

них екосистем водосховищ дніпровсько-го каскаду (газовий баланс, гідрохімічний режим, зниження токсичності води, нерест іхтіофауни та ін.);

– оздоровлення довкілля і населення завдяки поліпшенню якості природного середовища, у тому числі питної води;

– використання продуктів виробництва як мінералорганічного добрива в сільському і лісовому господарстві;

– використання соціального і фінансового ефекту для забезпечення сталого еколого-економічного розвитку придніпровських регіонів;

– використання безкоштовної сировини як субстрату для ферментації;

– впровадження дешевого виробництва біогазу і трансформація його в електроенергію;

– під час збору сестона в плямах «цвітіння» на акваторії лише Кременчуцького водосховища площею 2250 км² у кількості до 50 кг/м³ із об'єму 828 млн м³ води мілководь (глибина до 2 м; 18,4% площі водойми) його біомаса становитиме 4.14·10⁷ т за вегетаційний період (70 діб);

– ферментація цієї біомаси в процесі метаногенезу, забезпечує отримання до 28,9 млн м³ біогазу (≈ 18,8 млн. м³ метану), що еквівалентно 20 тис. т нафти або 17 тис. т дизельного палива.

Перспективи використання результатів досліджень. Очікуване впровадження результатів досліджень у навчальному процесі полягає у:

– підготовці нових лекційних курсів та циклів лабораторних робіт з дисциплін «основи екологічної біотехнології», «сучасні біотехнології в агросфері», «підготовка питної води», «хімічна мікробіологія», «мікробіологія та хімія води»;

– виконанні та захисті кваліфікаційних робіт бакалавра і магістра;

– виданні підручника і навчальних посібників з дисциплін «основи екологічної біотехнології», «технології біорекультивациі», «біоремедіація ґрунтового і водного середовищ»;

– прийнятті до захисту спеціалізованою вченою радою двох кандидатських і однієї докторської дисертації за відповідною проблематикою.

Література

1. Никифоров В.В. Про природоохоронні та енергозберігаючі перспективи використання синьо-зелених водоростей // Промышленная ботаника. Сборник научных трудов. – Донецк, 2010. – Вып. 10. – С. 193–196.
2. Водоросли. Справочник / Под ред. С.П. Вассера. – К.: Наук. думка, 1989. – С. 142–166.
3. Кульский Л.А., Сиренко Л.А., Шкавро З.И. Фитопланктон и вода. – К.: Наук. думка, 1986. – 134 с.
4. Сассон А. Биотехнология: свершения и надежды / Под ред. В.Г. Дебабова. – М.: Мир, 1987. – 411 с.
5. Сиренко Л.А., Гавриленко М.Я. «Цветение» воды и эвтрофирование. – К.: Наук. думка, 1978. – 232 с.

ЕКОЛОГІЯ І ВИРОБНИЦТВО

УДК 504.058:54-414

ЛИКВИДАЦИЯ СУЛЬФИДНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ С ПОМОЩЬЮ СОРБЕНТОВ

Дан Е. Л., Бутенко Э.О., Капустин А.Е.

ГВУЗ Приазовский государственный технический университет,
ул. Университетская, 7, г. Мариуполь, 87500,
danelen@list.ru;

Исследовано влияние отвалов шлаков металлургического и коксохимического производства на состояние прилегающих к ним водоемов. Рассмотрена кинетика ликвидации сульфидсодержащих соединений с помощью сорбентов - слоистых двойных гидроксидов. Определен оптимальный состав сорбента для очистки водоемов, загрязненных шлаками. *Ключевые слова:* шлак, сульфид, слоистые двойные гидроксиды.

Ліквідація сульфідних промислових стоків за допомогою сорбентів. Дан О.Л., Бутенко Е.О., Капустин А.Е. Досліджено вплив відвалів шлаків металургійного та коксохімічного виробництв на стан прилеглих до них водойм. Розглянута кінетика ліквідації з'єднань, що містять сульфід, за допомогою сорбентів - шаруватих подвійних гідроксидів. Визначено оптимальний склад сорбенту для очищення водойм, забруднених шлаками. *Ключові слова:* шлак, сульфід, шаруваті подвійні гідроксиди.

