

УДК 66.047.45

**СТРАТЕГІЯ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ І ЇХ СУМІШЕЙ**

**М. С. Мальований, І. М. Петрушка**

Національний університет «Львівська політехніка»

вул. С. Бандери, 12, 79013, м. Львів, Україна. E-mail: [mmal@polynet.lviv.ua](mailto:mmal@polynet.lviv.ua); [petim@mail.ru](mailto:petim@mail.ru)

**О. В. Стокалюк**

Львівський державний університет безпеки життєдіяльності

вул. Клепарівська, 35, 79007, м. Львів, Україна. E-mail: [ostok@gmail.com](mailto:ostok@gmail.com)

Досліджено очищення стічних вод, забруднених органічними розчинниками та їх сумішшю. Очищення стоків від монозабруднень здійснюється адсорбцією на природних дисперсних сорбентах. Від суміші органічних розчинників стоки очищаються селективною адсорбцією (промисловою хроматографією).

**Ключові слова:** стічні води, органічні розчинники, адсорбція.

**STRATEGY OF SEWERS WATERS TREATMENT FROM ORGANIC SOLVENTS AND THEIR MIXTURES**

**M. S. Malovanyy, I. N. Petruschka**

National university «Lvov politehnika»

vul. S. Bandera, 12, 79013, Lvov, Ukraine. E-mail: [mmal@polynet.lviv.ua](mailto:mmal@polynet.lviv.ua); [petim@mail.ru](mailto:petim@mail.ru)

**O. V. Stokalyk**

Lvov state university of safety of vital activity

vul. Kleparovskaja, 35, 79007, Lvov, Ukraine. E-mail: [ostok@gmail.com](mailto:ostok@gmail.com)

Treatment of wastewaters, polluted with organic solvents and their mixtures are studied in the work. One-pollutant wastewater is treated using sorption on natural sorbents. Mixture of solvents is reasonable to treat using selective adsorption (industrial chromatography) process.

**Key words:** wastewater, organic solvent, adsorption.

**СТРАТЕГИЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И ИХ СМЕСЕЙ**

**М. С.Малеваный, И. Н. Петрушка**

Национальный университет «Львовская политехника»

ул. С. Бандеры, 12, 79013, г. Львов, Украина. E-mail: [mmal@polynet.lviv.ua](mailto:mmal@polynet.lviv.ua); [petim@mail.ru](mailto:petim@mail.ru)

**О. В. Стокалюк**

Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности

ул. Клепаровская, 35, 79007, г. Львов, Украина. E-mail: [ostok@gmail.com](mailto:ostok@gmail.com)

Исследована очистка сточных вод, загрязненных органическими растворителями и их смесью. Очистка стоков от монозагрязнителей осуществляется адсорбцией на природных дисперсных сорбентах. От смеси органических растворителей стоки очищаются селективной адсорбцией (промышленной хроматографией).

**Ключевые слова:** сточные воды, органические растворители, адсорбция.

**АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ.** Використання протягом значного періоду часу неефективних і затратних технологій водоочищення, що призвело до зростання обсягів забруднень гідросфери, вимагає нагального перегляду стратегій та технологій очищення стічних вод. Повною мірою це відноситься і до стоків, забруднених органічними розчинниками, які є одним із найнебезпечніших забрудників гідросфери. Важливим є передбачити очищення стоків як від одного органічного розчинника, так і від їх суміші, які часто утворюються в процесі реалізації цілої низки хімічних технологій. У випадку очищення стоків від одного органічного розчинника як адсорбент раціонально використовувати природні дисперсні сорбенти, які з одного боку є недорогим і доступним матеріалом, а з іншого – дозволяють досягнути високого ступеня очищення. Для очищення стоків від суміші розчинників перспективним є використання промислової хроматографії (селективної сорбції), яка дозволяє окрім очищення стоків досягти виділення окремих розчинників для їх повторного використання. У випадку запровадження технологій, які дозволили б очищати стоки, забруднені як одним органічним розчинником, так і їх сумішшю, вдалося

б значно збільшити запаси води, яка в подальшому може використовуватись людиною для забезпечення своєї життєдіяльності. Разом із тим, у цьому випадку вдалося б врятувати навколишнє середовище від токсичної дії на нього органічних розчинників, яка є значною і небезпечною.

