот прием в алгоритмах часто применяется для обработки различных оптических изображений [42-45]. По завершению работы алгоритма выполнялся расчет общей стекловидности (O_c) по формуле (1):

$$O_c = P_c + \frac{C_c}{2} \quad (1)$$

где P_c – количество полностью стекловидных зерен, шт.;
 C_c – количество частично стекловидных зерен, шт.

После добавления в программу пороговых значений коэффициента пропускания (коэффициент пропускания более 0.53 – стекловидность высокая, менее 0.48 – стекловидность отсутствует, 0,48-0,53 – частичная стекловидность) появилась возможность производить классификацию зерен по стекловидности и выполнять финальный расчет показателя «общая стекловидность». В результате работы программы выводились изображения пробы с

соответствующими зерновкам коэффициентами пропускания, значение общей стекловидности, а также гистограммы распределения зерен по коэффициенту пропускания (рисунки 3-4).

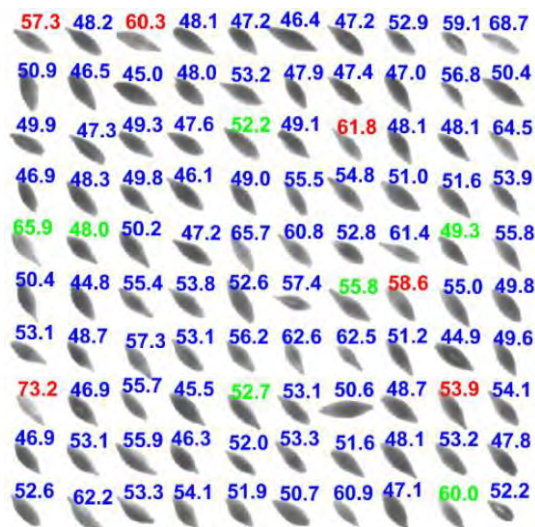


Рисунок 3. Пример результатов для сорта ОЗ. На рисунке цветом обозначено: красный – стекловидное, зеленый – частично-стекловидное, синий

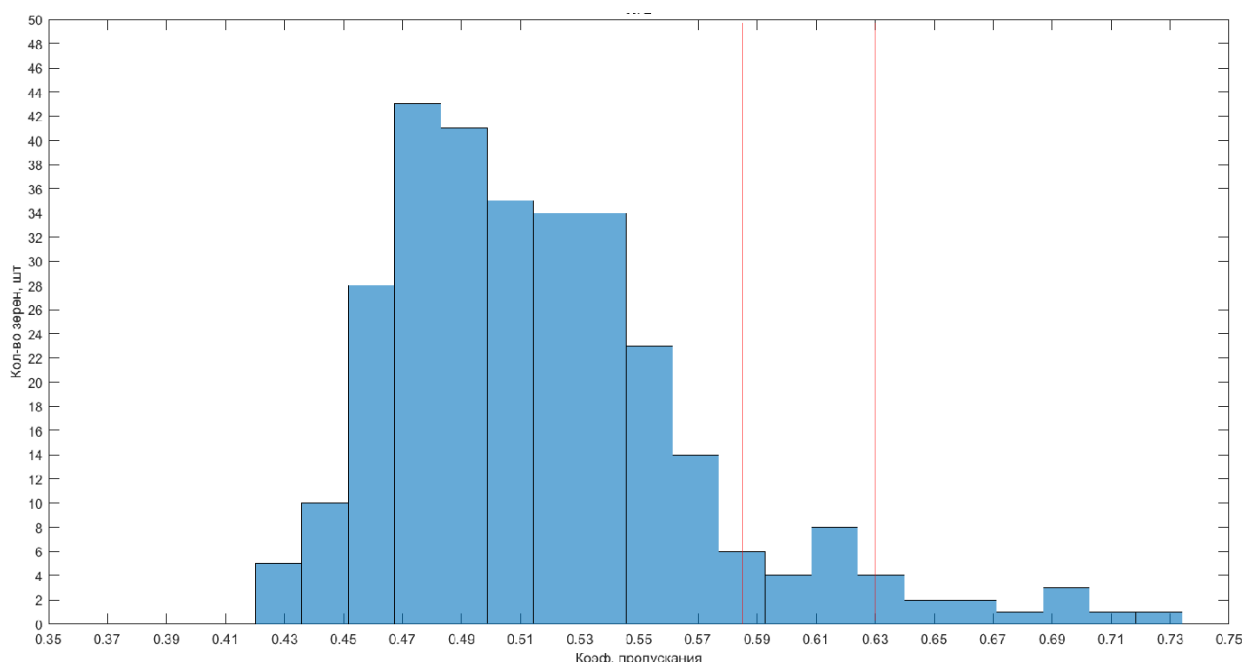


Рисунок 4. Пример результатов для сорта ОЗ. Гистограмма распределения зерен по коэффициенту пропускания.

Полученные распределения могут быть использованы экспертами отрасли для оценки выравненности пробы, поскольку для зерен с различной стекловидностью, характерна различная способность поглощать влагу и скорость прорастания.

Влияние ориентации образцов на результаты расчета общей стекловидности оценивалось при помощи коэффициента вариации. Коэффициент вариации составил 4,6%. Таким образом, при проведении измерений важно иметь в виду, что данный фактор может давать расхождение в результатах измерений в пределах 5 %, что лежит в рамках значений, указанных для повторных измерений стекловидности.

Заключение

Разработан алгоритм определения общей стекловидности пробы ячменя на основании анализа ее цифровых изображений позволяет получать более достоверную информацию чем ранее используемые методы. Произведена оценка влияния ориентации объектов на результаты работы алгоритма, коэффициент вариации составил 4,6 %. Оценена повторяемость результатов при одинаковой ориентации объектов. Отклонение в значениях составило не более 1,1 %. Реализована функция оценивания выравненности проб по показателю «стекловидность».

Необходимо отметить, что разработанный метод позволит значительно сократить время анализа качества зерна ячменя для получения достоверного результата.

Литература:

1. N.N. Kabal'nova, S.A. Grabovskiy, N.M. Andriayshina, L.R. Valiullin, I.S. Raginov, and Y.U. Murinov, *Letters in Drug Design and Discovery* 14(12), 1409-1414 (2017)
2. G. Shafeev, E. Barmina, L. Valiullin, A. Korshunov, and R. Denisov, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 390(1), 012016 (2019)
3. M. Kozar, L. Sabliy, M. Korenchuk, S. Makeev, A. Korshunov, and V. Kosolapov, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 390(1), 012002 (2019)
4. E. Gryznova, Y. Batov, and N. Myazin, *E3S Web of Conferences* 140, 09001 (2019)
5. V.V. Davydov, V.I. Dudkin, N.S. Myazin, and V.Yu. Rud', *Instruments and Experimental Techniques* 61(1), 140–147 (2018)
6. V.V. Davydov, E.N. Velichko, N.S. Myazin, and V.Yu. Rud', *Instruments and Experimental Techniques* 61(1), 116–122 (2018)
7. N. Myazin, Y. Neronov, V. Dudkin, and V. Yushkova, *MATEC Web of Conference* 245, 11013 (2018)
8. D. Nikolaev, V. Chetiy, and V. Dudkin, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 578(1), 012052 (2020)
9. N. Myazin, V. Davydov, V. Yushkova, and V. Rud', *Environmental Research, Engineering and Management* 75(2), 28–35 (2019)
10. V. Yushkova, G. Kostin, R. Davydov, V. Dudkin, and L. Valiullin, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 390(1), 012016 (2019)
11. E. Gryznova, N. Grebenikova, D. Ivanov, and V. Bykov, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 390(1), 012044 (2019)
12. V. Davydov, E. Velichko, V. Dudkin, and A. Karseev, *Instruments and Experimental Techniques* 58(2), 234–238 (2015)
13. A. Moroz, A. Cheremisin, A. Meshalkin, and N. Semenova, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 578(1), 012006 (2020)
14. M. Petrichenko, N. Vatin, D. Nemova, N. Kharkov, and A. Staritsyna, *Applied Mechanics and Materials* 627, 297-303 (2014)
15. N. Vatin, M. Petrichenko, and D. Nemova, *Applied Mechanics and Materials* 633-634, 1007–1012 (2014)
16. V. Davydov, V. Dudkin, and A. Karseev, *Optical Memory and Neural Networks (Information Optics)* 22(2), 112–117 (2013)
17. V. Davydov, V. Dudkin, and A. Karseev, *Optical Memory and Neural Networks (Information Optics)* 23(4), 259–264 (2014)

18. V. Davydov, V. Dudkin, and A. Karseev, *Optical Memory and Neural Networks (Information Optics)* 23(3), 170–176 (2014)
19. V. Davydov, D. Nikolaev, A. Moroz, D. Dmitrieva, and V. Pilipova, *AIP Conference Proceedings* 2308, 060005 (2020)
20. V. Davydov, D. Nikolaev, G. Bukharov, and Z. Pavlova, *Proceedings of the 2020 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics, EExPolytech 2020*, 9243948, 227–229, (2020)
21. S. Smirnova, and D. Nikolaev, *Journal of Physics: Conference Series* 1695(1), 012136 (2020)
22. A. Moroz, K. Malanin, A. Krasnov, and V. Rud, *Journal of Physics: Conference Series* 1400(4), 044009 (2019)
23. A. Moroz, *Journal of Physics: Conference Series* 1368(2), 022024 (2019)
24. A. Podstrigaev, A. Smolyakov, and N. Grebenikova, *Lecture Notes in Computer Science (including subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics)* 11660 LNCS, 525–533 (2019)
25. A. Moroz, *Lecture Notes in Computer Science (including subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics)* 11660 LNCS, 710–718 (2019)
26. A. Moroz, K. Malanin, and A. Krasnov, *Proceedings of the 2019 Antennas Design and Measurement International Conference, ADMInC 2019*, 8969090, 114–116, (2019).
27. V. Davydov, V. Fadeenko, V. Fadeenko, N. Popovskiy, and V. Rud, *E3S Web of Conferences* 140, 07006 (2019)
28. V. Davydov, V., Dudkin, and A. Karseev, *Journal of Applied Spectroscopy* 82(5), 794–800 (2015)
29. R. Davydov, V. Antonov, S. Makeev, V. Dudkin, and N. Myazin, *E3S Web of Conferences* 140, 02001 (2019)
30. V. Davydov, V. Dudkin, and A. Karseev, *Technical Physics* 60(3), 456–460 (2015)
31. V. Davydov, E. Velichko, V. Dudkin, and A. Karseev, *Measurement Techniques* 57(6), 684–689 (2014)
32. V. Davydov, *Russian Physics Journal* 42(9), 822–825 (1999)
33. V. Davydov, A. Cheremiskina, E. Velichko, and A. Karseev, *Journal of Physics: Conference Series* 541(1), 012006 (2014)
34. N. Myazin, V. Dudkin, N. Grebenikova, V. Rud', and A. Podstrigaev, *Lecture Notes in Computer Science (including subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics)* 11660 LNCS, 744–756 (2019)
35. A. Moroz, *Journal of Physics: Conference Series* 1410(1), 012212 (2019)
36. N. Lukashov, *Journal of Physics: Conference Series* 1236(1), 012068 (2019)
37. A. Valov, R. Davydov, V. Rud, and A. Grevtseva, *Journal of Physics: Conference Series* 1326(1), 012040 (2019)
38. R. Davydov, and V. Antonov, *Journal of Physics: Conference Series* 769(1), 012060 (2016)
39. R. Davydov, V. Antonov, and N. Kalinin, *Journal of Physics: Conference Series* 643(1), 012107 (2015)
40. R. Davydov, V. Antonov, D. Molodtsov, and A. Trebukhin, *Advances in Intelligent Systems and Computing* 692, 915–920 (2018)
41. M. Natorkhin, A. Bobyl, A. Cheremisin, and M. Sokolov, *Journal of Physics: Conference Series* 1236(1), 012011 (2019)
42. K. J. Smirnov, S. F. Glagolev, and G.V. Tushavin, *Journal Physics: Conference Series* 1124(1), 022014 (2018)
43. K. Smirnov, V. Medzakovskiy, V. Vysoczky, and S. Glagolev, *Journal of Physics: Conference Series* 917(6), 062019 (2017)
44. K. Smirnov, S. Glagolev, N. Rodygina, and N. Ivanova, *Journal of Physics: Conference Series* 1038(1), 012102 (2018)
45. S. Logunov, V. Rud, R. Davydov, A. Moroz, and K. Smirnov, *Journal of Physics: Conference Series* 1326(1), 012024 (2019)



Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2021 р.)

Handbook of the XXII International Science Conference
«Ecology. Human. Society» (2021 Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

<https://doi.org/10.20535/EHS.2021.233491>

UDC 504.054

**PROPERTIES AND RECYCLING FEASIBILITIES OF MUNICIPAL SOLID WASTE
INCINERATION RESIDUES: ISSUES FOR KAUNAS WASTE INCINERATION PLANT,
LITHUANIA**

G. Matīzenok¹, I. Pitak², A. Baltušnikas², R. Kriukienė², S.I. Lukošūūtė², G. Denafas^{1,2}

¹Kaunas University of Technology

Radvilėnų pl. 19, LT-50254, Kaunas, Lithuania

²Lithuanian Energetic Institute

Breslaujos g. 3, LT-44403, Kaunas, Lithuania

e-mail: gytis.matizenok@ktu.edu

Municipal solid waste (MSW) is considered waste from households, as well as other waste, that is in nature or composition similar to waste from households. Mainly MSW consists of paper, cardboard, plastics, glass, organic matter and metals. Continuously growing worldwide population, improved living standards and urbanisation processes increase the amount of generated waste. Most simple, inexpensive and convenient way to dispose MSW is landfilling which has the highest negative environmental impact, just landfill sites contribute 20% of the global anthropogenic methane emissions [2].

Collected waste pre-processing makes it possible to recover and reuse valuable resources such as plastics, paper fibers and metals. For instance, manual separation can further extract material for recycling. Especially efficient use of MSW stream is preparation of refuse-derived fuel (RDF) that largely consists of plastic and fiber waste with high level of organic content. For preparation of this fuel, it is needed advanced pre-screening and processing, including mechanical–biological treatment (MBT) [8]. Using MBT facilities for MSW treatment is a common practice throughout Europe. In the treatment process stages, from waste can be quickly and safely driven out of moisture, producing dry output that later can be prepared for incineration. In 2020, Kaunas MBT facility has processed 142,59 thousand tons of MSW, from which 55,94 thousand tons of RDF were transported for incineration to Kaunas and Klaipėda waste incineration plants. About 1780 tons of recovered material such as (PET, HDPE, LDPE, ferrous and nonferrous metals) were recycled. 30,1 thousand tons of waste were sent to landfill [4].

Municipal solid waste incineration (MSWI) is a waste management technology that has increasingly been adopted around the world [12]. Substantial amount of total waste mass and volume is lost, when bottom ash is generated by waste incineration plants. The primary type of waste supplied to the municipal incineration plants is household waste [3]. It is very common before incinerating municipal waste to include pre-processing. On this day in Lithuania there are 3 working MSWI plants, located in Klaipėda, Kaunas and capital Vilnius. In these plants, incineration process is based on

moving grate principle. After incineration of waste feed in primary combustion chamber, generated bottom ash and slag and also settled dust on boilers are considered non-hazardous waste and in accordance with EU 2008/98/EB Directive are marked by 19 01 12 and 19 01 16 codes, which are identified as treated waste after waste treatment installations, in this case incineration. Kaunas waste incineration plants available to incinerate MSW amount is 200 thousand tons. Facility uses cogeneration processes to produce heat and electricity power to Kaunas region [10].

Bottom ash is a heterogeneous mixture of slag that contains glass and metal residues in varying proportions. Main chemical contents of bottom ash are silicon oxides and aluminium. Other compounds are from mineral origin, sulfates, chlorides, ferrous and non-ferrous metals and unburned organics. Elemental composition in bottom ash depends mainly by the source that is fed for incineration and type of combustion system. Bottom ashes tends to have high concentrations of heavy metals, which are very toxic environmental pollutants.

Within the Ministry of Environment of the Republic of Lithuania there has been made a new legislative project document, regarding bottom ash and slag treatment and handling process environmental protection requirements. Kaunas waste incineration plant is especially effected by this document, as its main waste output is bottom ash and slag. With these new requirements non-hazardous waste of bottom ash and slag has to be kept from any natural effects (wind, precipitation), final metal residue concentrations may not exceed 5% of total waste mass, total organic carbon must not be higher than 3% and loss-on-ignition must be less than 6%. In the requirements it is also stated that heavy metal (arsen, lead, cadmium, copper, nickel, mercury, zink), chloride, sulfate and cyanide leached concentrations would not exceed determined limit values. Also after pretreatment processes bottom ash fractions have to meet all technical requirements, listed in the functional requirements for building elements for earth construction sites.

Kaunas WI plants bottom ash is treated with advanced dry recovery (ADR) dry separation technology. Worldwide, it is used to treat up to 5 million tons of MSWI bottom ash annually [6]. Using dry screens, magnets, wind sifters, eddy current separators and the ADR, the process separates ferrous and non-ferrous metals from the BA generating mineral fractions of different grain sizes (0–2 mm, 2–5 mm, 5–12 mm and 12–50 mm). No waste water or sludge is generated in the process [5].

The aim of the research study was to analyse Kaunas waste incineration plants bottom ash elemental and molecular composition using x-ray diffractions (XRD) and scanning electron microscopies energy-dispersive X-ray spectroscopies (SEM-EDS) analytical techniques. Also, it was important to investigate the bottom ash treatment process using ADR technology and possibilities of utilizing processed material in civil engineering and concrete products. For utilization possibility certain conditions have to be met and recovered mineral fractions chemical properties must not exceed established national limit values.

In XRD analysis of treated bottom ash from Kaunas MSWI plant, first samples most predominant mineral materials were barium bismuth lead oxide - 58,89 wt.% and quartz 30,92 wt.%. Other included calcium carbonate – 10,19 wt.%, potassium magnesium silicate – 2,72 wt.%. In another sample highest concentration was of calcium carbonate – 25,41 wt.%, silicon oxide – 22,49 wt.% and dolomite – 19,33 wt.%, magnetite – 16,21 wt.%. XRD analysis results are filled in Table 1.

Table 1.

XRD analysis of treated MSWI bottom ash, sample 1 and sample 2 results.

Sample 1						
Name of material	Quartz	Barium Bismuth Lead Oxide	Potassium Magnesium Silicate	Calcium Aluminum Oxide	Calcium Carbonate	
Material, elemental composition formula	SiO ₂	Ba(Bi _{0.55} Pb _{0.45})O ₃	K ₂ MgSiO ₄	CaAl ₂ O ₄	CaCO ₃	
Concentration	0.309189	0.588879	-	-	0.101931	
Scale factor	0.253959	0.103409	0.0271903	0.0195162	0.0873079	
Figure of merit	56%	36%	28%	22%	41%	
Sample 2						
Name of material	Silicon Oxide	Dolomite	Calcium Carbonate	Magnetite	Gypsum, syn	Cristobalite
Material, elemental composition formula	SiO ₂	CaMg(CO ₃) ₂	CaCO ₃	Fe ₃ O ₄	CaSO ₄ 2 H ₂ O	SiO ₂
Concentration	0.224902	0.193321	0.254137	0.162145	0.0796461	0.085848
Scale factor	0.77318	0.275376	0.27787	0.117117	0.155609	0.0615106
Figure of merit	57%	37%	36%	34%	34%	14%

Using SEM-EDS analytical technique treated BA samples elemental composition has been determined. In the first sample, most common elements included: oxygen, calcium, silicon, lead and platinum. In the second sample, predominant elements were: oxygen, calcium, iron, silicon, gold and aluminum. It is important to understand that SEM-EDS analytical techniques results are highly dependent on the position in which an electron beam hits the analyte. Treated MSWI bottom ash elemental composition are filled in Table 2.

Table 2.

Bottom ash elemental composition with SEM-EDS analytical technique.

Sample 1			Sample 2		
Element	wt. %	at. %	Element	wt. %	at. %
O	45.35	67.42	O	42.26	66.91
Ca	20.33	12.07	Ca	12.72	8.04
Si	11.28	9.55	Fe	12.58	5.71
Pb	4.53	0.52	Si	10.28	9.27
Pt	4.13	0.50	Au	8.63	1.11
Al	3.74	3.29	Al	3.92	3.68
Na	3.39	3.50	Tl	2.38	0.29
W	1.43	0.19	Hg	1.58	0.2
Co	1.33	0.54	Na	1.58	1.74
K	1.09	0.66	S	1.31	1.03
Cl	0.88	0.59	K	1.19	0.77
Mg	0.76	0.74	Mg	0.90	0.94
Au	0.88	0.07	Cr	0.21	0.10
Hg	0.76	0.06	Co	0.18	0.08
Cu	0.60	0.09	Ti	0.17	0.09
Ti	0.22	0.11	Cu	0.11	0.04
Mn	0.22	0.09			

Heavy metal leaching depends on the solvent of extraction, pH and also from solid and liquid matter ratio [7]. The leaching of hazardous substances from municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash (BA) has been studied in many different scales for several years [5]. Vilnius Gediminas Technical University has performed leaching tests of UAB "FORTUM KLAIPEDA" (Ltd.) waste incineration plants bottom ash. Research was carried in accordance with LST EN 12457 2: 2003 standard, a compliance test for leaching of granular waste materials and sludges, when liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm [13]. Main goal of the research study was to determine and clarify: MSWI bottom ash toxicity level, treatment and recycling possibilities. According to standard, 4mm diameter fraction of MSWI bottom ash is tested for leachability, because in many literatures it is stated that this material fraction is most likely to have

toxic elements in its composition. Three different ash samples have been tested in the research: specially pretreated, mechanically separated with magnet for metal scraps and untreated MSWI bottom ash fractions. For leachability test deionized water ($5 < \text{pH} < 7,5$) has been used, its electric conductivity – 0,5 mS/m. After eluates chemical composition elemental analysis, it was observed that leached elemental concentrations (iron and heavy metals) changes depending if bottom ash is pretreated beforehand. This depletion of MSWI bottom ash heavy metal concentration in pretreated fraction may be a result of elemental iron adsorption of heavy metals. Presumptions can be taken that after removing iron particles from bottom ash, heavy metals are also removed. The results showed that after the leaching test was performed the levels of other analytes of interest in the eluate did not exceed the limit values in accordance with the 1999/31/EC Directive for landfill non-hazardous waste [9].

Denmark, Sweden and Finland are good examples, how residual products from energy production can be used as a substitute for the materials such as sand and gravel. These northern Europe countries Ministries of Environment have issued a legalization that regulates the handling of this type of materials. The legalization is intended to be a specialized instrument, which simplifies the administration of recycling [11]. Furthermore, the legal document lays out the designated projects rules and limitations based on treated bottom ashes analyses. Swedish and Finnish MarA-act promotes recovery of waste by specifying the conditions under which, if fulfilled, the use of treated bottom ash fractions would not require an environmental permit. By closely monitoring ash leachability for harmful substances and deciding at what conditions and in what areas it can be used, responsible recycling of waste has been achieved. With advanced technology mineral bottom ash fraction can be utilized in construction and concrete products. Examples of recycling include: field and road structures, paving stones, modular bricks for making noise walls, support walls, waste sorting points, and various other storage solutions.

In the following research of Kaunas waste incineration plants bottom ash, using XRD and SEM-EDS methods, it was investigated 4 different treated wastes granulometric fractions elemental and mineralogical composition. Treated bottom ash fractions moisture contents determination at different conditions. Leachability tests by water and other solvents to determine leached harmful substance concentrations, will also be included. Based on performed results using XRD analysis, bottom ash fractions most dominant minerals were: silicone dioxide, dolomite, barium bismuth lead oxide and calcium carbonate. SEM-EDS methods analysis for elemental composition revealed that treated bottom ash has the highest elemental concentrations of oxygen, silicon, calcium and iron. Smaller concentrations were found of non-ferrous metals and elements such as: potassium, magnesium, sulfur and chloride. Northern Europe countries experience suggests that after thoughtful regulation of Kaunas waste incineration plants treated with bottom ash, this waste can be safely recycled for constructions and concrete products.

Acknowledgements:

The authors would like to thank UAB Kauno „Švara”, UAB „Kauno kogeracinė jėgainė”, Kaunas Lithuanian Energetic Institute and Suomen Erityisjäte Oy (ltd.) for providing helpful information and participating in the research study.

References:

1. Mastellone, M. L. (2015). Waste management and clean energy production from municipal solid waste (p. 173). Nova Publishers.
2. Danthurebandara, Maheshi & Passel, Steven & Nelen, Dirk & Tielemans, Yves & Van Acker, Karel. (2013). Environmental and socio-economic impacts of landfills.

3. Hans Møller, Sampling of heterogeneous bottom ash from municipal waste-incineration plants, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2004.03.016>.
4. Kauno RATC (2021). Activity report. Access via the Internet <https://www.kaunoratc.lt/veikla/veiklos-ataskaitos/>
5. Sormunen L. A, Kolisoja P. Construction of an interim storage field using recovered municipal solid waste incineration bottom ash: Field performance study.
6. Suomen Erityisjäte Oy, MSWI bottom ash. Access via the Internet <https://www.erityisjate.fi/services-and-products/mswi-bottom-ash/>
7. Lam, Charles & Ip, Alvin & Barford, John & McKay, Gordon. (2010). Use of incineration MSW ash: A review. Access via the Internet https://www.researchgate.net/publication/45267239_Use_of_incineration_MSW_ash_A_review.
8. Fitzgerald, G.C. (2013). Pre-processing and treatment of municipal solid waste (MSW) prior to incineration. Waste to energy conversion technology (p. 55). Woodhead publishers.
9. Skridaila, Kęstutis & Zagorskis, Alvydas. (2016). Komunalinių atliekų deginimo metu susidariusių dugno pelenų išplovimo ir eliuato cheminės sudėties tyrimai. Access via the Internet https://www.researchgate.net/publication/310622555_KOMUNALINIU_ATLIEKU_DEGINIMO_METU_SUSIDARIUSIU_DUGNO_PELENU_ISPLOVIMO_IR_ELIUATO_CHEMINES_SUDE_TIES_TYRIMAI
10. Kauno kogeneracinė jėgainė (2020). First waste feed is transported to Kaunas cogeneration plant. Access via the Internet <https://kkj.lt/aktualu/naujienos/i-kauno-kogeneracine-jegaine-pradedamos-vezti-pirmosios-atliekos/101>
11. J. Hjerimitslev, Handling of residuals from energy production, technology report (2019).
12. Santos, Rafael M, Mertens, Gilles, Salman, Muhammad, Cizer, Özlem, & Van Gerven, Tom. (2013). Comparative study of ageing, heat treatment and accelerated carbonation for stabilization of municipal solid waste incineration bottom ash in view of reducing regulated heavy metal/metalloid leaching.
13. Lietuvos standartizacijos departamentas. (2003). Atliekų apibūdinimas. Išplovimas. Iš grūdėtų atliekų išplautų medžiagų ir dumblo sudėties atitikties tyrimas. 2 dalis. Vienpakopis partijos (tyrinio) tyrimas, kai skysčio ir kietosios medžiagos santykis 10 l/kg ir dalelių dydis mažesnis kaip 4 mm (dydį mažinant arba nemažinant).



MORPHOLOGICAL CONTENT AND RECYCLABILITY OF SEPARATE COLLECTED PACKAGES: A CASE STUDY FOR KAUNAS, LITHUANIA

E. Mickevičiūtė, A. Šleiniūtė, I. Pitak, T. Mumladze, A. Sholokhova, G. Denafas

Kaunas University of Technology

Radvilėnų pl. 19, Kaunas, LT-50254, Lithuania

e-mail: evelina.mickeviciute@ktu.lt

Packaging material can arise from a wide range of sources, and they are commonly used for food, medicine, household appliances, items to enclose or protect products during distribution, storage, sale, delivery, and use. Which material (paper, plastic, glass, wood, metal, multi-layer or other packaging) will be used, depends on the type and properties of the product, the purpose of the packaging and the price.

The most common packaging waste is made from paper and cardboard (40,9 %), in the second place is plastic package waste (19 %), glass packaging waste accounts for 18,7 %, woods – 16,1 %, metal – 5 % and 0,3 % – other package waste (see Figure 1) (Eurostat, 2020). However, to sort waste into these fractions is not enough in order to ensure high rate recycling and recovery of materials because of different properties of materials.

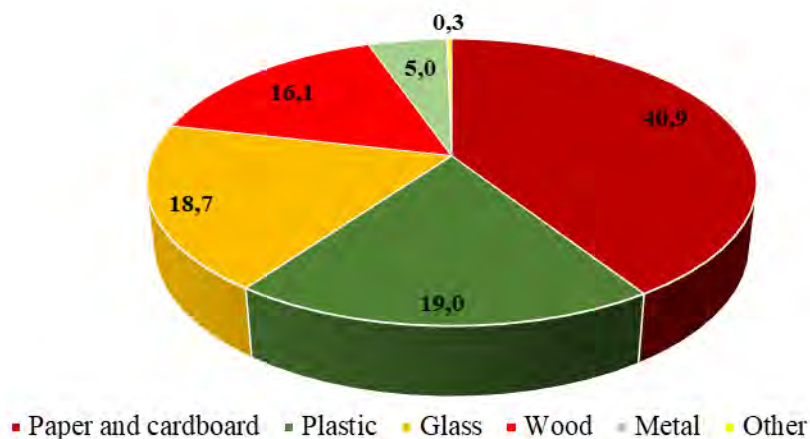


Figure 1. Packaging waste generated by packaging material (%), EU-27, 2018 (Eurostat, 2018)

Plastic is becoming more widely used material in packaging due to its properties such as low density and thermal conductivity, chemical resistance, transparency, lightness, cheap manufacturing process, easy moulding, more simple technological recycling, etc. Most common used polymers for package are thermoplastics, which covers almost 85 % of overall plastic market demand (such as polyethylene terephthalate (PET), high density polyethylene (HDPE), low density polyethylene (LDPE), polyvinyl chloride (PVC), polypropylene (PP), and polystyrene (PS)), while the thermosets

account for 15 % overall plastic market (duroplast, polyurethane (PU), polyester resin) (Hestin et al., 2017).