The liquidation of sulfide industrial wastewater by means of sorbents. Dan O., Butenko E., Kapustin A. The influence of slag dumps of metallurgical and coke production on the state of adjacent waters was investigated. The kinetics of liquidation of sulfide compounds by sorbents - layered double hydroxides was researched. The optimal composition of the sorbent for water treatment contaminated by slags was calculated. *Keywords:* slag, sulfide, layered double hydroxides.

Введение

В технологическом цикле металлургических предприятий используется большое количество воды, что обуславливает расположение их вблизи водных объектов, металлургические шлаки в основном складываются в отвалах на берегах рек и морей открытым спо-

собом. При открытом способе складирования отвал металлургических шлаков является источником вторичного загрязнения окружающей среды вследствие эмиссии загрязняющих веществ в воздух, объекты гидросферы и почву [1]. Таким образом, шлаки являются основным источником серо-

содержащих соединений в водных объектах, контактирующих с ними.

Постановка проблемы

На ПАО "МК "АЗОВСТАЛЬ" (г. Мариуполь, Украина) для предотвращения загрязнения моря серосодержащими соединениями создана защитная дамба промышленных сточных вод. На рис. 1 показано «сероводородное озеро» на берегу Азовского моря.

По данным предприятия, среднесуточный расход сточных вод из защитной дамбы – 5200 м³/сутки, усреднен-

ная концентрация сульфидов – 506 г/м³, суточное количество сульфидов составляет 2,9 тонны, а годовое – 1,1 тыс. тонн.

Наличие серы и её соединений в водоемах отрицательно сказывается не только на состоянии окружающей среды (сокращение популяции живых организмов, обитающих в водоеме), но и может нанести вред здоровью человека (от головокружения при низких концентрациях до развития рака при высоких) [2].



Рис. 1. Защитная дамба промышленных сточных вод ПАО "МК "АЗОВСТАЛЬ"

Высокое содержание сульфидной серы в шлаковых стоках не позволяет сбрасывать их на биологическую очистку вместе с остальными сточными водами. Существующие методы очистки являются энергоемкими, требуют больших затрат, и приводят к вторичному загрязнению окружающей среды. Известные методы очистки сульфидных стоков (отпаривание, дегазация, карбонизация и др.) требуют больших энергетических затрат и являются не экологическими вследствие загрязнения воздуха сероводородом и сернистым газом [3, 4].

Одним из перспективных направлений ликвидации серосодержащих

соединений из водоемов является применение различных сорбентов. Эффективным является активированный уголь, однако его использование ограничено его высокой стоимостью. Кроме того, сорбционные процессы с его участием являются физическими, сорбированные анионы не связаны с матрицей химическими связями, что делает процессы захоронения рискованными вследствие возможного обратного процесса десорбции. Исследованные ранее модифицированные углеродные сорбенты обладали такими недостатками, как длительное установление сорбционного равновесия и малая степень адсорбции [5].

Поэтому необходим поиск новых альтернативных сорбентов, которые обладали бы высокой степенью извлечения и при этом не обладали бы высокой стоимостью [6].

Целью работы является исследование кинетики ликвидации сульфидов в присутствии сорбентов из водоемов, контактирующих с металлургическими шлаками.

Перспективы использования слоистых двойных гидроксидов

Существующий интерес к слоистым двойным гидроксидам (СДГ) вызван возможностью их использования в качестве адсорбентов [7, 8]. СДГ или гидротальцитоподобные соединения – класс неорганических материалов с общей формулой $[M_1-x^{2+}M_x^{3+}(OH)_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot yH_2O$, где M^{2+} , M^{3+} – двух- и трёхзарядные катионы металлов [9]. Их преимуществом является возможность регулирования структурных, текстурных, кислотно-основных и адсорбционных свойств варьированием природы и соотношения металлов M^{2+}/M^{3+} , а также природы анионов в межслоевом пространст-

ве. Наиболее детально изучены и широко используются алюмомагниевые СДГ (MgAl-СДГ), аналоги природного материала гидротальцита, благодаря их простому и воспроизводимому синтезу методом соосаждения [10, 11]. Они могут быть получены из отходов химических производств, содержащих соли магния и алюминия.

