

Н. Ріпак, О. Голодовська, А. Шибанова (Львів, УКРАЇНА)

## УТИЛІЗАЦІЯ ТА ЗНЕШКОДЖЕННЯ СІРКОЛУЖНИХ СТОКІВ

Інститут сталого розвитку ім. В.Чорновола, Національний університет «Львівська політехніка», 79013, Львів, вул. Ст. Бандери, 12, E-mail: nazariy.s.ripak@lpnu.ua

Техногенні відходи є однією із найбільш значних екологічних загроз, яка створює небезпеку подальшому прогресу людства. До таких відходів належать рідкі відходи, зокрема сірковмісні стоки, високо чи низько концентровані відходи лужного способу очищення газів від сірковмісних сполук. Об'єктивно існує два шляхи локалізації та усунення цієї екологічної небезпеки:

- Розроблення та впровадження технологій виробництва продуктів, на основі рідких відходів, які би знайшли використання у одній чи декількох галузях економіки;
- Очищення стоків шляхом концентрування забруднювача та відділення його від рідкої фази.

Перспективним є перший шлях, оскільки разом із усуненням екологічної загрози дозволяє отримати новий, ринковий продукт, а отже й певний прибуток. Таким продуктом є розчини полісульфіду натрію, які знаходять застосування у різних галузях економіки.

Процес розчинення сірки сульфідом натрію описується рівнянням (1):



Для розробки математичної моделі процесу умовно приймемо, що частинки мають кулеподібну форму. Таке допущення згідно класифікації Ликова справедливе для випадку, коли частинки у трьох взаємно перпендикулярних площинах близькі за розмірами.

Оскільки один з реагентів, а саме сірка, знаходиться в надлишку, припускаємо, що реакція описується кінетичним рівнянням 1-го порядку. В цьому випадку зміна кількості прореагованої речовини в одиниці об'єму ( $1 \text{ м}^3$ ) визначається рівнянням (2):

$$-\frac{dM}{d\tau} = kSFC \quad (2),$$

де  $M$  – маса сірки, що розчиняється на момент часу  $\tau$ , кг,

$k$  – константа швидкості хімічної реакції, м/с.

$F$  – сумарна поверхня розчинення,  $\text{м}^2$ ,

$S$  – стехіометричний коефіцієнт,

$C$  – концентрація ненасиченого сульфідом натрію на момент часу  $\tau$ ,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Максимальний ступінь насичення сульфідом натрію за вмістом іонів сірки складає 4-5 (залежно від фізико-хімічних умов стану речовини). Кількість прореагованої речовини можна визначити, також, із рівняння матеріального балансу (3):

$$(M_n - M) = SV(C_n - C) \quad (3),$$

де  $M_n$  та  $C_n$  – відповідно, початкова маса завантаженої сірки (кг) та початкове значення концентрації ненасиченого сульфідом (кг/м<sup>3</sup>),  $V$  – об'єм розчину, м<sup>3</sup>.

Вводимо безрозмірний параметр  $\varphi$  та позначимо:

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

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

З урахуванням рівностей (3) та (4), рівняння (2) приводиться до вигляду:

$$\Phi(1/B) - \Phi(x) = \frac{kFAB^2S\tau}{3M_n} \quad (5),$$

де

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

Перевірка адекватності моделі та дослідження кінетики процесу. У відповідності з рівнянням (5), між величинами  $\Phi(x)$  та  $\tau$  повинна існувати лінійна залежність. Для перевірки цього припущення, досліджували кінетичні закономірності процесу утворення полісульфідів згідно методики.

Результати аналізу залежності концентрації розчиненої в розчині сірки від часу представлені на рис. 1.

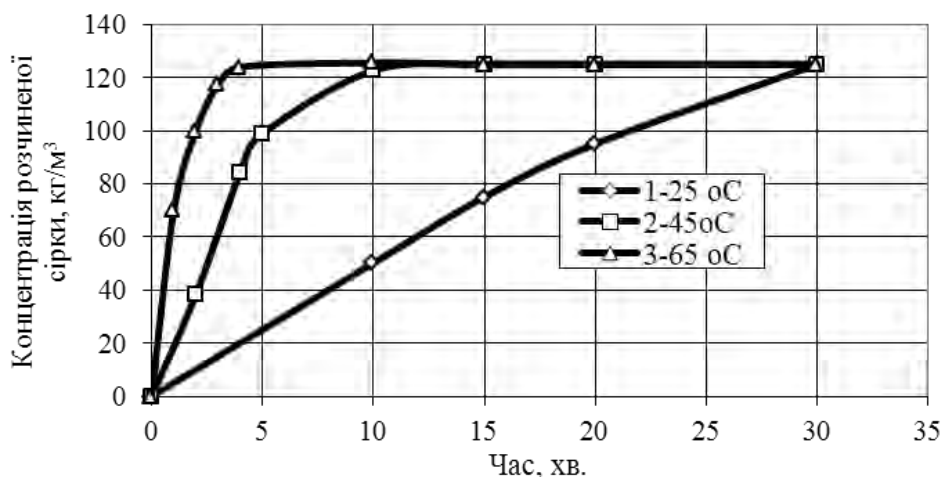


Рис. 1. Кінетичні криві розчинення сірки відпрацьованим розчином сульфідного відходу, який утворюється в процесі очищення газів від сірководню

Для перевірки рівняння (5) на адекватність реальному процесу будували залежність  $\Phi(x) = f(\tau)$ . Вид залежності показаний на рис. 2. Як видно із рис.2, між  $\Phi(x)$  та  $\tau$  дійсно існує лінійна залежність, що дає можливість розрахувати значення констант швидкості хімічних реакцій  $k$  за різних температур:

- 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  $k = 10,071 \cdot 10^{-4}$  м/с.