According to the reported data of Eurostat, it is known that the total quantity of generated packaging materials rose by 6,7 million tonnes from 2008 to 2018 (approximately + 9,4 %). It is estimated that in 2018 EU had 174 kg of packaging waste per inhabitant (the total volume per inhabitant from 2008 to 2018 increased by 12.4 kg). In 2008-2018 the recycling rate of packaging waste increased from 60.4 % to 66.3 % while the recovery (recycling, energy recovery and other forms of recovery) rose from 73.8 % to 80.9 % during this period. All EU countries should achieve the target to recover 60 % material from packaging waste. Although recycling is the main form of recovery in all countries, energy recovery from packaging waste still contributes significantly to the overall recovery rate.

To conserve the planet's resources, it is important to monitor and evaluate packaging waste recycling rates and analyze their potential. To reach the sustainable development goals, EU is committed to recycle 70 % of all packaging waste by 2030, in line with the priorities of the waste hierarchy (European Parliament, 2018). Based on the data of Eurostat (2018), in 2018 Lithuania recycled 60,7 % package waste and it was in the first place in EU according to the recycling rate of plastic packaging waste, (recycled 69,3 % plastic waste). Although most EU countries have already met some of the EU's packaging recycling targets projected for 2025 or even 2030, they still face with the recycling problems of wooden, aluminium (multilayer) and other plastic packaging waste. To evaluate the possibilities of increase of the package waste recyclability and recovery rates in Lithuania, this study is focused specifically on the analysis of recycling opportunities of the morphological composition of packaging waste collected separately in Kaunas city private households.

The aim of investigation is to analyse the morphological composition of packaging waste collected separately in Kaunas city private households and to evaluate its recycling possibilities. The analysis of the mixture of paper, plastic and metal packaging waste was performed in the winter and spring (one time per month) in the waste management company JSC "Kauno švara".

A group of students manually sorted a randomly picked pile of packaging waste. First, the waste was sorted by different morphological fractions according to the identification marks of international standards on the packaging (1 PET, 5 PP, 6 PS, etc.) (European Parliament and Council Directive 94/62/EC). Further, each fraction was assigned to the groups: currently recyclable, can be recycled outside local businesses, theoretically can be recycled, recycling options are being investigated and not recyclable (Šleiniūtė et al, 2021).

In a morphological study carried out in the sample of 21st of January 2021, the largest amount of sorted mixed packaging waste was made up of plastic and composites – 53,5 %, mix small fraction – 13,8 %, paper and cardboard – 13 %, metal – 9,5 % and textile – 6,3 % and glass – 3,9 % (see Figure 2). In the sample of the 15th of March 2021, the same trend remained, only the percentage distribution of waste in fractions has changed, plastics decreased (44 %), increased the amount of paper and cardboard (25,8 %) and mix small fraction (18,5 %), while metal and textile fractions percentage composition slightly decreased. In the sample of the 15th of April 2021, the largest fraction of packaging waste was still plastics – 34 %, a significant increase was observed in small unsortable fraction – 30,7 %, the composition of paper remained as in March – 25,4 %, a slight decrease in metal – 7,4 and textiles amounted to 1 %. Wood was also detected 0,5 %, as well as electrical and electronic equipment – 0,5 %.

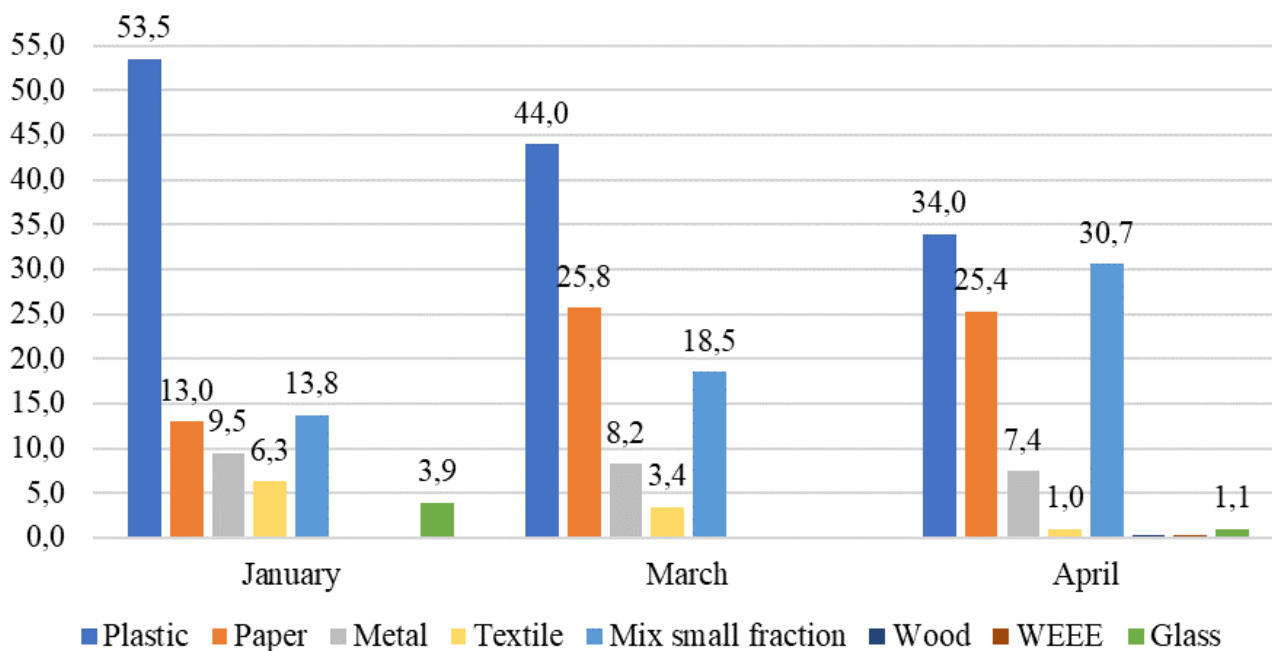


Figure 2. Distribution of packaging waste mixture in January, March, and April in Kaunas city private households, %

Observing the fractional distribution of packaging waste in Kaunas city private households in January, March and April, a tendency of decrease of plastic waste and increase of small, unsorted fractions can be seen.

More than 40 % of all package waste in the sample of January are actually recycled, including paper, PET, LDPE, HDPE packaging, tetrapacks and all metal (see Figure 3). Also, more than 15 % of packaging waste (glass, polyurethanes, polystyrene foam, part of heavy plastic) could be recycled in other Lithuanian waste recycling companies. Another 6,7 % of packaging consisting of rigid polypropylene and polystyrene packaging (containers, boxes, tools) are possible to recycle. Flexible packaging containing aluminium accounts for 2 % of packaging waste and its recycling potential is currently being investigated. 35,9 % waste (small, unsorted fraction, part of heavy plastic, textile and other flexible plastic) is unsuitable for recycling, suitable only for incineration.

A similar but slightly better situation was observed in the March and April samples. 59,1 % of all package waste in sample of March are recyclable, they can actually be recycled 4,3 %, possible to recycle 10 %, investigated for recycling 1,5 % and 25,1 % not recyclable. 49,5 % of all package waste in sample of April are recyclable, can be recycled 9,2 %, possible to recycle 4,9 %, investigated for recycling 0,8 % and 35,6 % not recyclable.

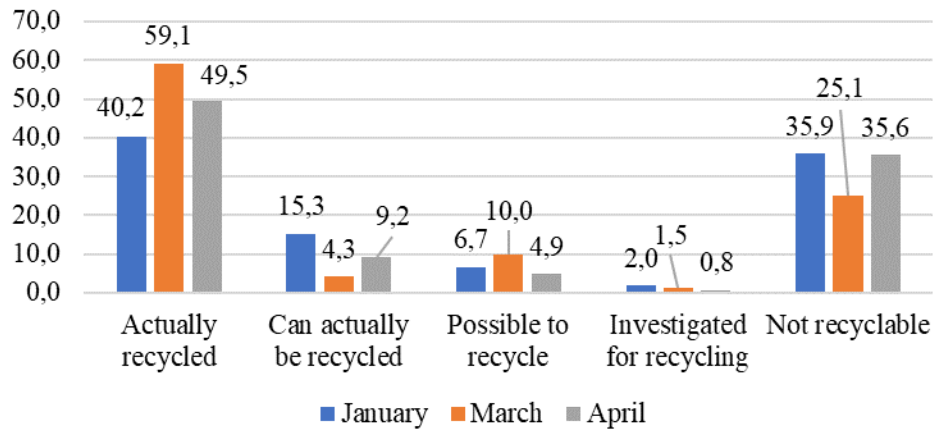


Figure 3. Recyclability possibilities of package mixture waste composition in Kaunas city private households in January, March, and April, %

Packaging waste contains various types of materials. The distribution of percentage composition in the studied samples is shown in the picture below (see Figure 4).

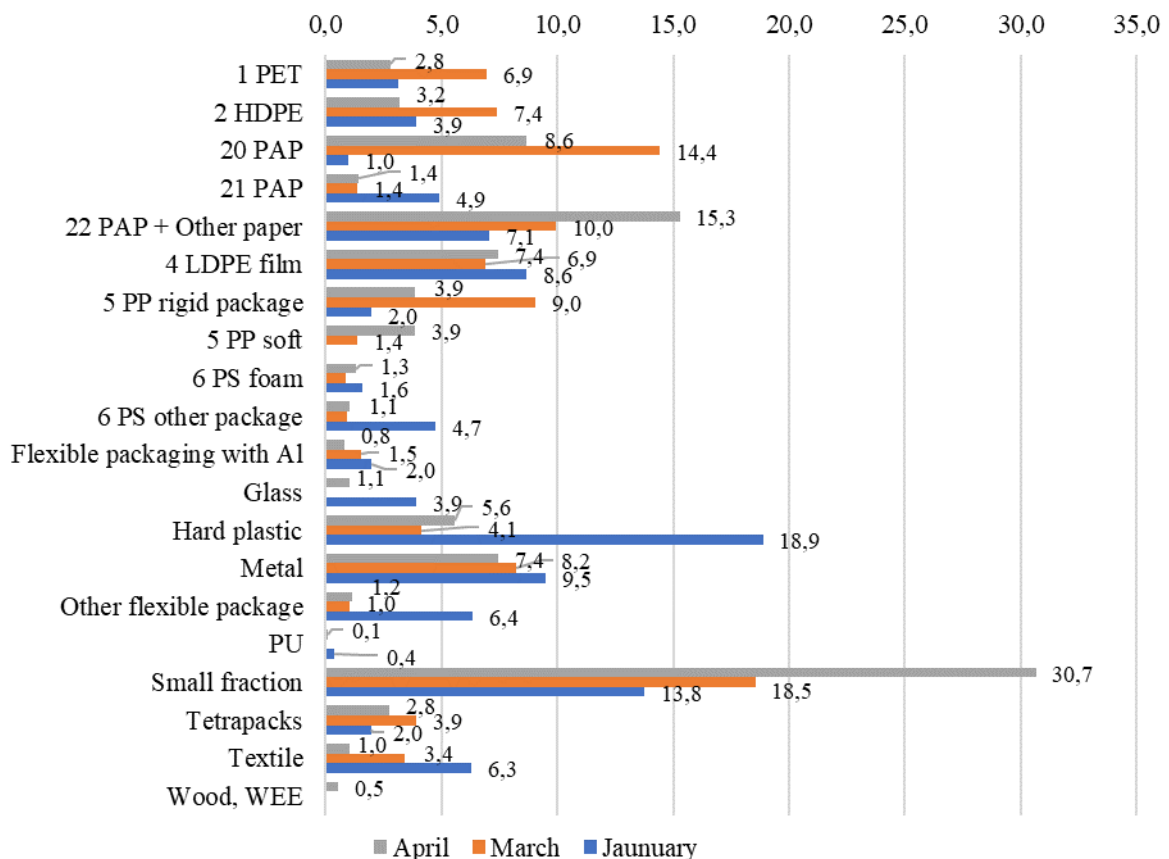


Figure 4. Distribution of packaging waste mixture in Kaunas city private households in January, March, and April, %

The composition of sorted plastic in the packaging waste mixture in private households in Kaunas city is shown in a picture below (see Figure 5). Based on the different recycling options for the same code plastic waste and the quantities, morphological fractions of plastic according to the identification marks are separated to subs fraction based on the physical properties (soft, rigid, foam).

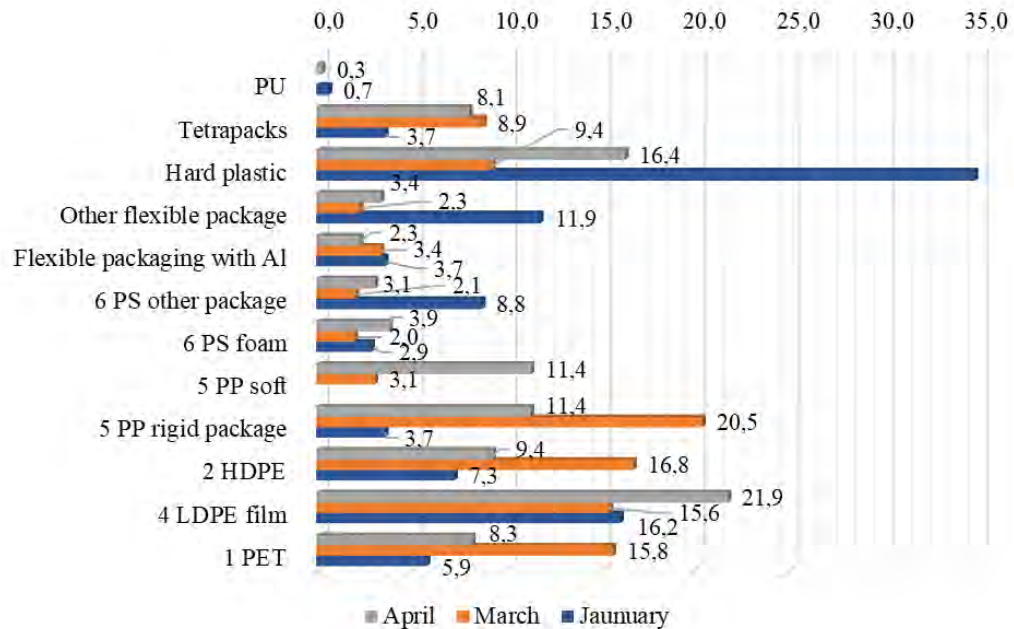


Figure 5. Plastic composition in package waste mixture in Kaunas city private households in January, March, and April, %

Assessing the plastic part in January, March and April waste samples separately, it was observed that in all samples the largest amount was of plastics that are actually recycled: 31 % of plastics in January (including 5,9 % PET, 16,2 % LDPE, 7,3 % HDPE, 3,7 % tetrapacks), 41,5 % in March (including 15,8 % PET, 15,6 % LDPE, 16,8 % HDPE, 8,9 % tetrapacks), 47,7 % April (including 8,3 % PET, 21,9% LDPE, 9,4 % HDPE, 8,1 % tetrapacks) (see Figure 6).

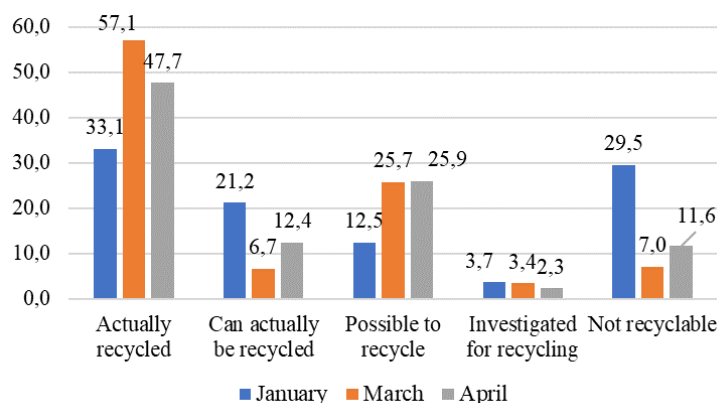


Figure 6. Recyclability possibilities of plastics waste composition by month in Kaunas city private households in January, March, and April, %

The share of plastics that could be recycled in other companies was 21,2 % in January, 6,7 % in March, and 12,4 % in April (polystyrene foam can be recycled by JSC "R&R Ideas", polyurethane can be recycled by JSC "AVAGO", Vilnius).

The share of plastics, which could theoretically be recycled and is made up of other rigid packaging, was 12,5 % in January (PP – 3,7 %; PS – 8,8 %), in March – 22,6 % (PP – 20,5 %; PS – 2,1 %), and in April – 14,5 % (PP – 11,4 %; PS – 3,1 %). Unfortunately, there are no companies processing them in Lithuania yet, but JSC "Retroplast" is a company in Vilnius district that buys these plastics suitable for recycling.

Flexible packaging containing aluminium accounted for 3,7 % of the total plastic waste stream in January, 3,4 % in March, and 2,3 % in April. The possibilities of their recycling are currently being investigated by the Department of Environmental Technology of KTU (Rimšaitė et al, 2019).

Non-recyclable fraction of plastics consists of other plastic marked number 7 and partially of hard plastics, respectively, the share of non-recyclable plastic waste stream suitable only for incineration was 29,5 % in January, 7 % in March, and 11,6 % in April.

To achieve the goals of the circular economy, the development of an efficient method of recycling waste is a favorable way to save natural resources, as the materials extracted from waste can be used as a raw material in the same or another production. The study has shown that according to the obtained result studied from Kaunas private households packaging waste, it is possible to recycle about 62-73 % of collected package waste stream depending on the morphological composition. Other non-recyclable wastes are incinerated. About 2 % of waste, which recycling possibilities are under the investigation on the extraction of raw materials, are currently incinerated. It is possible to recycle 66-90 % of plastic waste stream from package waste collected by JSC "Kaunas švara" depending on the morphological composition, about 3 % of multilayer package with aluminium are investigated for recycle possibilities.

Acknowledgment JSC "Kauno švara".

References:

1. European Environment Agency, (2019). *Packaging waste recycling rates in Europe by country*. Prestudy report [viewed on 27.04.21]. Access via the Internet: https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/packaging-waste-recycling-2#tab-chart_1
2. Eurostat, (2020). *Packaging waste statistics*. Prestudy report [viewed on 27.04.21]. Access via the Internet: https://ec.europa.eu/eurostat/statisticsexplained/index.php?title=Packaging_waste_statistics#Waste_generation_by_packaging_material
3. European Parliament, (2018). *The circular economy package: new EU targets for recycling*. Prestudy report [viewed on 27.04.21]. Access via the Internet: <https://www.europarl.europa.eu/news/en/headlines/society/20170120STO59356/the-circular-economy-package-new-eu-targets-for-recycling>
4. Hestin, M., Mitsios, A., Said, S. A., Fouret, F., Berwald, A. & Senlis, V., (2017). *Deloitte Sustainability Blueprint for plastics packaging waste: Quality sorting & recycling*. Final report. Access via the Internet: <https://www2.deloitte.com/content/dam/Deloitte/my/Documents/risk/my-risk-blueprint-plastics-packaging-waste-2017.pdf>
5. European Parliament and Council Directive 94/62/EC on packaging and packaging waste. *Official Journal of the European Communities*. Access via the Internet: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:31997D0129&from=CS>
6. Rimšaitė, A., Mumladze, T., & Denafas, G. (2019). Feasibilities of Aluminium Recovery from Combined Packaging Waste. *International Journal of Agriculture & Environmental Science*, 6(6), 103–111. <https://doi.org/10.14445/23942568/IJAES-V6I6P114>
7. Šleiniūtė, A., Mumladze, T., Pitak, I. & Denafas, G. (2021). Recyclability of separate collected municipal solid waste fractions: a case study for Kaunas, Lithuania.



**РАЗРАБОТКА ФИТОЛАМП С РЕГУЛИРУЕМЫМ СПЕКТРАЛЬНЫМ СОСТАВОМ
ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОДУКТИВНОСТИ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ**

А.А. Можайко¹, В.В. Давыдов¹, В.Ю. Рудь²

¹*Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого,
ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, 195251, Россия*

²*Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии,
ул. Институт, 5-а, Московская обл., 143050, Россия*

e-mail: annaanna-1996@mail.ru

Уменьшение посевных площадей и увеличение городов привело к поиску новых способов выращивания растений, особенно овощей. В подобных условиях важна разработка технологий, сочетающих в себе увеличение продуктивности выращиваемых культур и экологичность. Самый распространенный способ - использовать теплицы. Это требует много света, увеличивая общее энергопотребление [1]. Для снижения энергозатрат используется искусственное освещение, производимое с помощью светодиодов. Использование светодиодов для биологических процессов имеет важные преимущества перед другими существующими источниками искусственного освещения. Светодиоды обладают более высокой квантовой эффективностью, более длительным сроком службы, контролируемым спектром излучения, более безопасными процедурами обращения и утилизации, а также они безвредны для окружающей среды [2].

Светодиод представляет собой тип полупроводникового диода, который позволяет регулировать спектральный состав и тем самым адаптацию фоторецепторов растений к интенсивности света, чтобы обеспечить лучший рост и влиять на морфологию растений, а также на различные физиологические процессы, такие как цветение и эффективность фотосинтеза. Светодиоды способны создавать высокий световой поток с низкой выходной излучаемой теплотой и сохранять эффективность светового потока в течение многих лет. Срок службы люминесцентных ламп составляет порядка 20000 часов, для ламп накаливания он составляет всего 1000 часов, в то время как срок службы светодиодов составляет порядка 30000 – 50000 ч и даже больше. Из-за низкой выработки лучистого тепла светодиоды могут быть расположены рядом с растениями.

Светодиодные источники излучения для освещения сельскохозяйственных культур имеют три основных подхода к получению требуемых спектров: первый – набор монохроматических светодиодов, второй - смешанный спектр светодиодов с использованием люминофоров (полноспектральный светодиод для растений) и третий – белый светодиод с люминофором (рисунок 1а).

Согласно спектру поглощения хлорофилла (рисунок 1б), синий свет и красный свет являются важными компонентами для эффективного протекания процесса фотосинтеза. Тем не менее, некоторые другие длины волн также способствуют росту растений: зеленый свет

наравне с красным и синим светом может участвовать в ходе синтеза пигментов, способных окрашивать растения, а также может использоваться для освещения нижних листьев, тем самым увеличивая скорость фотосинтеза нижних листьев.

Поглощение света хлорофиллом - А сосредоточено около 440 нм и около 660 нм, а хлорофилла – В - около 460 нм и около 650 нм. Каждое растение имеет различное соотношение хлорофилла А, В и каротиноидов, что свидетельствует о том, что для определения наиболее эффективного спектрального состава излучения для конкретного растения необходимо опираться на это соотношение. Правильно подобранный спектральный состав может стимулировать оба хлорофилла и увеличит урожай растений [3].

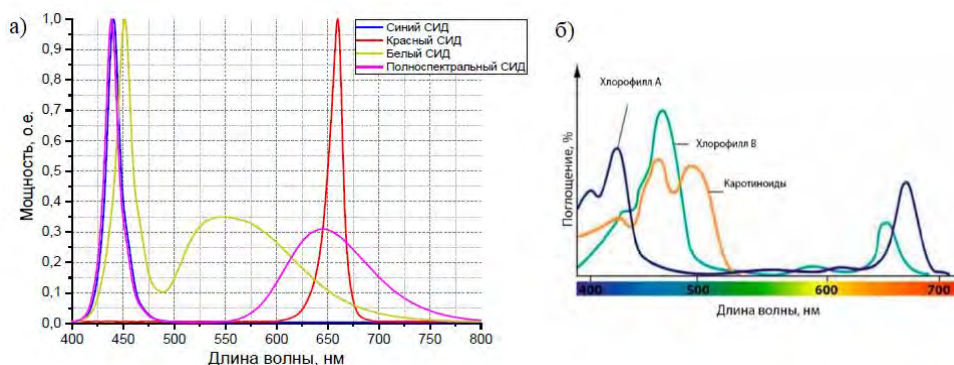


Рисунок 1. а) Сравнение спектров монохроматических светодиодов, белого и полноспектрального светодиодов с люминофором; б) Спектры поглощения основных пигментов зеленых растений.

Целью данной работы является разработка светодиодной многоволновой фитолампы с регулируемым спектральным составом излучения, поскольку выращивание растений в теплицах особенно актуально для многих районов Земли, имеющих недостаточный уровень инсоляции. В подобных условиях возникает недостаток света для растений. Во всем мире проводятся исследования по улучшению скорости роста растений и увеличения урожайности с использованием искусственных источников света [4]. Разрабатываемая светодиодная лампа позволит добиться оптимального спектрального состава облучения и наименьших энергозатрат при ее использовании.

Для исследования влияния досветки различного спектрального состава на развитие культур были выбраны как монохроматические (синий 440 нм, красный 660 нм), так и люминофорные (белый 6000 К, полноспектральный СИД (светоизлучающий диод) для растений 400 – 800 нм) светодиоды. В соответствии с требуемыми параметрами света при проращивании листовых овощей была разработана растильня с боксами, которая освещалась излучением различного спектрального состава.

Было выявлено, что для ускорения роста базилика требуется: PPFД (фотосинтетически активная радиация) – не менее 150 мкмоль/(м²·с); на 1-й день проращивания освещение не требуется; со 2-го по 4-й день необходимо освещение СИД 660 нм (К); с 4-го дня ускорение наблюдалось при освещении 30%К/70% синего (С) 440 нм. Для ускорения роста мяты: PPFД – не менее 150 мкмоль/(м²·с); проращивание с 1-го по 5-й день не требует дополнительного освещения; с 6-го по 20-й день необходимо освещение 30%К/70%С. Для ускорения роста томатов: PPFД – не менее 250 мкмоль/(м²·с); с 1-го по 10-й день активный рост наблюдался при освещении 100%К. С 11-го по 18-й день требовалось 70%К/30%С. Для наилучшего роста огурцов: PPFД – не менее 250 мкмоль/(м²·с); с 1-го по 3-й день тип освещения не влиял на рост; с 3-го по 7-й день ускорение роста наблюдалось при облучении 100%С. С 7-го по 18-й день – при освещении 70%С/30%К.

На основании полученных данных по выращиванию некоторых культур было выявлено, что для повышения роста растений необходимы два вида светодиодов в различных соотношениях плотности фотосинтетического потока фотонов на разных стадиях развития – синие 440 нм и красные 660 нм. Была разработана светодиодная лампа, которая содержит 16 синих светодиодов 440 нм и 16 красных 660 нм. Лампа содержит два диммируемых программируемых светодиодных драйвера: MOSO LDP – 105M062 и MOSO LUP – 120M062. Они включают три функции димминга, спроектированы с программируемой и постоянной мощностью, с возможностью настройки выходного тока.

Разработанная фитолампа с регулируемым спектральным составом излучения (рисунок 2) рассчитана для работы в сетях переменного тока напряжением 220 В.

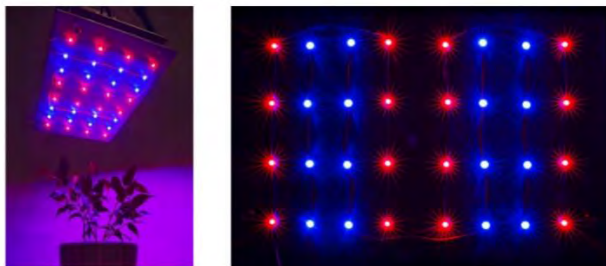


Рисунок 2. Разработанная фитолампа с регулируемым спектральным составом излучения

В результате работы на основе полученных спектрально-энергетических и температурных характеристик СИД была создана установка для выращивания сельскохозяйственных культур со светодиодным освещением различного спектрального состава. Были исследованы основные параметры роста базилика сорта «Карамельный», мелиссы сорта «Лимонная», томатов сорта «Балконное чудо», огурцов сорта «Гармонист F1». В ходе выращивания были рассчитаны основные показатели роста культур: энергия прорастания, всхожесть, появление первичных листьев, средняя и максимальная длины hypocotyle и корней.

Были выявлены оптимальные параметры излучения, способствующие ускорению выбранных модельных культур. На основании полученных результатов была разработана светодиодная многоволновая фитолампа с регулируемым составом излучения, включающая синие 440 нм и красные 660 нм светодиоды. В лампе была реализована возможность изменения спектрального состава излучения на разных этапах роста, благодаря чему, в соответствии с полученными данными развития культур, можно изменять параметры света.