Раствор солей металлов $Mg(NO_3)_2$ и $Al(NO_3)_3$ с концентрациями, близкими к 100 г/л, взятыми в стехиометрических соотношениях, при перемешивании вливали в раствор, содержащий примерно двукратный избыток щёлочи и карбонатов (конечное значение рН составляет 8-10). Осадок кристаллизуется при нагревании не менее 18 часов. В качестве осадителя применяли растворы NaOH и Na_2CO_3 .

Время осаждения составляло 24 часа, время кристаллизации при температуре 80 °С – 96 часов. Полученные образцы отмывали до отсутствия щелочной реакции и сушили при 120°С до постоянного веса.

Синтезированные сорбенты на основе магния и алюминия приведены в табл. 1

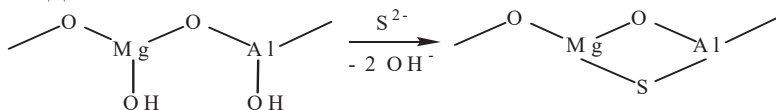
Таблица 1

Характеристики синтетических сорбентов [12]

Mg/Mg+Al, моль/моль	0,52	0,72	0,81	0,86
d, Å	3,038	3,036	3,045	3,058
c, Å	22,62	22,67	22,81	23,40
Удельная поверхность, м ² /г	250	200	192	180
Объем пор, мл/г	0,5	0,2	0,2	0,2
Кислотность, мэкв/г	0,41	0,32	0,21	0,06
Основность, мэкв/г	0,73	0,54	0,63	0,85
E _{дин.} , мэкв/г	0,075	0,081	0,041	0,036
E _{стан.} , мэкв/г	0,38	0,41	0,10	0,08

Исследование кинетики ликвидации серосодержащих соединений из промышленных сточных вод в присутствии СДГ

Исследования сорбции анионов S²⁻ на исследуемых сорбентах показали, что реакции анионов протекают по следующей схеме [11]:



Для определения параметров протекающего процесса были проведены кинетические исследования сорбции. Исследование сорбции сульфид-ионов СДГ проводили в реакторе путем смешения с периодическим отбором

проб, концентрацию сульфид-ионов определяли спектрометрически. Из полученных данных, представленных на рис. 2, видно, что скорость сорбции сульфидов высока, система быстро приходит в состояние равновесия.

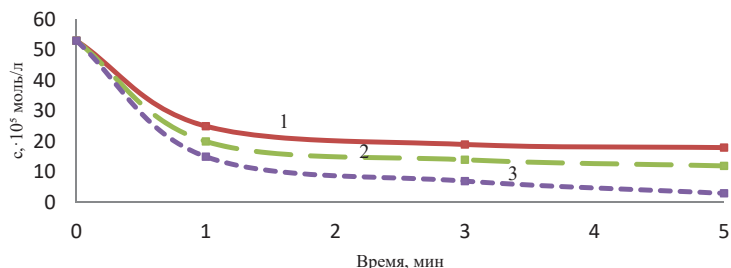


Рис. 2. Изменение концентрации сульфид-ионов во времени при различной массе сорбента: 1 – 0,1 г, 2 – 0,15 г, 3 – 0,2 г

Расчетным путем определены константы скорости первого порядка для различных масс сорбента Mg/Al = 0,72 моль/моль.

Используя значения констант скорости первого порядка, была получена зависимость константы скорости сорбции от массы сорбента (рис. 3).

Представленная кинетическая зависимость сорбции сульфид-ионов говорит о первом порядке по массе сорбента. То есть кинетическое уравнение имеет вид:

$$v = k \cdot m \quad (1)$$

В процессе исследований были рассчитаны значения констант скорости, сорбции сульфид-ионов первого порядка, для сорбентов с различным содержанием Mg/Al моль/моль. Полученные значения констант скорости

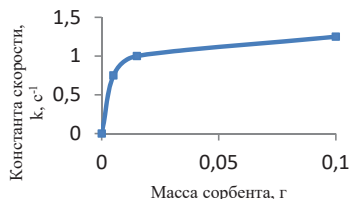


Рис. 3. Зависимость константы скорости сорбции сульфид-ионов от массы сорбента (Mg/Al = 0,72 моль/моль; t = 20 °C)

первого порядка представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значения констант скорости первого порядка для сорбентов с различным содержанием Mg/Al, моль/моль

Mg/Al, моль/моль	0,52	0,72	0,81	0,86
k, c ⁻¹	0,04	0,04	0,03	0,01

Кинетическое уравнение второго порядка имеет вид:

$$v = k \cdot C_{S^{2-}} \cdot C_{a.c.} \quad (2)$$

Для нахождения констант скорости второго порядка использовались значения концентраций активных центров сорбентов (C_{а.ц.}). Константы скорости реакции второго порядка были найдены по уравнению:

$$k = k' / C_{a.c.} \quad (3)$$

Найденные значения констант скорости второго порядка для сульфид-ионов представлены в табл. 3.

