

*О.В. Стокалюк, канд.техн. наук
(Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)*

ПРИКЛАДНІ АСПЕКТИ ОЧИЩЕННЯ СТОКІВ ВІД ГЕКСАНУ ПРИРОДНИМИ СОРБЕНТАМИ

Проведений аналіз застосування гексанових розчинників у промисловості та перспективних технологій очищення стоків від гексану. Досліджена кінетика адсорбції гексану бентонітом, глауконітом та палигорськітом в ізотермічних умовах в апараті з мішалкою. Побудовані ізотерми адсорбції процесу для температури 25⁰С та встановлені значення констант Генрі для різних типів сорбентів. Коректність побудованих ізотерм адсорбції доведена прийнятними значеннями коефіцієнтів детермінації. Запропонована принципова технологічна схема промислової реалізації процесу очищення стоків від забруднення гексаном.

Ключові слова: стоки, гексан, бентоніт, глауконіт, палигорськіт, ізотерма, константа Генрі.

О.В. Стокалюк

ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ОЧИСТКИ СТОКОВ ОТ ГЕКСАНА ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Проведен анализ применения гексановых растворителей в промышленности и перспективных технологий очистки стоков от гексана. Исследована кинетика адсорбции гексана бентонитом, глауконитом и палигорскитом в изотермических условиях в аппарате с мешалкой. Построены изотермы адсорбции процесса для температуры 25⁰С и установлены значения констант Генри для различных типов сорбентов. Коректность построенных изотерм адсорбции доказана приемлемыми значениями коэффициентов детерминации. Предложена принципиальная технологическая схема промышленной реализации процесса очистки стоков от загрязнения гексаном.

Ключевые слова: стоки, гексан, бентонит, глауконит, палигорскит, изотерма, константа Генри.

О.В. Stokaliuk

APPLIED ASPECTS OF HEXANE SEWAGE TREATMENT BY MEANS OF NATURAL SORBENT AGENTS

Analysis concerning application of hexane solvents at industry as well as perspective technologies of hexane sewage treatment has been carried out. Adsorption kinetics of hexane by bentonite, glauconite, palygorskit, under isothermal conditions in stirred-vessel has been examined. Adsorption isotherms of the process for the temperature of 25 C degrees have been designed as well as values of Henry constants for different types of sorbent agents have been established. Accuracy of isotherm adsorption has been proved by acceptable meanings of determination coefficients. Principal technological diagram concerning industrial realization of hexane sewage treatment process has been suggested.

Key words: sewage , hexane, bentonite, glauconite, palygorskit, isotherm, Henry constant

Постановка проблеми. Гексанові розчинники використовуються в хімічній промисловості для виробництва поліелефінів, синтетичних каучуків; у легкій промисловості – в процесі первинної обробки вовни; в мікробіологічній промисловості – в процесі екстрактивного очищення білково-вітамінного концентрату; в харчовій промисловості – для екстрагування харчових жирів та ефірних олій з ефірооливної сировини та для інших технічних потреб. Зокрема, гексановий розчинник широко використовується у олійно-екстракційному виробництві [1]. В Україні заводи олійно-екстракційної промисловості щомісяця закупляють близько 1 тис.т гексанового розчинника. В процесі реалізації технології отримання олії значна частина розчинника може потрапляти у стічні води. Знизити концентрацію гексану у стічних водах можна локальним очищенням.

Аналіз останніх досліджень. Для локального очищення стічних вод від органічних розчинників використовується адсорбція поглиначами, зворотній осмос, ультрафільтрація, електродіаліз, іонний обмін [2]. У випадку окиснення киснем повітря та озоном можна вилучити із стічних вод 99% амінів і 75% меркаптанів [3]. Смолисті речовини вилучаються із стоків фільтруванням через активоване вугілля чи кокс за температури 25-50⁰С; рН=5 [3 - 6]. Із стічних вод легко адсорбуються активованим вугіллям акрилонітрин, анілін, бензин, хлорбензол, циклогексан, циклогексаном, меркаптан, нафталін, фенол [7, 8]. Однак такі технології енерго- та матеріалозатратні, тому не набули широкого застосування. Як правило, органічні речовини, які містяться у стічних водах, піддаються біологічному окисненню на локальних чи загальнозаводських спорудах. Але багато із них є стійкими до біологічного окиснення, і в таких випадках часто застосовують термічні методи їх обеззараження – спалювання [8, 9], що також є затратним та створює додаткові загрози довкіллю. Що ж стосується гексану, то на нашу думку перспективним було б очищення від нього шляхом адсорбції його природними дисперсними сорбентами, що обґрунтовується рядом переваг, а саме:

