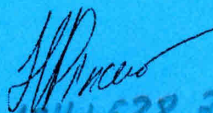


502.174

P53

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

РІПАК НАЗАРІЙ СТЕПАНОВИЧ


502.174+628.3(043)
УДК 66.047.45
P53

**КОМПЛЕКСНА СТРАТЕГІЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ
БЕЗПЕКИ ВІД ЗАБРУДНЕННЯ ДОВКІЛЛЯ СУЛЬФІДНИМИ
СТОКАМИ**

21.06.01 – екологічна безпека

**Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук**

Івано-Франківськ – 2012



Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Національному університеті “Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України.

Науковий керівник доктор технічних наук, професор
Мальований Мирослав Степанович,
Національний університет “Львівська політехніка”,
завідувач кафедри прикладної екології та
збалансованого природокористування.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Лабій Юрій Михайлович,
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника,
завідувач кафедри готельно-ресторанної справи,

кандидат технічних наук, доцент
Хохотва Олександр Петрович,
Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут”,
доцент кафедри екології і технології рослинних
полімерів.

Захист відбудеться 25 травня 2012 р. о 10⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 20.052.05 у Івано-Франківському національному технічному університеті нафти і газу за адресою: 76019, м. Івано-Франківськ, вул.Карпатська,15.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу за адресою: 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15.

Автореферат розісланий « 22 » вересня 2012 року.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради,
к.геол.н., доцент

В.Р. Хомин



ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Виробництва, пов'язані з хімічною обробкою та нафтодобуванням існують більше як на 3000 підприємствах хімічної, нафтопереробної та вугільної галузей України. Стічні води цих виробництв, що характеризуються значним вмістом сполук сірки, є поширених видом промислових стоків як у нашій державі, так і за кордоном. На сьогоднішній день процеси переробки таких стічних вод не відпрацьовані, тому стоки накопичуються, забруднюючи підземні води та поверхневі водоймища та перетворюючи промислово розвинені регіони України на зону екологічного лиха. Аварійні скиди стоків у гідросферу мають катастрофічні наслідки для навколишнього середовища. Особливо небезпечною є токсична дія сполук сірки на організм людини, де вони взаємодіють з гемоглобіном крові, ініціюючи непередбачувані патологічні процеси.

На екологічній карті України нанесені великі забруднені території, де сульфовмісні стоки мігрують через ґрунт у воду і продукти їх розкладу забруднюють атмосферу. Тому надзвичайно актуальною є комплексна стратегія розроблення та впровадження ефективних методів очищення стічних вод підприємств хімічної, нафтопереробної та вугільної промисловості від органічних та неорганічних сполук сірки для забезпечення екологічної безпеки України.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалася згідно з планом науково-дослідницької роботи кафедри "Екологія та охорона навколишнього середовища" Національного університету "Львівська політехніка" з проблеми "Екологічно чиста енергетика та ресурсозберігаючі технології" згідно з науково-технічною програмою Міністерства освіти України, № державної реєстрації 0194 U 029586 та згідно з тематикою науково-дослідницької роботи кафедри "Екологія та охорона навколишнього середовища" Національного університету "Львівська політехніка" з проблеми "Природоохоронні технології очищення рідинних середовищ адсорбційними (селективними) методами", № державної реєстрації 0108U001387.

Мета і задачі дослідження. Мета роботи полягає в управлінні екологічною безпекою шляхом розроблення та впровадження комплексу заходів для утилізації розчинів сульфиду натрію, що міститься в стоках хімічних підприємств та використанням їх як сировини для виробництва хімічних продуктів. Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити такі завдання:

- оцінити ступінь екологічної небезпеки від забруднення навколишнього середовища сульфідами (моніторинг забруднення сірковмісними

an 2298 an 2298

сполуками території України та оцінка негативного впливу їх на навколишнє середовище);

- розробити математичну модель розчинення сірки сірколужними стоками для використання стоків як сировини виробництва полісульфідних розчинів, встановити лімітуючу стадію процесу та визначити значення кінетичних коефіцієнтів;
- провести експериментальні дослідження утилізації сірколужних стоків шляхом використання цих стоків та грудкової сірки або сірковмісних відходів як сировини для виробництва полісульфідів натрію. Встановити оптимальні умови таких процесів та розробити принципові технологічні схеми;
- провести експериментальні дослідження та розробити екологічно чисту технологію утилізації розчинів сульфідів натрію шляхом застосування їх як сировини у виробництві тіосульфату натрію та колоїдної сірки;
- вибрати осаджувач для ефективного осадження сульфідів натрію та визначити оптимальні умови проведення реакції осадження. Дослідити властивості отриманих осадів та розробити принципову технологічну схему процесу.

Об'єкт досліджень: стічні води хімічних виробництв, які містять сульфід натрію.

Предмет досліджень: процеси та технології утилізації сульфідних розчинів шляхом використання їх як сировини для виробництва розчинів полісульфідів натрію, колоїдної сірки, тіосульфату натрію та мідьвмісних і залізвмісних фунгіцидів.

Методи дослідження. Дисперсний аналіз осадів сульфідів заліза та міді методом седиментації, рентгенофазовий та електронно-мікроскопічний аналіз цих осадів, хімічні методи ідентифікації речовин та аналізу якості води, математичні методи обробки експериментальних даних (аналітичні дослідження з використанням сучасної контрольно-виміральної апаратури та використання методик у галузях аналітичної хімії та математичного моделювання хіміко-технологічних процесів).

Наукова новизна одержаних результатів. Розроблена стратегія заходів для уникнення екологічної загрози від забруднення навколишнього середовища розчинами сульфідів натрію та продуктами їх розкладу.

Розроблені адекватні математичні моделі процесів утилізації стоків, які містять сульфід натрію, шляхом виробництва полісульфідів натрію та встановлені значення кінетичних параметрів. Встановлено оптимальні умови реалізації процесів утилізації сірколужних стоків через використання цих стоків та грудкової сірки або сірковмісних відходів як сировини для виробництва полісульфідів натрію.