Литература:

1. V. Yushkova, G. Kostin, R. Davydov, V. Dudkin, and L. Valiullin, The development of small and medium-sized businesses, as the basis for a balanced development of agriculture in Russia, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, Vol. 390, No. 1, 012016, 2019, doi: 10.1088/1755-1315/390/1/012016
2. A. Moroz, A. Cheremisin, A. Meshalkin, and N. Semenova, On the possibility of growing vegetables and fruits on the lunar base, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, Vol. 578, No. 1, 012006, 2020, doi: 10.1088/1755-1315/578/1/012006
3. M. Lazzarin, M. Meisenburg, D. Meijer, W. van Ieperen, L.F.M. Marcelis, I.F. Kappers, A.R. van der Krol, J.J.A. van Loon, M. Dicke, LEDs Make It Resilient: Effects on Plant Growth and Defense, *Trends in Plant Science*, Vol. 26, No. 5, pp. 496-508, 2021, doi: 10.1016/j.tplants.2020.11.013
4. E.S.P. Yap, A. Uthairatanakij, N. Laohakunjit, P. Jitareerat, A. Vaswani, A. A. Magana, J. Morre, C. S. Maier, Plant growth and metabolic changes in 'Super Hot' chili fruit (*Capsicum annum*) exposed to supplemental LED lights, *Plant Science*, Vol. 305, 110826, 2021, doi: 10.1016/j.plantsci.2021.110826



**ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СОРБЦІЇ ФОРМАЛЬДЕГІДУ
ЗІ СТИЧНИХ ВОД ФАРМАЦЕВТИЧНИХ ВИРОБНИЦТВ
З ВИКОРИСТАННЯМ ЗАЛІЗО-МАРГАНЦЕВОГО СОРБЕНТУ З ВІДХОДІВ**

Д.Ю. Павлюк¹, О.В. Павленко², І.О. Гутак¹

¹ Шосткинський НВК: спеціалізована школа І-ІІ ступенів-ліцей
вул. Свободи, 33, Шостка, 41100, Україна

² Шосткинський інститут Сумського державного університету
вул. Гагаріна, 1, Шостка, 41100, Україна
e-mail: pavlyukdenis@shostka-licey.com

Формальдегід є одними з токсичних органічних поллютантів, що потрапляють у поверхневі води зі стоками хімічних, нафтохімічних, фармацевтичних і інших виробництв. Ефективними методами очищення стічних вод є адсорбційні процеси [1]. З метою здешевлення процесу адсорбційного очищення стічних вод є актуальним створення сорбційних матеріалів на основі відходів виробництв. Зокрема, для адсорбційного очищення стічних вод може бути використаний залізо-марганцевий сорбент, отриманий з відходів виробництва гідрохінону [2].

В роботі досліджено кінетичні залежності сорбції формальдегіду з реальних стічних вод фармацевтичних виробництв залізо-марганцевим сорбентом з промислових відходів.

Зразки реальних стічних вод були надані представниками фармацевтичних підприємств м. Шостка. Зразок Ф-1 забрано перед подаванням води на очисні споруди підприємства та являє собою суміш стічних вод декількох стадій виробництва. Зразок Ф-2 забрано після промивання реактору, в якому відбувалася реакція з використанням формальдегіду. Основні показники забруднення були отримані з незалежної лабораторії УКРХІМАНАЛІЗ, м. Київ.

Таблиця.

Показники забруднення стічних вод

Найменування показника, одиниці виміру	Ф-1	Ф-2	Методика виконання дослідження
Каламутність, мг/дм ³	65.9	-----	ДСТУ ISO 7027-2003
pH - водневий показник	6.1	4.64	ДСТУ 4077-2001
Залізо, мг/дм ³	0.23	0.03	ДСТУ ISO 6332:2003
Загальний вміст солей мг/дм ³	2080	3060	ГОСТ 26449.1- 85
Хімічне споживання кисню дихроматне, мгО ₂ /дм ³	17500	710	ДСТУ ISO 6060:2003
Розчинений кисень, мгО ₂ /дм ³	----	2	ДСТУ ISO 5813:2004
Загальна лужність, ммоль/дм ³ НСО ₃ ⁻ ОН ⁻	7	0.6	ДСТУ ISO 9963-1:2007
Азот нітратний, мг/дм ³	10	10	ДСТУ 4078-2001

Продовження табл.

Азот амонійний, мг/дм ³	0.91	1	ГОСТ 4192-82
Окисно-відновний потенціал, мВ	+200	+127	ГОСТ 22018-84
Діклофенак (протизапальні препарати), мг/дм ³	12	3.5	HPLC
Антибіотики (цефалоспоринової групи), мг/дм ³	2.1	0.04	HPLC
Фосфати, мг/дм ³	0.6	0.3	ГОСТ 18309-72
Феноли, мг/дм ³	234	12	ГОСТ 27384-2002
Формальдегіди, мг/дм ³	156	94.2	ГОСТ 55227-2012

Як можна побачити з таблиці 1, стічні води мають достатньо високий вміст формальдегідів та можуть бути використані для дослідження процесу сорбції.

Залізо-марганцевий сорбент, отриманий з відходів виробництва гідрокінону за розробленою нами методикою [2], являє собою дрібнодисперсний порошок бурого кольору, без запаху, нерозчинний у воді. Відносний елементний аналіз наведений на рисунку 1. Отриманий сорбент за своїм складом наближений до залізомарганцевих конкрецій мирового океану, відомих своїми сорбційними властивостями [3].

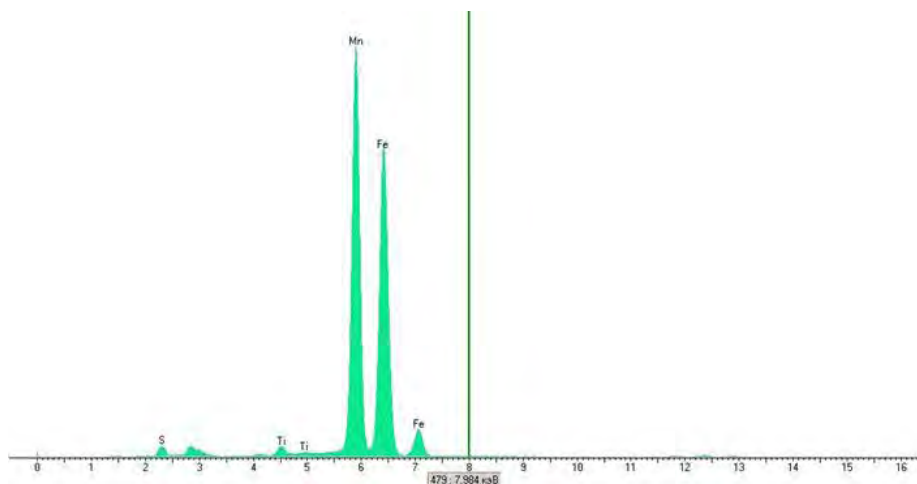


Рисунок 1. Відносний елементний склад зразків сорбенту

Важливу роль у процесі сорбції за всіх інших рівних умов грає час контакту сорбенту й розчиненої речовини. На першому етапі досліджень нами вивчалися сорбційні властивості сорбенту в статичних умовах. Сорбція здійснюється шляхом інтенсивного перемішування оброблюваного розчину із сорбентом протягом певного часу й наступного відділення сорбенту від розчину в результаті відстоювання й фільтрування. У попередніх дослідженнях [4] варіювалася маса сорбенту від 0,5 до 1,5 г. Кінетика процесу вивчалася за маси сорбенту 1,5 г. Після закінчення перемішування розчин відділяється від сорбенту шляхом фільтрації та встановлюється концентрація формальдегідів стандартним методом [5]. Принцип методу заснований на окиснюванні формальдегіду в мурашину кислоту йодом у лужному середовищі й наступному визначенні надлишку йоду в кислому розчині шляхом титрування розчином тіосульфату натрію

Для вивчення сорбційної активності отриманого сорбенту була проведена сорбція формальдегіду в статичному режимі за кімнатної температури. За отриманими даними будуються кінетичні залежності.

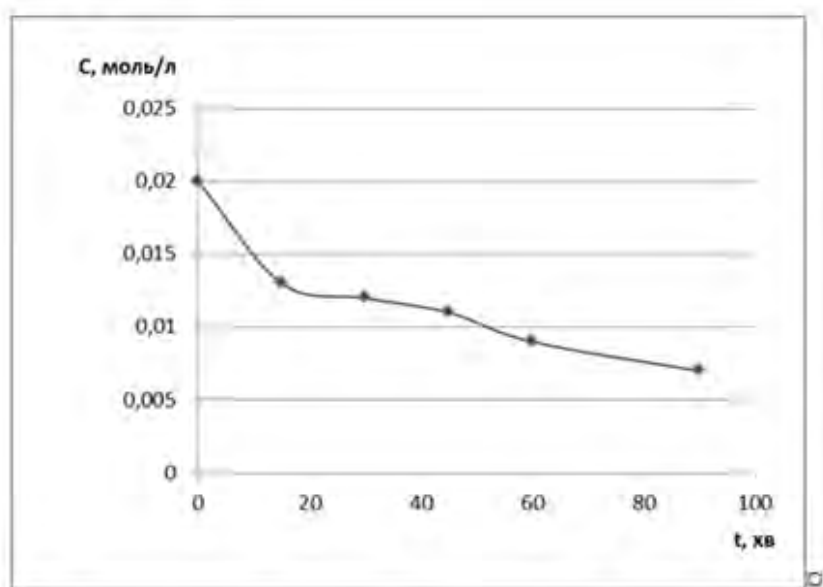


Рисунок 2. Залежність сорбції формальдегіду від часу перебігу процесу, зразок стічної води Ф-1, об'єм зразку 50 мл, маса сорбенту 1,5 г

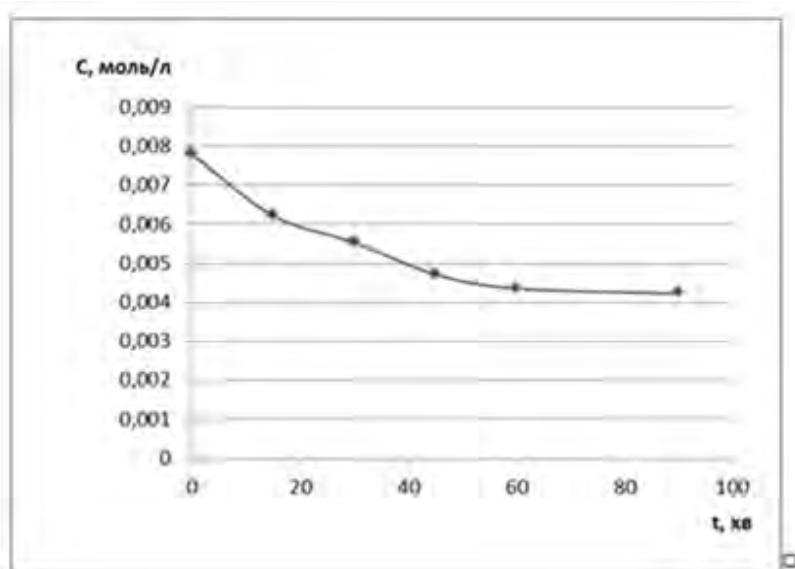


Рисунок 3. Залежність сорбції формальдегіду від часу перебігу процесу, зразок стічної води Ф-2, об'єм зразку 50 мл, маса сорбенту 1,5 г

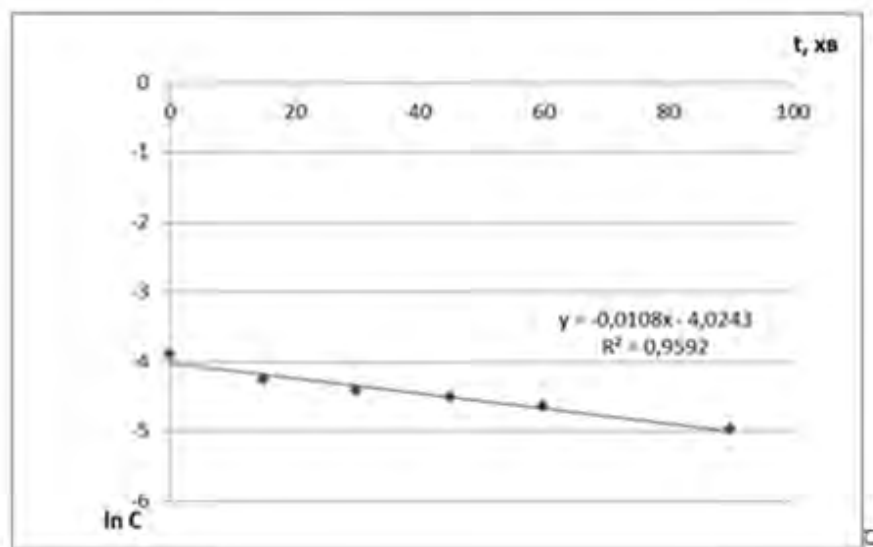


Рисунок 4. Лінійна апроксимація кінетичних даних сорбції формальдегіду зразок стічної води Ф-1

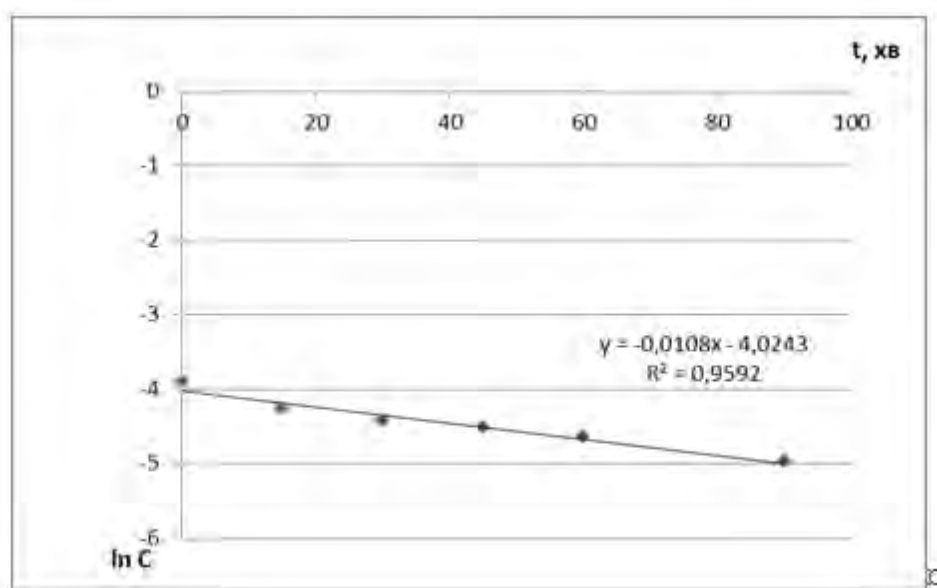


Рисунок 5. Лінійна апроксимація кінетичних даних сорбції формальдегіду зразок стічної води Ф-2

В процесі сорбції формальдегіду швидкість сорбції майже не змінюється протягом перших 60 хв. Це можна пояснити механізмом окиснення формальдегіду, його взаємодії з феруму (III) оксидом, яка каталізується наявністю манган оксиду.

Кінетичні дані у всій розглянутій області для розчину Ф-1 задовільно ($R = 0,96$) описуються рівнянням кінетики першого порядку, тобто швидкість адсорбції залежить тільки від концентрації формальдегіду в розчині (рис. 4).

Для розчину Ф-2 кінетичні дані також задовільно ($R = 0,98-0,99$) описуються рівнянням кінетики першого порядку (рис. 5) в області до 60 хв. За концентрації формальдегіду в розчині 0,004 моль/л система наближається до стану рівноваги та швидкість адсорбції зменшується.

Зважаючи на результати дослідження можна стверджувати, що використання залізо-марганцевого сорбенту доцільне як перший етап очищення стічних вод фармацевтичних підприємств з подальшим очищенням біологічними методами.

Таким чином вирішується проблема утилізації накопичених на території м. Шостка відходів виробництва гідрохінону [6] та одночасно здешевлення процесів очищення стічних вод фармацевтичних підприємств м. Шостка.

Література:

1. Запольський А.К. Водопостачання, водовідведення та якість води: підручник / А.К. Запольський. – Київ, Вища школа, 2005. – 671 с.
2. Спосіб переробки промислових відходів у сорбент. – патент України No 137173 від 10.10.2019, бюл. No 19.
3. Челищев Н. Ф. Сорбционные свойства океанических железомарганцевых конкреций и корок. / Н. Ф. Челищев, Н. К. Грибанов, Г. В. Новиков. – М.: Недра, 1992. – 317 с.
4. Павлюк Д.Ю. Сорбція формальдегіду з промивального розчину / Д.Ю. Павлюк, Є.М. Губін, І.О. Гутак, О.В. Павленко / Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи: матеріали V Всеукраїнської науково-методичної конференції, м. Шостка, 23 квітня 2020 року. – Суми : СумДУ, 2020.
5. Третьяков В.Ф. Методы анализа формальдегида / В.Ф. Третьяков, Р.М. Тальшинский, А.М. Илолов и др. / Вестник МИТХТ. – 2008. – №6. – С. 3-13.
6. Утилізація відходів сумської області [Електронний ресурс] / А. Г. Вазієва, Ю. С. Костенко, Я. Г. Вазієв, О. В. Павленко // SWorld 21-30 April INNOVATIVE VIEWS OF YOUNG SCIENTISTS. – 2015. – Режим доступу до ресурсу: <https://www.sworld.com.ua/konferm1/186.pdf>.



ВОЗДЕЙСТВИЕ АВТОТРАНСПОРТНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ НА АТМОСФЕРНЫЙ ВОЗДУХ

Ю.А. Семенчук

Гродненский государственный университет имени Янки Купалы

ул. Ожешко, 22, Гродно, 230023, Республика Беларусь

e-mail: semka.90@mail.ru

Автомобильный транспорт, несомненно, играет позитивную роль в обществе. Он способствует развитию торговли, расширению контактов, установлению и поддержанию политических и культурных связей. Автотранспортная сфера стимулирует научно-технический прогресс, создает новые рабочие места. Массовая автомобилизация расширяет жизненное пространство для отдельного индивида, повышает доступность социально-бытовых услуг для потребителя, удовлетворяет потребности на широкий ассортимент товаров, свежие продукты и т.д. Однако, с другой стороны, увеличение парка машин и более широкая доступность автомобилей для населения сопровождается резким ухудшением экологической ситуации [1].

В 2019 году в Республике Беларусь удельный вес выбросов загрязняющих веществ от мобильных источников в общем объеме выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух составил 64,5% [2].

Среди всех видов транспорта наибольший вред атмосферному воздуху приносит автомобильный. Вклад этого источника в уровень загрязнения окружающей среды возрастает с каждым годом и составляет более 1 млн. т. в год, т.е. более 71% от всего валового выброса загрязняющих веществ в воздушный бассейн Республики Беларусь. На долю автотранспорта приходится около 87% угарного газа, 68% углеводородов и более 59% оксидов азота [3].

Целью работы было охарактеризовать особенности воздействия на атмосферный воздух автотранспортного предприятия, осуществляющего пассажирские перевозки.

Материалы и методы исследования.

На основании наблюдений за движением транспорта, проведенных непосредственно на территории автотранспортного предприятия осуществляющего перевозку пассажиров, был проведен расчет выбросов загрязняющих веществ от стационарных источников автотранспортных предприятий по расчетной схеме 1 РД РБ 0212.29-2002 «Расчет выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух от стационарных источников автотранспортных предприятий» [4]. Были рассчитаны общий валовый выброс (т/г) и максимально разовый выброс (г/с) для следующих загрязняющих веществ: угарный газ, сажа, диоксид азота, диоксид серы и углеводороды.

На основании полученных результатов с помощью Унифицированной Программы Расчёта Загрязнения Атмосферы (УПРЗА) «ЭКО центр» был проведен расчет рассеивания загрязняющих веществ от стоянки автобусов на территории автотранспортного предприятия и смоделирована карта рассеивания загрязняющих веществ.

Также были рассчитаны индекс загрязнения атмосферы (ИЗА) и комплексный показатель загрязнения атмосферы (Р) [5, 6]. ИЗА характеризует степень суммарного загрязнения атмосферного воздуха рядом веществ и производится для приоритетных для данной территории загрязняющих веществ:

$$\text{ИЗА} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{C_i}{\text{ПДК}_i} \right)^{\alpha_i}, \quad (1)$$

где n – количество загрязняющих веществ; C_i – фактическая среднесуточная (среднегодовая) концентрация i -вещества, $\text{мг}/\text{м}^3$; ПДК_i – среднесуточная (среднегодовая) ПДК i -вещества, $\text{мг}/\text{м}^3$, α_i – безразмерный коэффициент, учитывающий опасность i -вещества, равный:

- для веществ 1-го класса опасности – 1,5,
- 2-го класса – 1,3,
- 3-го класса и с неустановленным классом – 1,0,
- 4-го класса – 0,85.

Уровень загрязнения атмосферы считается низким, если $\text{ИЗА} \leq 5$, повышенным при $5 < \text{ИЗА} < 7$, высоким – при $7 \leq \text{ИЗА} < 14$ и очень высоким – при $\text{ИЗА} \geq 14$.

Комплексный показатель P применяют для гигиенической оценки степени опасности загрязнения воздуха при одновременном присутствии нескольких веществ. Данный показатель учитывает кратность превышения ПДК, класс опасности вещества, количество совместно присутствующих загрязнителей в атмосфере, характер комбинированного действия веществ. Он рассчитывается по формуле:

$$P = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{k_i C_i}{\text{ПДК}_i}}, \quad (2)$$

где P – показатель, который учитывает кратность превышения ПДК; n – количество загрязняющих веществ; k_i – коэффициент изоэффективности, зависящий от класса опасности i -вещества: для 1 класса – 2,0, для 2 класса – 1,5, для 3 класса – 1,0, для 4 класса – 0,8; C_i – фактическая среднесуточная (среднегодовая) концентрация i -вещества, $\text{мг}/\text{м}^3$; ПДК_i – среднесуточная (среднегодовая) ПДК i -вещества, $\text{мг}/\text{м}^3$.

По значению суммарного показателя P устанавливается степень опасности загрязнения атмосферы в зависимости от количества вредных веществ и величины P .

Таблица.

Степень загрязнения атмосферного воздуха	Величина комплексного показателя Р при числе загрязнителей атмосферы			
	2-3	4-9	10-20	20 и более
I	до 1,0	до 1,9	до 3,1	до 4,4
II	1,1-2,0	2,0-3,0	3,2-4,0	4,5-5,0
III	2,1-4,0	3,1-6,0	4,1-8,0	5,1-10,0
IV	4,1-8,0	6,1-12,0	8,1-16,0	10,1-20,0
V	8,1 и выше	12,1 и выше	16,1 и выше	20,1 и выше

Результаты и обсуждение.

Для пяти загрязняющих веществ (оксид углерода, диоксид азота, углеводороды, диоксид серы и сажа) были рассчитаны общий валовый выброс и максимально разовый выброс. Результаты представлены на рисунке 1.

Преобладающими загрязнителями атмосферного воздуха от автотранспорта являются угарный газ, диоксид азота и углеводороды.

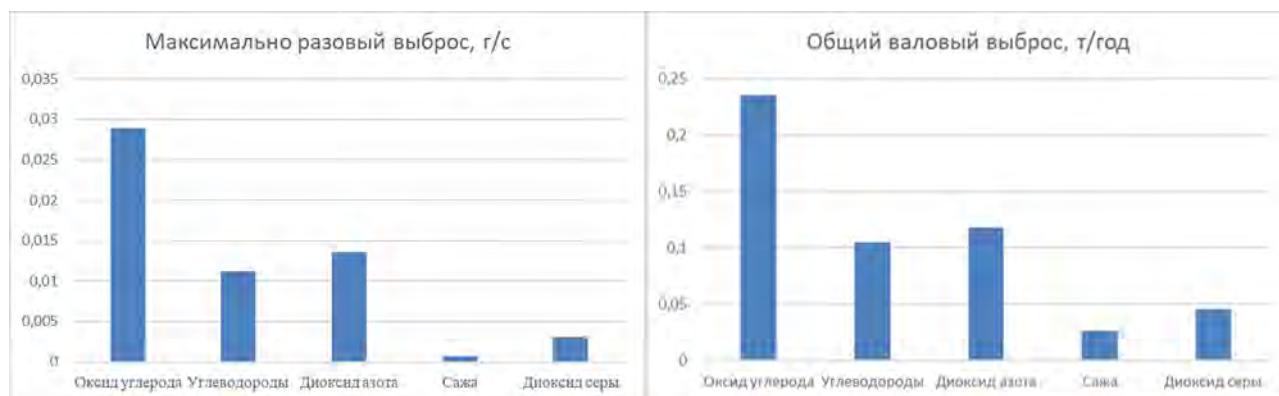


Рисунок 1. Выбросы загрязняющих веществ от стоянки автобусов

Полученные результаты были обработаны с помощью УПРЗА «ЭКОцентр», проведен расчет рассеивания загрязняющих веществ от стоянки автобусов на территории предприятия и смоделирована карта рассеивания загрязняющих веществ.

Ни по одному показателю не наблюдается превышения ПДК. Максимальная концентрация загрязняющих веществ выражена в долях ПДК, и наибольшее значение составляет 0,257 ПДК для диоксида азота.



Рисунок 2. Максимальная концентрация загрязняющих веществ

Комплексный показатель загрязнения атмосферы P был рассчитан для 5 веществ и составил 1,05, что соответствует степени загрязнения воздуха I – это допустимое загрязнение. Индекс загрязнения атмосферы составила 0,84. Уровень загрязнения атмосферы считается низким, если ИЗА меньше 5.

Выводы.

Воздействие автотранспортного предприятия, осуществляющего пассажирские перевозки, на атмосферный воздух заключается в выбросах загрязняющих веществ от мобильных источников. Уровень загрязнения атмосферы в районе предприятия низкий (ИЗА – 0,84), степень загрязнения атмосферного воздуха I – допустимая (P). Максимальная концентрация загрязняющих веществ не превышает ПДК и составляет для оксидов азота – 0,257 ПДК, сажи – 0,053 ПДК, диоксида серы – 0,023 ПДК, углерод оксида – 0,022 ПДК, углеводородов – 0,042 ПДК. Таким образом, можно заключить, что воздействие предприятия на атмосферный воздух незначительно.

Литература:

1. Луканин, В.Н. Промышленно-транспортная экология: Учеб. для вузов / В.Н. Луканин, Ю.В. Трофименко; под ред. В.Н. Луканина – М.: Высш. шк. – 2003. – 273 с.
2. Транспорт в Республике Беларусь, 2020. / Статистический сборник – Минск, 2020 – 22 с.
3. Челноков, А.А. Основы экологии: учебное пособие / А.А. Челноков, Л.Ф. Ющенко, И.Н. Жмыхов; под общ. ред. А.А. Челнокова. – Минск: Высш. шк., 2012. – 543 с.
4. Постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь от 28.05.2002 N 10 «Об утверждении Руководящих документов по расчету выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух»
5. Руководство по контролю загрязнения атмосферы РД 52.04.186-89. – Л. Гидрометеиздат, 1991. – 693 с.
6. Критерии оценки экологической обстановки территорий для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия – М.: Минприроды России, 1992



ВПЛИВ pH НА ЗВОРТНЬООСМОТИЧНЕ ВИЛУЧЕННЯ ХРОМАТ-АНІОНІВ ЗІ СТІЧНИХ ВОД ГАЛЬВАНІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

К.С. Сенькова, М. Д. Гомеля

*Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»
пр. Перемоги, 37, Київ-56, 03056, Україна
e-mail: censka96@ukr.net*

На сьогодні проблема забруднення природних водойм важкими металами надзвичайно гостро постає як перед Україною, так і перед усім світом. Незважаючи на значні наукові та технічні досягнення в даній сфері проблема залишається актуальною та потребує подальшого дослідження.

Значний вклад в забруднення навколишнього середовища роблять підприємства що мають у своєму складі цехи з нанесення гальванічного покриття. До 90-95 % води в гальванічному виробництві використовується на промивні операції, причому питома витрата води залежить від застосовуваного обладнання та коливається в широкому діапазоні від 0,2 до 2,3 м³ на 1 м² оброблюваної поверхні [1]. Стоки таких підприємств містять катіони важких металів, аніони кислот, хромат-аніони та інші забруднювачі. Проблема очистки стічних вод гальванічних виробництв ускладнюється тим, що розділяти такі стоки надзвичайно складно та економічно не вигідно.

Скидання стоків таких підприємств без очищення призводить до завдання значної шкоди як навколишньому середовищу так і людині.

Аналіз літературних джерел показує, що на сьогодні розроблено значну кількість методів вилучення хромат-аніонів зі стічних вод що включають: сорбцію [2, 3, 4], біохімічні методи [5], реагентні методи [6], електрокоагуляцію [7], іонний обмін [8, 9].

Незважаючи на велику кількість досліджень, присвячених проблемі вилучення хромат-аніонів зі стічних вод гальванічних виробництв мало уваги приділяється саме дослідженню та підвищенню ефективності мембранних методів очищення.

Метою цієї роботи було дослідження процесу зворотньоосмотичного вилучення хромат-аніонів, впливу характеристик середовища на ефективність процесу вилучення.

Зворотньоосмотичне вилучення хромат-аніонів проводилось при використанні розчинів біхромату калію об'ємом 10 дм³ з концентрацією шестивалентного хрому в межах від 30 мг/дм³ до 45 мг/дм³ у дистильованій воді. Фільтрування вищезазначених розчинів проводилось в установці з мембраною низького тиску Filmtec TW 30-1812-50. Для перевірки впливу pH середовища на процес вилучення хромат-аніонів з водних розчинів використовувались модельні розчини біхромату калію в дистильованій воді з концентраціями шестивалентного хрому 33 мг/дм³ (pH = 5,051) (Рис. 3), 30,94 мг/дм³ (pH = 8) (рис. 4) та 44,92 мг/дм³ (pH=10) (рис. 5).