1. Природні сорбенти широко розповсюджені в Україні;
2. Природні сорбенти є доступним, недорогим матеріалом;
3. Адсорбційні технології з використанням природних дисперсних сорбентів забезпечують високий ступінь очищення;
4. Відпрацьований природний адсорбент не потребує регенерації.

Оскільки розчинники сорбуються на природних дисперсних сорбентах за механізмом фізичної сорбції, доцільно застосовувати природні дисперсні сорбенти з великими «вхідними вікнами» адсорбційного простору, здатними адсорбувати великі молекули розчинників. Тому для досліджень ми вибрали такі адсорбенти, як бентоніт, глауконіт та палигорськіт.

Але для реалізації цієї технології на практиці необхідне проведення ряду теоретичних та експериментальних досліджень.

Цілі досліджень. Встановлення особливостей адсорбції гексану природними сорбентами та розроблення технологічної схеми процесу очищення від нього стоків.

Виклад основного матеріалу. Розглянемо більш детально властивості вибраних нами для досліджень природних сорбентів: бентоніту, глауконіту та палигорськіту.

В дослідженнях використовувався бентоніт Даушівського родовища. Бентоніт – глина жовто-зеленуватого кольору, щільна, в'язка, у вологому стані з характерним раковистим зламом. Головні породотвірні мінерали бентонітової глини: кальцієвий монтморилоніт, кварц та карбонати. Оксидний склад бентоніту, який використовувався, приведений в таблиці 1.

Таблиця 1

Оксидний склад бентоніту

| Оксид | Вміст, % мас. | Оксид | Вміст, % мас. |
|--------------------------------|---------------|--------------------------------|---------------|
| SiO ₂ | 59,92 | K ₂ O | 0,23 |
| TiO ₂ | 0,75 | MnO | 0,08 |
| SO ₃ | 0,15 | Al ₂ O ₃ | 14,78 |
| Fe ₂ O ₃ | 6,95 | Сульфід | 0,07 |
| FeO | 0,07 | п.п.п. | 8,42 |
| P ₂ O ₅ | 0,05 | Сума | 100,07 |
| MgO | 2,26 | CO ₂ | 0,44 |

Глауконіт – мінерал класу силікатів (групи гідрослюд). Поширений у вигляді тонкокристалічних, інколи ґрунтоподібних агрегатів. Забарвлення – зелене, різноманітних відтінків. Мінеральний сорбент глауконіт Адамівської групи родовищ Хмельницької області – це природний пісок, що містить 50-70% мінералу глауконіту. Глауконітові мікроконкреції мають ефективну питому поверхню, високу ємкість катіонного обміну та ємкість моношару. Оксидний склад глауконіту наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

Оксидний склад глауконіту (%)

| | | | |
|--------------------------------|-------|-------------------------------|------|
| SiO ₂ | 59.97 | CaO | 2.71 |
| TiO ₂ | 0.15 | MgO | 2.00 |
| Al ₂ O ₃ | 7.15 | K ₂ O | 4.63 |
| Fe ₂ O ₃ | 11.62 | Na ₂ O | 1.66 |
| FeO | 0.50 | P ₂ O ₅ | 2.25 |
| MnO | >0.01 | H ₂ O | 4.73 |

Палигорськіт складається із здвоєних ланцюгів кремнієкисневих тетраєдрів, які витягнуті паралельно до осі симетрії. Глина палигорськітова – світло-сіра, у вологому стані має зеленуватий відтінок, легка, трепелоподібна, від слабкого натиску розсипається на дрібні уламки. В таблиці 3 наведено середній оксидний склад мінералу.