Експериментально встановлені оптимальні умови утилізації сірколужних розчинів окисненням киснем повітря в умовах використання флотомашини, як основного реакційного апарату.

Встановлені оптимальні умови осадження сульфиду натрію сульфатами заліза та міді та досліджені якісні характеристики отриманих осадів.

Отримало подальший розвиток управління екологічною безпекою шляхом утилізації стоків із використанням їх як сировини для виробництва хімічної продукції.

Практичне значення одержаних результатів. Аналіз даних теоретичних та експериментальних досліджень дозволив досягти таких практичних результатів:

- розроблена система заходів уникнення екологічної загрози забруднення навколишнього середовища розчинами сульфиду натрію та продуктами їх розкладу шляхом використання їх як сировини для виробництва розчинів полісульфідів натрію, колоїдної сірки, тіосульфату натрію та фунгіцидів.
- матеріали дисертаційної роботи передані в ВАТ «Інститут гірничохімічної промисловості» для використання в процесі проектування природоохоронних технологій.

Особистий внесок здобувача полягає у самостійному проведенні експериментальних досліджень, первинній обробці отриманих результатів та у формуванні в співавторстві з науковим керівником д.т.н., проф. Мальованим М.С. основних положень та висновків роботи.

Апробація результатів дисертацій. Матеріали дисертаційної роботи доповідалися на: «III Науково-технічній конференції «Поступ в нафтопереробній на нафтохімічній промисловості» (Львів, 2004), XII Міжнародній науково-технічній конференції «Екологическая и техногенная безопасность, охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов» (Бердянск, 2004), XV Міжнародній науково-технічній конференції «Экологическая и техногенная безопасность, охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов» (Бердянск, 2007), Українській науково-практичній конференції «Хімічна та екологічна освіта: стан і перспективи розвитку» (Вінниця, 2008), I Міжнародному конгресі «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (Львів, 2009).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 4 статті у фахових виданнях, видано тези 5 доповідей на Міжнародних науково-технічних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація викладена на 119 стор., містить 7 таблиць і 40 рисунків та складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних літературних джерел, що включає 153 найменування і додатків. В *першому розділі* проаналізовано літературні джерела, у яких порушено проблеми екологічної безпеки від забруднення доквілля сірколужними стоками та перспективні шляхи їх утилізації. *Другий*

розділ присвячений характеристиці матеріалів, методів та методик досліджень, використаних з метою утилізації сірколужних стоків. У *третьому розділі* представлені дані моніторингу забруднення навколишнього природного середовища сірчистими сполуками. В *четвертому розділі* розглядається утилізація розчинів сульфідів натрію та їх застосування. *П'ятий розділ* присвячений очищенням стоків, забруднених сульфідом натрію методом осадження.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Критичний аналіз існуючого стану проблеми

Розглянуто перспективи застосування сірколужних стоків для виробництва сульфідів та полісульфідів, для чого проведений аналіз відомих методів виробництва сульфідів та полісульфідів. Розглянуті аспекти застосування розчинів полісульфідів натрію у виробництві каучуків, в гідрометалургійних процесах, у виробництві картону та паперу, в шкірянопереробній промисловості та в сільському господарстві. Проведений порівняльний аналіз існуючих методів очищення стоків від сполук сірки. Оскільки одним із перспективних методів очищення стоків від сірковмісних сполук є реалізація обмінних реакцій із утворенням нерозчинних сполук, проведений аналіз відомої інформації щодо особливостей хімічного осадження та впливу на осадження та якість осадків технологічних чинників.

Розроблена логічно-послідовна схема теоретичних та експериментальних досліджень, яка приведена на рис. 1.

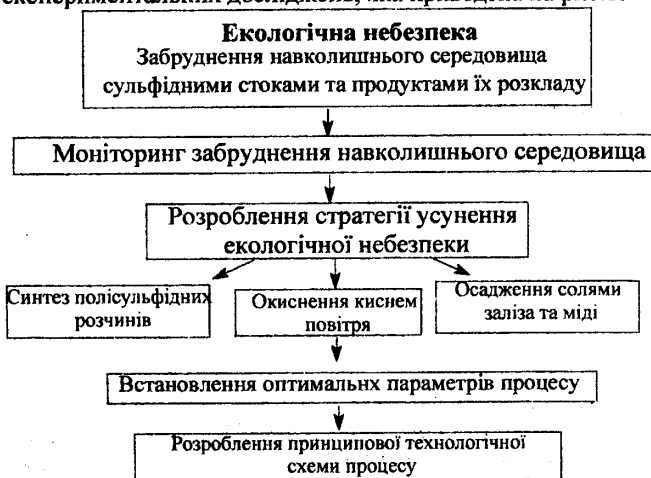


Рисунок 1 - Логічно-послідовна схема теоретичних та експериментальних досліджень з ціллю усунення екологічної загрози від сірколужних стоків

Наведено характеристику сірколужних стоків ЗАТ «Лукор», які досліджувалися, а також характеристики сировинних матеріалів, які використовувались у розроблених технологіях утилізації сірколужних стоків.

Приведені методики експериментальних досліджень та аналізів, адаптовані для умов досліджень.

Здійснено моніторинг забруднення навколишнього природного середовища сірчистими сполуками. Розглядалося сумарне забруднення повітря, гідросфери та літосфери. Дані моніторингу приведені на рис.2. у вигляді карти-схеми забруднення сірчистими сполуками.