Для определения активационных параметров сорбции сульфид-ионов на СДГ было изучено протекание ионного обмена при различных температурах. Были определены значения констант скорости сорбции сульфид-ионов для различных температур. Полученные данные представлены в табл. 4.

Таблица 3

Значения констант скорости сорбции второго порядка для сорбентов различного состава

Mg/Al, моль/моль	0,52	0,72	0,81	0,86
k, л/моль·с	210,53	245,40	200,00	82,64

Таблица 4
Значение констант скорости сорбции сульфид-ионов при различных температурах

T, K	293	313	328	338	348
k, c ⁻¹	0,04	0,05	0,06	0,08	0,12
E = 23,28 кДж/моль	k ₀ = 0,5 · 10 ³ л/моль·с				

Полученное значение энергии активации говорит о том, что реакция протекает в диффузионной области, но уже значительно ближе к кинетической области, чем другие исследуемые сорбаты, что говорит о высокой кислотности сульфидов.

Полное кинетическое уравнение для сорбции сульфидов сорбентом Mg/(Mg+Al) = 0,72 моль/моль имеет вид:

$$k = 0,5 \cdot 10^3 \cdot e^{-23280/RT} \quad (4)$$

$$v = 0,510^3 \cdot e^{-23280/RT} \cdot C_{S^{2-}} \cdot C_{a.c.} \quad (5)$$

Изучение процессов сорбции для СДГ различного состава позволило определить значения констант скорости сорбции второго порядка для сульфид-ионов. Зависимость констант скорости от мольного соотношения катионов показана на рис. 4, откуда следует, что наиболее оптимальным мольным соотношением является 0,72.

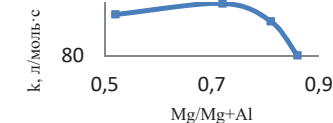


Рис. 4. Зависимость константы скорости сорбции сульфид-ионов от состава сорбента Mg/(Mg+Al)

Выводы

1. Изучена кинетика ликвидации сульфидов из водоемов, загрязненных вследствие контакта с шлаками металлургического производства.

2. Показана эффективность использования в качестве сорбентов слоис-

тых двойных гидроксидов - MgAl-СДГ.

3. Расчетным путем обоснован оптимальный состав Mg-Al-СДГ - 0,72 моль/моль.

Литература:

1. Снижение экологической нагрузки при обращении со шлаками черной металлургии: монография / К.Г. Пугин, Я.И. Вайсман, Б.С. Юшков, Н.Г. Максимович. - Пермь : Перм. гос. техн. ун-т, 2008. - 316 с.
2. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V-VIII групп: Справочное издание. / А.Л. Бандман, Н.В. Волкова, Т.Д. Грехова и др. - Л. : Химия, 1989. - 592 с.
3. Crini G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment / G. Crini // Prog. Polym Sci. - 2005. - №30. - P. 38-70.
4. Mohamed Nageeb Rashed. Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment / Mohamed Nageeb Rashed. - Croatia : InTech. - 2013. - 238 p.
5. Яковлев С.В. Современные решения по очистке природных и сточных вод / С.В. Яковлев, О.В. Демидов // Экология и промышленность России. - 1999. - № 12. - С. 12-15.
6. Бутенко Э.О. Технология удаления сульфидов / Э.О. Бутенко, А.Е. Капустин // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. - 2010. - №3/8 (45). - С. 7-9.
7. Vujdosó T. Structural characterization of arsenate ion exchanged MgAl-layered double hydroxide/ Vujdosó T., Patzkó Á., Galbács Z., Dékány I. // Appl. Clay Sci. - 2009. - V. 44. -P. 75-82.
8. Nakayama H. Intercalation of amino acids and peptides into Mg-Al layered double hydroxide by reconstruction method / Nakayama H., Wada N., Tshako M. // Int. J. of Pharm. - 2004. - V. 269. - P. 469-478.
9. Степанова Л.Н. Влияние соотношения Mg/Al в составе слоистых двойных гидроксидов на сорбцию хлоридных комплексов Pt (IV) / Л.Н. Степанова, О.Б. Бельская, Н.Н. Леонтьева, В.А. Лихолобова // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. - 2012. - №5. - С. 361-375.
10. Duan X. Layered double hydroxides / Duan X., Evans D.G // Structure and Bonding. - 2005. - V. 119. - 242 p.
11. Savani F. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications / Savani F., Trifiro F., Vaccaro A. // Catal. Today. - 1991. - V. 11. - P. 173-301.
12. Бутенко Э.О. Исследования процессов десорбции прокалённых синтетических анионных глин / Э.О. Бутенко, А.Е. Капустин // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. - 2013. - №2/6 (62). - с. 59-61.