Таблиця 3

Оксидний склад палигорськіту

| Оксид | Вміст, % маси | Оксид | Вміст, % маси |
|--------------------------------|---------------|-------------------------------|---------------|
| SiO ₂ | 55,2 | Na ₂ O | 0,26 |
| TiO ₂ | 0,34 | K ₂ O | 1,12 |
| Al ₂ O ₃ | 11,74 | P ₂ O ₅ | 0,055 |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Fe ₂ O ₃ | 6,95 | SO ₃ | 0,1 |
| FeO | 0,2 | Сульфід | 0,035 |
| MnO | 0,34 | п.п.п. | 11,76 |
| MgO | 5,08 | Сума | 98,9 |
| CaO | 1,25 | CO ₂ | 0,37 |

Ці три природні сорбенти можуть адсорбувати великі за розміром молекули органічних розчинників. Під впливом води міжпакетні відстані в їхніх плоско-паралельних чи стрічкоподібних пакетах збільшуються, що надає їм можливості адсорбувати молекули органічних розчинників. Ми не досліджували адсорбцію органічних розчинників на таких поширених природних сорбентах, як природні цеоліти, оскільки їм притаманна наявність каліброваних вікон для адсорбції іонів чи невеликих молекул. Тому застосування їх для адсорбції порівняно великих молекул органічних розчинників буде неефективним.

Об'єктом досліджень стали стоки, забруднені гексаном. Дослідження очищення таких стоків шляхом адсорбції гексану природними сорбентами, проводилось в термостатованому апараті з мішалкою. Для досліджень використовувалися спеціально приготовлені стоки, для чого використовувалась дистильована вода та гексан реактивної чистоти. Початковий вміст гексану в воді становив для всіх експериментів 3% маси. Всі досліди проводились за фіксованої температури – 25°C, яка відповідає середньому значенню температури проведення очищення стоків в натурних умовах. Швидкість мішалки для всіх експериментів дорівнює 300 об/хв. Для досліджень у всіх випадках використовувався 1 л забрудненого розчину, який заливався в колбу. Після цього за умови включеної мішалки в колбу засипався сорбент, кількість якого становила відповідно 5, 10 та 15 г, а дисперсний склад у всіх випадках становив 2 – 3 мм. Із колби періодично відбирались проби, які аналізувались на вміст гексану хроматографічним методом

Дослідження щодо очищення стоків шляхом адсорбції гексану природними сорбентами проводились за вказаними вище методикою та початковими умовами. Результати досліджень у вигляді залежності $C_p=f(\tau)$, де C_p - концентрація гексану в стоках, τ - біжуче значення часу, для різних типів сорбентів зображено на рис.1 –3.

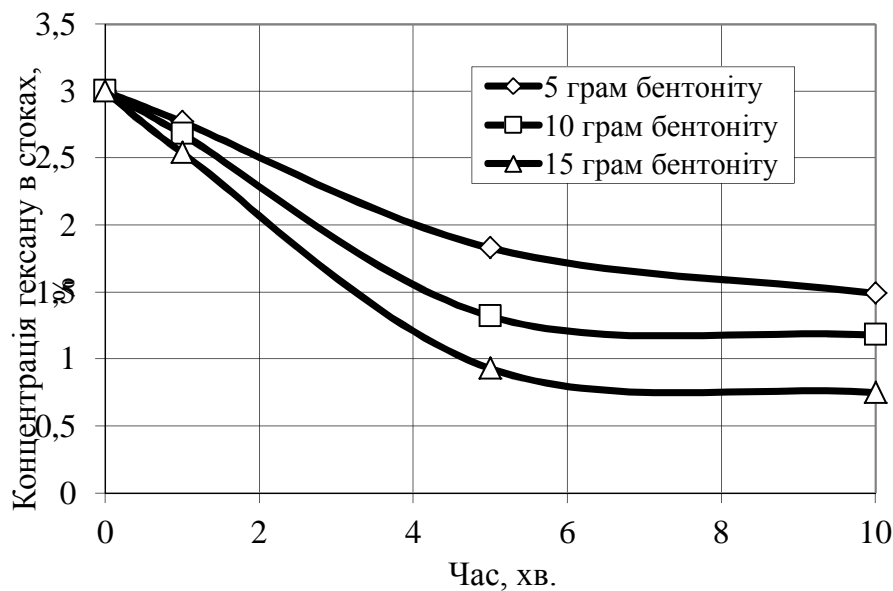


Рисунок 1 – Кінетика адсорбції гексану бентонітом за умови різного вмісту бентоніту в системі