Як видно із рис.2, високий рівень забруднення спостерігається у 13 містах України, які знаходяться, в основному, у Донецько-Придніпровському промисловому регіоні: Кривому Розі, Донецьку, Маріуполі, Єнакієвому, Горлівці, Макіївці, Алчевську, Кураховому, Енергодарі, Дніпродзержинську, Дніпропетровську, Дебальцевому, Запоріжжі, а також у смт. Бурштині Івано Франківської області.-



Рисунок 2 - Карта-схема інтенсивності забруднення областей України сірчистими сполуками

Переважно, це спричинено антропогенною діяльністю, а саме розміщенням у цих регіонах виробництв, пов'язаних із забрудненням сірковмісними сполуками гідросфери та виділенням у повітря сірководню,

внаслідок спалювання сірковмісного палива чи реалізації фізико-хімічних процесів, пов'язаних із переробкою сірковмісної сировини.

Запропонована стратегія уникнення екологічної загрози від забруднення навколишнього середовища розчинами натрій сульфідів та продуктами їх розкладу, у відповідності з якою сульфідні стоки, в залежності від їх сконцентрованості, раціонально утилізувати такими методами:

1. Реалізацією обмінної реакції, в результаті якої утворюються нерозчинні сульфідні осадки, які пізніше осаджуються в полі гравітаційних або відцентрових сил. Метод доцільно застосовувати для низьконцентрованих стоків. Як осаджувач раціонально використовувати сульфати міді чи заліза. В результаті, в розчині залишається сульфат натрію, вміст якого допускається в стоках у значних концентраціях. Утворені осадки сульфідів заліза чи міді виводяться із процесу і можуть бути використані, як ефективні фунгіциди в сільському господарстві.

2. Застосуванням розчину сульфідів натрію для виробництва розчинів полісульфідів натрію, який використовують у різних галузях промисловості та сільського господарства. Суттю методу є донасичення сульфідів натрію сіркою до утворення сполуки Na_2S_n , де ступінь полісульфідності n коливається в границях $n = (4 \div 5)$. Сірковмісним реагентом може виступати сірка, забруднена в процесі виробництва, транспортування чи складування або сірковмісні відходи, які містять окрім сірки інертну складову. Для цього методу утилізації раціонально використовувати висококонцентровані за натрій сульфідом відходи, оскільки в іншому випадку для отримання кондиційного продукту необхідно додавати в систему додаткову кількість натрій гідроксиду.

3. Кислотним розкладом розчину сульфідів натрію із отриманням тонкодисперсної сірки, яка є цінним продуктом для хімічної промисловості та сільського господарства, як фунгіцид. Сірководень, який також виділяється в процесі розкладу полісульфідів, уловлюється розчином гідроксиду натрію до утворення розчину сульфідів натрію, який у свою чергу потрапляє на стадію розкладу. Необхідною умовою для реалізації процесу є відсутність в розчині сульфідів натрію, який поступає на стадію розкладу полісульфідів та інших домішок, що погіршують якість тонкодисперсної сірки.

Утилізація розчинів сульфідів натрію та їх застосування

Досліджувалася утилізація розчинів натрій сульфідів шляхом застосування їх як сировини у виробництві полісульфідів натрію. Встановлено, що одним із ефективних методів утилізації сірколузних відходів, які утворюються в процесі очищення газів від сірководню, є

використання їх для виробництва полісульфідів – продукту, який широко застосовується у різних галузях промисловості. Іншою сировиною може бути грудкова сірка або сірчані відходи, що особливо актуально у зв'язку з значною вартістю сірки. У першому випадку процес утворення полісульфідів проходить шляхом розчинення сірки сірколужними відходами (розчином натрій сульфідом), у другому – шляхом екстрагування сірки натрій сульфідом із сірчанних відходів. Проводились експериментальні дослідження кінетики розчинення сірки сірколужними стоками із утворенням розчинів натрій полісульфіду. Дані експериментів приведені на рис. 3.

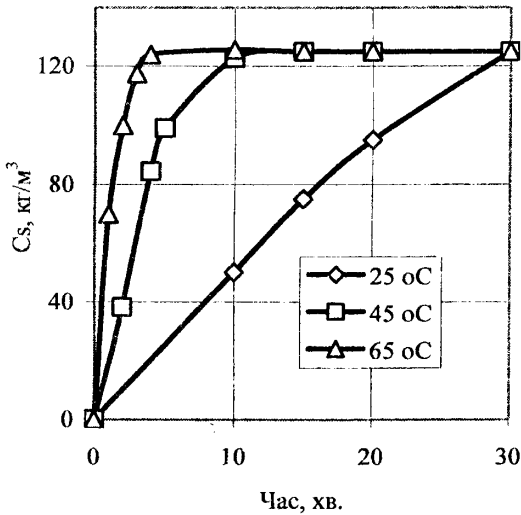


Рисунок 3 - Кінетика розчинення сірки відпрацьованим розчином, який утворюється в процесі очищення газів від сірководню

Для математичного опису процесу розроблена математична модель процесу розчинення сірки натрій сульфідом. Шляхом сумісного рішення рівнянь кінетики

$$-\frac{dM}{d\tau} = kSFC, \quad (1)$$

- де M – маса сірки, що розчиняється на момент часу τ , кг,
 k – кінетичний коефіцієнт процесу, м/с.
 F – сумарна поверхня розчинення, м²,
 S – стехіометричний коефіцієнт,
 C – концентрація ненасиченого сульфідом натрію на момент часу τ , кг/м³.

та матеріального балансу

$$(M_n - M) = SV(C_n - C), \quad (2)$$

де M_n та C_n – відповідно, початкова маса завантаженої сірки (кг) та початкове значення концентрації ненасиченого сульфїду (кг/м³),
 V – об'єм розчину, м³.

З урахуванням того, що

$$\frac{M}{M_n} = \left(\frac{r}{r_n}\right)^3, \quad (3)$$

де r_n та r – значення початкового радіусу частинки сірки, яка розчиняється, та радіусу цієї частинки на момент часу τ , м.