На рисунку 1 показано що, при концентрації шестивалентного хрому $44,92 \text{ мг/дм}^3$ та робочому тиску $0,3 \text{ МПа}$ не вдається досягти повного його вилучення з розчину. Ступінь вилучення шестивалентного хрому залишався в межах $79,3 - 90,7 \%$ (рис. 2). При цьому спостерігається зниження селективності мембрани при збільшенні ступеня відбору перміату, що може пояснюватись значним підвищенням концентрації іонів шестивалентного хрому в концентраті.

Продуктивність мембрани залишалась в межах $3 - 3,4 \text{ дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{год}$ (рис. 2). В останній пробі спостерігалось зниження продуктивності до $\sim 3 \text{ дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{год}$ при ступені відбору перміату $A = 95 \%$.

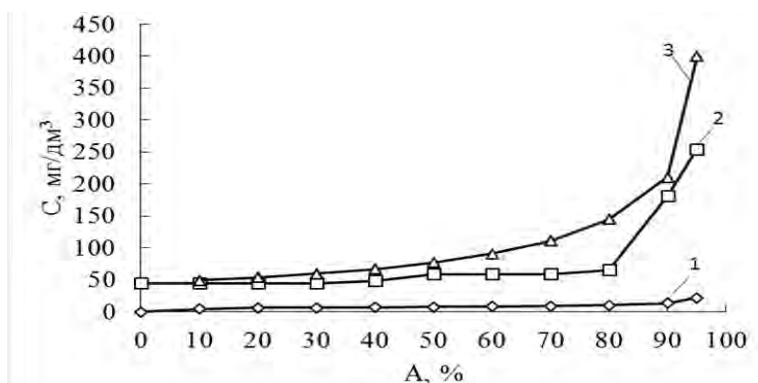


Рисунок 1. Залежність концентрації іонів шестивалентного хрому в перміаті (1), в концентраті (2), теоретично розрахованій в концентраті (3) від ступеня відбору перміату при фільтруванні розчину біхромату калію в дистильованій воді з концентрацією шестивалентного хрому $44,92 \text{ мг/дм}^3$ ($P = 0,3 \text{ МПа}$) через зворотньоосмотичну мембрану низького тиску Filmtec TW 30-1812-50

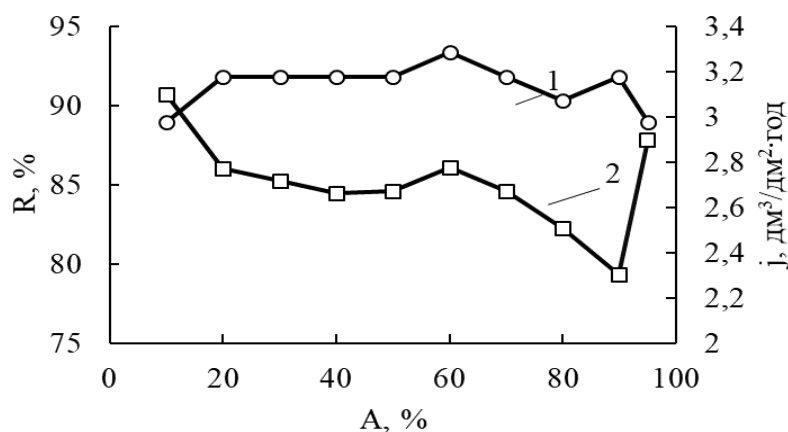


Рисунок 2. Залежність продуктивності (1) мембрани низького тиску Filmtec TW 30-1812-50 та її селективності (2) по іонах шестивалентного хрому від ступеня відбору перміату при фільтруванні розчину біхромату калію в дистильованій воді з концентрацією шестивалентного хрому $44,92 \text{ мг/дм}^3$ ($P = 0,3 \text{ МПа}$)

Дослідження ефективності вилучення хромат-аніонів за різного рН середовища показують, що при підвищенні рН селективність мембрани за хромат-аніонами збільшується. Так за рН =

5,051 селективність мембрани знаходилась в межах 90,6 – 93,7 %, за рН = 8 – в межах 89,3 – 99,5 % та за рН = 10 – в межах 91,1 – 99,8 % (рис. 3).

Отримані результати можуть пояснюватись тим, що в лужних розчинах при рН > 6 хромовий ангідрид CrO_3 утворює хромат-іон CrO_4^{2-} , в інтервалі рН від 2 до 6 в рівновазі існують іон HCrO_4^- та біхромат-іон $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, а за рН нижче 1 переважно існують молекули H_2CrO_4 . При цьому, на процес вилучення впливає різниця в радіусах хромат- і біхромат-іонів. Радіус біхромат іону дорівнює 3,40433, та є постійним для будь якого біхромату [10]. Радіус хромат іону дорівнює 5,40926 [11]. Отже, за рН = 5,051 в розчині переважно існують біхромат-іони $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ які мають менший радіус, а при рН > 6 ці іони переходять у хромат-іони CrO_4^{2-} , що мають більший радіус. Це також пояснює те, що збільшення рН від 8 до 10 майже не впливає на ступінь вилучення хромат-аніонів.

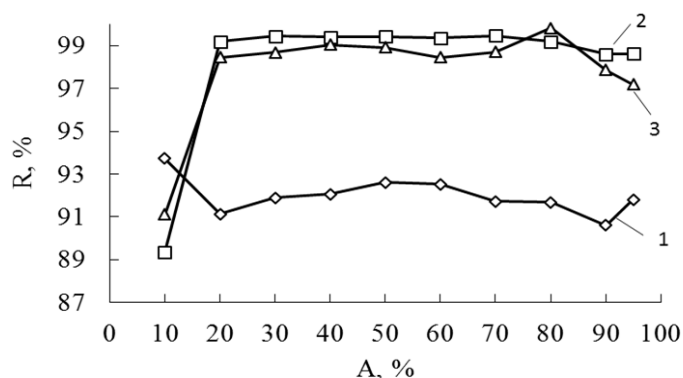


Рисунок 3. Залежність селективності мембрани низького тиску Filmtec TW 30-1812-50 по іонах шестивалентного хрому від ступеня відбору перміату при фільтруванні розчину біхромату калію в дистильованій воді з концентрацією шестивалентного хрому 30-45 мг/дм³ та рН = 5,051 (1), рН = 8 (2) та рН = 10,45 (3) (P = 0,3 МПа)

Зміна рН модельних розчинів не впливала на продуктивність зворотньоосмотичної мембрани (рис. 4).

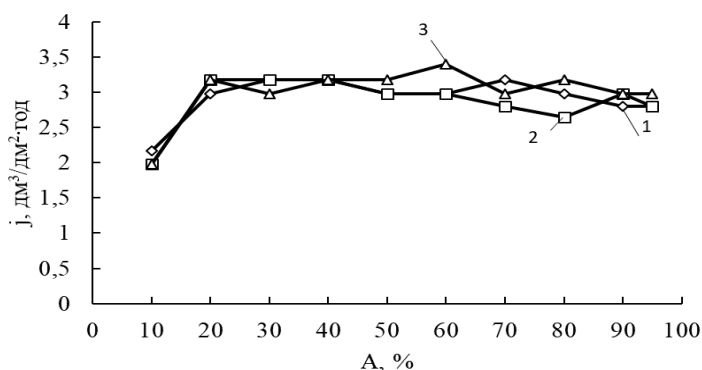


Рисунок 4. Залежність продуктивності (1) мембрани низького тиску Filmtec TW 30-1812-50 по іонах шестивалентного хрому від ступеня відбору перміату при фільтруванні розчину біхромату калію в дистильованій воді з концентрацією шестивалентного хрому 30-45 мг/дм³ та рН = 5,051 (1), рН = 8 (2) та рН = 10,45 (3) (P = 0,3 МПа)

В роботі показано, що на видалення хромат – аніонів з водних розчинів при застосуванні зворотньоосмотичної мембрани Filmtec TW 30-1812-5 значною мірою впливає рН середовища: при підвищенні рН середовища селективність мембрани за хромат-аніонами збільшується.

Література:

1. Виноградов С.С. Организация гальванического производства. Оборудование, расчет производства, нормирование. / С.С. Виноградов. Под ред. проф. В.Н. Кудрявцева. Изд.2-е, перераб. и доп. – М.: «Глобус», 2005. – 256 с.
2. О.В. Новоселецкая, Т.Н. Боковикова, Н.К. Артемьева, М.Л. Абдуллаева, Л.А. Марченко. Экологически чистый способ очистки от хромат-анионов сточных вод. Физическая культура, спорт - наука и практика. 2008. №1.
3. С. И. Печенюк. Исследование сорбционных свойств аморфных оксигидроксидов металлов по отношению к анионам. Вестник Кольского научного центра РАН. 2013. №3 (14).
4. М.В. Баранова, Л.Р. Шарифуллина. Исследование сорбционной активности углеродных материалов к ионам хрома (VI). Успехи в химии и химической технологии. 2017. №13 (194).
5. Л.И. Иваненко, А.М. Новикова. Восстановление Cr (6+) культурой *pseudomonas mendoscina* в лабораторном биореакторе. Вода и экология: проблемы и решения. 2018. №1 (73).
6. М.Г. Ахмадиев, Ф.Ф. Шакиров, Л.М. Назипова, Б.М. Ахмадиев, И.Г. Шайхиев. Моделирование процесса восстановления шестивалентного хрома в сточных водах. Вестник Казанского технологического университета. 2014. №8.
7. Т.И. Халтурина, О.В. Чурбакова, А.Г. Бобрик. Интенсификация процессов очистки сточных вод гальванического производства предприятий машиностроительного профиля. Вестник ИрГТУ. 2016. №4 (111).
8. М.Д. Гомеля, І.С. Сагайдак, В.М. Радовенчик. Визначення оптимальних умов очистки промивних вод гальванічних виробництв за допомогою аніоніту АВ-17-8 від хроматів. Екотехнології і ресурсозбереження. №5 1997, С. 54-56.
9. М.Д. Гомеля, І.С. Сагайдак, В.М. Радовенчик. Дослідження процесів регенерації аніонітів від хромат-аніонів. Екотехнології і ресурсозбереження. №4 1997 С. 56-59
10. О.Н. Груба, А.Г. Рябухин. Кристаллохимия дихроматов (VI) щелочных металлов // Вестник ЮУрГУ. Серия: Химия. 2009. №23 (156).
11. О.Н. Груба, А.Г. Рябухин. Структурные характеристики хроматов (VI) 3d-элементов // Вестник ЮУрГУ. Серия: Химия. 2010. №11 (187).



Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2021 р.)

Handbook of the XXII International Science Conference
«Ecology. Human. Society» (2021 Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

<https://doi.org/10.20535/EHS.2021.233127>

УДК 504:665

ЕКОЛОГІЧНІ РИЗИКИ ПРИ ТРАНСПОРТУВАННІ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ СИРОВИНИ

Т.М. Серга, О.В. Бондар, О.В. Степова

Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»

пр. Першотравневий, 24, Полтава, 36011, Україна

e-mail: tetjanaserga@gmail.com

Нафтотранспортна система України – одна з найбільших у світі. Достатньо розгалуженою є мережа газопроводів і у Полтавській області, адже нафтогазовий комплекс області є одним з найбільш потужних у державі та поєднує в собі не лише видобуток і переробку нафти та газу, а і їх транспортування [1]. Внаслідок тривалої експлуатації значної частини нафтогазових газопроводів зростає ризик аварійно-небезпечних дефектів, що призводить до розгерметизації нафтогазових газопроводів та негативно впливає на стан довкілля.

Проблема забезпечення ефективності, експлуатаційної надійності, екологічної безпеки і підвищення довговічності нафтогазотранспортної мережі України, зокрема і Полтавщини, залишається актуальною й своєчасною, що вимагає пошуку нових технічних рішень.

Нафтогазові трубопроводи експлуатуються в природних умовах, головним чином, під землею, тому вони підлягають впливу підземної ґрунтової корозії. Дослідження корозійних властивостей ґрунтового середовища, в якому експлуатуються нафтогазові трубопроводи України, зокрема Полтавської області, є особливо доречним, оскільки мережа трубопроводів є розгалуженою, а ґрунти, в яких вони пролягають, є різноманітними за своїм типом, механічним складом й іншими показниками.

Одним із негативних чинників, які підвищують екологічні ризики виникнення надзвичайних ситуацій пов'язаних із забрудненням ґрунтів, водойм, атмосферного повітря, є зовнішні корозійні процеси сталевих нафтопроводів [2].

Екологічний ризик розглядається в цілому як ймовірність настання небажаних подій і наслідків та є важливою ознакою екологічної безпеки. Для розрахунку ймовірності випадків забруднення довкілля внаслідок розгерметизації сталевих нафтопроводів використано теорію надійності.

Авторами [1] визначено ймовірність виникнення надзвичайних ситуацій, пов'язаних з витоком, згорянням або вибухами нафтопродуктів внаслідок розгерметизації нафтопроводів та шкідливим впливом на довкілля. Зважаючи на значну протяжність нафтопроводів територією України, у середньому слід очікувати 1 аварію на 10 місяців (7500 годин). Найбільшу небезпеку несуть нафтопроводи, що мають велику протяжність, але треба враховувати також термін експлуатації трубопроводу.

Метою роботи є розробка алгоритмічної бази для аналізу ризиків в результаті аварій на нафтогазових трубопроводах через їх розгерметизацію.

У багатьох європейських країнах надається офіційна статистика щодо кількості аварійних випадків за той чи інший проміжок часу. Це статистичні дані 8-го звіту європейської групи

(EGIG), яка проходить дослідження аварій на трубопроводах, щодо загальних показників аварійності на магістральних трубопроводах деяких європейських країн (рис.1).

Аналіз ризику на підприємствах, що займаються транспортуванням природного газу, є необхідним елементом управління промисловою і екологічною безпекою і є циклічною процедурою, що включає систематизацію всієї доступної інформації про стан небезпечного об'єкту і його оточення з точки зору промислової безпеки, ідентифікацію небезпек, оцінку ризику аварій, аналіз отриманих показників ризику, розробку рекомендацій щодо зниження ризику і перевірку їх ефективності у наступному циклі аналізу об'єктів.

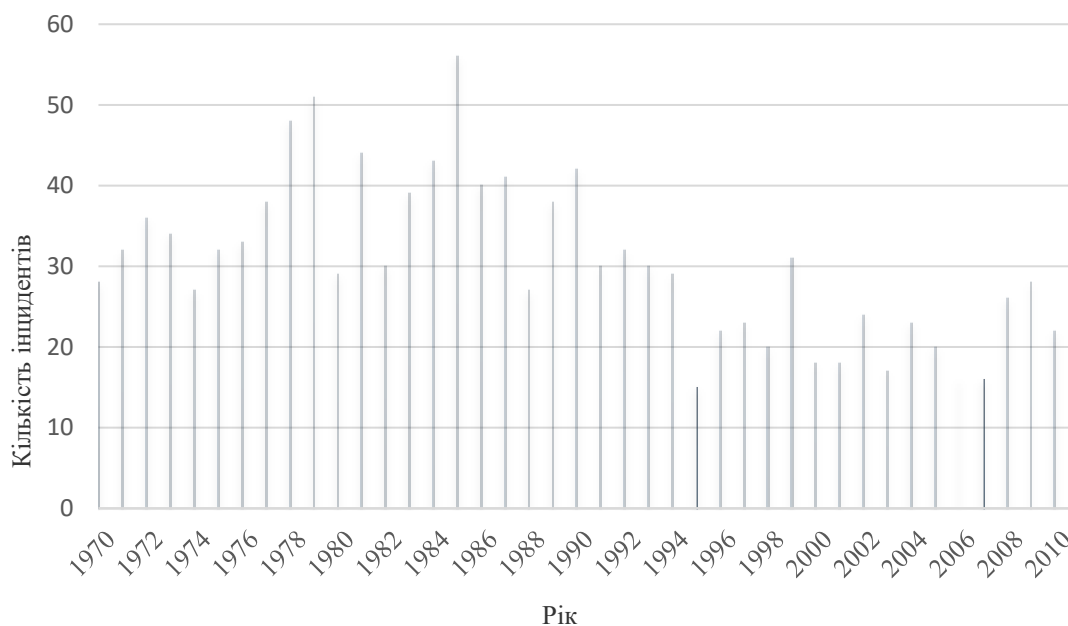


Рисунок 1. Динаміка кількості аварій газотранспортної мережі

Однією з основних кількісних складових техногенного ризику є визначення розмірів зон негативного впливу вражаючих факторів аварій, власно від чого будуть залежати кількість потерпілих, у тому числі загиблих і поранених (при реалізації конкретного сценарію аварії); умовна ймовірність ураження людей (при реалізації конкретного сценарію аварії); збиток від аварії (при реалізації конкретного сценарію аварії). Під потенційно-небезпечними ділянками магістральних газопроводів розуміють ділянки траси, аварії на яких можуть призвести до значного соціально-економічного збитку (загибелі і травмування людей), збитку компонентам майнового комплексу і природного середовища, а також ділянки з підвищеною ймовірністю виникнення аварій.

Виділення потенційно-небезпечних ділянок на магістральних газопроводів слід проводити за допомогою плану їх траси з прилеглою територією з урахуванням даних із технологічної схеми магістральних газопроводів.

В якості таких ділянок в першу чергу необхідно виділяти: ділянки магістральних газопроводів, поблизу яких, на відстані не більше 0,5 км від їх осі, розташовані населені пункти, окремі громадські будівлі, місця масового скупчення людей і комплекси будівель, споруд, обладнання сторонніх організацій. Додатково в якості потенційно-небезпечних ділянок рекомендується розглядати наступні ділянки: ділянки газопроводів, що проходять по оброблюваним сільськогосподарським угіддям; ділянки газопроводів, поблизу яких, на відстані не більше 0,5 км від осі газопроводів, розташовані лісові угіддя; ділянки газопроводів,

на яких розташовані майданчики кранових вузлів, газовимірювальні станції, включаючи ділянки завдовжки $H_{кр}$ в обидві сторони по трасі газопроводу від місць розташування наземного обладнання; підводні переходи газопроводів з береговими розмивними ділянками; ділянки перетинів магістральних газопроводів з різними трубопроводами, включаючи ділянки газопроводів довжиною $H_{кр}$ в обидві сторони від місць перетинів; ділянки газопроводів, на яких мали місце розриви і свищі або за діагностуванням виявлено небезпечні дефекти в стінці труби; ділянки, що прилягають до компресорних станцій з боку нагнітання.

У Полтавській області наявні умови для створення потенційно-небезпечних ділянок магістральних газопроводів, оскільки вони проходять поряд або безпосередньо через с/г угіддя, лісові угіддя, землі природно-заповідного фонду, водні джерела; перетинають автомобільні і залізничні шляхи, розташовані близько до населених пунктів.

На рисунку 2 показано, що магістральні газопроводи Полтавської області проходять через лісові масиви, тобто у цих місцях вони виступають потенційно-небезпечними ділянками. Для прикладу прапорцем позначено місце розриву газопроводу.



Рисунок 2. Проходження магістральних газопроводів Полтавської області через лісові масиви

Для території навколо розглянутої точки розриву магістрального газопроводу з нанесеним контуром лісових угідь розраховується розподіл питомого теплового потоку опромінення на момент часу $t_{хар} = 90$ с після початку витікання газу і будується зона теплового впливу у вигляді ізолінії теплового потоку $q_y = 7$ кВт/м².

В роботі визначено площу знищеного лісу $S_{\text{ліс}}$, що потрапила в зону теплового впливу, обмежену ізолінією 7 кВт/м^2 і контуром лісових угідь.

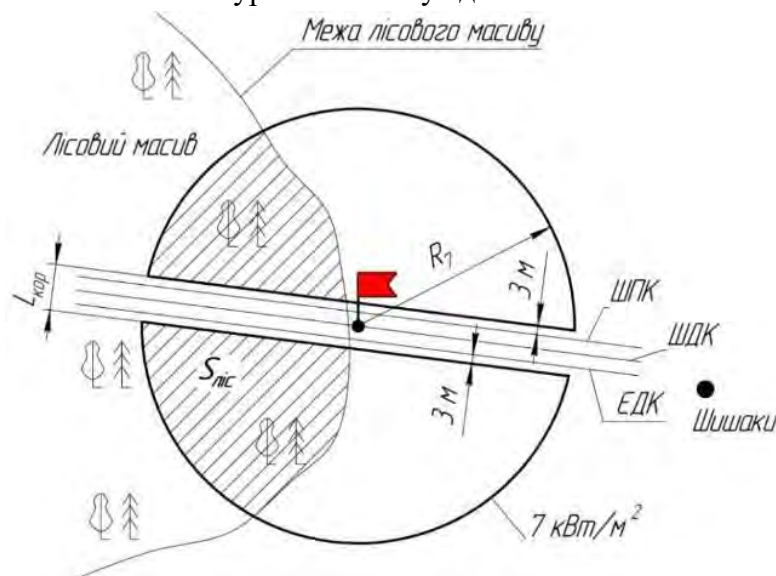


Рисунок 3. Площа знищеного лісу в результаті теплового впливу від аварії на магістральному газопроводі

Проведення аналізу ризиків нафто-газопроводів є важливою складовою в системі заходів, спрямованих на підвищення надійності, ефективності та безпечності експлуатації газопроводів. Аналіз дасть змогу виявити фактичне становище на ділянках газопроводів, спрогнозувати можливі негативні наслідки в разі виникнення надзвичайних ситуацій та дозволить вчасно вжити необхідні заходи з метою їх попередження.

Література:

1. Гомеля М.Д., Степова О.В. Оцінка рівня техногенно-екологічної безпеки експлуатації нафтопроводів. *Екологічні науки: науково-практичний журнал / Головний редактор О.І. Бондар*. К.: ДЕА. 2019. №(2)25. Т.2 С. 12 – 15.
2. Штенгауэр О.В. Оценка экологических рисков при транспортировке, хранении нефти и нефтепродуктов. *Стандартизация, метрология и управление качеством: матер. Всерос. науч. - техн. конф.* Омск. 2015. С.273-277



БИОТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЭКОСИСТЕМ ОТ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И РАДИОНУКЛИДОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПРОГНОЗА

О.Б. Таширев, В.М. Говоруха, О.А. Гаврилюк

Институт микробиологии и вирусологии им. Д.К. Заболотного НАН Украины

ул. Академика Заболотного, 154, Киев, 03143, Украина

e-mail: tach2007@ukr.net

Техногенная нагрузка на экосистемы ежегодно возрастает из-за увеличения интенсивности производства, разработки месторождений металлов, накопления отходов промышленности. Вследствие этого происходит загрязнение окружающей среды токсичными металлами и радионуклидами. Для сохранения целостности экосистем необходимо предпринимать срочные меры для разработки эффективных технологий их очистки [1, 2]. Для этого наиболее перспективными являются микробные биотехнологии, так как они могут обеспечивать быстрое и эффективное удаление металлов и радионуклидов из среды. Для развития и внедрения таких биотехнологий необходимо системное исследование путей взаимодействия микроорганизмов с металлами и радионуклидами и оптимизация их извлечения [3].

Поэтому целью нашей работы было изучение основных типов взаимодействия микроорганизмов с металлами и радионуклидами и разработка новых стратегий их извлечения на основе термодинамического прогнозирования.

На основе термодинамического прогнозирования (ТДП) взаимодействия фитобактериальных экосистем (ФБЭ) с токсичными металлами и радионуклидами и учения В.И. Вернадского о концентрационных функциях первого (I) и второго (II) рода разработаны теоретические основы универсальных биоремедиационных биотехнологий.

Термодинамическое прогнозирование позволяет теоретически обосновать и практически реализовать все известные виды взаимодействия микроорганизмов и растений с металлами и радионуклидами.

Главные положения ТДП, следующие:

1. Неспецифическое восстановление металлов и радионуклидов микроорганизмами и растениями до нерастворимых соединений. Восстановление металлов допустимо, если потенциал реакций их восстановления (E_o' , мВ) находится внутри зоны термодинамической стабильности воды ($E_o' = +814... - 414$ мВ) [3].

2. Неспецифическая аккумуляция металлов и радионуклидов вследствие их стереохимической аналогии с макроэлементами. Стереохимическая аналогия – это близость или равенство ионных радиусов элементов. Вследствие такой аналогии акцепторные и транспортные системы микроорганизмов и растений «ошибаются» и аккумулируют металлы, радионуклиды (Cu^{2+} , CrO_4^{2-} , $^{226}Ra^{2+}$ и др.) и полезные «макроэлементы» (Mg^{2+} , SO_4^{2-} и др.) [4, 5].

Концентрационные функции I рода – это «захват живым веществом тех элементов, которые встречаются в телах всех без исключения живых организмах», т.е. это концентрирование элементов, необходимых для всех организмов: С, N, P, O, S, K, Na, Mg, Ca и т.д.

Концентрационные функции II рода – «захват живым веществом определенных элементов, которые могут не встречаться в других организмах» т.е. это селективное накопление элементов определенными видами: Sr, Si, Ca, Fe, V, Mo, Co, Zn и т.д. [6].

Интегрирование концентрационных функций I и II рода приводит к аккумуляции широкого спектра металлов и радионуклидов в живых организмах с высокими коэффициентами перераспределения.

Применение ТДП позволяет определить оптимальные условия для реализации концентрационных функций I и II рода и с максимальной эффективностью обеспечить удаление металлов и радионуклидов из экосистем и сточных вод. Нами выделены три типа взаимодействия ФБЭ с металлами и радионуклидами. Первый тип (рис. 1) - восстановление металлов и радионуклидов до нерастворимых соединений:

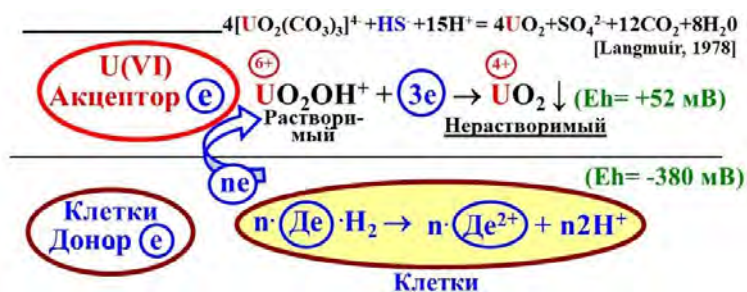


Рисунок 1. Восстановление катиона U(VI) до нерастворимого U(IV).

Второй тип взаимодействия (рис. 2) включает в себя:

- аккумуляцию радионуклидов и металлов в клеточных структурах вследствие их стереохимической аналогии с макроэлементами;
- осаждение металлов и радионуклидов экзометаболитами.

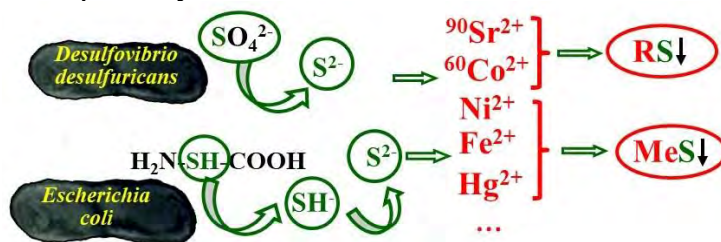


Рисунок 2. Осаждение металлов и радионуклидов сульфидами.

Третий тип взаимодействия (рис. 3) – встраивание радионуклидов в органические соединения клеток. Вследствие стереохимической аналогии макроэлементов (H^+ , NH_4^+) и радионуклидов ($^2,^3\text{H}^+$, $^{134,137}\text{Cs}^+$, $^{83}\text{Rb}^+$, $^{226}\text{Ra}^+$) радионуклиды транспортируются внутрь клетки и далее встраиваются в структуру органических соединений, замещая в них функциональные группы.

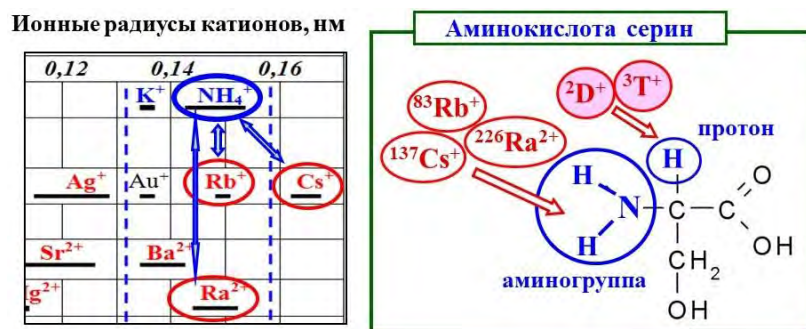


Рисунок 3. Термодинамически допустимое замещение в серине аминогруппы радионуклидами $^{137}Cs^+$, $^{83}Rb^+$, $^{226}Ra^{2+}$, а также водорода дейтерием и тритием ($^2D^+$, $^3T^+$).

Очевидно, что микроорганизмы и растения могут одновременно или последовательно реализовывать несколько видов взаимодействия микроорганизмов и растений с металлами и радионуклидами (рис. 4).



Рисунок 4. Интегральные виды взаимодействия микроорганизмов и растений с металлами и радионуклидами.

К ним относятся: осаждение экзометаболическими, связывание капсульными экзополисахаридами, сорбция клеточными стенками, совместный транспорт макроэлементов и металлов в клетку, встраивание в органические соединения в клетке, восстановление до нерастворимых соединений.

У каждой физиологической или таксономической группы микроорганизмов и растений доминирует либо один, либо несколько видов взаимодействия. Отсюда очевидно, что биодиверсификация микробиома (расширение таксономического разнообразия) обеспечит интегрирование всех видов взаимодействия, и, в конечном счете приведет к максимальному накоплению металлов и радионуклидов в микроорганизмах и растениях.