У багатьох галузях промисловості як розчинник використовується гексан. Він, зокрема, широко використовується олійно-екстракційною промисловістю [1]. На Україні заводами олійно-екстракційної промисловості щомісяця закупляється біля 1 тис. т гексанового розчинника. В процесі реалізації технології отримання олії значна частина розчинника може потрапляти у стічні води. Широко застосовуються в різних галузях промисловості також такі розчинники як бензол, толуол, етилацетат, ізопропанол, циклопентанол.

Для локального очищення стічних вод від органічних розчинників може використовуватись адсорбція поглиначами, зворотній осмос, ультрафільтрація, електродіаліз, іонний обмін [2]. Із стічних вод легко адсорбуються активованим вугіллям акрилонітрил, анілін, бензин, хлорбензол, циклогексан, циклогексанол, меркаптан, нафталін, фенол [3]. Однак такі

технології енерго- та матеріаловитратні, тому не знайшли широкого застосування.

Досить часто органічні речовини, які містяться у стічних водах, піддаються біологічному окисленню на локальних або загальнозаводських спорудах. Але багато із них є стійкими до біологічного окислення, і в таких випадках часто застосовують термічні методи їх обеззаражування – спалювання [3], що також є затратним і створює додаткову загрозу довкіллю.

У зв'язку із вище викладеним метою роботи було розроблено систему заходів для очищення стічних вод, забруднених органічними розчинниками та їх сумішами шляхом очищення стоків від монозабруднень адсорбцією на природних дисперсних сорбентах і від суміші органічних розчинників – селективною адсорбцією (промисловою хроматографією).

**МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ.** Як впливає з даних моніторингу стічних вод, забруднених розчинниками, найчастіше зустрічається в стічних водах підприємств України гексан. Досить часто для ряду виробництв він є монозабруднювачем. У такому випадку для очищення стоків ефективним є застосування адсорбційних технологій. Зокрема, перспективним є застосування як адсорбентів природних дисперсних сорбентів, 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. Для досліджень використовувались такі адсорбенти, як бентоніт, глауконіт і палигорський. Нами проводились дослідження ефективності використання цих сорбентів для очищення стоків від гексану, результати яких наведені на рис. 1.

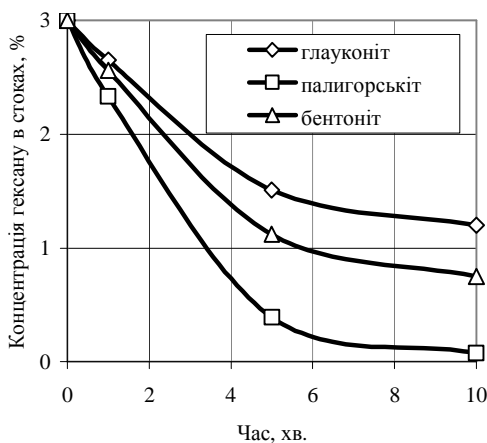


Рисунок 1 – Кінетика адсорбції гексану із стоків природними сорбентами

Дослідження кінетики сорбції гексану природними дисперсними сорбентами проводилась в апараті з мішалкою. Для досліджень використовувався штучно приготовлений розчин, для приготування якого використовувалась дистильована вода та гексан реактивної чистоти. Початковий вміст гексану в воді складав для всіх експериментів 3% мас. Всі досліди проводились за фіксованої температури – 25°C, яка відповідає середньому рівню температур, за яких проводиться очищення стоків в натурних умовах. Швидкість мішалки для всіх експериментів складала 300 об/хв. Для досліджень у всіх випадках використовувався 1 л забрудненого розчину та 15 г сорбенту, який досліджувався. Аналізи вмісту гексану в розчині проводились хроматографічним методом.

У подальшому проводились експерименти із різним співвідношенням сорбент : стоки із метою побудови ізотерм адсорбції. Побудовані із використанням експериментальних даних ізотерми адсорбції надані на рис. 2.