та ввівши позначення

$$\varphi = \frac{r}{r_n}, \quad \frac{M_n}{SV} = A; \quad \frac{C_n}{A} - 1 = B^3 \quad x = \frac{\varphi}{B} \quad (4)$$

отримано кінцеве рівняння

$$\Phi\left(\frac{1}{B}\right) - \Phi(x) = f(\tau) \quad (5)$$

$$\Phi(x) = -\frac{1}{6} \ln \frac{(1+x)^2}{(1-x+x^2)} + \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2x-1}{\sqrt{3}} \quad (6)$$

У відповідності з рівнянням (5), між величинами $\Phi(x)$ та τ повинна існувати лінійна залежність. Як видно із рис. 4, побудованого з використанням експериментальних даних, приведених на рис.3, така залежність дійсно існує, що дає можливість за значенням коефіцієнту лінійної регресії встановити значення кінетичного коефіцієнту процесу k . Визначені таким чином значення констант швидкості реакції склали: 25°C; $k = 1,497 \cdot 10^{-4}$ м/с; 45°C; $k = 3,306 \cdot 10^{-4}$ м/с; 65°C; $k = 10,071 \cdot 10^{-4}$ м/с. Перетин прямих залежності $\Phi(x) = f(\tau)$ в точці $\tau = -1,2$ хвилини суперечить фізичному змісту процесу. Очевидно, це може бути пояснено тим, що протікання процесу очищення сірколужних стоків розчином нагрій гідроксиду супроводжується зв'язуванням невеликої частини сірки у вищі полісульфідні форми.

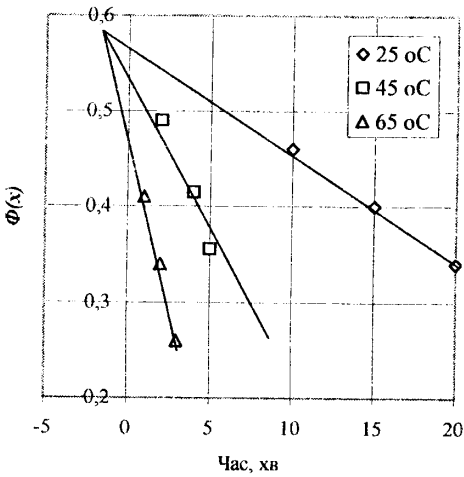


Рисунок - Залежність безрозмірного радіуса $\Phi(x) = f(\tau)$

Принципова технологічна схема такого варіанту утилізації відпрацьованих стоків очищення сірковмісних газів від сірководню представлена на рис. 5. У відповідності з рис.5, відходи очищення газів, які зберігаються в ємності-сховищі 6, насосом 7 подаються в мірник 8. Із мірника 8 певна порція відходів насосом 9 подається в реактор з мішалкою 5. У випадку необхідності отримання більш концентрованого розчину натрій полісульфіду, в реактор додатково подається розчин натрій гідроксиду. Для цього із ємності-сховища 1 розчин гідроксиду натрію насосом 2 подається в мірник 3. Після створення в мірнику певної порції гідроксиду натрію, насосом 2 він подається в основний реакційний апарат – реактор з мішалкою 5. В реактор з мішалкою 5 завантажуються також грудкова сірка, яка подається із бункеру 13 шнековим дозатором 14. У реакторі 5 проходить реакція синтезу натрій полісульфіду за описаним вище механізмом. Після закінчення реакції та отримання кондиційного розчину, готовий розчин натрій полісульфіду із реактора 5 насосом 11 закачується в ємність 15 через фільтр 12, де проходить відділення від розчину нерозчинних включень.

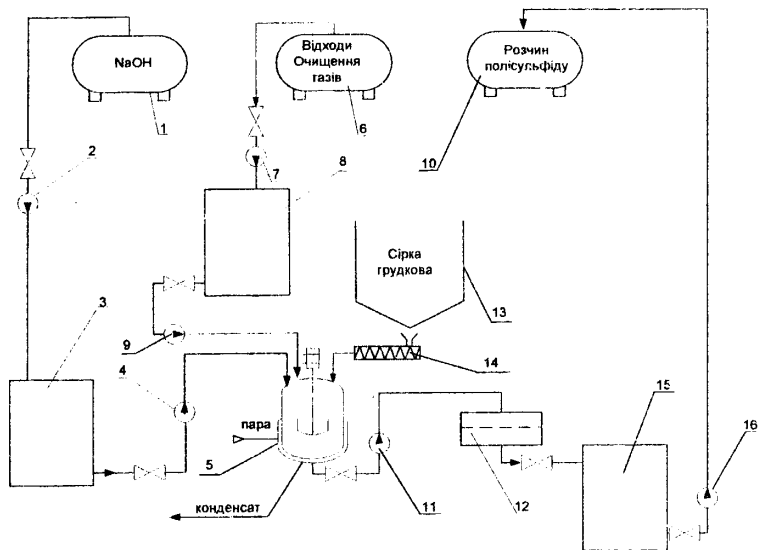


Рисунок 5 - Принципова технологічна схема виробництва полісульфідів натрію шляхом розчинення сірки у розчині натрій сульфіді

Із ємності 15 готовий розчин полісульфіду натрію насосом 16 подається в ємність-сховище 10, звідки за потреби, відвантажується споживачам або направляється на переробку для отримання колоїдної сірки та натрій тіосульфату.

Досліджувалися також аспекти утилізації сірколужних розчинів шляхом виробництва полісульфідних розчинів, коли як сірковмісна сировина, використовувалась бідна тонкорозсіяна руда Подорожняньського родовища та відходи зберігання сірки Костянтинівського хімічного заводу. За цією стратегією одночасно досягається утилізація ще одного багатотонажного відходу.

Експериментальними дослідженнями встановлено, що процес вилугування сірки із сірчанних руд, які характеризуються розвинутою мікропористістю та капілярністю, реалізується за внутрішньодифузійним механізмом, тоді як процес вилугування сірки із відходів транспортування і зберігання, які представляють собою механічну суміш сірки із забрудником, відбувається за механізмом розчинення, ускладненим екрануванням поверхні розчинення нерозчинними домішками. Для обох випадків, із використанням

експериментальних даних, встановлені кінетичні константи процесу. За результатами досліджень розроблена принципова технологічна схема.