Термодинамический прогноз позволяет из многовариантных видов взаимодействия теоретически обосновать и реализовать самый эффективный. Например, микробная очистка сточных вод от хроматов основана на микробном восстановлении аниона $Cr^{6+}O_4^{2-}$ до

нерастворимого гидроксида $\text{Cr}^{3+}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \downarrow$. Потенциал реакции восстановления хромата до гидроксида очень высокий ($E_0' = +555 \text{ мВ}$), поэтому CrO_4^{2-} могут восстанавливать как аэробы, так и факультативные и облигатные анаэробы. Скорость и эффективность реакции пропорциональна разности потенциалов между акцепторной (CrO_4^{2-}) и донорной (микроорганизмы) системами. Наиболее низкие значения Eh создают облигатно анаэробные бактерии, например, H_2 -образующие бактерии р. *Clostridium* ($Eh \approx -380 \text{ мВ}$). Именно поэтому облигатные анаэробы наиболее пригодны для восстановительного осаждения CrO_4^{2-} (Рис. 5). Хромат-анион активно транспортируется в клетки, т.к. он имеет одинаковый радиус с SO_4^{2-} (0,3 нм), а внутри клетки высокопотенциальный CrO_4^{2-} ($E_0' = +555 \text{ мВ}$) восстанавливается низкопотенциальными гидрогеназами ($Eh \approx -300 \text{ мВ}$).

Кроме того, целесообразно использовать не одну культуру (например, *Clostridium butyricum*), и даже не несколько видов *Clostridium*, а диверсифицированный микробиом, состоящий из аэробов, факультативных и облигатных анаэробов. Это существенно повышает эффективность удаления хроматов. Мы использовали созданный нами гранулированный микробный препарат (ГМП), удовлетворяющий этим требованиям.

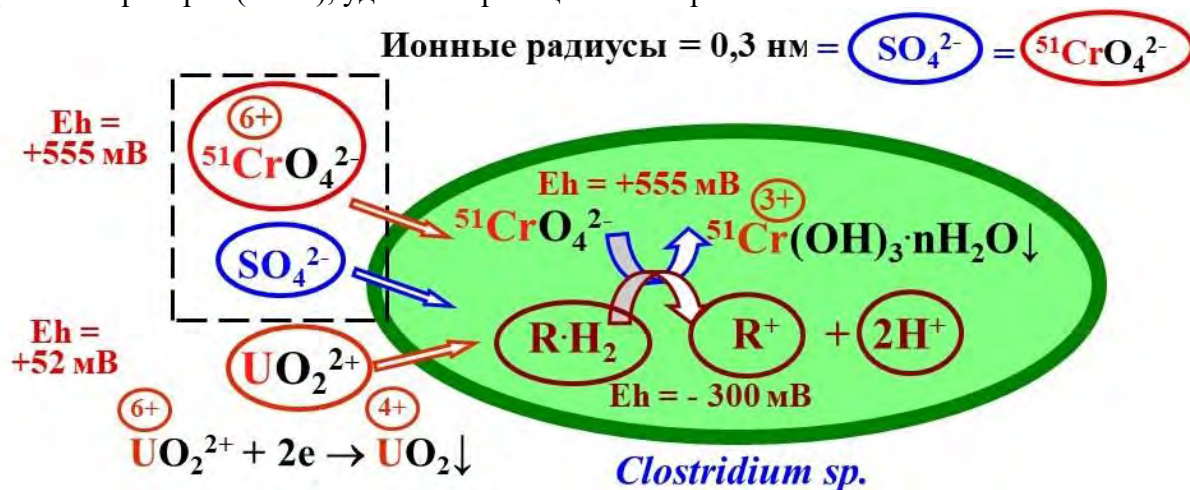


Рисунок 5. Теоретическая модель восстановления CrO_4^{2-} облигатно анаэробными микроорганизмами.

Именно поэтому ГМП обеспечил восстановление CrO_4^{2-} в высокой концентрации 100 мг/л Cr(VI) всего за 10 минут (рис. 6). Необходимо отметить, что промышленные штаммы хроматредукторов восстанавливают Cr(VI) в такой концентрации, как минимум, за несколько часов. В качестве субстрата для микробиома ГМП использовали подгнившие овощные отходы. Аэробы и факультативные анаэробы создавали условия для роста облигатных анаэробов (удаление O_2 и снижение Eh до -100 мВ). Затем анаэробы *Clostridium* гидролизвали полимеры (преимущественно крахмал) с образованием H_2 . Гидролиз сопровождался снижением Eh до -240 мВ . В конце брожения (резкое уменьшение объема газа) в культуральную жидкость внесли CrO_4^{2-} до конечной концентрации 100 мг/л Cr(VI). Ответной реакцией микробиома на высокопотенциальный CrO_4^{2-} был скачок Eh от -240 мВ до $+180 \text{ мВ}$, но в течение 10 мин. Eh снизился до исходного значения. Концентрация Cr(VI) уменьшалась коррелятивно со снижением Eh, и через 10 мин. снизилась до нуля.

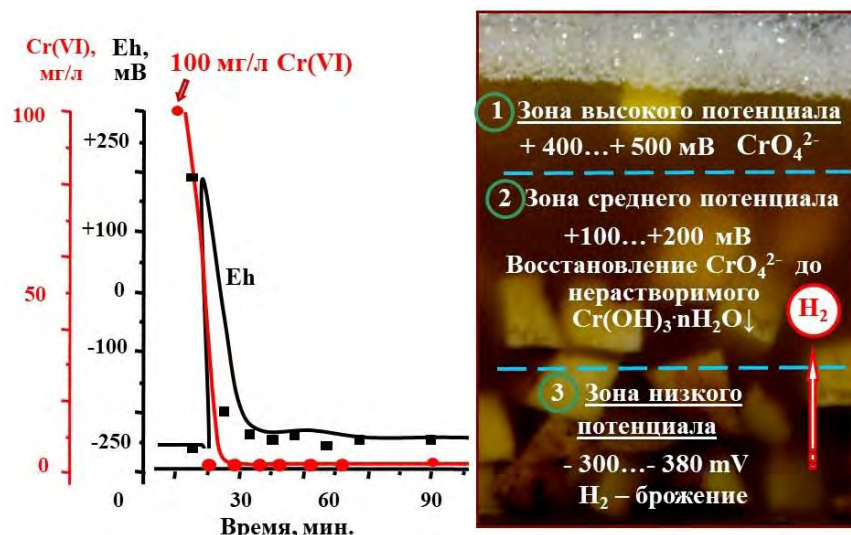


Рисунок 6. Экспериментальное подтверждение термодинамического прогноза эффективного восстановления CrO_4^{2-} облигатно анаэробными микроорганизмами.

Таким образом, экспериментально подтверждено термодинамически обоснованное высокоэффективное удаление хроматов облигатно анаэробными микроорганизмами. В этом случае имел место тройной позитивный эффект: деструкция гниющих отходов, синтез экологически чистого энергоносителя (H_2) и удаление из раствора токсичного металла – хромата.

Эффективность анаэробов была также подтверждена и для удаления Cu^{2+} за счет восстановления этого катиона до нерастворимого оксида $\text{Cu(I)} - \text{Cu}_2\text{O}\downarrow$ (рис. 7).

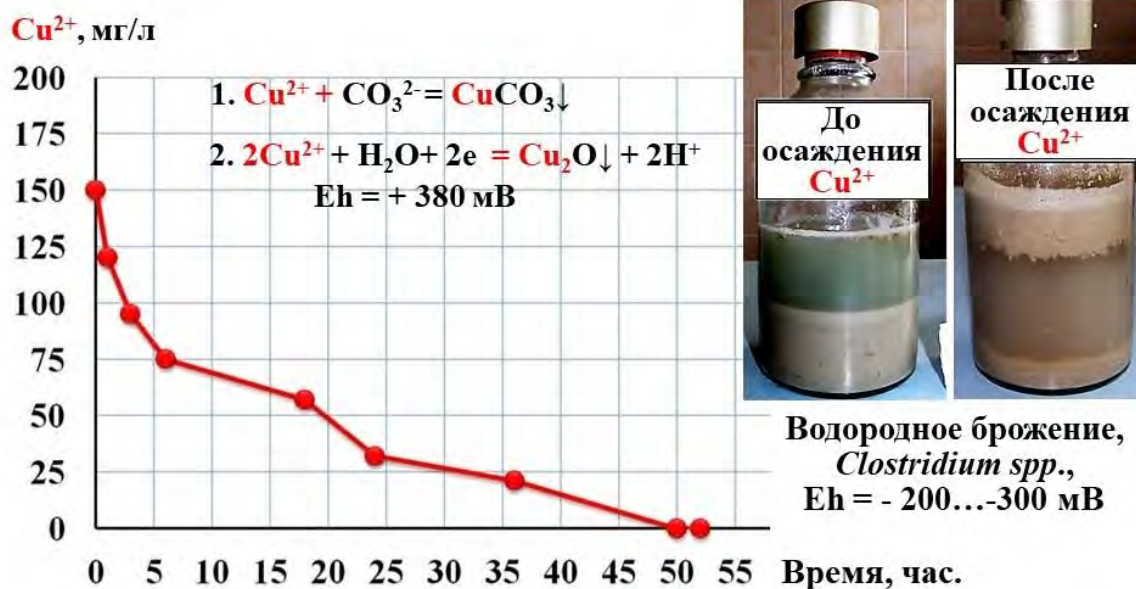


Рисунок 7. Экспериментальное подтверждение термодинамического прогноза эффективного восстановления Cu^{2+} облигатно анаэробными микроорганизмами.

Разность потенциалов в 680 мВ между H_2 -продуцирующими клостридиями (- 300 мВ) и Cu^{2+} (+ 380 мВ) обеспечивает восстановление катиона до нерастворимого оксида Cu_2O . Кроме того, при рН = 6,5-7,5 Cu^{2+} осаждается в виде карбоната: $Cu^{2+} + CO_3^{2-} = CuCO_3$.

На основе термодинамического прогноза и интегрирования концентрационных функций (по В.И. Вернадскому) [6] нами разработаны модели очистки сточных вод от металлов и радионуклидов (рис. 7.) и биоремедиации экосистем (рис. 8).



Рисунок 8. Теоретическая модель трехмодульной фитобактериальной экосистемы для очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО), где активность, % – суммарная λ , β и λ активность радионуклидов в ЖРО; Δ – снижение активности, %.

В трехмодульной экосистеме (рис. 7) диверсифицированный микробиом анаэробного ила удаляет до 95% радионуклидов. Далее в пруду водоросли аккумулируют 4% активности, а поля фильтрации обеспечивают практически полное удаление радионуклидов из ЖРО.

Для удаления металлов и радионуклидов из почв используется направленная регуляция метаболизма почвенных микроорганизмов (рис. 8). В почву вносят раствор соединений, которые обеспечивают сдвиг микробного метаболизма в сторону синтеза хелаторов. Экзометаболиты-хелаторы мобилизуют нерастворимые соединения металлов и радионуклидов, а затем они накапливаются в растениях, а также удаляются из почвы за счет дренажа по водоупору в зоне разгрузки. Далее ЖРО аккумулируются илом болота.

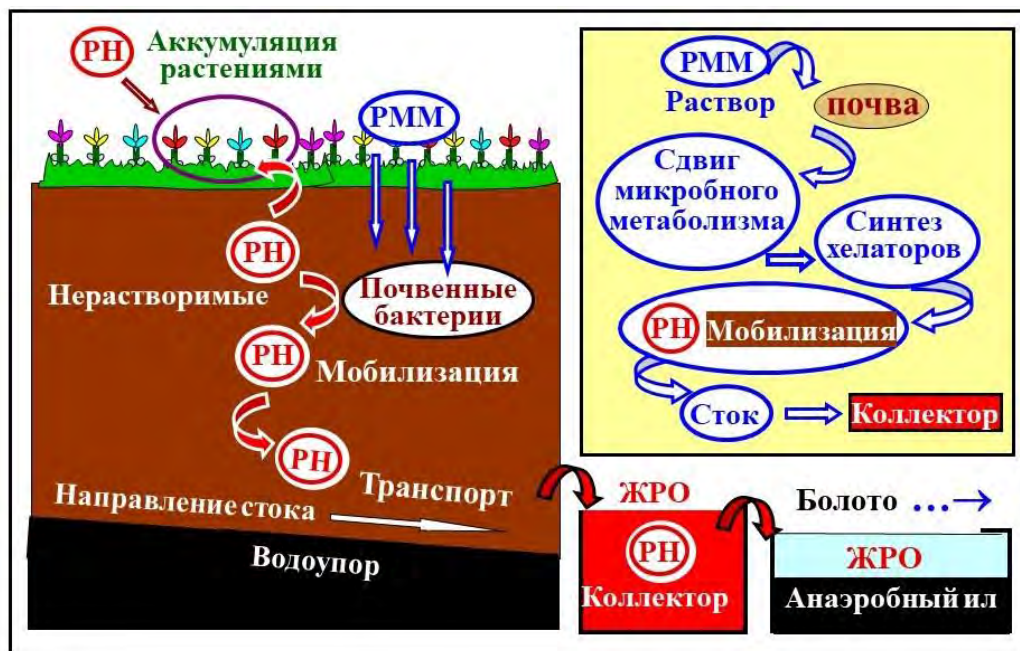


Рисунок 9. Теоретическая модель удаления радионуклидов из почв фитобактериальной экосистемой, где РН – радионуклиды, РММ – регуляторы микробного метаболизма.

Таким образом, на основе термодинамического прогнозирования взаимодействия фитобактериальных экосистем с металлами и радионуклидами, а также интегрирования концентрационных функций (по В.И. Вернадскому) нами разработаны универсальные биотехнологии обезвреживания экологически опасных органических отходов, очистки сточных вод и биоремедиации загрязненных регионов.

Литература:

1. P.V. Tchounwou, C.G. Yedjou, A.K. Patlolla, D.J. Sutton, Heavy Metals Toxicity and the Environment, Molec Clin Environ Toxicol No 101, pp. 133-164, 2012, doi: 10.1007/978-3-7643-8340-4_6.
2. M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B.B. Mathew, K.N. Beeregowda, Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals, Interdiscip Toxicol Vol. 7, No 2, pp. 60-72, 2014, doi: 10.2478/intox-2014-0009.
3. A.B. Tashyrev, E.V. Galinker, E.I. Andreyuk, Thermodynamic Prognosing of microorganisms RedOx-interactions with oxidizing metals (Hg²⁺, CrO₄²⁻ and Cu²⁺), Rep of the NAS of Ukraine, No 4, pp. 160-172, 2008 (In Russian).
4. V. Govorukha, O. Tashyrev, V. Shevel, Novel biotechnologies for purification of radioactive wastewater, Journal of condensed matter nuclear science, No 28, pp. 53-55, 2019, <https://www.lenr-canr.org/acrobat/BiberianJPjcondensedza.pdf>
5. O. Tashyrev, V. Govorukha, N. Matvieieva, O. Havryliuk, Thermodynamic prognosis for novel environmental biotechnologies of radioactive waste water purification, Journal of condensed matter nuclear science, No 28, pp. 50-52, 2019, <https://www.lenr-canr.org/acrobat/BiberianJPjcondensedza.pdf>
6. Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. – М.: Наука, 1987. – 339 с.



Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2021 р.)

Handbook of the XXII International Science Conference
«Ecology. Human. Society» (2021 Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

<https://doi.org/10.20535/EHS.2021.232944>

УДК 661.123

ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ МІКРОКРИСТАЛІЧНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ З ВОЛОКОН КОНОПЕЛЬ

І.В. Трембус, С.В. Сиротюк

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»
пр. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна
e-mail: tivkpi@gmail.com

Охорона здоров'я людини та забезпечення її нагальних потреб в доступних лікарських препаратах є важливою потребою сьогодення. Виробництво пігулок, насамперед, пов'язане з використанням допоміжних хімічних речовин, які надають медичним препаратам необхідних властивостей за рахунок наповнення, зв'язування, розпушування [1]. Високий вміст упорядкованої частини целюлози з кристалографічною орієнтацією макромолекул, граничний ступінь кристалічності, висока щільність та питома поверхня мікрокристалічної целюлози (МКЦ) визначають її застосування як зв'язуючої речовини в лікарських препаратах [2].

Традиційною сировиною для виробництва МКЦ є довговолокнувата бавовна та деревина хвойних порід деревини [3]. Крім того МКЦ можна отримувати з більш доступної рослинної сировини, насамперед, волокон технічних культур – льону, конопель, кенафу [4]. Використання такої недеревної рослинної сировини (НДРС) приваблює через її високу врожайність і щорічну відновлюваність.

На сьогодні відомо різні способи одержання МКЦ: механічний, термомеханічний, хімічний (гідроліз), радіаційно-хімічний, висадження целюлози з розчину у вигляді порошку [5, 6]. Переважна більшість промислових способів отримання МКЦ ґрунтується на обробленні рослинної сировини хімічними реагентами з метою максимального видалення з неї лігніну, геміцелюлоз, екстрактивних та мінеральних речовин та переведення їх до розчину. Одержана за цими способами порошкоподібна целюлоза відрізняється одна від одної за морфологічною будовою, ступенем кристалічності, ступенем полімеризації (СП), хімічними та гранулометричними властивостями.

Для зменшення екологічного навантаження на навколишнє середовище в останні роки розробляються окисно-органосольвентні способи одержання целюлози, зокрема варіння рослинної сировини пероксикислотами [7]. Варто відзначити, що забезпечення необхідних показників якості МКЦ залежить від кількості і послідовності технологічних стадій одержання МКЦ, виду рослинної сировини та хімічних реагентів для її одержання.

Метою роботи є розробка ресурсозберігаючої технології одержання із волокон конопель мікрокристалічної целюлози, яка придатна для застосування у фармацевтичній промисловості.

В якості вихідної сировини для одержання МКЦ використовували волокна технічних конопель (*Cannabis sativa*), які відсортовувалися від сторонніх включень (костриці, насіння та трави). Волокна подрібнювалися до розмірів 5 ± 2 мм і зберігалися в ексикаторах для підтримання постійної вологості та хімічного складу.

Екстракцію рослинної сировини проводили розчином КОН та NaOH за їх концентрації 50 та 70 г/л і 30, 40, 50 г/л, відповідно. Гідромодуль процесу становив 10:1. Обробку проводили протягом 20 - 100 хв., за температури 90 ± 2 °С.

Пероцтове варіння проекстрагованої сировини здійснювали розчином льодяної оцтової кислоти та 35 %-вого пероксиду водню за об'ємного співвідношення хімічних реагентів 70 : 30 %. Процес делігніфікації проводився за гідромодуля 10 : 1, тривалістю від 60 до 240 хв., температури 90 ± 2 °С. Щоб забезпечити процес варіння, колби були з'єднані зі зворотними холодильниками. Одержану целюлозу промивали до нейтральної реакції, висушували на повітрі для подальших досліджень. Сухість целюлози визначали ваговим методом – сушінням в сушильній шафі за температури 105 °С до постійної ваги.

Хелатування конопляної целюлози проводили розчином трилону Б концентрацією 10 г/л, за гідромодуля 10 : 1, рН = 3, температури 50 ± 2 °С, тривалістю 60 хв., концентрації целюлозної маси 4 %. Витрати трилону Б становили 20 % від маси абс. сухої сировини.

Для зниження ступеня полімеризації конопляної целюлози проводили її гідроліз розчином сульфатної та соляної кислоти за різної її концентрації від 0,5 до 2,0 %, гідромодуля 15 : 1, температури 90 ± 2 °С, тривалістю 90 хв. Для одержаної мікрокристалічної целюлози визначали показники якості, які передбачено нормативними документами та у відповідності до методик TAPPI [8].

З метою зниження вмісту мінеральних речовин, регулювання в'язкості, досягнення необхідної реакційної здатності проведено екстракцію рослинної сировини розчинами КОН та NaOH за різної їх концентрації (рис. 1).

Смоли і вищі жирні кислоти, що знаходяться у волокні конопель під дією лугу в процесі обробки нейтралізуються і переходять до розчину у вигляді натрієвих або калієвих солей:



Також відбувається переведення до розчину мінеральних речовин, тому зі збільшенням тривалості екстракції та концентрації КОН і NaOH відбувається зниження зольності одержаних волокнистих напівфабрикатів. Варто відзначити, що за перші 60 хв. екстракції спостерігається значне зниження вмісту мінеральних речовин – від 1,06 до 0,71 %.

Експериментальні дослідження (рис. 1) показують, що вміст мінеральних речовин у випадку використання КОН знижується в більшій мірі у порівнянні з NaOH: на 0,52 - 1,09 та 0,23 - 0,88 %, відповідно. При цьому збільшення концентрації лугу від 50 до 70 г/л малоефективне. Отримані результати знаходяться в межах похибки. Таким чином, рекомендується для отримання із волокон конопель мікрокристалічної целюлози проводити лужну екстракцію рослинної сировини розчином гідроксиду калію концентрацією 50 г/л, протягом 60 хвилин.

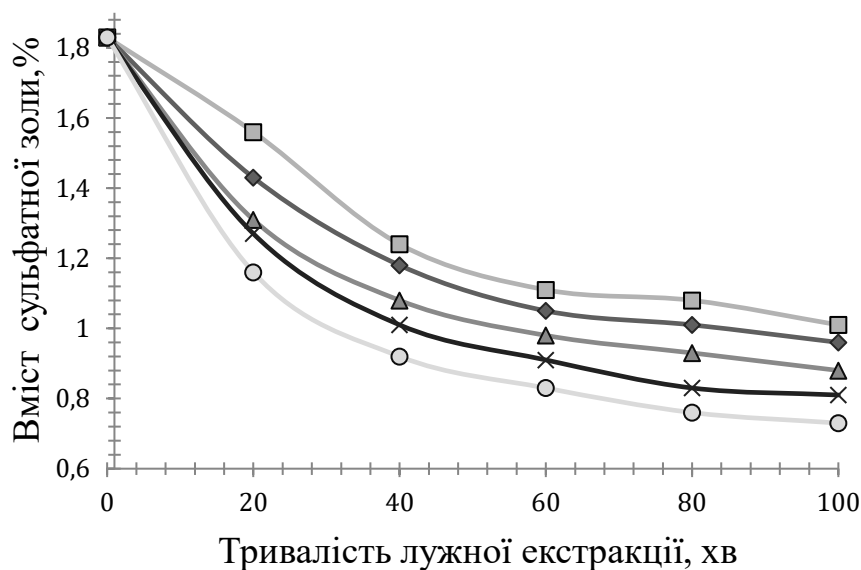


Рисунок. Залежність вмісту сульфатної золи у конопляних ВНФ від тривалості лужної обробки: ■ – NaOH 30 г/л; ◆ – NaOH 40 г/л; ▲ – NaOH 50 г/л; x – KOH 50 г/л; ○ – KOH 70 г/л

На другій стадії одержання МКЦ проводили процес делігніфікації проекстрагованих волокон конопель розчином пероцтової кислоти. Варто зазначити, що спостерігається різка зміна забарвлення волокон з коричневого на білий. Це зумовлено дією пероцтової кислоти на лігнін. Вона не лише руйнує молекулу лігніну, діючи на ароматичні кільця його молекули, а і спричиняє деструкцію хромоформних груп. При цьому руйнівна дія пероцтової кислоти на вуглеводну частину незначна, що сприяє високому виходу целюлози.

Експериментальними дослідженнями встановлено, що оптимальними умовами проведення пероцтової делігніфікації волокон конопель є варіння розчином льодяної оцтової кислоти і 35 % пероксиду водню у співвідношенні 70:30 об'ємних %, протягом 240 хв., за ГМ 10:1. В результаті проведення процесу делігніфікації було отримано целюлозу з виходом 84,41 %, вмістом залишкового лігніну 0,64 %, вмістом сульфатної золи 0,28 % від маси проекстрагованих ВНФ.

Для подальшого зниження вмісту мінеральних речовин в отриманій целюлозі проводили процес хелатування з використанням розчину трилону Б (двонатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти).

Завдяки утворенню комплексів трилону Б із більшістю катіонів лужноземельних металів зменшується вміст мінеральних речовин, що важливо для подальшого використання МКЦ у фармацевтичній промисловості. Застосування хелатуючої обробки органосольвентної конопляної целюлози дозволило отримати целюлозу із вмістом сульфатної золи 0,21 %, що свідчить про необхідність подальшого зменшення вмісту мінеральних речовин у целюлозі.

Для зменшення ступеня полімеризації та видалення аморфної фракції проведено гідроліз отриманої целюлози розчином H_2SO_4 та HCl за різної її концентрації від 1 до 2,5 %,

гідромодуля 15 : 1 і температури 90 ± 2 °С, протягом 90 хв. Результати досліджень наведено у табл. 1.

Таблиця 1.

Показники якості конопляної МКЦ після процесу гідролізу

Кислота	Концентрація кислоти, %	Вихід, %	Вміст сульфатної золи, %	Ступінь полімеризації
HCl	1	95,1	0,29	247
	1,5	93,9	0,23	187
	2	89,4	0,15	180
	2,5	86,6	0,12	156
H ₂ SO ₄	1	97,0	0,32	217
	1,5	93,3	0,21	202
	2	88,4	0,16	187
	2,5	87,16	0,10	141

Експериментальні дослідження (табл. 1) свідчать, що обробка целюлози розчином сульфатної і соляної кислот зумовлює подальше зниження вмісту мінеральних речовин, а також ступеня полімеризації конопляної МКЦ. Слід зазначити, що використання сірчаної кислоти в більшій мірі зменшує вміст мінеральної складової в конопляній мікрокристалічній целюлозі, що є основною вимогою згідно Європейської фармакопеї.

Основними хімічними елементами, які характеризують показники зольності в волокнистих напівфабрикатів це метали перемінної валентності: заліза, магнію, марганцю, цинку та кальцію та калію. Було визначено хімічний склад мінеральної складової, яка міститься в волокнистому напівфабрикаті, які було одержано після кожної стадії отримання мікрокристалічної целюлози. Результати досліджень наведено у табл. 2.

Таблиця 2.

Масова частка хімічних елементів в мікрокристалічній целюлозі в залежності від стадій обробки, %

Хімічний елемент	Волокна конопель	Екстракція лугом (KOH)	Пероцтове варіння	Хелатування (Трилон Б)	Гідроліз (H ₂ SO ₄)
¹² Mg	9,856±0,342	9,654±1,708	9,103±1,724	-	-
¹⁴ Si	0,913±0,235	1,304±0,235	1,843±0,235	1,373±0,710	0,731±1,081
¹⁵ P	3,956±0,413	3,794±0,403	2,148±0,387	3,050±1,023	9,194±1,927
¹⁶ S	-	1,143±0,209	1,472±0,203	-	6,132±1,237
¹⁹ K	10,051±0,082	3,459±0,088	4,571±0,27	-	-
²⁰ Ca	32,141±1,721	77,283±1,521	52,006±1,059	42,986±1,371	-
²⁵ Mn	0,912±0,171	0,859±0,171	-	-	-
²⁶ Fe	4,556±0,174	2,056±0,181	2,874±0,183	2,002±0,633	2,809±0,491
²⁹ Cu	0,360±0,050	0,310±0,050	0,292±0,042	0,387±0,237	0,218±0,158
³⁰ Zn	0,691±0,062	0,688±0,058	0,487±0,043	0,201±0,252	0,712±0,163

Як видно з даних наведених табл. 2, у процесі перетворення целюлозних волокон спостерігається значне зменшення кількості основних елементів які характеризують показник зольності у волокон конопель, особливо після стадії хелатування. Залишок деяких мінеральних речовин зумовлений наявністю цих металів у водопровідній і дистильованій воді, яка використовується для промивання волокнистих напівфабрикатів після кожної стадії. На основі проведених досліджень рекомендується для одержання МКЦ використовувати наступну схему обробки волокон конопель: лугування - пероцтове варіння – хелатування - гідроліз. Використання запропонованої технології дає змогу одержати МКЦ із показниками якості, що наведені в табл. 3.

Таблиця 3.

Показники якості Європейської фармакопеї

Показники якості	Вимоги Європейської фармакопеї	МКЦ із волокон конопель
Зовнішній вигляд і колір	Білий або майже білий тонкий або гранулярний порошок	Однорідний порошок білого кольору без сторонніх включень
Ступінь полімеризації	Не більше 350	90
pH водневої витяжки	5,0-7,5	6,9
Масова частка води, не більше, %	7,0	6,0
Вміст сульфатної золи, %	максимум 0,1	0,09
Масова частка залишкового лігніну, %	-	0,11

Висока хімічна чистота та фізіологічна інертність МКЦ в поєднанні з цінними якостями (хімічна стійкість, нерозчинність у воді і органічних розчинниках, відсутність смаку, запаху та забарвлення) дозволяють використовувати одержану мікрокристалічну целюлозу із волокон конопель в якості наповнювача, стабілізатора й емульгатора в харчовій, косметичній та фармацевтичній промисловості. Також конопляну мікрокристалічну целюлозу рекомендується використовувати у виробництві твердих лікарських форм (таблеток, капсул і гранул) в якості наповнювача, який виявляє зв'язувальні властивості.