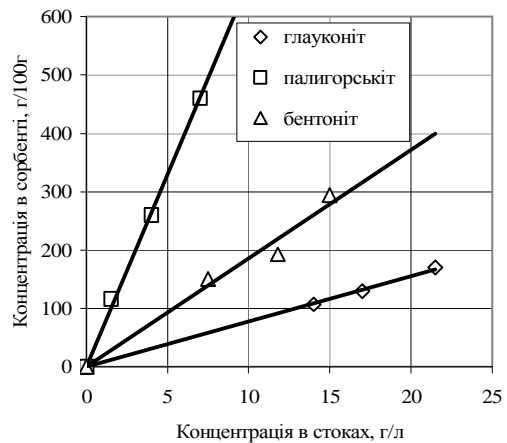


Рисунок 2 – Ізотерми адсорбції гексану природними сорбентами для температури 25°C

Як видно із рис. 2, для всіх досліджуваних сорбентів у досліджуваному концентраційному і температурному інтервалі процес адсорбції може бути описаний лінійною ізотермою (ізотермою Генрі). Узагальнені дані досліджень зведені у табл. 1.

Таблиця 1 – Порівняльні показники адсорбції на різних типах сорбентів

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

Як видно із табл. 1, найкращі статистичні показники опису експериментальних значень ізотермою Генрі для процесу адсорбції гексану має глауконіт. Що ж стосується до кінетичних показників процесу адсорбції, то найвище значення константи Генрі для

процесу адсорбції гексану палигорськітом, що дозволяє рекомендувати саме цей мінерал для застосування його в процесах очищення стоків. 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.

У випадку, коли в технології застосовується відразу декілька розчинників (а таке положення часто зустрічається, зокрема в хімічній, нафтохімічній та лакофарбовій промисловості), відповідно декілька цих розчинників можуть потрапити до стічних вод. У цьому випадку застосовувати адсорбційну технологію очищення стоків не завжди ефективно, оскільки в процесі очищення один із компонентів може витіснити інший, виводячи його в потік води після очищення і цим спричиняючи вторинне забруднення. У цьому випадку ефективним було б застосування технології хроматографічного очищення, яке на сьогоднішній день ще досить мало застосовується в Україні, але знаходить застосування в Польщі, Німеччині та інших передових промислово розвинутих країнах. У випадку застосування технології хроматографічного очищення стоків вдається досягти не тільки необхідної чистоти очищених стоків, але і в процесі регенерації хроматографічної колоні виділити окремі розчинники, які можуть повертатись в технологію, де вони застосовуються. Нами досліджувалось хроматографічне розділення 3-х компонентних систем, (випадок, коли в основних технологіях разом із гексаном у виробництві застосовуються і інші розчинники). Виходячи із аналізу даних щодо поширеності різних типів органічних забрудників та їх сумішей в стоках реальних виробництв, найчастіше такими забрудниками виступають етилацетат, циклопентанол і ізопропанол в суміші із гексаном. Тому нами досліджувалось розділення методом селективної адсорбції таких систем органічних розчинників.

1. Етилацетат – гексан - вода.
2. Циклопентанол – гексан - вода.
3. Ізопропанол – гексан - вода.

Дослідження розділення суміші органічних розчинників методом селективної адсорбції проводились за умови нормального розподілу фаз на аналітичному хроматографі HPLC LaChrom. Виміри виконано за допомогою хроматографічної колоні фірми MERCK заводського виготовлення (довжина 25см, діаметр 4 мм) зі стаціонарною фазою Lichrospher Si 60 і діаметром зерен 5 нм.

Для інтерпретації даних експериментальних досліджень сумісно з кафедрою хімічної інженерії Жешувської політехніки під керівництвом професора Романа Петруса було створене відповідне програмне забезпечення, яке працює в середовищі Windows. Програма працює у двох версіях: D-7000 HSM ADMINISTRATION і D-7000 HSM. Фіксування

хроматографічних піків реєструвалось програмою D-7000 HSM, у якій сигнал записувався безпосередньо з детектора UV у вигляді залежності напруги [mV] від часу і запам'ятовувався. Отримані таким чином діаграми, кількість вимірних точок яких складала від 200 до 2000, опрацьовувались наступними програмами:

1. Програма EXCEL. Зареєстровані хроматографічні піки переносились з програми D-7000 HSM за допомогою команди "Export ASCII" до попередньо утвореного каталогу. Подальша обробка результатів проводилась програмою EXCEL, у процесі цієї роботи усувалась текстова інформація. Оброблені дані записувались у форматі "txt" у новостворену директорию. Наступним кроком була обробка даних програмою ORIGIN.