Викладено результати експериментальних досліджень утилізації розчинів сульфідну натрію шляхом застосування їх як сировини у виробництві тіосульфату натрію та колоїдної сірки, які є цінними продуктами для промисловості України. У випадку використання технології окиснення полісульфідних розчинів киснем повітря можливе одержання обох вказаних вище продуктів за мінімальних енергетичних затрат і без додаткових реагентів.

Принципово можливо окиснювати повітрям як безпосередньо відходи вловлювання сірководню із газової суміші, так і полісульфідні розчини, які отримують в результаті технологічного процесу, описаного в попередньому розділі. Другий випадок більш економічно перспективний, оскільки в процесі окиснення полісульфідних розчинів отримуємо значно більшу кількість колоїдної сірки, тому є доцільність його подальшого досліджування.

Нами запропоновано використовувати для процесу окиснення полісульфідних розчинів блок-імплер промислової флотомашини, як основний апарат для окиснення полісульфідних розчинів, у якій досягається близька до ідеальної ступінь аерації окиснювального розчину. Окиснення проводили, змінюючи витрату повітря та концентрацію розчину. Через певні проміжки часу з камери флотомашини відбирали проби, які аналізували на вміст моно-, полі- та тіосірки. Дані аналізів приведені в табл. 1.

Таблиця 1

Окиснення полісульфідних розчинів киснем повітря

Витрата повітря	Розбавлення	рН	Час, хв	Масова частка форм сірки в розчині, %		
				моносірка	полісірка	тіосірка
1	2	3	4	5	6	7
1 л/хв	1:5	14	0	13,8	48,8	11
		14	30	10,3	43,4	16,4
		14	60	8,8	41,0	21,6
		14	90	5,9	21,8	27
		14	120	3,0	12,4	32,8
		14	150	0,6	1,6	38
		7	160	0	0	38,6

1	2	3	4	5	6	7
1 л/хв	1:10	14	0	6,8	22,0	5,5
		14	30	4,1	11,9	11,77
		14	45	2,8	8,4	15,25
		14	60	1,3	4,4	18,95
		6,5	75	0	0	20,35
2 л/хв	1:10	14	0	6,8	22,0	5,5
		14	20	4,5	9,7	9,3
		14	50	1,9	5,7	16,7
		6,5	65	0	0	20,0

Із приведених в табл. 1 даних видно, що моносουλфідна та полісουλфідна сірка в молекулі полісουλфіду окиснюється з утворенням молекули тіосульфату та двох молекул елементарної сірки, тобто до нейтрального розчину. На процес окиснення полісουλфідного розчину впливає концентрація полісουλфіду в розчині (у випадку розбавлення розчину у 5 разів, окиснення полісουλфіду проходить повністю за 2,5 год.; розбавлений в 10 разів розчин окиснюється за 1 год.15 хв). Оскільки у випадку використання флотомашини досягається близька до ідеальної ступінь аерації, витрата повітря, що подається на окиснення, суттєво не впливає на ступінь окиснення.

Проведені дослідження дозволили запропонувати технологічну схему процесу, де основним апаратом є флотомашина, в якій сировиною був розчин полісουλфіду натрію. Очищення відхідних газів від сірководню здійснюється шляхом адсорбції розчином гідроксиду натрію, який в подальшому використовується для отримання полісουλфідних розчинів на першій стадії реалізації технології, чим забезпечується безвідходність та екологічна чистота виробництва.

Очищення стоків, забруднених сульфідом натрію методом осадження

Суть методу хімічного осадження полягає в знешкодженні сірколужних стоків через зв'язування основного забруднювача - сульфідної сірки, яка знаходиться в них у водорозчинній формі, іонами металів з переведенням її в водонерозчинну форму. Для утворення нерозчинних сульфідів нами запропоновано застосовувати солі заліза та міді. Сульфідні заліза та міді, які знаходяться у тонкодисперсному колоїдному стані, після відділення від рідкої фази можуть використовуватися, як високоефективні інсектофунгіциди контактної дії.

У процесі експериментальних досліджень визначалася залежність кількості прореагованого сульфідного натрію від кількості солей заліза чи міді за різних рН. Оскільки в початкові моменти часу значна частина солей заліза або міді витрачається на нейтралізацію гідроксиду натрію, який є в складі

сірколужних стоків, то кількість сульфідну натрію, який вступає у реакцію, незначна. Тому встановлювалась реальна стехіометрична залежність кількості прореагованого сульфідну натрію від добавлених солей заліза або міді для різних рН.

Оскільки у стоках міститься велика кількість домішок, які можуть висаджуватися разом з сульфідами заліза або міді, то реально маса осаду є більшою від розрахованої. Найбільш простим методом відділення цих домішок є введення додаткових стадій промивання. Тому була проведена серія дослідів, цілню яких було встановлення оптимальної кількості промивок. Дослідженнями встановлено, що після двох промивок реальна маса осаду рівна розрахунковій.

Проводились дослідження динаміки осадження сульфідну заліза в полі гравітаційних сил, дані досліджень приведені на рис. 6. Із рис.6 видно, що сульфат міді є ефективнішим осаджувачем сульфідну сірки у порівнянні з сульфатом заліза. Однак, для використання його слід врахувати, що сам по собі сульфат міді (мідний купорос) є популярним реагентом, який має широке застосування, як у промисловості, так і в сільському господарстві, як інсектофунгіцид.