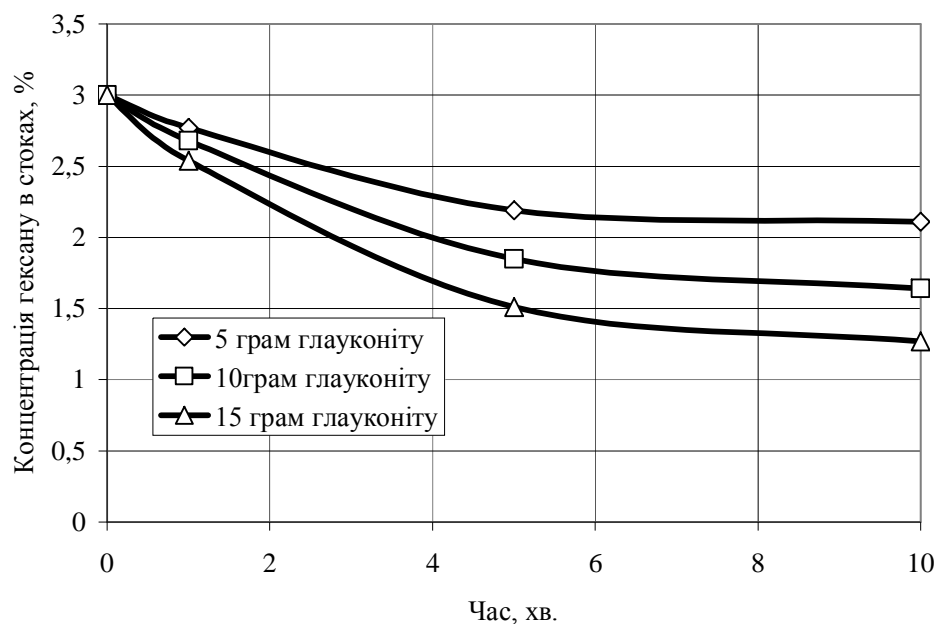


Рисунок 2 – Кінетика адсорбції гексану глауконітом за умови різного вмісту глауконіту в системі

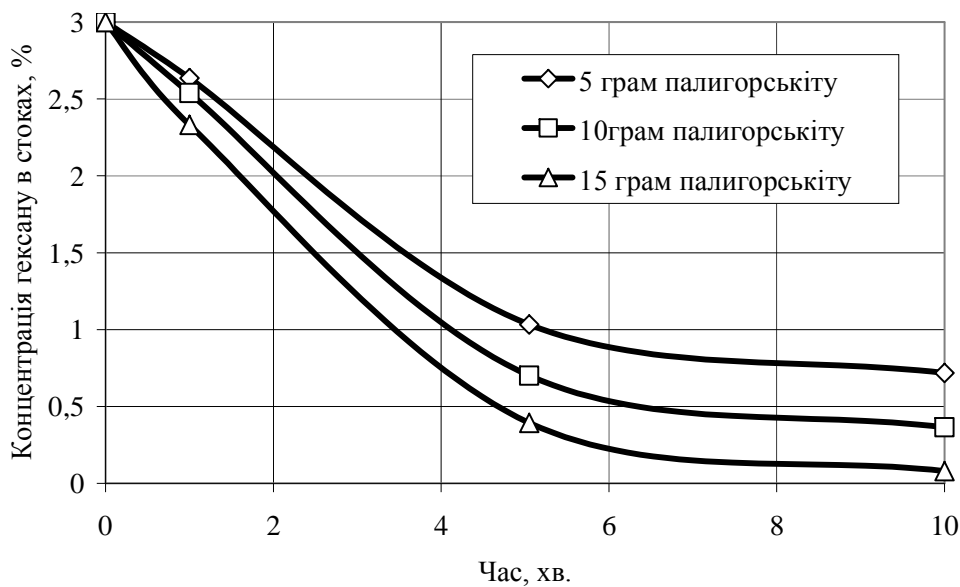


Рисунок 3 – Кінетика адсорбції гексану палигорськітом за умови різного вмісту палигорськіту в системі