2. Програма ORIGIN. Дає змогу отримати візуальну залежність співчинників активності модифікатора розчину ( $\gamma_2$ ) і гексану ( $\gamma_3$ ) залежно від концентрації модифікатора та перевести покази хроматографа з мілівольтів у мольну концентрацію.

3. Програма OPTU STO. Це алгоритм вирішення багатьох проблем хімічної інженерії. У даній роботі вона застосовувалась для отримання параметрів ізотерми.

4. Програма «Col\_Chr» КОЛОНА ХРОМАТОГРАФІЧНА. Перш за все, за допомогою програми ми отримували досліджуваний розподіл даних, подруге, із діаграми залишали тільки ту ділянку, на якій присутній характерний пік. Дані, які відповідають значенням напруги [mV], перераховували на концентрації в (%)

Коефіцієнти активності модифікатора розчину: етилацетату, ізопропанолу та циклопентанолу  $g_2 = f(x_2)$  у 3-компонентних сумішах залежно від концентрації відповідного модифікатора розчину ( $x_2 \equiv x_{mod}$ ), наведені у табл. 2.

Рівняння, які описують зміни активності модифікатора розчину ( $g_2$ ) і гексану ( $g_3$ ), отримали із дослідних даних за допомогою програм EXCEL та ORIGIN, є наступні:

– для 3-компонентної суміші: етилацетат – гексан-вода – для етилацетату:

$$g_2 = 3,17292 - 5,30186 x_2 + 4,75753 x_2^2 - 1,82869 x_2^3.$$

Для гексану:

$$g_3 = 0,9996 + 0,03436 x_2 + 0,31325 x_2^2 + 1,11944 x_2^3.$$

Для 3-компонентної суміші: ізопропанол – гексан-вода:

– для ізопропанолу:

$$g_2 = y_0 + A_1 \exp(-x_2/t_1) + A_2 \exp(-x_2/t_2);$$

$$y_0 = 1,41059 \pm 0,0647; A_1 = 9,29392 \pm 0,50072;$$

$$t_1 = 0,04468 \pm 0,00163; A_2 = 13,11167 \pm 0,46127;$$

$$t_2 = 0,15668 \pm 0,00573.$$

Для гексану:

$$g_3 = y_0 + A_1 \exp(-x_2/t_1);$$

$$y_0 = 1,02798, A_1 = 0,07287 \pm 0,01266;$$

$$t_1 = -0,23875 \pm 0,01924.$$

Для 3-компонентної суміші: циклопентанол – гексан-вода:

– для циклопентанолу:

$$g_2 = y_0 + A_1 \exp(-x_2/t_1) + A_2 \exp(-x_2/t_2);$$

$$y_0 = 1,23066 \pm 0,0694; A_1 = 8,252 \pm 0,49061;$$

$t_1 = 0,04389 \pm 0,00155$ ;  $A_2 = 12,22156 \pm 0,43825$ ;  
 $t_2 = 0,1676 \pm 0,00498$ .

Для гексану:

$$g_3 = y_0 + A_1 \exp(-x_2/t_1);$$

$y_0 = 1,04678$ ,  $A_1 = 0,06367 \pm 0,01345$ ,  
 $t_1 = -0,24765 \pm 0,01828$ .

Таблиця 2 – Порівняння коефіцієнтів активності для 3-компонентних сумішей

$x_2 \equiv x_{mod}$	$x_3 \equiv x_{heksan}$	$g_2$	$g_3$
Суміш етилацетат: гексан -вода			
0	1	-	1
0,06566	0,93434	2,845	1,003
0,12919	0,87081	2,563	1,011
0,1907	0,8093	2,322	1,026
0,25027	0,74973	2,116	1,046
0,36397	0,63603	1,785	1,107
0,57178	0,42822	1,355	1,331
Суміш ізопропанол: гексан-вода			
0,00846	0,99154	21,53	1
0,01685	0,98315	19,551	1,001
0,03348	0,96652	16,391	1,004
0,082	0,918	10,671	1,019
0,15867	0,84134	6,427	1,061
0,23049	0,76951	4,484	1,116
0,4211	0,5789	2,302	1,346
Суміш C5: гексан-вода			
0,00736	0,96554	19,953	1
0,01345	0,97415	19,421	1,001
0,02148	0,95351	15,394	1,023
0,072	0,903	10,031	1,004
0,14567	0,81264	5,137	1,031
0,19048	0,75321	3,583	1,123
0,4423	0,5431	2,002	1,341

Для інтерпретації експериментальних даних застосовувалась модель ізотерми Ленгмюра для етилацетату як модифікатора розчину.