Сульфат заліза є багатотоннажним відходом виробництва оксиду титану, який у великих кількостях нагромаджений у місцях виробництва оксиду титану (м. Суми та м. Армянськ). Очевидна перспектива використання його, як реагенту для осадження сульфідну сірки, хоча процес осадження, як впливає із приведених вище досліджень, проходить гірше

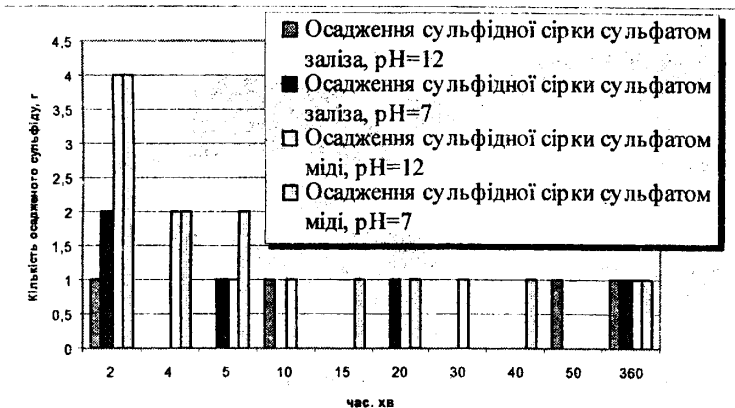


Рисунок 6 - Зведена діаграма швидкості процесу осадження сульфідів для різних осаджувачів та різних рН середовища

Тому, у кожному конкретному випадку, до вибору осаджувача сульфідної сірки слід підходити з техніко-економічних позицій, враховуючи об'єм сірколужного розчину, який підлягає знешкодженню, вартість сульфату міді, потребу сільського господарства регіону в сульфідах міді чи заліза тощо.

Досліджувалися продукти осадження. Зокрема проводилась серія рентгенофазових досліджень. Дослідженнями встановлено, що в процесі осадження сульфід натрію ймовірно проходять окисно-відновні реакції з переходом $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ та $S^{2-} \rightarrow S^0$. Однак сірка випадає у вигляді аморфної фази (можливо, у полімерній формі), у зв'язку з чим на дифрактограмах відсутні її дифракційні максимуми. Форми кристалів, їх розмір, морфологію досліджували з допомогою растрового електронного мікроскопу РЕМ-106и (виробництва ВАР SELMI. Результати досліджень показали, що осад в основному складається з частинок неправильної форми розміром 20-100 мікрон (рис.7). На окремих ділянках спостерігаються кристалічні новоутворення у вигляді голчастих кристалів. Очевидно, що ці новоутворення слід віднести до тенардиту (Na_2SO_4), який кристалізується у вигляді кристалів голчастої структури, ці дані підтверджуються результатами мікроспектрального аналізу. За даними аналізу вміст елементів натрію, сульфуру, та кисню відповідає хімічній формулі Na_2SO_4 . У багатьох місцях виявлено скупчення деякої кількості частинок у вигляді купчастої форми. За даними мікроспектрального аналізу, ці маси складаються в основному з сірки, тобто можна зробити висновок, що вони відносяться до новоутворень елементарної сірки.



Рисунок 7 - Загальний вигляд частинок осаду

На основі аналізу даних досліджень розроблена принципова технологічна схема процесу осадження іонів сульфідної сірки шляхом взаємодії з сульфатами заліза чи міді з утворенням водонерозчинних сульфідів

відповідних металів, які пізніше шляхом розділу фаз відводяться із технологічного процесу.

ВИСНОВКИ

1. З метою підвищення рівня екологічної безпеки розроблена система заходів уникнення екологічної загрози забруднення навколишнього середовища розчинами сульфїду натрію шляхом використання їх, як сировини для виробництва розчинів полісульфїдів натрію, колоїдної сірки, тїосульфату натрію та мідьвмісних і залїзовмісних фунгіцидів.

2. В результаті проведеного монїторингу встановлено, що забруднення навколишнього природного середовища України сульфїдами є значне; в найбільш небезпечних масштабах воно спостерігається у містах України, які знаходяться, переважно, в Донецько-Придніпровському промисловому регіоні.

3. Розроблена адекватна математична модель розчинення сірки сірколужними стоками. Встановлено, що процес лімітується швидкістю хїмічної реакції, а визначені шляхом ідентифікації моделі експериментальним даним значення констант швидкості реакції складали: для температури 25°C $k = 1,497 \cdot 10^{-4}$ м/с; для температури 45°C $k = 3,306 \cdot 10^{-4}$ м/с; для температури 65°C $k = 2,10,071 \cdot 10^{-4}$ м/с.

4. В результаті аналізу експериментальних даних встановлено, що екстрагування сірколужними стоками сірки із бідної тонкорозсіяної руди Подорожнянського родовища лімітується внутрішньою дифузією. Значення визначених шляхом ідентифікації експериментальних даних коефіцієнтів дифузії склали: для температури 20°C, $D = 0,3268 \cdot 10^{-10}$ м²/с; для температури 50°C, $D = 2,672 \cdot 10^{-10}$ м²/с; для температури 65°C, $D = 6,889 \cdot 10^{-10}$ м²/с; - для температури 80°C, $D = 16,78 \cdot 10^{-10}$ м²/с. Проведені експериментальні дослідження показують, що екстрагування сірколужними стоками сірки із відходів її зберігання та транспортування лімітується швидкістю хїмічної реакції, значення констант реакції, встановлені на основі ідентифікації експериментальних даних теорії дещо нижчі від встановлених раніше для випадку використання як сировини грудкової сірки, хоч і достатньо близькі.

5. Розроблено принципіві технологічні схеми виробництва полісульфїдів натрію методом розчинення сірки у розчині сульфїду натрію та шляхом екстрагування сірки із сірковмісних відходів розчином сульфїду натрію.

6. Проведені експериментальні дослідження окиснення розчинів полісульфїду натрію в лабораторній флотомашині, на основі яких встановлено, що отримана в результаті процесу колоїдна сірка відповідала необхідним якісним показникам, що дало можливість запропонувати

принципову технологічну схему такого способу утилізації сірколужних стоків.