Як видно із рисунків, очищення стоків від гексану бентонітом проходить досить інтенсивно. Практично повного очищення за умови достатньої кількості бентоніту, можна досягти вже за 5-6 хвилин. Адсорбція гексану на глауконіті, як і в попередньому випадку, проходить інтенсивно і практично закінчується на 5-6 хвилинах. Але на відміну від адсорбції гексану на бентоніті, адсорбційна ємність глауконіту значно нижча, що у випадку застосування його в промисловій технології буде потребувати значно більшої витрати адсорбенту. Проте найбільшу із трьох порівнюваних натуральних сорбентів адсорбційну ємність відносно гексану має палигорськіт. Можливо це пов'язане із стрічковою внутрішньою структурою мінералу, яка дає змогу затримувати і адсорбувати значну кількість органічного розчинника в системі внутрішніх пор.

На основі експериментальних даних були побудовані ізотерми адсорбції для температури 25⁰С (рис.4). Встановлено, що в досліджуваному інтервалі концентрацій ізотерми адсорбції мають прямолінійний характер і можуть бути інтерпретовані як ізотерми Генрі. Рівняння зображених на рис.4 лінеаризацій мають вигляд:

$$q = kc \quad (1),$$

де q – концентрація адсорбованого гексану в бентоніті, г/100г; c – концентрація гексану в стоках, г/л., k - константа Генрі.

Для побудованих лінеаризацій ізотерм, коректність яких підтверджена значеннями коефіцієнтів детермінації, які для всіх трьох сорбентів були більші за нормовані значення, з допомогою програми Excel встановлювався вид рівняння, яке описує лінеаризацію у досліджуваному концентраційному інтервалі та встановлювалось значення константи Генрі, значення яких приведені в таблиці 4.

Як видно із таблиці 4, для всіх досліджуваних сорбентів процес адсорбції може бути описаний ізотермою Генрі (ймовірність у всіх досліджуваних випадках перевищує 95% [10]). Разом з тим, найкращі статистичні показники опису експериментальних значень ізотермою Генрі для процесу адсорбції гексану глауконітом. Що ж стосується кінетичних показників процесу адсорбції, то найвище значення константи Генрі для процесу адсорбції гексану має палигорськіт, що дає змогу рекомендувати саме цей мінерал для застосування його в процесах очищення стоків.