У результаті проведеного теоретичного аналізу можливості реалізації процесу промислової хроматографії, запропонована фізична модель реалізації розділення системи органічних розчинників за допомогою процесу селективної сорбції (промислової хроматографії) для випадків розділення 3-х компонентних систем.

Розв'язання адсорбційної моделі використані для прогнозування конкурентної рівноваги адсорбції розчину та активного компоненту рухомої фази на основі ізотерми адсорбції.

Стандартні ізотерми адсорбції були визначені на підставі додаткових даних адсорбції, виміряних в інертній системі. Модель ізотерми пояснює енергетичну гетерогенність адсорбуючої поверхні та неідеальність рухомої фази.

У процесі перевірки ефективності моделі для прогнозування процесу хроматографії за умови зміни рухомого фазового складу для різних концентрацій модифікатора в рухомій фазі встановлено, що узгодженість між теоретичними та експериментальними профілями є в межах допустимого.

Для стандартних умов хроматографії за умови високих концентрацій, надлишку модифікатора відно-

сно розчину розрахована модель є ефективною; проте, ідеальна узгодженість між теоретичними та експериментальними профілями не досягається.

**ВИСНОВКИ.** В результаті проведеного комплексу порівняльних досліджень сорбції гексану із стоків природними дисперсними сорбентами встановлене наступне:

1. Характеристика досліджуваної системи гексан : сорбент (низька концентрація гексану в стоках і необхідність найбільш повного очищення стоків) дозволяє з достатньою мірою достовірності використовувати для опису процесу ізотерму Генрі.

2. Всі досліджувані природні сорбенти (бентоніт, глауконіт, палигорськіт) можуть бути використані для очищення стоків від гексану.

3. Адсорбційна ємність досліджуваних сорбентів розміщується в такому порядку її погіршення: палигорськіт → бентоніт → глауконіт.

4. Витрата кожного із адсорбентів для забезпечення необхідного ступеня очищення встановлюється, виходячи із адсорбційної ємності адсорбенту та виходячи із конкретних початкових умов ступеня забруднення стоків.

5. Вибір конкретного адсорбенту для очищення стоків від гексану визначається ступенем забруднення стоків, їх об'ємом, розміщенням об'єкту очищення (чим визначається вартість адсорбенту на місці очищення з урахуванням транспортних витрат), а також пропонованою технологією регенерації чи утилізації відпрацьованих сорбентів.

Дослідження розділення суміші розчинників методом промислової хроматографії дозволили встановити, що метод може використовуватися для оцінки поведінки адсорбції розчину за наявності різних розчинників, для яких рівновага адсорбції відома. Успішна експериментальна перевірка показала відповідність моделі для стандартної складової рівноваги і моделі прогнозування для подвійної рівноваги розчину-модифікатора.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Лесюис А.А. Очистка подсолнечного масла. – Киев: УкрНИИТИ, 1968. – 354 с.
2. Когановский А.М. Очистка и использования сточных вод в промышленном водоснабжении. – М.: Химия, 1983. – 297 с.
3. Кульський Л.А., Когановський О.М. Методи очищення стічних вод хімічної промисловості. – Київ: Наукова думка, 1961. – 46 с.

#### REFERENCE

1. Lesuis A.A. Sunflower oil purification. – Kiev: UkrNIINTI, 1968. - P. 354 [in Russian].
2. Kohanovskiy A.M. Treatment and re-use of wastewater for industrial water supply. – Moscow: Chemistry, 1983. - P. 297 [in Russian].
3. Kulskey L.A., Kohanovsky O.M. Methods of wastewater treatment in chemical industry. – Kiev: Scientific approach, 1961. - P.46 [in Russian].

Стаття надійшла  
 Рекомендована до друку  
 к.т.н., доц. Бахарєвим В.С.