7. Експериментально досліджено процес осадження сульфідів натрію сульфатами міді та заліза. Встановлено, що оптимальні умови досягаються за умов застосування для осадження сульфату міді, вибір конкретного виду осаджувача повинен визначатись техніко-економічними розрахунками, кількість промивок не повинна перевищувати 2. Встановлено, що для збільшення швидкості осадження сульфідів заліза потрібно нейтралізувати розчин, тобто довести рН середовища до 7. При проведенні реакції зв'язування сульфідної сірки в сульфід міді із наступним осадженням і відділенням утвореного розчину додаткова нейтралізація розчину недоцільна. Дослідження методом рентгено-фазового аналізу та методом електронної мікроскопії отримані осади показали їх поліфазний склад, що дає можливість використовувати отриманий продукт як фунгіциди.

8. Матеріали дисертаційної роботи передані у ВАТ «Інститут гірничохімічної промисловості» для використання в процесі проектування природоохоронних технологій.

Список опублікованих праць за темою дисертації:

1. **Ріпак Н.С., Попович О.Р.** Шляхи знешкодження сірколужних стоків Калуського ВО «Оріана» /**Н.С.Ріпак, О.Р.Попович**// Вісн. Нац. ун-ту «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2005. – №529; – С. 170-173. (Особистий внесок здобувача полягає в аналізі шляхів знешкодження сірко лужних стоків Калуського ВАТ «Оріана»).

2. **Мальований М.С., Ріпак Н.С., Льків І.М.** Комплексна стратегія попередження забруднення навколишнього середовища сульфідвмісними стоками /**М.С.Мальований, Н.С.Ріпак, І.М.Льків** // Екологія и промисленность. – 2010. – №3. – С. 36-42. (Особистий внесок здобувача полягає у розробленні стратегії комплексного підходу для ліквідації екологічної небезпеки забруднення довкілля сірко лужними стоками та продуктами їх розкладу).

3. **Мальований М.С., Ріпак Н.С.** Утилізація розчинів сульфідів натрію шляхом застосування їх як сировини у виробництві полісульфідів натрію/**М.С.Мальований, Н.С.Ріпак** // КНУ ім. Михайла Остроградського. – Вип. 6. –2010(65). – Ч.1. – С. 174-176. (Особистий внесок здобувача полягає у тому, що ним запропонована стратегія утилізації сульфідів натрію для використання його у виробництві полісульфідів).

4. **Мальований М.С., Ріпак Н.С.** Утилізація сірколужних відходів шляхом використання їх для екстрагування сірки з бідних сірчанних руд/**М.С.Мальований, Н.С.Ріпак** //Вісник Вінницького політехнічного інституту. – №1. – 2012. – С. 26-29 (Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень екстрагування сірки із бідних сірчанних руд).

5. Мальований М.С., Попович О.Р., Ріпак Н.С. Шляхи знешкодження сірколужних стоків очищення нафтопродуктів від сполук сірки / М.С.Мальований, О.Р.Попович, Н.С.Ріпак // III наук.-техн. конф. «Поступ в нафтоперероб. і нафтохім. пром.»: Зб. Тез.доп. –Л. –Вид-во Нац. Ун-ту «Львів.Політехніка», 2004. – С. 200-201. (Особистий внесок здобувача полягає в аналізі утворення сірко лужних стоків у процесах очищення нафтопродуктів від сірчистих сполук).

6. Мальований М.С., Ріпак Н.С. Утилізація сірколужних стоків очищення нафти від сполук сірки / М.С.Мальований, Н.С.Ріпак// XII (ежегодная) Международная научно-техническая конференция «Экологическая и техногенная безопасность, охрана водного и воздушного бассейнов, Утилизация отходов». Бердянск., сб. науч. трудов, Т. 3 – Харьков. – 2004. – С. 697. (Особистий внесок здобувача полягає в аналізі особливостей утилізації сірколужних стоків очищення газових потоків від сірководню із застосуванням інваріантних технологічних схем).

7. Мальований М.С., Ріпак Н.С. Осадження сульфідів солями заліза та міді./ М.С.Мальований, Н.С.Ріпак// XV (ежегодная) Международная научно-техническая конференция «Экологическая и техногенная безопасность, охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов», Бердянск., сб. Науч. Трудов., Т.26. –Харьков. – 2007. – С. 151. (Особистий внесок здобувача полягає у дослідженні щодо встановлення оптимальних параметрів процесів утилізації сірколужних стоків).

8. Мальований М.С., Ріпак Н.С. Оцінка стратегії уникнення екологічної загрози від забруднення навколишнього середовища розчинами сульфідів натрію / М.С.Мальований, Н.С.Ріпак // Хімічна та екологічна освіта, стан і персп. розвитку. – Укр. Наук. практ. конф. Вінниця, зб. наукових пр.: Едельвейс і К. – 2008. – С.172-174. (Особистий внесок здобувача полягає у створенні стратегії уникнення екологічної загрози від забруднення довкілля розчинами сульфідів натрію).

9. Ріпак Н.С., Мальований М.С. Негативний вплив сульфідів та сірководню на людей та на навколишнє середовище / Н.С.Ріпак, М.С. Мальований // Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування. – Зб.матеріалів I Міжнар. конгр./ Л. вид-во Нац. ун-ту "Львів. політехніка". – 2009. – С. 53-54. (Особистий внесок здобувача полягає в аналізі негативного впливу на довкілля розчинів натрій сульфідів та продуктів їх розкладу).

АНОТАЦІЯ

Ріпак Назарій Степанович. Комплексна стратегія підвищення екологічної безпеки від забруднення довкілля сульфідними стоками. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Івано-Франківський

національний технічний університет нафти і газу Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України, Івано-Франківськ, 2012.