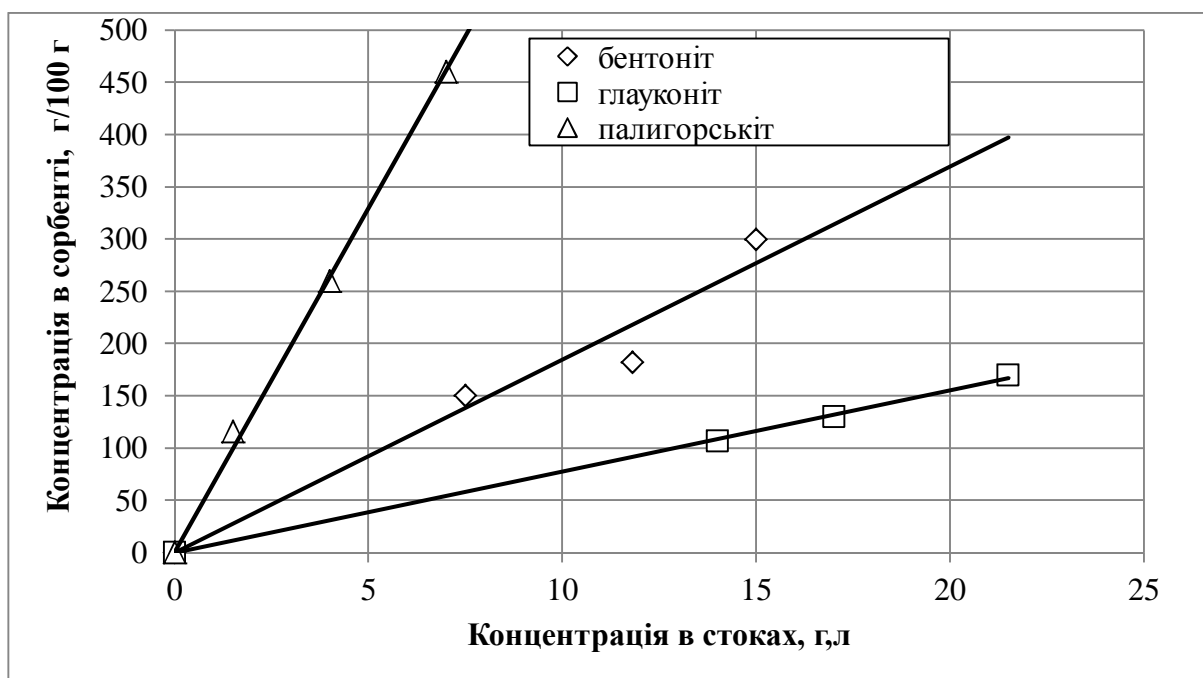


Рисунок 4 – Ізотерм адсорбції гексану природними сорбентами для температури 25°C

Таблиця 4

Порівняльні показники адсорбції на різних типах сорбентів

| № з.п. | Досліджувані сорбенти | Константа Генрі, л/100г | Коефіцієнт детермінації лінеаризації |
|--------|-----------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| 1 | Бентоніт | 18,485 | 0,9574 |
| 2 | Глауконіт | 7,773 | 0,9996 |
| 3 | Палигорськіт | 65,933 | 0,9987 |

Проте насправді на практиці питання вибору конкретного сорбенту визначається ще й техніко-економічною оцінкою доцільності використання певного виду сорбенту: вартістю сорбенту, вартістю перевезення, областю використання відпрацьованого сорбенту, що наряду із оцінкою адсорбційної ефективності визначає вибір конкретного сорбенту для конкретного процесу очищення на конкретному об'єкті.

Нами запропонована замкнута безвідходна технологічна схема очищення стічних вод від органічних розчинників за умови значної концентраційної переваги одного з них (рис.5).

Забруднена стічна вода з ємності 1 подається насосом 1 в мішалку, в яку транспортером 1 подається також подрібнений сорбент в кількості 5%. Перемішана протягом 5-10 хв суспензія надходить у відстійник 1, в якому проходить процес освітлення. Очищена стічна вода насосом 3 подається через фільтр для очищення від залишку адсорбенту в ємність 2. Осад з відстійника 1 вологістю $\approx 90-95\%$ надходить у відстійник 2, де відбувається додаткове розділення неоднорідної суміші на шлам (адсорбент, насичений органічними розчинниками) та освітлену (очищену) стічну воду, яка насосом 2 подається в ємність 2. Накопичений шлам з відстійника 2 та фільтра з вологістю 60-70% транспортером 3 подається на регенерацію.

Нами запропонована схема регенерації сорбенту шляхом випаровування та подальшої конденсації в дефлегматорі з накопиченням конденсованого розчинника в ємності 4. Випаровування розчинника з шламу сорбенту проходить в сушарці киплячого шару, де як теплоносії використовують вихідні топки газу, які подаються вентилятором 1. Регенований сорбент транспортером 2 знову подається в технологічний процес.