УДК 504.064.37:613.6.

ОБҐРУНТУВАННЯ МЕТОДИКИ ДИСТАНЦІЙНОГО ВИМІРЮВАННЯ ТЕМПЕРАТУРИ ПОВЕРХНІ ДЖЕРЕЛ ГОРІННЯ ТА САМОНАГРІВАННЯ НА ПОРОДНИХ ВІДВАЛАХ ВУГІЛЬНИХ ШАХТ

Козир Д.О.¹, Костенко В.К.¹, Майборода А.М.², Костенко Т.В.²

¹Донецький національний технічний університет
пл. Шибанкова, 2, Красноармійськ
mail@donntu.edu.ua;

²Черкаський інститут пожежної безпеки ім. Героїв Чорнобиля
вул. Онопрієнка, 8, 18000, Черкаси
chipb@mns.gov.ua

Досліджено вплив зовнішніх факторів (відстань зйомки, швидкість вітру та ін.) на результати температурного контролю теплового стану породного відвалу при застосуванні дистанційних засобів і способів. Проведені експериментальні дослідження, що співпадають з результатами лабораторних досліджень. Підтверджено, що необхідно врахувати вплив турбулентності повітря в приземному шарі атмосфери та пропускання інфрачервоного випромінювання. Теоретично обґрунтовані залежності впливу зовнішніх факторів на показники тепловізійної зйомки, які дозволяють розробити методику оцінки теплового стану породних відвалів за допомогою дистанційних засобів контролю. *Ключові слова:* породний відвал, вогнища самонагрівання і самозаймання, тепловізор, дистанційне вимірювання температури, викиди парникових газів.

Обоснование методики дистанционного измерения температуры поверхности очагов горения и самонагрева на породных отвалах угольных шахт. Козыр Д.А., Костенко В.К., Майборода А.Н., Костенко Т.В. Исследовано влияние внешних факторов (расстояние съемки, скорость ветра и др.) на результаты температурного контроля теплового состояния породного отвала при применении дистанционных средств и способов. Проведенные экспериментальные исследования, совпадают с результатами лабораторных исследований. Подтверждено, что необходимо учесть влияние турбулентности воздуха в приземном слое атмосферы и пропускания инфракрасного излучения. Теоретически обоснованы зависимости влияния внешних факторов на показатели тепловизионной съемки, которые позволяют разработать методику оценки теплового состояния породных отвалов с помощью дистанционных средств контроля. *Ключевые слова:* породный отвал, очаги самонагрева и самовозгорания, тепловизор, дистанционное измерение температуры, выбросы парниковых газов. *Ключевые слова:* породный отвал, очаги самонагрева и самовозгорания, тепловизор, дистанционное измерение температуры, выбросы парниковых газов.

Justification remote sensing techniques in surface temperature and self-heating sources burning waste heaps of coal mines. Kozyr D., Kostenko V., Majboroda A., Kostenko T. The influence of external factors (shooting distance, wind speed, etc.). The results of the temperature control of the thermal state of the waste dump in the application of distance learning tools and methods. Experimental studies coincide with the results of laboratory tests. Confirmed the need to consider the impact of air turbulence in the surface layer of the atmosphere and transmission of