Дисертаційна робота присвячена розробленню та впровадженню ефективних методів очищення стічних вод підприємств хімічної, нафтопереробної та вугільної промисловості від органічних та неорганічних сполук з метою підвищення екологічної безпеки від забруднення довкілля сульфідними стоками. Проведена оцінка ступеня екологічної небезпеки від забруднення навколишнього середовища сульфідами (моніторинг забруднення сірковмісними сполуками території України та оцінка негативного впливу їх на навколишнє середовище). Це дало можливість розробити стратегію заходів для уникнення екологічної загрози від забруднення навколишнього середовища розчинами натрій сульфідну та продуктами їх розкладу.

Проведені експериментальні дослідження утилізації сіркоциркулюючих стоків шляхом використання їх як сировини для виробництва полісульфідів натрію і експериментально встановлені оптимальні умови окиснення розчинів полісульфідів натрію киснем повітря в умовах використання флотомашини, як основного реакційного апарату; встановлені оптимальні умови осадження сульфідну натрію сульфатами заліза та міді. Досліджені якісні характеристики отриманих осадів.

Ключові слова: екологічна безпека, забруднення довкілля, стічні води, сульфідні стоки, полісульфід натрію, флотомашини, осадки, сірковмісні сполуки.

АННОТАЦИЯ

Рипак Назарий Степанович. Комплексная стратегия повышения экологической безопасности от загрязнения окружающей среды сульфидными стоками. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 21.06.01 – экологическая безопасность. – Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа Министерства образования и науки, молодежи и спорта Украины, Ивано-Франковск, 2012.

Диссертационная работа посвящена разработке и внедрению эффективных методов очистки сточных вод предприятий химической, нефтеперерабатывающей и угольной промышленности от органических и неорганических соединений с целью повышения экологической безопасности от загрязнения окружающей среды сульфидными стоками. Проведена оценка степени экологической опасности от загрязнения окружающей среды сульфидными (мониторинг загрязнения серосодержащими соединениями территории Украины и оценка негативного воздействия их на окружающую среду). Это дало возможность разработать стратегию мероприятий во

избежания экологической угрозы загрязнения окружающей среды растворами натрия сульфида и продуктами их разложения, состоящей в следующем:

1. Реализация обменной реакции, в результате которой образуются нерастворимые сульфиды, которые позже осаждаются в поле гравитационных или центробежных сил. Метод целесообразно использовать для низкоконтрированных стоков. Как осадитель рационально использовать сульфаты меди или железа. В результате в растворе остается сульфат натрия, содержание которого допускается в стоках в значительных концентрациях. Образованные осадки сульфида железа или меди выводятся из процесса и могут быть использованы как эффективные фунгициды в сельском хозяйстве.

2. Применение раствора натрий сульфида для производства растворов полисульфида натрия, который используют в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства. Сущностью метода является донасыщение сульфида натрия серой до образования соединения Na_2S_n , где степень полисульфидности n колеблется в границах $n = (4 \div 5)$. Как серосодержащие реагенты могут использоваться сера или серосодержащие отходы (загрязненная в процессе производства, транспортирования или складирования сера или отходы, которые содержат кроме серы инертную составляющую). Для этого метода утилизации рационально использовать высококонцентрированные по сульфиду натрия отходы, так как в другом случае для получения кондиционного продукта необходимо добавлять в систему дополнительное количество гидроксида натрия.

3. Кислотным разложением раствора сульфида натрия с получением тонкодисперсной серы, которая является ценным продуктом для химической промышленности и сельского хозяйства (как фунгицид). Сероводород, который выделяется в процессе кислотного разложения, улавливается раствором гидроксида натрия до образования раствора сульфида натрия, который, в свою очередь, попадает на стадию разложения. Необходимым условием для реализации процесса является отсутствие в растворе сульфида натрия, который должен поступать на стадию разложения полисульфида, а также других примесей, которые могли бы влиять на качество тонкодисперсной серы

Проведены экспериментальные исследования утилизации сульфидных стоков путем использования в качестве сырья для производства полисульфидов натрия и экспериментально установлены оптимальные условия окисления растворов полисульфидов натрия кислородом воздуха в условиях использования флотомашин, как основного реакционного аппарата; установлены оптимальные условия осаждения сульфида натрия

сульфатами железа и меди. Исследованы качественные характеристики полученных осадков.

Ключевые слова: экологическая безопасность, загрязнение окружающей среды, сточные воды, сульфидные стоки, полисульфид натрия, флотомашина, осадки, серосодержащие соединения.

SUMMARY

Ripak Nazariy Stepanovych. Complex Strategy of Ecological Safety Improvement against Pollution of the Environment with Sulfide Waste Liquids. – Manuscript.

Thesis for a candidate's degree in technical sciences by the speciality 21.06.01 – Environmental Safety. – Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, Ivano-Frankivsk, 2012.

The thesis is focused on the development and adoption of the efficient methods of waste water treatment at plants of chemical, petrochemical, and coal industry in order to remove both organic and inorganic substances and thus to improve ecological safety against pollution of the environment with sulfide waste liquids. The environmental hazards of pollution of the environment with sulfides have been assessed via monitoring pollution of the territory of Ukraine with sulfur-containing substances and estimating their negative environmental impacts. The above-mentioned assessment has enabled the development of the arrangement strategy in order to avoid the environmental threat from pollution of the environment with sodium sulfide solutions and their decomposition products.

An experimental study on the recovery of sulfur alkaline waste liquids via using them as raw materials for the sodium polysulfide manufacture has been carried out. The optimal conditions of the sodium polysulfide solution oxidation with atmospheric oxygen while using a floatation machine as a main reaction apparatus have been determined. The optimal conditions of the sodium sulfide precipitation using ferrous and cupric sulfates have been determined. The qualitative characteristics of the formed precipitates have been studied.

Key words: environmental safety, pollution of the environment, waste water, sulfide waste liquid, sodium polysulfide, floatation machine, precipitates, sulfur-containing substances.