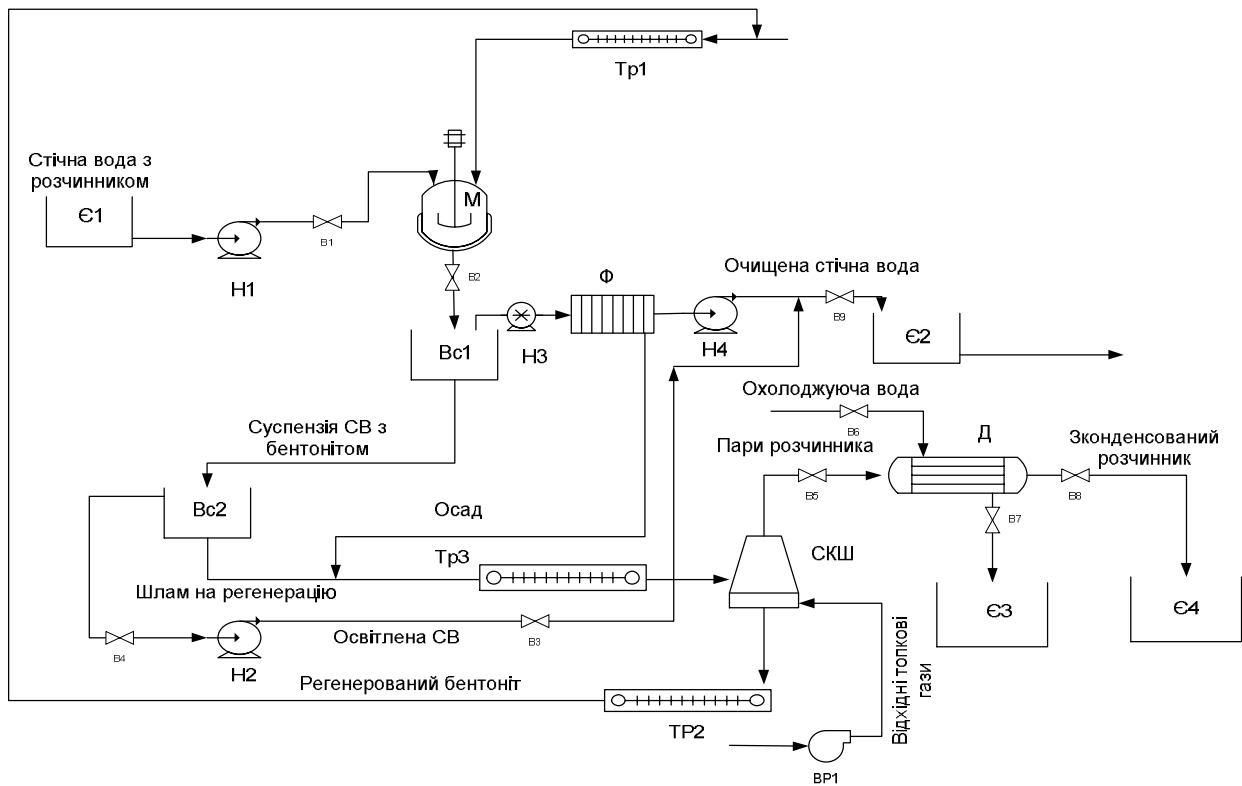


Рисунок 5 – Технологічна схема адсорбційного очищення стічних вод, забруднених гексаном

Отже ми пропонуємо замкнуту схему очищення стічних вод від органічних забрудників з використанням природних сорбентів. Пропонована схема очищення у випадку її впровадження дасть змогу ліквідувати екологічну шкоду від забруднення стічних вод гексаном.

Висновки. Характеристика досліджуваної системи гексан : сорбент (низька концентрація гексану в стоках і необхідність найбільш повного очищення стоків) дає змогу з достатньою мірою достовірності використовувати для опису процесу ізотерму Генрі. Всі досліджувані природні сорбенти (бентоніт, глауконіт, палигорськіт) можуть бути використані для очищення стоків від гексану. Адсорбційна ємність досліджуваних сорбентів розміщується в такому порядку її погіршення: палигорськіт → бентоніт → глауконіт. Витрата кожного із адсорбентів для забезпечення необхідного ступеня очищення встановлюється виходячи із адсорбційної ємності адсорбенту та виходячи із конкретних початкових умов ступеня забруднення стоків. Вибір конкретного адсорбенту для очищення стоків від гексану визначається ступенем забруднення стоків, їх об'ємом, розміщенням об'єкта очищення (чим визначається вартість адсорбенту на місці очищення з врахуванням транспортних витрат), а також запропонованою технологією регенерації чи утилізації відпрацьованих сорбентів. Запропонована технологічна схема дає можливість суттєво зменшити антропогенне навантаження на навколишнє середовище.