Література:

1. Y.A. Egoshina, L.A. Potselueva (2009). Modern adjuvants in tablet production, *Uspekhi Sovemennogo Estestvoznaniya*, 10, 30-33.
2. K. Jaenhwan, Y. Sungryul. (2006). Discovery of cellulose as a smart materials, *Macromolecules*, 39, 4202-4206.
3. M. Laka, S. (2007). Chernyavskava, obtaining microcrystalline cellulose from softwood and harwood pulp, *Bioresources*, 2, 583-589.
4. V. Barbash, M. Karakutsa, I Trembus. O. Yashehenko, (2016) Development the technology of obtaining microcrystalline cellulose from the hemp fibers, *Eastern – European Journal of Enterprise Technologies*, 3, 51-56.
5. Vanhatalo, O. Dahl, (2014). Effect of mild acid Hydrolysis parameters on properties of microcrystalline cellulose, *Bioresources*, 9, 4729-4740.
6. R. Xiond, X. Zhand, D. Tian, (2012). Comparing microcrystalline with spherical nanocrystalline cellulose from waste cotton fabrics, *Cellulose*, 19, 1189-1198.
7. V. Barbash, I. Trembus, N. Sokolovska, (2018). Performic pulp from wheat straw, *Cellulose Chem. and Technol*, 7-8, 673-680.
8. Test Methods. Atlanta. Georgia. *Tappi press*. 2004.



ВПЛИВ ПОКАЗНИКІВ ҐРУНТОВОГО СЕРЕДОВИЩА НА КОРОЗІЙНИЙ СТАН НАФТОПРОВІДІВ

А.С. Хоменко¹, М.Д. Гомеля¹, О.В. Степова²

¹Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»
пр. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

²Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»
пр. Першотравневий, 24, Полтава, 36011, Україна
e-mail: anna.khomenko1204@gmail.com

Нафтотранспортна система України, експлуатацію якої здійснює ВАТ "Укртранснафта", складається з 19 магістральних нафтопроводів загальною довжиною 4767,4 км. Роботу нафтопровідної системи забезпечує морський нафтовий термінал (МНТ) «Південний», а також 28 нафтоперекачувальних станцій (НПС), 18 з яких задіяні в транспортуванні нафти, а 10 – переведені в режим утримання в безпечному стані нафтоперекачувальних станцій [1].

На сьогодні в Україні діють такі основні нафтопроводи протяжністю близько 2,6 тис. км. Основні технічні характеристики магістральних нафтопроводів наведено в таблиці 1.

Таблиця 1.

Технічні характеристики лінійної частини магістральних нафтопроводів

№	Назва нафтопроводів	Рік введення в експлуатацію	Діаметр, мм	Протяжність (в 1 нитку), км
1	2	3	4	5
1	Мічурінськ-Кременчук	1974	720	355,0
2	Гнідинці-Гл. Розбишівська I, II нитки	1966/1972	377	128,6
3	Гл. Розбишівська-Кременчук	1966	530	148,3
4	М Павлівка-Гл. Розбишівська	1967	377	73,7
5	Самара-Лисичанськ	1977	1220	164,7
6	Лисичанськ-Тихорецьк I, II нитки	1975/1989	720	413,8
7	"НПС Лисичанськ"- Лисичанський НПЗ I, II нитки км 0,7	1975	720	14,0
8	Лисичанськ-Кременчук	1978	1220/1020	421,3
9	Кременчук-Херсон	1972	720/1020	393,6
10	Снігурівка-Одеса	1977	720/1020	249,7
11	Мозир-Броди I, II черга	1963/1974	720	727,3

Продовження табл.

12	Броди-Держжордон I, II черга	1962	530/720	650,0
13	Відвід на Угорщину км 0-21,4	1972	720	21,9
14	Одеса-Броди	2002	1020	673,7
15	Долина-Дрогобич	1962	273	58,7
16	Жулин-Дрогобич	1999	530	43,1
17	Орив-Дрогобич	1973	219	23,8
18	Борислав-Дрогобич	1983	168	8,1
Разом		1962/2002	168/1220	4569,4

Причинами порушення працездатного стану магістрального трубопроводу в експлуатаційних умовах є корозія, механічні пошкодження матеріалу трубопроводу під час будівництва чи в процесі експлуатації, заводський брак конструкційного матеріалу, дефекти зварних з'єднань, навмисні пошкодження [2]. Вивчення умов експлуатації трубопроводів й аналіз існуючих способів підвищення їхньої довговічності в умовах впливу ґрунтової корозії показує, що, незважаючи на застосування різних заходів, кількість аварій трубопроводів через корозію становить по галузі порядку 24% від їхньої загальної кількості.

Аналіз статистичних даних основних причин аварій на нафтопроводі наведено на рис. 1. Статистика аварій на лінійній частині магістрального транспорту нафти свідчить про переважаючу роль в аваріях корозійних процесів.



Рисунок 1. Основних причин аварій на нафтопроводі

За даними офіційного сайту Державної служби України з надзвичайних ситуацій виявлено потенційно небезпечні нафтогазопроводи України. Найбільш небезпечні є в Львівській, Луганській, Дніпропетровській, Івано-Франківській та Полтавській областях (рис. 2).



Рисунок 2. Потенційно небезпечні нафтогазопроводи України

Корозійні процеси, які протікають у підземних умовах, становлять серйозну небезпеку і є актуальними на сьогоднішній день. Тому пошук ефективних шляхів, спрямованих на гарантоване забезпечення конструкційної надійності трубопроводів є актуальним завданням. Грунтова корозія залежить від багатьох факторів, які наведені на рисунках 3-6 [3].

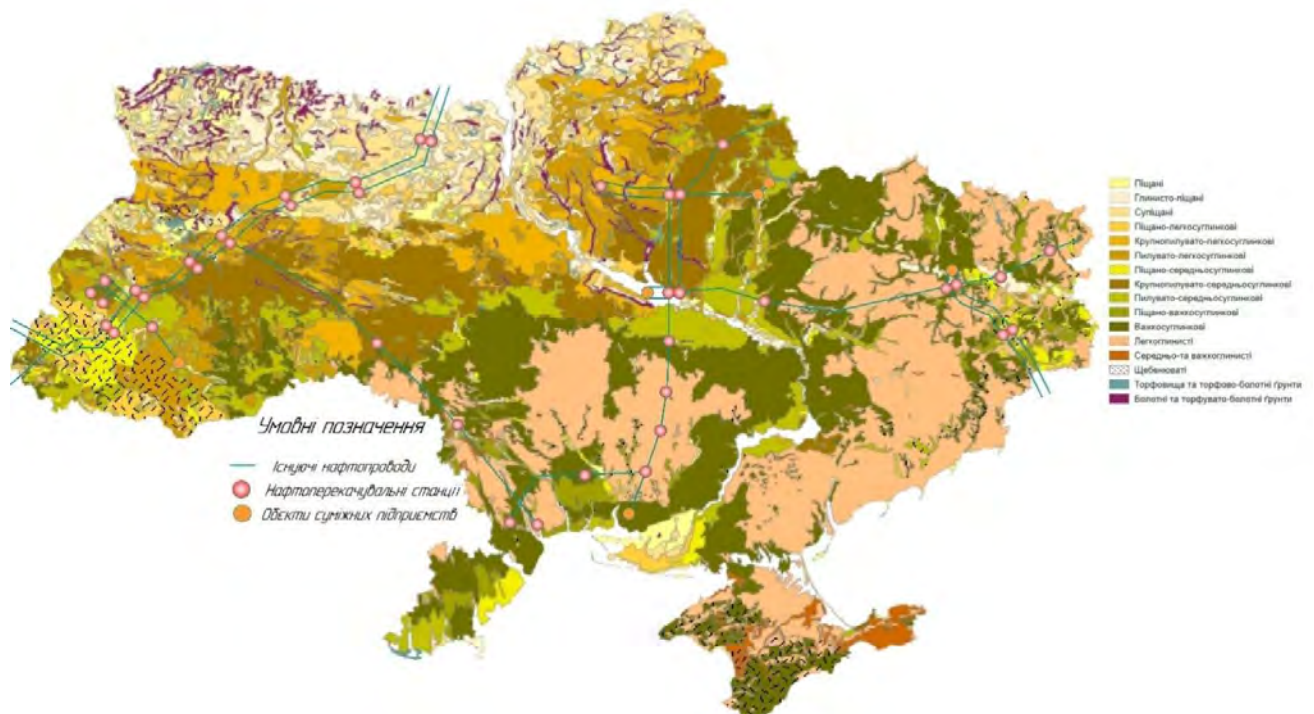


Рисунок 3. Карта корозійної агресивності ґрунтів України з урахуванням механічного складу



Рисунок 4. Карта корозійної агресивності ґрунтів України з урахуванням агрохімічного складу ґрунту

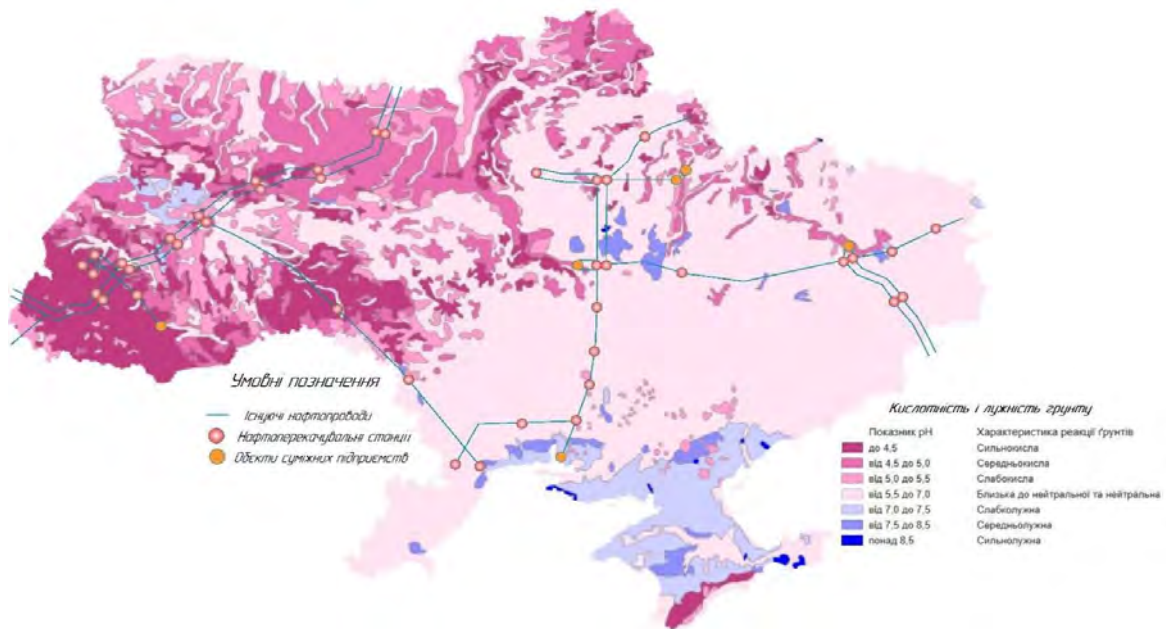


Рисунок 5. Карта корозійної агресивності ґрунтів України з урахуванням рН ґрунту

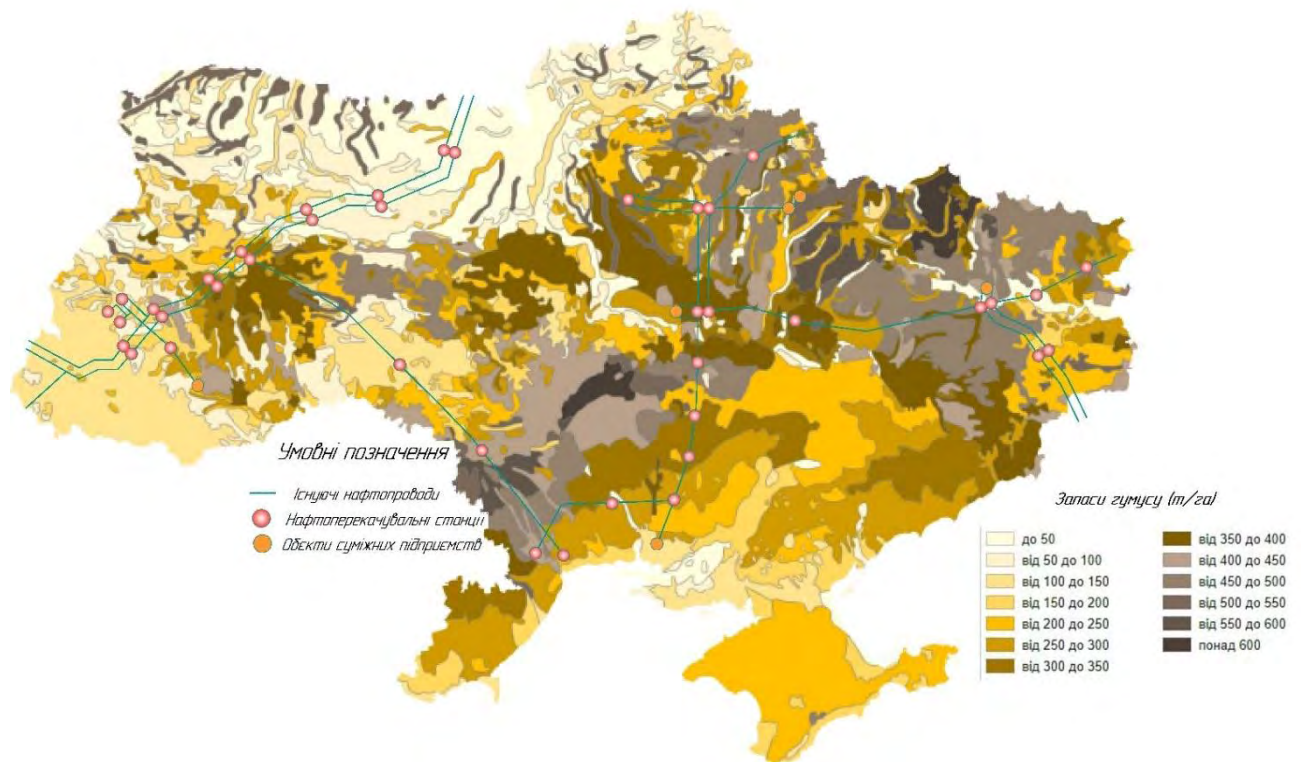


Рисунок 6. Карта корозійної агресивності ґрунтів України з урахуванням середнього вмісту гумусу

Процес корозії трубопроводів у підземних умовах зумовлений великою кількістю фізичних і фізико-механічних факторів, які визначають її інтенсивність, адже ґрунт є дуже агресивним середовищем, яке складається з безлічі хімічних сполук та елементів.

Аналіз результатів вказує на те, що окремі ділянки нафтопроводів експлуатуються в ґрунтових середовищах з різними умовами за рН, механічним та агрохімічним складом, вмістом гумусу, тому існують всі умови для створення макрогальванічних пар і розвитку корозійних процесів на ділянках нафтотранспортної системи України.

Зіставивши усі карти можна простежити високу корозійність ґрунтів за значенням рН, механічним та агрохімічним складом. Як бачимо корозійна активність ґрунтів за різними показниками має різну ступінь вираженості, тож ґрунтові умови, в яких експлуатуються підземні нафтопроводи, досить неоднакові.

Отже, важливим завданням є підвищення еколого-техногенної безпеки нафтотранспортного комплексу України та впровадження новітніх технологій та матеріалів, для запобігання від численних аварій і катастроф внаслідок витоку нафти.

Література:

1. Схема системи магістральних нафтопроводів України // Офіційний сайт ПАТ «Укртранснафта». – Режим доступу: <https://www.ukrtransnafta.com/shema-sistemi-magistralnih-naftoprovodiv-ukrayini/>.
2. Транспортна екологія: навчальний посібник / О. І. Запорожець, С. В. Бойченко, О. Л. Матвєєва, С. Й. Шаманський, Т. І. Дмитруха, С. М. Маджд; за заг. редакцією С. В. Бойченка. – К.: НАУ, 2017. 408-414 с.
3. Карта ґрунтів України // Головний сайт для агрономів. – Режим доступу: <https://superagronom.com/karty/karta-gruntiv-ukrainy>.



Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2021 р.)

Handbook of the XXII International Science Conference
«Ecology. Human. Society» (2021 Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

<https://doi.org/10.20535/EHS.2021.233413>

УДК 620.91

АЛЬТЕРНАТИВНІ ВИДИ ПАЛИВА

М.В. Цоколов

Національний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"
пр. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна
e-mail: inactionmovie@ukr.net

Тривалий час основним джерелом паливно-енергетичної системи була сировина нафтового походження. В останні роки намітилася тенденція до зниження ролі нафти і нафтопродуктів у світовій економіці, що показує світова динаміка споживання первинної енергії. Якщо в 1979 році на долю нафти приходилося близько 50 % усіх споживаних енергоносіїв, то в даний час її частка складає лише близько 35 %, і її відносне споживання продовжує неухильно скорочуватися. Це пояснюється зниженням темпів росту видобутку нафти, викликаним виробленням великих родовищ, незначним введенням в експлуатацію нових родовищ, помітним скороченням інвестицій у пошуково-розвідувальні роботи. Поряд зі зменшенням світових запасів нафти спостерігається тенденція повсюдного підвищення цін на нафту і нафтові палива. Усе це створює передумови до більш широкого використання інших енергетичних ресурсів.

Природні види палива – кам'яне вугілля, включаючи паливні продукти, одержані при збагаченні та сортуванні на підприємствах вугільної промисловості, буре вугілля (лігніт), сланці горючі, торф паливний, дрова опалювальні, деревинні відходи лісозаготівлі, деревинні відходи деревообробки, відходи сільськогосподарського виробництва (солота, качани та стебла кукурудзи, лушпиння соняшникове та рисове тощо), інші види первинного твердого палива (непридатні шпали, рудникові стійки, дерев'яна тара тощо), нафта, включаючи газовий конденсат, природний газ, до якого входить шахтний метан.

Альтернативне паливо – це рідке та газове паливо, яке є альтернативою (заміною) відповідним традиційним видам палива і яке виробляється (видобувається) з нетрадиційних джерел та видів енергетичної сировини, згідно з Законом України.

Паливо визначається альтернативним, якщо воно:

– повністю виготовлене (видобуте) з нетрадиційних джерел і видів енергетичної сировини або є сумішшю альтернативного і традиційного видів палива в пропорціях, встановлених відповідно до державних стандартів;

– виготовлене (видобуте) з нафтових, газових, нафтогазоконденсатних родовищ непромислового значення, вичерпаних родовищ, з важких сортів нафти тощо і за своїми ознаками відрізняється від вимог до традиційного виду палива.

Нетрадиційні джерела та види енергетичної сировини – сировина рослинного походження, відходи, тверді горючі речовини, інші природні і штучні джерела та види енергетичної сировини, у тому числі нафтові, газові, газоконденсатні і нафтогазоконденсатні вичерпані, непромислового значення та техногенні родовища, важкі сорти нафти, природні бітуми,

газонасичені води, газогідрати тощо, виробництво (видобуток) і переробка яких потребує застосування новітніх технологій і які не використовуються для виробництва (видобутку) традиційних видів палива.

До альтернативних видів рідкого палива належать:

- горючі рідини, одержані під час переробки твердих видів палива (вугілля, торфу, сланців);
- спирти та їх суміші, олії, інше рідке біологічне паливо, одержане з біологічної сировини (у тому числі з поновлюваних відходів сільського та лісового господарства, інших біологічних відходів);

- горючі рідини, одержані з промислових відходів, у тому числі газових викидів, стічних вод, виливів та інших відходів промислового виробництва;

- паливо, одержане з нафти і газового конденсату нафтових, газових та газоконденсатних родовищ непромислового значення та вичерпаних родовищ, з важких сортів нафти та природних бітумів, якщо це паливо не належить до традиційного виду.

До альтернативних видів газового палива належать:

- газ (метан) вугільних родовищ, а також газ, одержаний у процесі підземної газифікації та підземного спалювання вугільних пластів;

- газ, одержаний під час переробки твердого палива (кам'яне та буре вугілля, горючі сланці, торф), природних бітумів, важкої нафти;

- газ, що міститься у водоносних пластах нафтогазових басейнів з аномально високим пластовим тиском, в інших підземних газонасичених водах, а також у газонасичених водоймищах і болотах;

- газ, одержаний з природних газових гідратів, та підгідратний газ;

- біогаз, генераторний газ, інше газове паливо, одержане з біологічної сировини, у тому числі з біологічних відходів;

- газ, одержаний з промислових відходів (газових викидів, стічних вод промислової каналізації, вентиляційних викидів, відходів вугільних збагачувальних фабрик тощо);

- стиснений та зріджений природний газ, зріджений нафтовий газ, супутний нафтовий газ, вільний газ метан, якщо вони одержані з газових, газоконденсатних та нафтових родовищ непромислового значення та вичерпаних родовищ і не належать до традиційних видів палива.

Сфера альтернативних видів палива – сфера діяльності, пов'язана з виробництвом (видобутком), транспортуванням, зберіганням та споживанням альтернативних видів палива.

В залежності від виду палива (природний газ, біогаз, тверда біомаса та ін.), тобто в залежності від теплотворної здатності палива, знаючи загальну енергію палива, що необхідна для роботи установки на протязі року, можна розрахувати річну витрату палива (т/рік, $\text{нм}^3/\text{рік}$). Також, якщо вже точно відомо, яке обладнання буде встановлено, можна просто ввести витрату палива з паспортних даних енергогенеруючого обладнання (кг/с , $\text{м}^3/\text{с}$).

Українське вугілля в основному має високу собівартість. У кам'яновугільних басейнах це пов'язано з глибоким заляганням пластів та невеликою їхньою потужністю. Буре вугілля має значно меншу теплотворну здатність від кам'яного, високий вміст сірки, значну зольність. Воно придатне для брикетування, напівкоксування і газифікації. Крім того, з бурого вугілля можна одержати штучний гірський віск. В основному буре вугілля використовується на місцевих електростанціях та інших підприємствах як паливо. Основними центрами буровугільної промисловості є Ватутіне на Черкащині та Олександрія в Кіровоградській області.

Буре вугілля не вигідно перевозити на далекі віддалі, тому що воно має низьку теплотворну здатність, сипучість, підвищену вологість тощо.

Нафту і природний газ використовують як високоефективне паливо і цінну сировину для хімічної промисловості. На нафту в структурі видобутку палива у перерахунку на умовне паливо припадає 7,2 %, на природний газ – 26,1 %.

Стиснутий до 200 атмосфер природний газ як моторне паливо має низку важливих переваг порівняно з бензиновим і дизельним. Серед них цілий набір чудових екологічних достоїнств — на сьогодні він є найчистішим альтернативним паливом для транспортних засобів. Достатньо сказати, що у вихлопі двигуна, котрий працює на газі, маса канцерогенів у 10, а іноді й у 100 разів менша, ніж в інших видах палива. Особливо небезпечним є дизельне – воно складне за вмістом, і вихлопні гази при його спалюванні містять понад 40 сполук. Серед них можна знайти канцерогени, мутаногени і речовини, котрі порушують функції ендокринної системи, викликають респіраторні захворювання. МОЗ вже час писати свої сакраментальні попередження на кожній каністрі бензину чи дизельного палива.

Запровадження нових норм викиду в Європі незабаром призведе до заміни існуючого парку машин екологічно чистими транспортними засобами. Після цього витрати на заправку й експлуатацію традиційних двигунів (особливо дизельних) значно зростуть. Це ще один додатковий шанс для зростання використання стиснутого газу на транспорті.

Що ще можна вважати безумовним плюсом стиснутого газу – це те, що його не можна зробити сурогатним, підробити і запропонувати в такому вигляді покупцю. У той час як на багатьох заправках бензин чи солярка є сумішшю невідомо чого.

До всього іншого, газ не змиває мастило з деталей циліндропоршневої групи, дозволяючи заощаджувати до 40 % мастила порівняно з бензином. Газ зменшує ударні навантаження на двигун і дає можливість добре відрегульованому мотору служити в півтора рази довше. Ефективність кубометра природного газу еквівалентна літру бензину, у той час як його вартість не перевищує 50 % від вартості бензину. Все це суттєво знижує експлуатаційні витрати.

Основними стратегічними напрямками вдосконалення структури паливно-енергетичного балансу України та вирішення інших проблем у цій сфері є:

- концентрація народногосподарських зусиль на всебічному прискоренні проведення енергозберігаючої політики. Цей найважливіший напрям вимагає, крім проведення різноманітних заходів щодо підвищення ефективності використання палива і енергії, вдосконалення самої структури народного господарства з пріоритетним розвитком менш енергомістких виробництв;

- вдосконалення структури балансів енергоносіїв кінцевого використання. Передбачається збільшення питомої ваги електроенергії і тепла при зниженні частки моторного палива і котельно-пічного палива безпосереднього використання. Значно збільшиться також частка споживання природних енергоресурсів як сировини, а також для інших непаливних потреб.

В балансі енергоносіїв кінцевого використання передбачається подальше збільшення частки переробних і облагороджених видів палива з підвищенням якості, так і рівня переробки первинної сировини. Особливо характерним у цьому відношенні є розвиток нафтопереробки із зростанням потужностей по вторинних процесах і скороченням споживання мазуту як котельно-пічного палива. Зростання витрат на видобуток нафти обумовлює економічну доцільність перевищення обсягів виробництва моторного палива та інших світлих нафтопродуктів за рахунок збільшення глибини переробки нафти замість отримання цих продуктів за рахунок додаткового видобування нафти при незмінній глибині переробки.

При формуванні територіальної структури паливно-енергетичного балансу особливого значення набуває запровадження енергозберігаючих заходів у дефіцитних на енергоресурси

районах, а також залучення нетрадиційних джерел палива (енергії). Ці заходи створюють можливість скорочення транспортних витрат на доставку енергоресурсів з інших районів, що забезпечує суттєвий ефект, особливо для зон, які віддалені від енергетичних баз.

У промисловості, комунально-побутовій сфері та транспортних засобах як паливо використовують вугілля, природний та нафтовий попутний газ, деревину, торф, лігніт (буре вугілля), продукти нафтопереробки, біопаливо, зокрема біоетанол та біодизель, відходи сільського господарства та лісопереробки, технологічні гази металургійних та хімічних виробництв, тверді побутові відходи, шлами стічних вод, а також похідні паливні продукти – генераторний газ, водовугільні суспензії, водомазутні емульсії, а також РДФ (RDF, англ., refuse derived fuel – паливо з відходів) – гранульоване паливо, вироблене з горючої складової твердих побутових відходів. Здебільшого ці види палива можуть бути альтернативними одне одному. Поширені приклади використання вугілля як палива, альтернативного природного газу, і зворотні; природного газу або іншого газового палива – замість рідкого у двигунах внутрішнього згоряння.

Застосування альтернативного палива зазвичай зумовлено економічними та ресурсними чинниками, а також екологічними міркуваннями. За низьких цін на природний газ його у великих обсягах використовували для вдування в доменні печі для зниження витрат коксу. Після зростання цін та виникнення проблем з постачанням природний газ замінили вугільним пилом. Альтернативними щодо моторних палив нафтового походження можуть бути біоетанол та дизельне пальне, виготовлені із рослинної сировини. Альтернативне паливо часто використовують як резервне, коли трапляються перерви у постачанні основного палива. Майже всі котельні установки оснащені обладнанням для використання мазуту замість природного газу на випадок припинення його постачання або за аварійного зниження тиску. У країнах Північної Європи набуло поширення заміщення вугілля на теплових електростанціях біопаливом для зменшення обсягу шкідливих викидів.

Напрямок дослідження та пошуку альтернативних видів палива дуже актуальний у наші дні, через прямий зв'язок з наслідками використання нафти, вугілля та інших органічних та неорганічних видів палива. Ресурси Землі завжди будуть найбільшим скарбом для людства, а отже їх збереження є нашим головним завданням.

Література:

1. Руденко В. Природно-ресурсний потенціал України. Київ: Либідь, 1994. 150 с.
2. Закон «Про альтернативні види палива»: за станом на 19.06. 2009 / Верховна Рада України. – <http://zakon1.rada.gov.ua/cgi-bin/laws/main.cgi>
3. Адаменко О., Височанський В., Лютко В. та ін. Альтернативні палива та інші нетрадиційні джерела енергії. Івано-Франківськ: Інститут менеджменту та економіки, 2001. 430 с.
4. Дудюк Д. Нетрадиційна енергетика. Львів: Магнолія 2006, 2009. 188 с.
5. Шкурідін Є. Поняття альтернативних джерел енергії // Молодий вчений. 2014. № 4 (07) (2). С. 42.
6. Голиков А. П., Олійник Я. Б., Степаненко А. В. Вступ до економічної і соціальної географії: Підручник. — К.: Либідь, 2002. — 320 с.
7. Трегобчук В. Ресурсно-екологічна складова національної безпеки // Економіка України. — 2002. — № 2. — С. 4—15.



Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2021 р.)