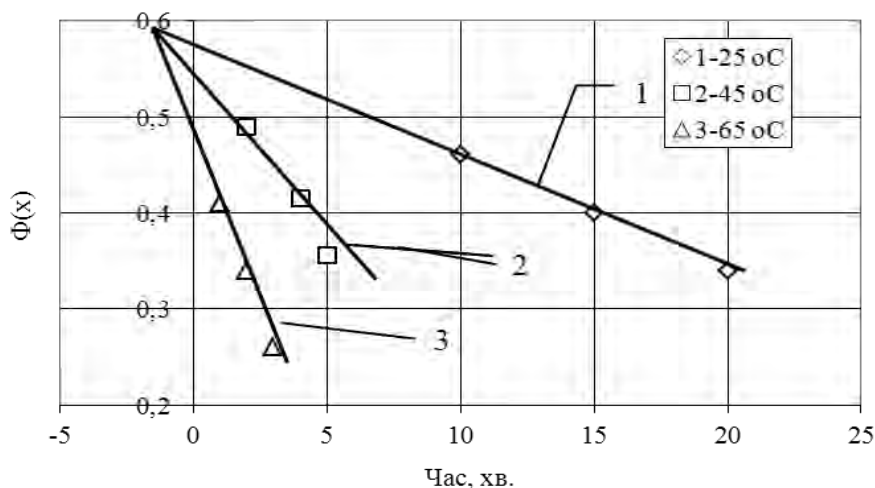


Рис.2. Залежність безрозмірного параметру  $\Phi(x)$  від часу

Залежність розрахованих кінетичних коефіцієнтів від температури представлена на рис.3. Як видно із рис. 3, залежність  $k = f(t)$  в досліджуваному інтервалі температур можна описати лінійним трендом. З допомогою програми Excel така залежність побудована (рис.3), коефіцієнт кореляції залежності складає  $R^2=0,8998$ .

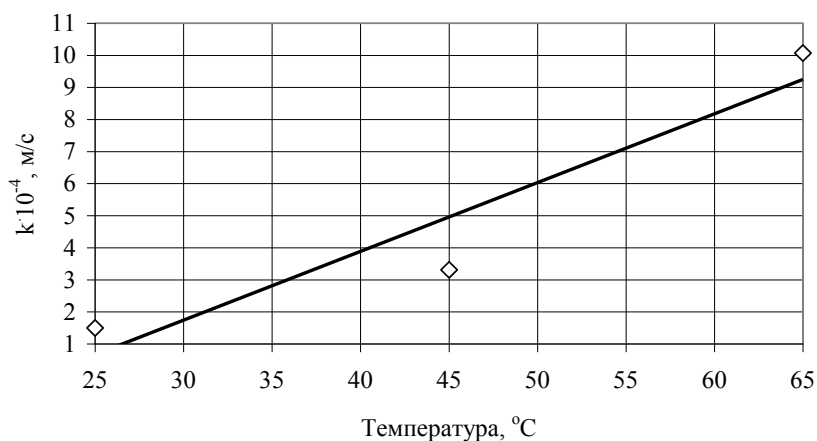


Рис. 3. Залежність констант швидкості хімічних реакцій  $k$  від температури

Але на використання цього перспективного шляху є певні обмеження: для сировини у виробництві розчинів полісульфідів натрію можна використовувати лише висококонцентровані стоки. Використовувати низько концентровані стоки для виробництва полісульфідів економічно не виправдано, тому для забезпечення екологічної безпеки від забруднення навколишнього середовища, сульфідни доцільно осаджувати. Ефективне здійснення цього процесу потребує вирішення двох взаємопов'язаних завдань: повного осадження одного або кількох компонентів, що містяться в мінералізованій стічній воді, і отримання осадів із заданими фізико-хімічними властивостями. На повноту осадження впливають фізичні (розмір часточок осадів, сольовий ефект) та хімічні (рН середовища, наявність у розчині комплексоутворювачів та спільних іонів) чинники.

Суттю процесу було проведення в розчині хімічної реакції, в результаті якої розчинний сульфід натрію перетворювався у нерозчинний сульфід, який можна осадити і вивести із процесу. Для осадження, згідно із проведеними дослідженнями, можна використовувати сульфати міді чи заліза.

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 сульфідної сірки, хоча процес осадження, як впливає із досліджень, по відношенню їх до сульфатів міді проходить гірше. 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, потреби сільського господарства регіону в сульфідах міді чи заліза тощо.

### Список літератури

1. *Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / Під ред. проф. А.К. Запольського // – Київ. – Лібра.– 2000. –552 с.*
2. *Мальований М.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. – 3б. наукових пр. Едельвейс і К.–2008. – С. 172–174.*
3. *Мальований М.С. Комплексна стратегія попередження забруднення навколишнього середовища сульфідвмісними стоками / М.С.Мальований, Н.С.Ріпак, І.М. Ільків //Екология и промышленность, 2010, №3. – С.36-42.*
4. *Федоряк М. М. Основи екології. / М. М. Федоряк, Г. Г. Москалик // Навч. посіб. – Чернівці. – М-во освіти і науки України, ЧНУ. – 2009. – С. 10-22.*
5. *Вебер И.В. Очистка сточных вод кожевенных заводов от сульфидов / И.В.Вебер, И.В.Вакулова // Кожевенно-обувная промышленность. – 1983. – № 7. – С.8–10.*