Список літератури:

1. Лесюис А.А. Очистка подсолнечного масла//А.А.Лесюис. – К.: УкрНИИНТИ, 1968. – 354с.
2. Кривошеин Д.А. Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков//Д.А.Кривошеин, П.П.Кукин, В.Л.Лапин. - М.: Высшая школа, 2003. – 344 с.
3. Проскураков В.А. Очистка сточных вод химической промышленности//[В.А.Проскураков, Л.И.Шмидт]. – Л.: Химия, 1997. – 464с.

4. Мухин В.М. Активные угли/ В.М.Мухин, А.В.Тарасов, В.М.Клушин. – М.: Металлургия, 2000. – 352 с.
5. Заславський О.М. Використання адсорбційних особливостей протигазного вугілля для комплексного очищення природних і стічних вод/ О.М.Заславський, О.П.Кобулей// Вісник КДПУ імені Михайла Остроградського. Випуск 1/2009 (54). Частина 1. – С.103 – 105.
6. Velten S. Characterization of natural organic matter adsorption in granular activated carbon adsorbers/S.Velten, D.R.U.Knappe, J.Traber//Water Res., 2011, №45, pp. 3951-3959.
7. Савчина Л.А. Ефективність регенерації активованого вугілля після тривалого використання у фільтрах доочищення водопровідної води/Л.А. Савчина//Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті, №2(12), 2013. – С.25-33.
8. Winn-Jung Huang The determination and fate of disinfection by-products from ozonation of polluted raw water/ Huang Winn-Jung, Fang Guor-Cheng, Wang Chun-Chen //Science of the Total Environment, 2005, №345, pp. 261-272.
9. Kim W.H. Competitive removal of biodegradable dissolved organics carbon in ozonation -biological activated carbon/ W.H.Kim, W.Nishijima, E.Shoto, M.Okada // Water Sci. Technol., 1997, №35, pp. 147-153.
10. Львовский Е.Н. Статистические методы построения эмпирических формул/Е.Н.Львовский. – М.: Высшая школа, 1988. – 239 С.

References:

1. Lesuis A. Purification of sunflower oil // A. Lesuis. – Kyiv: UkrNIINTI, 1968. – 354 p.
2. Krivoshein D.A. Engineering protection of surface waters from industrial effluents/ D.A. Krivoshein, P.P. Kukin, V.L.Lapin. – М. High school, 2003. – 344 p.
3. Proskuryakov V.A. Waste water purification from chemical industry // [V.A. Proskuryakov, L.I. Shmidt.] – L. Chemistry, 1997. – 464 p..
4. Mukhin V.M. Activated carbon/ V. M. Mukhin, A. V. Tarasov, V.M Klushyn. – М.: Metallurgy, 2000. – 352 p.
5. Zaslavskyi O.M. Usage of adsorptive features of abti-gas coal for complex purification of natural water and sewage disposal / O.M. Zaslavskyi, O.P. Kobuley // Bulletin of Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskyi National University. Issue 1/2009 (54). Part 1. – P. 103-105
6. Velten S. Characterization of natural organic matter adsorption in granular activated carbon adsorbers/S.Velten, D.R.U.Knappe, J.Traber//Water Res., 2011, №45, pp. 3951-3959.
7. Savchuna L.A. The effectiveness of activated carbon regeneration after extended use in water purification filters. / L.A. Savchuna // Water and water-purifying technologies. Scientific and technical news, №2(12), 2013. – С.25-33.
8. Winn-Jung Huang The determination and fate of disinfection by-products from ozonation of polluted raw water/ Huang Winn-Jung, Fang Guor-Cheng, Wang Chun-Chen //Science of the Total Environment, 2005, №345, pp. 261-272.
9. Kim W.H. Competitive removal of biodegradable dissolved organics carbon in ozonation -biological activated carbon/ W.H.Kim, W.Nishijima, E.Shoto, M.Okada // Water Sci. Technol., 1997, №35, pp. 147-153.
10. Lvovskyi E. Statistical methods of devising empirical formula / E. Lvovslyi. – Moscow: Vysshaya Shkola, 1988. – 239 p.