Handbook of the XXII International Science Conference
«Ecology. Human. Society» (2021 Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

<https://doi.org/10.20535/EHS.2021.233512>

УДК 621.039.714

ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКТІВ ОЗОНУВАННЯ ІМІТАТОРІВ РАДІОАКТИВНО-ЗАБРУДНЕНИХ ТРАПНИХ ВОД АЕС

Б.Г. Шабалін¹, О.М. Лавриненко^{1,2}, К.К. Ярошенко¹, В.В. Вембер³, С.П. Бугера¹

¹ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

пр. Палладіна, 34а, Київ, 03142, Україна

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України

вул. Кржижановського, 3, Київ, 03680, Україна

³Національний технічний університет України

"Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського"

пр. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

e-mail: b_shabalin@ukr.net; alena.lavrynenko@gmail.com

Однією з невирішених екологічних проблем сьогодення на АЕС України є відсутність завершеного технологічного циклу переробки рідких радіоактивних відходів (РРВ) до отримання кінцевого продукту, придатного для подальшого довготривалого зберігання і захоронення. В процесі експлуатації АЕС утворюються значні обсяги радіоактивно-забруднених трапних вод (ТРВ), переробка яких складається із операцій приймання і попередньої обробки; очистки на випарних установках та вузлах доочищення дистилляту; видачі кубового залишку і соляного плаву, що підлягають тривалому зберіганню [1]. До головних джерел формування трапних вод належать технологічні операції періодичної промивки внутрішніх поверхонь обладнання та трубопроводів першого і другого контурів АЕС; обробка спецпалень і душових дезактиваційними розчинами [2]. Використання дезактиваційних розчинів, до складу яких входять етилендіамінтетраоцтова (ЕДТА) та щавлева кислоти, перешкоджає роботі випарних установок внаслідок утворення нерозчинних сполук у змійовиках. В свою чергу, наявність в складі розчинів органічних сполук знижує вірогідність контакту катіонів металів і радіонуклідів з поверхнею аніонітів і катіонітів, і, таким чином, унеможлиблює ефективне проходження адсорбційних процесів. В цілому, видалення або руйнування металоорганічних комплексів радіонуклідів кобальту, мангану та інших продуктів корозії металічних частин обладнання, які знаходяться в зоні високої щільності потоків нейтронів і γ -опромінення, є однією з найскладніших задач при знешкодженні РРВ. Припускається, що попереднє руйнування комплексів органічних сполук з радіонуклідами або їх видалення може суттєво спростити подальше поводження із РРВ.

Аналіз вітчизняних і закордонних джерел інформації [3, 4] свідчить про те, що при виборі технологічних схем переробки РРВ атомних електростанцій перевага надається осадово-сорбційній технології, на перших стадіях якої передбачається руйнування органічних комплексних сполук трапних вод окиснювальними методами, що дасть змогу виключити їх негативний вплив на подальші процеси сорбційного очищення РРВ і сконцентрувати радіонукліди РРВ у невеликому об'ємі кінцевого радіоактивного продукту з подальшим кондиціонуванням вторинних відходів методами цементації, оскловування, керамізації тощо.

Одним з найефективніших і відносно простих окиснювальних методів руйнування аніонів оксалату, ЕДТА та інших органічних сполук у водних розчинах вважається озонування, при впровадженні якого в якості окиснювача складових розчинів використовують озон [5]

Тому метою роботи стало вивчення фазового та хімічного складу продуктів озонування модельних розчинів – імітаторів трапних вод АЕС з реакторами ВВЕР.

Склад РРВ усіх АЕС України практично не відрізняється один від одного і, за вмістом макрокомпонентів, представлений солями натрію і миючими засобами аніонної природи. Зазвичай для вітчизняних АЕС, оснащених реакторами ВВЕР, сумарний солевміст різних компонентів в суміші трапних вод у середньому складає 3-5 і може досягати 15 г/дм³ [6].

Радіоактивні речовини трапних вод знаходяться у формі гідратованих і комплексних іонів, нейтральних молекул і колоїдних частинок. Основними радіонуклідами є продукти поділу урану в урановому паливі – ¹³⁷Cs і ⁹⁰Sr та продукти активації – ⁶⁰Co, ⁵⁴Mn. Характеризуючись відносно невеликим періодом напіврозпаду, ⁶⁰Co (T_{1/2} = 5,27 років), сумарно із ізотопом ¹³⁷Cs (T_{1/2} = 30,17 років), визначають радіаційний фон як експлуатаційних РРВ, так і відходів, які залишаються при демонтажі енергоблоків АЕС, що виводяться з експлуатації після остаточної зупинки або тривалої консервації [4]. На практиці за час роботи реактору активність ⁶⁰Co становить близько 90 % загальної активності корозійних відкладень. Для ізотопів ¹³⁷Cs і ⁹⁰Sr характерна іонна форма знаходження в трапних водах. Радіонукліди ⁶⁰Co і ⁵⁴Mn утворюють комплекси з ЕДТА і щавлевою кислотою.

Для проведення експериментального дослідження склад модельного розчину трапних вод було розраховано згідно даних усередненого складу РРВ чотирьох АЕС України з реакторами типу ВВЕР (Таблиця 1).

Таблиця 1.

Склад вихідного модельного розчину трапних вод [7].

Макро-компоненти	*Концентрація, мг/дм ³	Мікро-компоненти	Концентрація, мг/дм ³	Радіонукліди	Активність, Бк/дм ³
BO ₃ ³⁻	1500	Co ²⁺	36,5	⁴⁰ K	550
Na ⁺	4600	Mn ²⁺	8,5	⁹⁰ Sr	32000
K ⁺	1000	Sr ²⁺	45	¹³⁷ Cs	34500
Cl ⁻	3500	Cs ⁺	36	pH розчину = 11,5 Солевміст = 17,6 г/дм ³	
NO ₃ ⁻	1600	Ca ²⁺	0,8		
SO ₄ ²⁻	4000	Fe ³⁺	0,7		
P	120	ЕДТА	100		
СПАР#	350	C ₂ O ₄ ²⁻	40		

* - дані, отримані розрахунковим методом, # - синтетичні поверхнево-активні речовини

Одним із головних чинників, який впливає на ступінь сорбції ⁶⁰Co і ⁵⁴Mn з розчинів на ферумовмісних осадах під час озонування, є водневий показник (значення рН) середовища. Зокрема, при значенні рН > 12 коефіцієнт розподілу ⁶⁰Co і ⁵⁴Mn між твердою і рідкою фазами знижується. Крім того, за означених умов збільшується розчинність гідроксидів і оксигідроксидів феруму, тобто починається руйнування сорбентів, які використовують для зв'язування радіонуклідів. Водночас, при значенні рН < 11 спостерігається різке зниження розчинності боратів, наявних у розчині. Таким чином, з урахуванням перелічених чинників для досягнення максимального ефекту озонування водневий показник розчину мав бути

скоригованим до значення 11,5. Температура озонування складала 60 °С. Ступінь руйнування органічних комплексів визначали біхроматним методом хімічного споживання кисню (ХСК), яке значною мірою визначає ступінь видалення радіонуклідів ^{60}Co і ^{54}Mn із розчину. В ході процесу озонування спостерігалось зниження показника ХСК від 960 до 18 $\text{мгO}_2/\text{дм}^3$. Вміст розчиненого кисню при озонуванні складав 52-57 %; відносний відсоток радіоактивного концентрату (осаду) – 0,5-0,8 % (0,5-0,8 $\text{мг}/\text{см}^3$). Детально методика озонування модельного розчину викладена в [7].

Визначення фазового складу отриманих зразків проводили методом рентгенофазового аналізу (РФА) на пристрої ДРОН-3,0 з випромінюванням мідного аноду ($\text{CuK}\alpha$). Шаг сканування становив 0,05-0,1 °, експозиція – 4 с, діапазон кутів 2Θ – від 15 до 90°. Зйомку зразків проводили за стандартної температури. Ідентифікацію мінерального складу проводили відповідно до картотеки *ASTM Powder diffraction file 2003. PDF-2, Database, Sef.1-89*. Дослідження морфології зразків і їх елементного складу проводили методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) і електронно-дисперсійної спектроскопії (ЕДС) на растровому електронному мікроскопі Tescan Mira 3 LMU, обладнаному енергодисперсійним модулем для мікроаналізу.

В процесі озонування модельного розчину – імітатора трапної води, проходить руйнування органічних комплексів та утворення твердої фази, в складі якої фіксуються ^{60}Co , ^{54}Mn і ^{55}Fe . За даними РФА, складові осаду характеризуються нанометровими розмірами частинок та значним вмістом аморфної складової (Рис. 1). Головними ферумовмісними фазами визначено оксигідроксиди феруму – лепідокрокит $\gamma\text{-FeOOH}$ (JCPDS # № 08-0098) і гетит $\alpha\text{-FeOOH}$ (JCPDS # № 17-536). Вміст фази із структурою феришпінелі, вірогідно, магеміту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS # № 4-0755), незначний. В складі зразків припускається наявність низки кристалогідратів основних солей змішаного складу, але їх ідентифікація ускладнена слабким рівнем кристалічності зразків та перекриттям відбиття від характеристичних міжплощинних відстаней (дифракційних піків) кількох мінеральних фаз. Вхідження до складу осаду феришпінелі, зокрема магеміту, надає йому феромагнітних властивостей, що може стати важливим чинником для його подальшої утилізації.

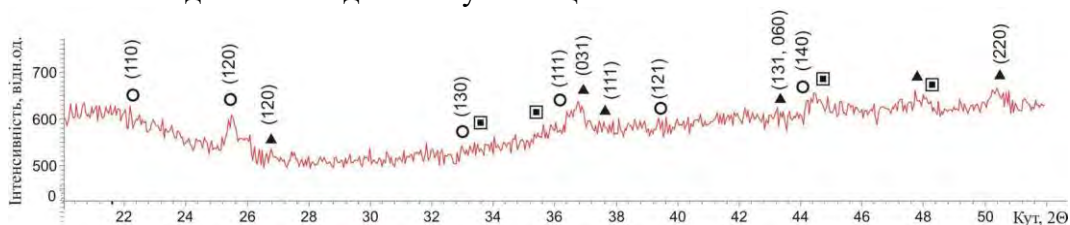


Рисунок 1. Дифрактограма осаду, отриманого при озонуванні модельного розчину – імітатора трапних вод. Умовні позначки: ○ – гетит; ▲ – лепідокрокит; ■ – Fe(II)-Fe(III) шаруваті подвійні гідроксиди (Green Rust).

На СЕМ зображенні осаду (Рис. 2а) наявні тонкодисперсні частинки сферичної форми, вірогідно, оксиди металів, розмірами 20-30 нм, асоційовані у щільні мікророзмірні агрегати та їх асоціати різної конфігурації, зазвичай із чіткими контурами, розміром від 100 до 250 нм. Структури у формі платівок належать шаруватим подвійним гідроксидам (ШПГ) змішаного складу, зокрема Fe-Co [8] та оксигідроксидам феруму – гетиту і лепідокрокіту. Вірогідним механізмом фазоутворення є сумісне осадження розчинених органічних компонентів та поліконденсація осаду, що супроводжується адсорбційними процесами.

Після проведення озонування у складі осаду наявні Mn, Fe, Co і, незначні концентрації Sr. Варіації елементного складу осаду залежно від морфології складових зразка виявились несуттєвими. За відсотковим вмістом компонентів (ваговим та атомним) простежується ряд: Mn > Fe > Co > Sr > Na > Mg (Рис. 2б, Таблиця 2), що узгоджується з константами стійкості хелатних комплексів ЕДТА [9]. Наявність на спектрі благородних металів пов'язана із процедурою підготовки зразка – напиленням його поверхні Au і Pd.. Осади, які утворюються під час лужного озонування, найефективніше фіксують іони мангану, а найменш ефективно – іони кобальту. Величина адсорбції радіонуклідів ^{137}Cs і ^{90}Sr на осадах незначна, тому під час озонування цезій і стронцій на 70-80 % залишаються в розчині. Вірогідно, низька ефективність видалення кобальту пов'язана із його знаходженням в розчині у формі міцних органічних комплексів з ЕДТА та іонами оксалату. Припускається конкуруюча дія іонів мангану і феруму по відношенню до цезію і стронцію.

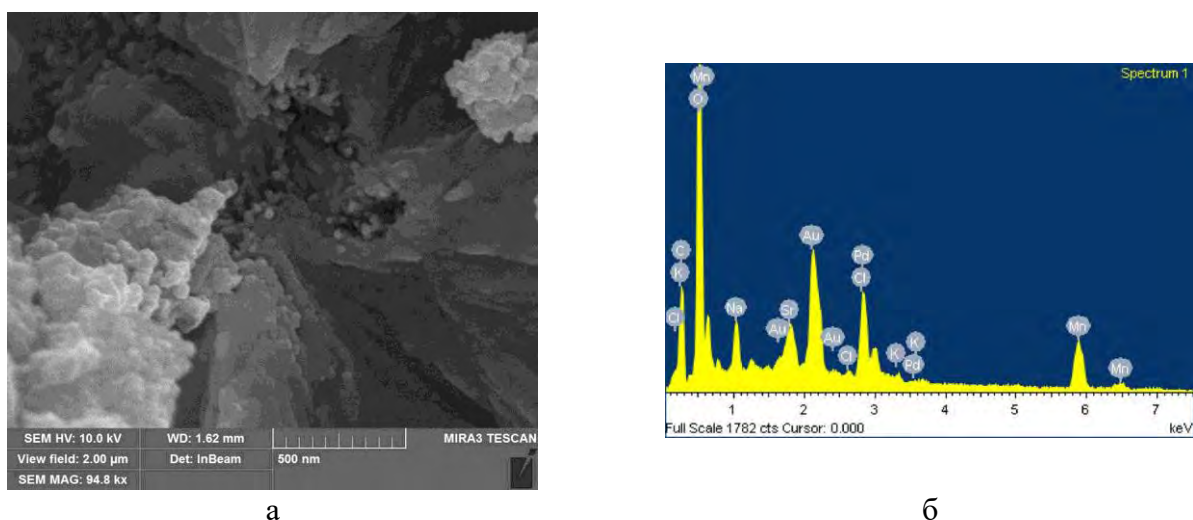


Рисунок 2. Електронно-мікроскопічне дослідження осаду, отриманого при озонуванні модельного розчину – імітатора трапних вод а – СЕМ зображення; б – ЕДС спектр.

Таблиця 2.

Елементний склад осадів, отриманих після озонування модельних розчинів трапних вод (за даними ЕДС).

С	О	Na	Mg	Si	К	Ca	Mn	Fe	Co	Sr	Сума
Вагові %											
7,05	6,73	0,98	0,55	-	-	-	44,01	20,05	17,79	2,84	100,00
Атомні %											
22,87	16,38	1,66	0,88	-	-	-	31,20	13,98	11,76	1,26	

Дослідження умов окиснення озонем модельних розчинів трапних вод АЕС (рН = 11,5), які містять органічні компоненти (щавлеву кислоту та ЕДТА), довело [7], що під час озонування проходять процеси сумісного осадження та адсорбції металів на поверхню ферумовмісних сполук, що супроводжується окисненням органічних компонентів та зменшенням концентрації іонів марганцю на 94,3 %, а кобальту – на 6 %; зниженням активності ^{137}Cs на 26 %, ^{90}Sr – на 15,7 %.

Осад, що утворюється під час озонування, складається із фаз лепідокрокіту і гетиту з домішкою ферришпінелі, вірогідно, магеміту. Він характеризується нанометровими розмірами частинок і містить значний відсоток аморфної фази. До складу осаду входять катіони Mn, Fe, Co і, незначні концентрації Sr, Na і Mg. За відсотковим вмістом компонентів (ваг.% та ат. %) простежується ряд: $Mn > Fe > Co > Sr > Na > Mg$, що узгоджується з константами стійкості хелатних комплексів ЕДТА. Під час озонування концентрація Mn^{2+} зменшується на 94,3 %, Co^{2+} – на 6 %, активність ^{137}Cs знижується на 26%, а ^{90}Sr – на 15,7%.

Література:

1. О. Г. Батюхнова, К. Бергман, В. М. Ефременков, и др., Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами: серия учебных курсов Вена, МАГАТЭ, 2005, 230 с.
2. А. А. Ключников, Э. М. Пазухин, Ю. М. Шигера, Радиоактивные отходы АЭС и методы обращения с ними, К.: Институт проблем безопасности АЭС НАН Украины, 2005. – 487 с.
3. А. Е. Савкин, Разработка и испытания технологии переработки жидких радиоактивных отходов АЭС, Радиохимия, 2011, Т. 53, № 5, С.470-473.,
4. О. Б. Андронов, О создании современной системы обращения с жидкими радиоактивными отходами на АЭС Украины. Постановка задачи, *Проблеми безпеки атомних електростанцій і Чорнобиля*, 2015, Вип. 24, С. 32-41.
5. О. М. Лавриненко, Б. Г. Шабалін, Деструкція органічних речовин радіоактивно-забруднених вод атомних станцій, оснащених реакторами ВВЕР (аналітичний огляд), *Ядерна енергетика та довкілля*, 2020, № 3 (18), С.66-89.
6. А. С. Никифоров, В. В. Куличенко, М. И. Жихарев, Обезвреживание жидких радиоактивных отходов, Москва, Энергоатомиздат, 1985, 184 с.
7. К. К. Ярошенко, Б. Г. Шабалін, Г. М. Бондаренко, Дослідження процесів озонолізу органічних компонентів модельних розчинів рідких радіоактивних відходів реакторів ВВЕР, *Ядерна енергетика та довкілля*, 2020, № 4 (19), С. 32-39.
8. Е. Н. Лавриненко, Железосодержащие слоистые двойные гидроксиды как основа для получения дисперсных ферришпинелей, *Nano Studies*, 2016, № 13, pp. 93-116.
9. О. Гиленс, О.Н. Айкайме, Осаждение ЭДТА из комплексных растворов тяжелых металлов и его регенерирование, *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*, 2004, № 4, С. 54-56.



Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2021 р.)

Handbook of the XXII International Science Conference
«Ecology. Human. Society» (2021 Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

<https://doi.org/10.20535/EHS.2021.232868>

УДК 666.6

ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ДЕРЕВООБРОБНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ В КЕРАМІЧНІЙ ТЕХНОЛОГІЇ

А.Є. Шолом, І.С. Суббота, Л.М. Спасьонова

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

пр. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

e-mail: anastasia14.sholom@gmail.com

Стрімкі темпи зростання обсягів виробництва та їх розвиток призвели до накопичення в навколишньому середовищі великотоннажних промислових і сільськогосподарських відходів. Їх утилізація сприяє розширенню сировинної бази керамічної промисловості, є економічно ефективною і спрямованою на вирішення екологічних та соціальних проблем. Тому використанню відходів у технології керамічних будівельних матеріалів приділяють велику увагу [1].

Застосування вторинної сировини дає можливість зменшити споживання мінерально-сировинних ресурсів і знизити собівартість готової продукції, бо відходи у 2-3 рази дешевше природної сировини для керамічного виробництва. При цьому необхідне підтвердження відповідності безпеки й фізико-механічних властивостей такої продукції чинним стандартам [2].

Екологічно та науково важливим є використання відходів деревообробної промисловості, таких як деревна тирса і деревна зола, відходи целюлозно-паперового та цукрового виробництва. Їх утилізація можлива завдяки тому, що вони відносяться до V класу небезпеки забруднюючих речовин і є безпечними. Такі відходи не містять у своєму складі токсичних речовин і не становлять загрози для довкілля, здоров'я та життєдіяльності людини [3]. У керамічній технології вони використовуються в якості пороутворюючої складової для отримання легких за масою виробів. Такі добавки під час випалу виділяють CO₂, що, у свою чергу, сприяє економії енергії та утворенню пор в керамічному черепку.

Необхідно досліджувати вплив включення відходів деревообробної промисловості у виробництво на характеристики міцності керамічних матеріалів, отриманих у такий спосіб. Це дозволить при подальших прикладних дослідженнях підібрати їх допустимий вміст в сировині, оптимальну дисперсність і параметри випалу для створення конкурентоспроможної якісної керамічної продукції.

Основна мета дослідження – простежити вплив дисперсності добавки, що вигорає, на механічні характеристики отриманих зразків на основі сировини різної тонкості (менше 1-

0,5 мм) при різній температурі випалу (950-1050 °С) для створення оптимального співвідношення розміру частинок.

У дослідженні використовували легкоплавку, помірно пластичну глину Київської області (Україна) [4]. Тирса деревообробного підприємства вводилася в масу у вигляді добавки, що вигорає, в кількості до 10 %. Формування зразків проводили напівсухим способом (при тиску 15 МПа). Для визначення показників міцності при стисненні використовували стандартні методики, описані в [5].

Вивчали вплив дисперсності пороутворюючої добавки (тирса) на механічні характеристики виробу при різних температурах випалу. На рисунку 1 представлена міцність зразків на стиск в залежності від дисперсності добавки і температури випалу при діаметрі частинок сировини менше 1 мм.

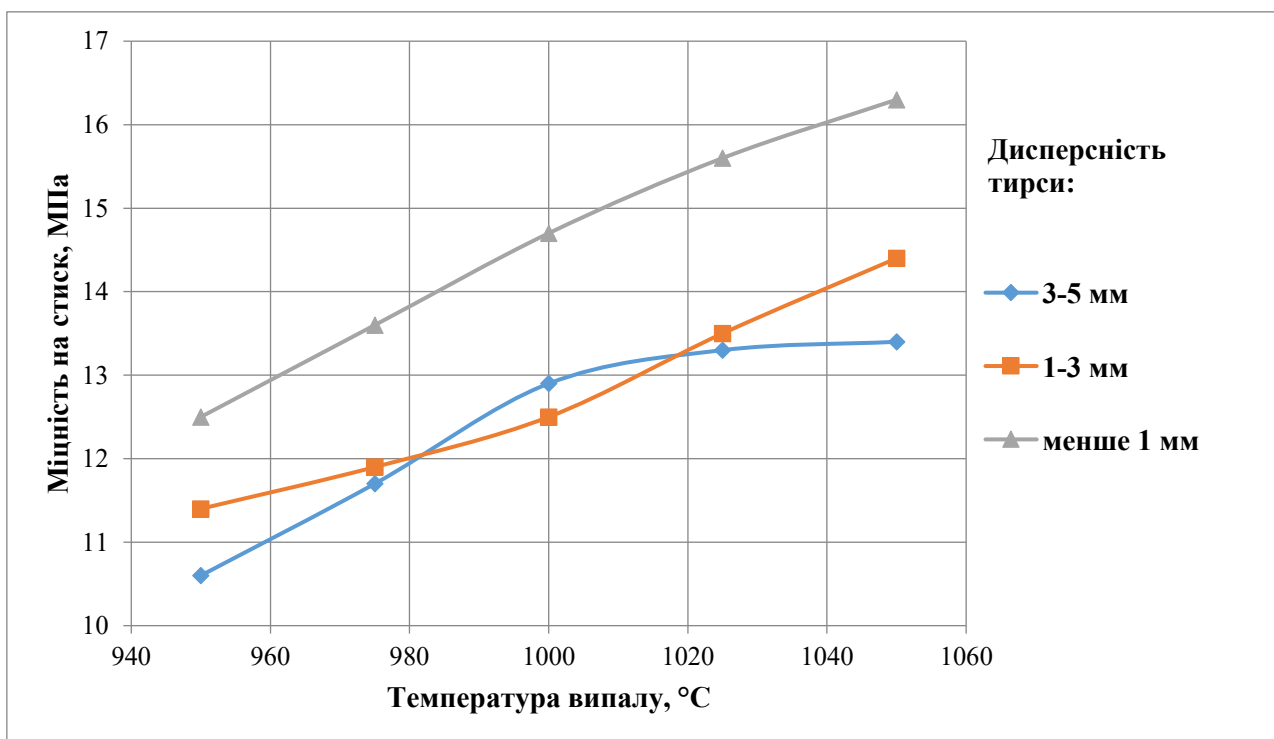


Рисунок 1. Міцність зразків на стиск в залежності від дисперсності добавки, що вигорає, і температури випалу

Аналіз отриманих результатів показав, що кращі результати міцності для діаметра частинок сировини демонструють зразки з частинками розміру менше 1 мм. Співвідношення дисперсності сировини і добавки з відходів 1:1.

Результати вивчення міцності в залежності від температури випалу і розміру частинок пороутворюючої добавки при величині дисперсності вихідної сировини 0,8 мм представлені на рисунку 2.

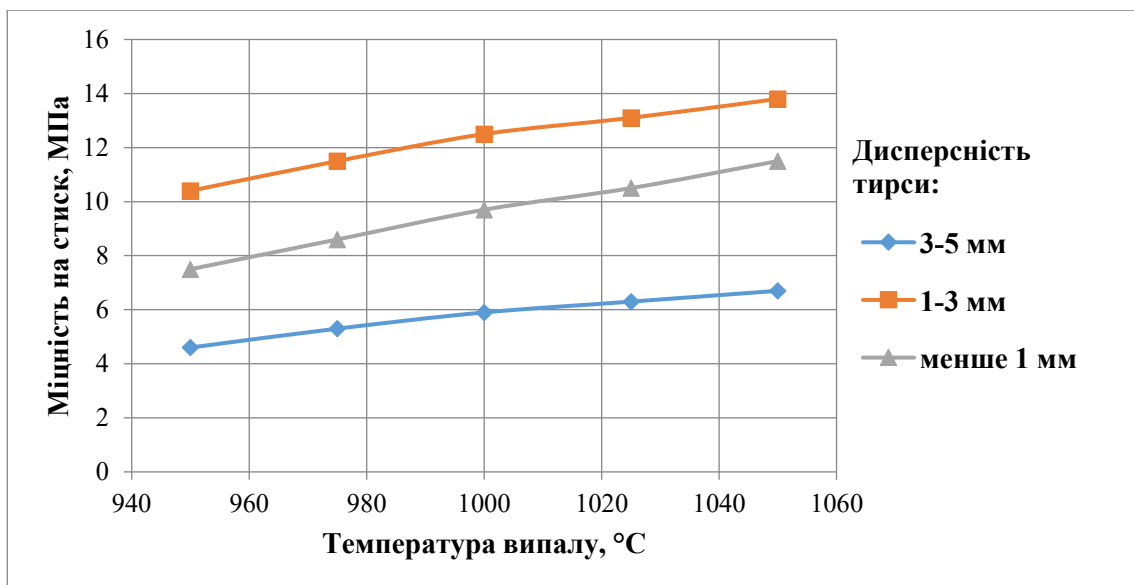


Рисунок 2. Міцність зразків на стиск в залежності від дисперсності добавки, що вигорає, і температури випалу

Отже, для вихідної сировини, діаметр частинок якої становить 0,8 мм, вищі показники міцності на стиск при дисперсності тирси 1-3 мм. Оптимальне співвідношення дисперсності: 1:0,7.

На рисунку 3 представлені результати дослідження впливу розміру частинок добавки, що вигорає, на основі відходів в залежності від температури випалу при дисперсності вихідної маси менше 0,5 мм.

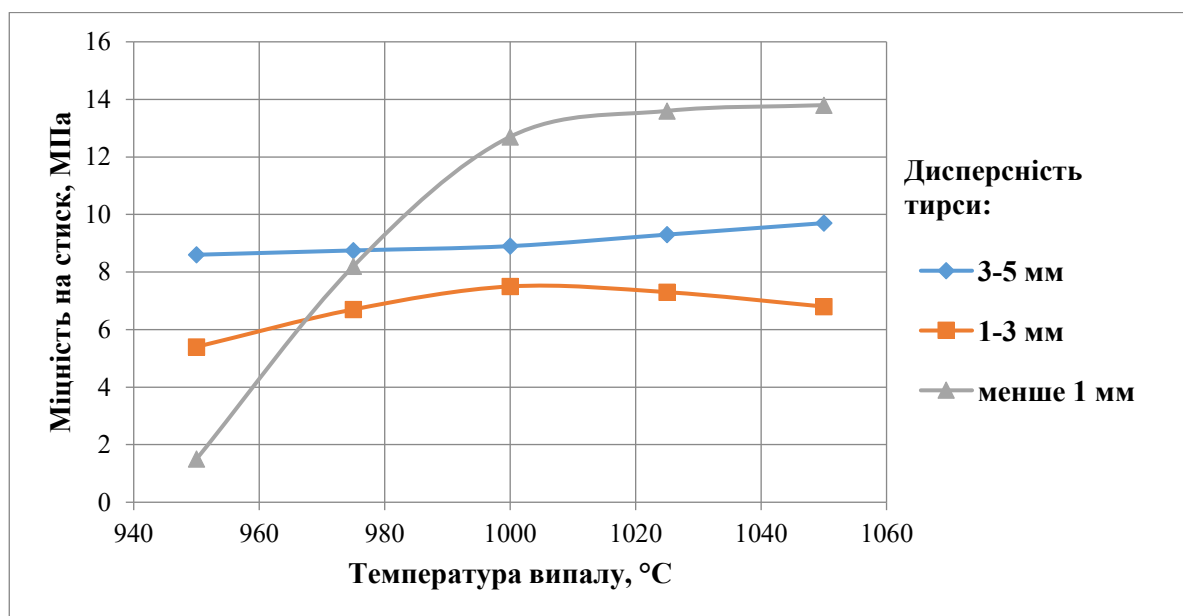


Рисунок 3. Міцність зразків на стиск в залежності від дисперсності добавки, що вигорає, і температури випалу

Для керамічної сировини, розміром частинок менше 0,5 мм, дисперсність тирси для вищого значення міцності на стиск складає менше 1 мм.

Дослідження показали, що збільшення дисперсності добавок, що вигорають (від 5 до менше 1 мм), і температури випалу (від 950 до 1050 °С) зразків зменшують розміри пор черепку, що призводить до зменшення щільності і зміни міцності (в середньому від 6 до 14 МПа). Можна зробити висновок, що зі збільшенням дисперсності добавки, що вигорає, з відходів деревообробки зростає міцність обпаленого керамічного матеріалу.

Найкращий показник міцності (16,3 МПа) має матеріал із 10 % вмістом добавки тирси дисперсністю до 1 мм при температурі випалу 1050 °С, діаметр частинок природної глинистої сировини до 1 мм. Результати проведених досліджень показали, що оптимальна міцність зразків досягається при використанні сировинної суміші і добавок, що вигорають, однакової дисперсності (співвідношення розміру частинок 1:1). Це пояснюється однорідністю отриманої маси, що сприяє створенню більш міцних зв'язків в результаті фізико-хімічної взаємодії процесу отримання керамічних виробів.

Міцність зразків з включеними відходами деревообробних підприємств (до 16,3 МПа) не поступаються виробам з виключно природної сировини (без тирси міцність на стиск будівельної кераміки становить від 7,5 до 35 МПа). Вироби з такими добавками мають перевагу завдяки зменшенню використання енергії на випал. Підвищена пористість забезпечує зменшення маси виробу (до 5 %), що значно покращує характеристики певних видів керамічної продукції. Це дає підстави продовжувати вдосконалення керамічної технології з використанням відходів, зокрема відходів деревообробки.

Література:

1. Использование отходов в производстве керамики [Электронный ресурс]. – Ярославская областная научная библиотека имени Н.А. Некрасова, 2018 – Режим доступа: http://www.rlib.yar.ru/index.php?option=com_content&task=view&id=3133&Itemid=380.
2. Z.U. Elakhame, Y.L. Shuaib-Babata, I.O. Ambali. Development and evaluation of ceramic tiles using wastes and solid minerals, *Journal of Engineering Research*, 16(1), pp. 53-62, 2019, doi: 10.24200/tjer.voll6iss1pp53-62.
3. L.V. Popova, P.S. Repin, V.I. Korchagin, R.N. Plotnikova, Using the Method of Phyto-testing to Determine the Hazard Class of Waste, *Ecology and Industry of Russia* 23(9), pp. 49-53, 2019, doi: 10.18412/1816-0395-2019-9-49-53.
4. L. Spasonova, I. Subota, A. Sholom, Devising technology for utilizing water treatment waste to produce ceramic building materials, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, №1/10 (109), pp. 14-22, 2021, doi: 10.15587/1729-4061.2021.225256.
5. Практикум по технологии керамики. Учебное пособие для ВУЗов / Под ред. проф. И.Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2005.-334с.



Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2021 р.)

Handbook of the XXII International Science Conference
«Ecology. Human. Society» (2021 Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

<https://doi.org/10.20535/EHS.2021.232956>

UDC 253 933

LANDFILL LEACHATES PURIFICATION BY NATURAL DRY BIOMASS – COMMON REED (PHRAGMITES AUSTRALIS)

M.I. Shtapleva, S.I. Lavrova

University of Chemical Technology and Metallurgy

8 Kliment Ohridski, Sofia, 1756, Bulgaria

e-mails: m.shtapleva@gmail.com, engeco2001@uctm.edu

Sanitary landfills have been the most popular storage facilities for solid municipal waste in recent decades around the world, but recently the waste management policy has mainly focused on minimizing and reusing waste. Energy incineration and recovery play an important role in reducing waste and converting energy. However, sanitary landfills still exist and will continue to be used for the disposal of solid waste and residues in many countries [1]. The processing of landfill leachates generated in the waste storage process and the requirements for their control after the reclamation of landfills is one of the main engineering challenges for compliance with environmental requirements. The main question relates to how to select a method of treatment of landfill leachate, which will be in accordance with the relevant provisions and with a reasonable cost and complexity of the operation. Landfill leachate is characterized by low biodegradability, high concentration of organic pollutants and biogenic elements, and other toxic components resulting from waste decomposition processes in landfills for municipal solid waste are also possible.

Nowadays, there is a wide range of possible technologies that are used to treat this type of waste water. Leachate treatment technologies can be classified into four main groups. Each alternative is accompanied by its advantages and disadvantages [2].

The first group includes the following processes: recirculation, lagoon drainage, simultaneous treatment with domestic wastewater. Combined processing together with domestic wastewater is preferred due to its easy maintenance and relatively low costs. These days it is less and less applicable because the leachate contains poorly biodegradable organic components and heavy metals that would affect the purification efficiency [3-5]. Biodegradation may consist of aerobic or anaerobic treatment depending on the need for oxygen to carry out the biological process. The aerobic treatment must allow the partial removal of the biodegradable components which are mainly converted to CO₂ and solid organic products under atmospheric oxygen. Anaerobic processing of the leachate allows the conversion of high concentrations of organic components mostly to biogas – CO₂ and CH₄. The biological process is characterized by high efficiency in removing organic components and nitrates from immature leachate. The following processes are included in the group of chemical and physical methods: chemical oxidation, adsorption, chemical precipitation, coagulation/flocculation, sedimentation, flotation [6-12].

Adsorption techniques are widely used to remove persistent organic pollutants which are not biodegradable, such as tannins, proteins, pesticides and other substances that cause color and smell of the water [13]. The most industrial adsorbents used are: activated carbon, zeolites, silica gel, activated aluminum. Zeolites differ from the other three types of adsorbents in their crystalline structure, which leads to the formation of correct micropores of the same shape (from where their name "molecular sieves" comes from) [9]. As adsorbents, various types of natural and artificial materials possessing a large specific surface are also used: sawdust, leaf mass, crushed coke, peat, silica gel, allumogels, various active clays and others [14]. Adsorption on natural materials (biosorbents) is considered an effective solution in the management of industrially contaminated water [15]. It is innovative, cost-effective and environmentally friendly [16]. In recent years, researchers from different countries have been able to some extent develop low-cost biosorbents that have been successfully applied in the treatment process of various types of wastewater [17], including landfill infiltrates too [18-23].

As cheap biosorbents are defined those which are widespread in nature or are by-products of industrial waste materials and do not require more special treatment [24]. Due to their low price and high reduction rate of COD, the biosorbents are more preferred than conventional adsorbents. It is important to note that adsorption capacity varies depending on the characteristics of the biosorbent used, its surface change and the initial concentration of the adsorbate.

The aim of this study is to determine the adsorption capacity of natural dry biomass *Phragmites australis* (common reed) and the treatment efficiency of the real landfill leachate.

The landfill leachate used in the experiments was taken from a real-life landfill located in northwestern Bulgaria, and the vegetation used was taken from a comparatively clean area. The biomass is washed repeatedly with distilled water to remove the dust particles from its surface, then dried at room temperature (20 °C) to constant weight. The dry biomass is cut into small pieces and the resulting fraction having an average particle size of 0.5 x 0.25 cm.

For examination of the process equilibrium (adsorption under static conditions) solutions with a certain initial concentration of COD are prepared. Of the prepared standard solutions of the landfill leachate, samples of 50 cm³ have been taken and are placed into iodine flasks with a 100 cm³ volume. In each of the flasks, the same amount of sorbent is added – 0.5000 g. The samples thus prepared are placed on a shaker machine for 48 h at constant temperature (25±1 °C) and pH (7÷7.6). Blank studies (distilled water with adsorbent) have been also carried out to exclude the influence of adsorbent in the analytical determination of the contaminant.

When the equilibrium was achieved, the samples were filtered and the equilibrium COD concentration of each of them was determined. On the basis of the data obtained, equilibrium curves are built. The results were processed using Langmuir, Freundlich and Temkin models.

The maximum adsorption capacity reached is $Q_e Q_e = 7.39 \text{ mg g}^{-1}$. The Langmuir type II isothermal describes best the course of the experimental isotherm, confirming the correlation coefficient $R^2 = 0.9946$. It can also be concluded that this model is best suited for describing adsorption equilibrium.

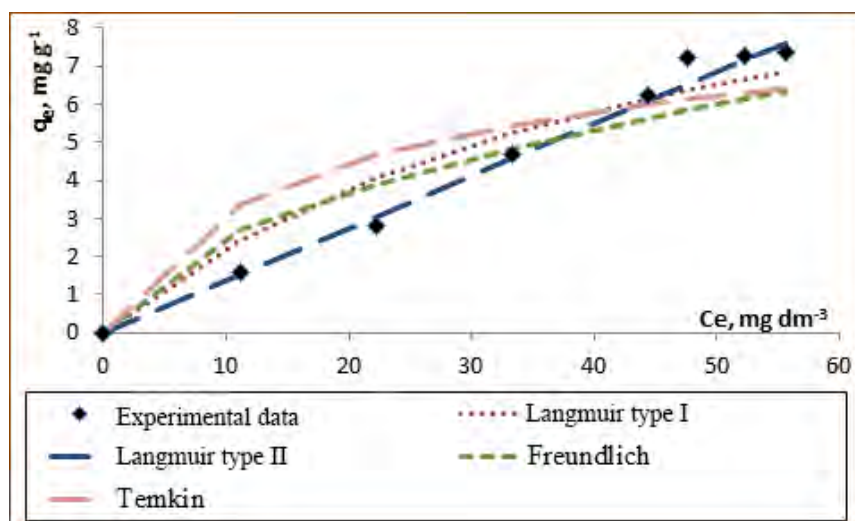


Figure. Experimental and model adsorption isotherms

The correlation between the experimentally measured concentrations and the results obtained with the numerical solution of the model are close, which confirms the correctness of the results obtained from the equilibrium.

The high sorption capacity of the common reed, its widespread distribution in nature and easy pre-treatment, define it as a suitable inexpensive biosorbent for wastewater treatment. *Phragmites australis* can be successfully used as an adsorbent to remove substances which are nonbiodegradable.

References:

1. Avdaković S. (eds) Advanced Technologies, Systems, and Applications II. IAT 2017. Lecture Notes in Networks and Systems, vol 28. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-71321-2_54.
2. Abbas A. A., Jingsong G., Zhi Ping L., Ying Ya P., Al-Rekabi W., Review on Landfill Leachate Treatments, American Journal of Applied Sciences, 6, 4, 2009, 672 – 684.
3. Ozturk I., Altinbas M., Koyuncu I., Arıkan O., Gomec-Yangın C., Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates, Waste Management, 23, 2003, 441 – 446.
4. Rodriguez J., Castrillon L., Marañon E., Sastre H., Fernandez E., Removal of non biodegradable organic matter from landfill leachates by adsorption, Water Research, 38, 2004, 3297 – 3303.
5. Orupold K., Tenno T., Henrysson T., Biological lagooning of phenols-containing oil shale ash heaps leachate, Water Research, 34, 2000, 4389 – 4396.
6. Abbas A. A., Jingsong G., Zhi Ping L., Ying Ya P., Al-Rekabi W., Review on Landfill Leachate Treatments, American Journal of Applied Sciences, 6 (4), 2009, 672 – 684.
7. Silva A.C., Dezotti M., Sant'Anna Jr. G.L., Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate, Chemosphere, 55, 2004, 207 – 214.
8. Monje-Ramirez I., Orta de Velasquez M.T., Removal and transformation of recalcitrant organic matter from stabilized saline landfill leachates by coagulation – ozonation coupling process, Water Research, 38, 2004, 2605 – 2613.

9. Renou S., Givaudan J. G., Poulain S., Dirassouyan F., Moulin P., Landfill leachate treatment: Review and opportunity, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 2008, 468 – 493.
10. Yangin C., Yilmaz S., Altinbas M., Ozturk I., A new process for the combined treatment of municipal wastewaters and landfill leachates in coastal areas, *Water Science & Technology*, 46, 8, 2002, 111–118.
11. Abdubaki Mohamed Hussen Shadi, Mohammad Anuar Kamaruddin, Noorzalila Muhammad Niza, Madu Ijanu Emmanuel, Norli Ismail, Sohrab Hossain, Effective removal of organic and inorganic pollutants from stabilized sanitary landfill leachate using a combined Fe₂O₃ nanoparticles/electroflotation process, *Journal of Water Process Engineering* 40, 2021, 101988, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101988>.
12. Ceçen F., Aktaş Ö., Aerobic co-treatment of landfill leachate with domestic wastewater, *Environmental Engineering Science*, 21, 2004, 303 – 312.
13. Crini G., Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresour Technology*, 97, 9, 2006, 1061-85.
14. King P., Prasanna Kumar Y., Prasad V.R.K., Studies on treatment of phenolic effluent using non-conventional adsorbents, *Indian J. Environ. Prot.*, 25, 2005, 22–27.
15. Gupta R., Ahuja P., Khan S., Saxena R., Mohapatta H., Microbial biosorbents: meeting challenges of heavy metal pollution in aqueous solution, *Current Science*, 78, 2000, 964-973.
16. Vegliò F., Beolchini F., Pagnanelli F., Toro L., A methodological approach to investigate the pH effect on biosorption process: experimental and modeling procedures, 15th International Biohydrometallurgy Symposium, Athens, Hellas, 2003.
17. Bhatnagar A., Minocha. A.K., Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water – A review, *Indian Journal of Chemical Technology*, 13, 2006, 203 – 217.
18. Fernanda M. Ferraz, Qiuyan Yuan, Organic matter removal from landfill leachate by adsorption using spent coffee grounds activated carbon, *Sustainable Materials and Technologies*, 23, 2020, e00141, <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00141>.
19. Julia Ayala, Begoñ a Fernández, Treatment from abandoned mine landfill leachates. Adsorption technology, *J. Mater. Res. Technol.*, 2019, 8, 3, 2732–2740.
20. Rodrigo Poblete, Isabel Oller, Manuel I. Maldonado, Ernesto Cortes, Improved landfill leachate quality using ozone, UV solar radiation, hydrogen peroxide, persulfate and adsorption processes, *Journal of Environmental Management*, 232, 2019, 45–51.
21. Sabolc Pap, Kenneth G. Boyd, Mark A. Taggart, Maja Turk Sekulic, Circular economy based landfill leachate treatment with sulphur-doped microporous biochar, *Waste Management* 124 (2021) 160–171.
22. Tonni Agustiono Kurniawan, Deepak Singh, Ram Avtar, Mohd Hafiz Dzarfan Othman, Goh Hui Hwang, Ahmad B. Albadarin, Mashallah Rezakazemi, Tjandra Setiadi, Saeed Shirazian, Resource recovery from landfill leachate: An experimental investigation and perspectives, *Chemosphere* 274 (2021) 129986, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129986>.
23. Wan Ngah W.S., Hanafiah M.A.K.M., Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review, *Bioresource Technology*, 99, 2008, 3935–3948.
24. Parande K.A., Sivashanmugam A., Beulah H., Palaniswamy N., Performance evaluation of low-cost adsorbents in reduction of COD in sugar industrial effluent, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 2009, 800 – 805.



Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2021 р.)

Handbook of the XXII International Science Conference
«Ecology. Human. Society» (2021 Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

<https://doi.org/10.20535/EHS.2021.233525>

UDC 665.7:628.3:656.7:061.5(045)

BIOCHAR FOR WASTEWATER TREATMENT – A MINIREVIEW

L. J. Westholm

School of Business, Society and Technology Mälardalen University

P.O. Box 883, SE-721 23 Västerås, Sweden

e-mail: lena.johansson.westholm@mdh.se

Introduction

Wastewater is important to treat regardless of whether it is to be reused for any purpose or whether it must be treated to reduce the pollution load on the recipient. In urban areas, wastewater is in many cases treated in conventional wastewater treatment plants, but in the country side, these will be unfeasible for the treatment due to high costs. Other solutions have been sought for and one of these is the use of filter materials. The filter materials have been used for removal of various pollutants in different kinds of wastewater and a wide range of filter materials (natural products, industrial waste products or man-made products) have been investigated. Among these filter materials, biochar has attracted increasing attention during the last decade (Rosales *et al.*, 2017). A large number of publications related to biochar are dealing with the production or properties of biochar, while others are dealing with the potential applications of this material, see review by Xie *et al.* (manuscript). Many researchers seem to agree that biochar is a feasible way to remove pollutants of different kinds from wastewaters ending up in conventional wastewater treatment plants (Sylwan *et al.*, 2020) or in small-scale treatment facilities.

Qambrani *et al.* (2017) state that the use of biochar for removal of pollutants from wastewater is a new and promising application, a statement which is supported by Rosales *et al.* (2017) who claims that the use of bio chars for wastewater treatment requires the development of engineered systems in full-scale. Several other scientists have also suggested wastewater treatment by biochar as suitable for wastewater treatment. A number of articles have focused on removal of pollutants commonly found in wastewater, e.g. nutrients, heavy metals, organic matters and pharmaceuticals (Ahmed *et al.*, 2015; Inyang *et al.*, 2016; Tan *et al.*, 2015). The majority of these experiments, based on various types of biochar produced under different thermochemical conditions, have been performed using aqueous solutions, often spiked with a specific pollutant in various concentrations. These investigations have revealed new knowledge about sorption capacities of biochar and properties of importance for sorption of a wide range of pollutants. However, many researchers agree upon the fact that the origin of the feedstock and the thermochemical treatment method are tightly connected and will have an impact on the properties of the biochar (Xie *et al.*, manuscript).

Results

There are investigations where biochar with various origin have been used, solely or mixed with another media, for removal of various pollutants from real-life wastewaters of different kinds, see Table 1.

From the table it can be seen that researchers have investigated different kinds of biochar under various conditions using different kinds of wastewaters with regard to a wide range of pollutants ranging from nutrients (Zhou *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2013; Rozari *et al.*, 2015, 2016, 2017; Gupta *et al.*, 2016; Sun *et al.*, 2018) to pharmaceuticals (Shimabuku *et al.*, 2016), *E. coli*. (Mohanty *et al.*, 2014; Lau *et al.*, 2017; Rozari *et al.*, 2015) and organic matter (Gupta *et al.*, 2016; de Caprariis *et al.*, 2017). The knowledge of the use of biochar used for wastewater treatment can therefore be said to be scattered. There are however a few factors that could be discussed a bit further, e.g. the feedstock, its transformation to biochar and the properties of the biochar, the different wastewaters and their contents of pollutants.

Table.

Biochar tested for laboratory made or real-life wastewater with regard to pollutants targeted

<i>Type of biochar</i>	<i>Type of wastewater</i>	<i>Targeted pollutant</i>	<i>Experimental set-up</i>	<i>Reference</i>
Forestry waste	Surface water, waste-water, storm water	Sulfamethoxazole (SMX)	Batch tests	Shimabuku <i>et al.</i> , 2016
Forestry waste	Wastewater			
Wood cuts (eucalyptus)	Surface water			
Wood cuts (pine)	Surface water, wastewater			
Bio solids	Surface water, waste-water, storm water			
Dissolved air flotation thickened solids	Surface water, wastewater			
Primary digester sludge				
Secondary digester sludge				
Human faecal material				
Wood chips Sonoma	Synthetic storm water			
Wood chips (low-temp. pyrolysis)				
Wood chips (high temp. pyrolysis)				

Table continued.

Wood waste (<i>Acacia confusa</i> and <i>Celtis sinensis</i>)	Synthetic storm water	<i>E. coli</i>	Column experiments	Lau <i>et al.</i> , 2017
Wood /lodge pole pine wood)	Real industrial wastewater (brewery wastewater)	COD-T, COD-D, TSS, PO ₄ -P, NH ₄ - N	Batch tests, Packed bed column tests	Huggins <i>et al.</i> , 2016
Bamboo	Synthetic wastewater	NH ₄ -N, COD	Microcosm constructed wetlands	Zhou <i>et al.</i> , 2018
Raw corn	Synthetic wastewater	PO ₄ -P	Batch tests (?)	Zhang <i>et al.</i> , 2013
Corn straw	Domestic wastewater	COD, NH ₄ -N, TN	Subsurface waste-water infiltration system (column size)	Sun <i>et al.</i> , 2018
Hardwood mixed with other media	Secondary clarified wastewater Septage	BOD, SS; <i>E. coli</i> , P, N	Vertical flow mesocosms	Rozari <i>et al.</i> , 2015; Rozari <i>et al.</i> , 2017; Rozari <i>et al.</i> , 2018
Oak tree (<i>Quercus sp.</i>) mixed with other media	Synthetic wastewater	Organic matter, N, P	Mesocosm scale horizontal surface flow constructed wetlands	Gupta <i>et al.</i> , 2016
Poplar wood (high and low temp.pyrolysis)	Pyrolysis wastewater	Organic matter (see de Caprariis <i>et al.</i> , 2017)	Batch tests	de Caprariis <i>et al.</i> (2017)

From the literature (Xie *et al.*, manuscript) it can be concluded that a large number of different feedstock material have been used to produce biochar, for instance wood or wood residues, garden wastes or human and animal wastes. These feed stocks can be transformed into biochar by torrefaction and pyrolysis and also through other less common methods. Depending on transformation method, the biochar will get different properties and depending on properties, the biochar might be more or less suitable for removal of specific pollutants. Rosales *et al.* (2017) report that the chemical composition of the biochar surface is of importance for the removal of nitrogen. The chemical composition of the surface is determined by the pyrolytic temperature, at low-temperature pyrolysis, the biochar will get a high content of groups containing oxygen which will increase the cation exchange capacity (CEC), thus increase the removal of N. Acidic and functional phenolic and carboxyl groups are assumed to promote ammonium (Rosales *et al.*, 2017). Further on, Rosales *et al.* (2017) list properties of importance related to the removal of heavy metals. These properties include more specifically surface area, porosity, pH, surface charge, functional groups and mineral

components, and in addition, the target metal to be removed. As examples, Rosales *et al.* (2017) mention removal of mercury (Hg) is favoured by a high specific surface area and less functional groups and that removal of copper (Cu) is favoured by Si and PO_4^{2-} particles on the biochar. Further on, a large number of oxygen-containing groups will increase the removal of cadmium (Cd). The properties mentioned above thus contribute to a vast number of mechanisms that are responsible for the metal removal, e.g. electrostatic interaction between the surface of the biochar and the specific metal, the CEC between metals and protons and the alkaline metals on the surface of the biochar, metal complexation with functional groups and precipitation of metals that form non-soluble compounds. According to Rosales *et al.* (2017) several investigations have been made, using different types of biomass feedstock and production methodologies to enhance the metal removal capacities of biochar through modification. The modification methods have varied depending on the targeted metal. Regarding pharmaceuticals, Peiris *et al.* (2017) mention three major properties of biochar that are of importance for the removal of various pharmaceuticals. These are sorption affinity, sorption capacity and sorption dynamics. Specific properties of the tested biochar presented in Table 1 are not mentioned by the researchers, one can only assume that the properties of the particular biochar tested are somewhat similar to results from other investigations in which a specific biochar has been investigated with regard to its properties and the importance of these for a specific pollutant, e.g. a single-metal solution for instance.

The various types of wastewaters investigated also contribute to the scattered knowledge. Different types of wastewaters have been used in the studies presented in Table 1, e.g. real-life wastewaters (Shimabuku *et al.*, 2016; , storm waters (Shimabuku *et al.*, 2016; Rozari *et al.*, 2015, 2017; 2018) , industrial (Huggins *et al.*, 2016), agricultural and pyrolysis (de Caprariis *et al.*, 2017) wastewaters as well as synthetic wastewaters (Zhang *et al.*, 2018; Mohanty *et al.*, 2014; Lau *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2013). Even within each category of wastewater, the composition might vary widely, for instance, Wei *et al.* (2018) describe the complexity of various agricultural wastewaters.

The types of test-set ups mentioned in Table 1 also varies between studies. Batch tests are different from column studies and mesocosm constructed wetland experiments, the former are for instance easier to control with regard to different parameters such as temperature and light which have proven to effect P-removal by various filter materials (Johansson Westholm, 2006). Column experiments as performed by Mohanty *et al.* (2014) and Lau *et al.* (2017) might also be easier to control since these often are performed in a laboratory environment where parameters can be controlled.

Those researchers who have used mesocosm wetlands systems have used biochar as an addition to some other media in order to increase the removal of the targeted pollutant(s). Gupta *et al.* (2016) could report a more efficient removal of pollutants (COD, TN, NH_3 , $\text{NO}_3\text{-N}$, TP and PO_4) when adding biochar to the wetland systems and they attributed this to a larger specific surface area provided by the biochar. Rozari *et al.* (2017) also reported that the addition of biochar enhanced the removal of nitrogen from both secondary clarified waste-water and septage. On the other hand, Rozari *et al.*, (2015) found that the addition of biochar did not improve to removal of BOD, suspended solids and coliforms when using secondary clarified wastewater in the experiments.

Conclusions

In the light of the above mentioned, it can be concluded that the knowledge of the use of biochar for removal of pollutants are scattered. Different types of biochar, produced under various conditions, have been tested which makes it more or less impossible to compare properties of the biochar investigated. The number of articles on biochar and its use for removal of pollutants from

wastewaters are however increasing, thus the knowledge will follow the same pattern and continuing with this research will be beneficial since biochar seem to be promising.

References

- Ahmed, M.B., Zhou, J.L., Ngo, H.H., and Guo, W., 2015. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges. *Science of the Total Environment* 532:112–126. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.130
- de Caprariis, B., De Filippis, P., Hernandez, A.D., Petrucci, E., Petruccio, A., Scarsella, M. and Turchi, M., 2017. Pyrolysis wastewater treatment by adsorption on biochars produced by poplar biomass. *Journal of Environmental Environment*, 197:231-238. doi: 10.1016/j.jenvman.2017.04.007
- Gupta, P., Ann, T-W. and Lee, S-M., 2016. Use of biochar to enhance constructed wetland performance in wastewater reclamation. *Environ. Eng. Res.* 21(1):36-44. doi.org/10.4491/eer.2015.067
- Huggins, T.M., Haeger, A., Biffinger, J.C. and Ren Z.J., 2016. Granular biochar compared with activated carbon for wastewater treatment and resource recovery. *Water Research*, 94:225-232. doi: 10.1016/j.watres.2016.02.059
- Inyang, M.I., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A., Mosa, A., Pullammanappallil, P. Sik Ok Y. and Cao, X., 2016. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46:4, 406-433, doi:10.1080/10643389.2015.1096880
- Lau, A.Y.T. Tsang, D.C.W., Graham, N.J.D., Ok, Y. S., Yang, X. and Li, X-D., 2017. Surface-modified biochar in a bioretention system for Escherichia coli removal from storm water. *Chemosphere*, 169:89-98, doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.048
- Mohanty, S.K., Cantrell, K.B., Nelson, K.L. and Boehm, A.B., 2014. Efficacy of biochar to remove Escherichia coli from storm water under steady and intermittent flow. *Water Research* 6 1:288-296. doi.org/10.1016/j.watres.2014.05.026
- Peiris, C., Gunatilake, S.R., Mlsna, T.E., Mohan, D. and Vithanage, M., 2017. Biochar based removal of antibiotic sulphonamides and tetracyclines in aquatic environments: A critical review. *Bioresource Technology* 246:150-159. doi:10.1016/j.biortech.2017.07.150
- Qambrani, N.A., Rahman, M.M., Won, S., Shim, S. and Ra, C., 2017. Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 79: 255–273. doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.057
- Rosales, E., Meijjde, M., Pazos, M. and Sanromán, A., 2017. Challenges and recent advances in biochar as low-cost biosorbent: From batch assays to continuous-flow systems. *Biotechnology Resource*, 246:176-192. doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.084
- Rozari, P. de, Greenway, M., and El Hanandeh, A., 2015. An investigation into the effectiveness of sand media amended with biochar to remove BOD5, suspended solids and coliforms using wetland mesocosms. *Water Science and Technology*, 71(10):1536–1544. doi:10.2166/wst.2015.120

Rozari, P. de, Greenway, M., & El Hanandeh, A., 2016. Phosphorus removal from secondary sewage and septage using sand media amended with biochar in constructed wetland mesocosms. *Science of The Total Environment*, 569-570:123-133. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.06.096

Rozari, P. de, Greenway, M., and El Hanandeh, A., 2018. Nitrogen removal from sewage and septage in constructed wetland mesocosms using sand media amended with biochar. *Ecological Engineering* 111 (2018) 1–10. doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.11.002

Shimabuku, K.K., Kearns, J.P., Martinez, J.E., Mahoney, R.B., Moreno-Vasquez, L. and Summers, R. S., 2016. Biochar sorbents for sulfamethoxazole removal from surface water, storm water, and wastewater effluent. *Water Research* 96:236-245. doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.049

Sun, Y., Qi, S., Zheng, F., Huang, L., Pan, J., Jiang, Y., Hou, W. and Xiao, L., 2018. Organics removal, nitrogen removal and N₂O emission in subsurface wastewater infiltration systems amended with/without biochar and sludge. *Bioresource Technology* 249: 57–61. doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.004

Sylwan, I. Runtti, H., Johansson Westholm, L., Romar, H. and Thorin; E. 2020. Heavy Metal Sorption by Sludge-Derived Biochar with Focus on Pb²⁺ Sorption Capacity at µg/L Concentrations. *Processes*, 8, 1559; doi:10.3390/pr8121559

Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X, Gu, Y. and Yang, Z., 2015. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere* 125:70–85. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058

Wei, D., Li, B., Huang, H., Luo, L., Zhang, J., Yang, Y., Guo, J., Tang, L., Zeng, G. and Zhou, Y., 2018. Biochar-based functional materials in the purification of agricultural wastewater: Fabrication, application and future research needs. *Chemosphere*, 197:165-180. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.12.193

Xie, Y., Li, H., Johansson Westholm, L., Carvalho, L., Wang, L., Thorin, E., Yu, Z. and Yu, X. How to select feedstock and production processes wisely for different applications of biochar (Manuscript submitted to Journal of Analytical and Applied Pyrolysis).

Zhang, T., Fang, C., Li, P., Jiang, R. and Nie, H., 2013. Application of biochar for phosphate adsorption and recovery from Wastewater. *Advanced Materials Research*, 750-752: 1389-1392. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.750-752.1389

Zhou, X., Liang, C., Jia, L., Feng, L. Wang, R. and Wu, H., 2018. An innovative biochar-amended substrate vertical flow constructed wetland for low C/N wastewater treatment: Impact of influent strengths. *Bioresource Technology* 247: 844–850. doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.044