УДК 544.72:628.[39+472]

ОСОБЛИВОСТІ РЕГЕНЕРАЦІЇ БЕНТОНІТУ З ВИКОРИСТАННЯМ НАДВИСОКОЧАСТОТНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ (НА ПРИКЛАДІ БІОГЕННИХ ІОНІВ)

А.З. Концур¹, О.Р. Карп'як², Л.В. Сиса³

Розглянуто питання оптимізації процесів очищення природних і стічних вод. Основну увагу звернуто на розроблення нових методів і методик підвищення ефективності регенерації природного сорбенту бентоніту. Зокрема, запропоновано новий метод стимуляції та регенерації цього сорбенту – дія на нього надвисокочастотного електромагнітного випромінювання (НВЧ ЕМВ) у поєднанні з промиванням водою. Побудовано графіки зміни параметрів адсорбції біогенних іонів (амонію, нітритів, нітратів та фосфатів) залежно від способу оброблення сорбенту. За рівняннями ізотерм Ленгмюра розраховано відповідні константи адсорбційних процесів.

Ключові слова: біогенні іони, амоній, нітрити, нітрати, фосфати, стічні води, адсорбція, очищення, бентоніт, регенерація, надвисокочастотне електромагнітне випромінювання, ізотерма Ленгмюра.

Вступ. Біогенні полютанти води, такі як амоній-, нітрит- та нітрат-іони ("азотисті" іони), є важливими об'єктами для спостереження та подальшого контролю за їх вмістом, оскільки вони характеризують інтенсивність окисно-відновних процесів у природних і стічних водах. Окрім цього, у стічних водах житлово-побутових підприємств внаслідок застосування мийних засобів часто присутні фосфат-іони [1]. Для промислового очищення природних і стічних вод використовують механічні та біологічні методи – аерація, відстоювання, фільтрація, сорбція синтетичними та природними матеріалами тощо.

Бентоніти – один з видів природних глинистих сорбентів, які напряду або після хімічного модифікування застосовують у багатьох виробничих процесах, зокрема, у водоочищенні, в харчових технологіях, медицині тощо. За хімічною природою вони є складними алюмосилікатами, у яких поряд з Al_2O_3 та SiO_2 присутні також оксиди заліза, лужних та лужноземельних металів [2].

Для продовження терміну служби сорбентів та отримання відчутного економічного ефекту дедалі частіше застосовують їх регенерацію [3]. Перспективним напрямком підвищення ефективності регенерації сорбентів є використання для цієї мети надвисокочастотного електромагнітного випромінювання (НВЧ ЕМВ). На цей час такі дослідження проведено на прикладах окремих синтетичних сорбентів [4, 5 та ін.], тоді як природні сорбенти у цьому плані вивчено мало.

Мета дослідження – оптимізація окремих параметрів процесу підготовки бентоніту до очищення водних систем від біогенних компонентів (іонів амонію, нітритів, нітратів та фосфатів) та його регенерації з використанням НВЧ ЕМВ.

Методики виконання дослідження. Концентрації обраних для дослідження іонів у модельних та робочих розчинах визначено фотоколориметрично за відомими методиками: амонію – з реактивом Несслера; нітритів – з реактивом Гріса; нітратів – з саліцилатом натрію; фосфатів – з комбінованим "молібденовим реактивом" та аскорбіновою кислотою [6].

Експериментальні дослідження проведено у НДЛ екобезпеки ЛДУ БЖД (свід. атест. № РЛ 097/14 від 28.07. 2014 р); зовнішньо-лабораторний контроль – у лабораторії ВОДЧ-1 Львівської залізниці. Використано спектрофотометр Spektrom 195D, концентраційний фотоколориметр КФК-2 та фотометр ULAB-102. Як джерело НВЧ ЕМВ використано генератор на магнетроні моделі М-105, який розробили та виготовили автори (рис. 1). Схема увімкнення – стандартна, без імпульсного модулювання; діапазон випромінювання – 2,45 ГГц; вихідна потужність – 790 Вт. Для кращого розподілення та концентрування випромінювання використано рупорну антену, розраховану згідно з відповідними методиками [7].

Рис. 1. Схема установки для НВЧ-регенерації сорбентів: 1) магнетрон; 2) рупорна антена; 3) система охолодження магнетрона; 4) блок живлення магнетрона; 5) система регулювання положення магнетрона; 6) лоток для проб; 7) захисний екран

Опрацювання експериментальних результатів – побудову ізотерм Ленгмюра, їх графічне та аналітичне оброблення, розрахунки параметрів адсорбції – здійснено за класичними методиками [8], з використанням стандартних процедур пакету Microsoft Office Excel. Сорбентом слугував бентоніт тонкого помолу, придбаний у загальній торгівельній мережі ("комерційний"). Модельні розчини ("моделі") виготовлено із стандартних зразків розчинів відповідних іонів.

Сорбційні властивості бентоніту вивчали у статичних умовах [3, 9, 10 та ін.]. У конічні скляні колби поміщали 250 мл робочих розчинів, отриманих розбавленням відповідного об'єму "моделі" бідистилатом; потім вносили наважки бентоніту масою 1,0 г. Отриману суспензію перемішували, а після відстоювання з неї відбирали аліквоту та аналізували на вміст відповідних іонів.

Попереднім хімічним аналізом бідистилатної витяжки з нативного зразка бентоніту виявлено присутність у ньому значної кількості іонів амонію (0,8 мг/г). Нітрити та нітрати у цій витяжці виявлено у слідових кількостях; рухливих фосфатів не виявлено.

Враховуючи цей факт, досліджували як нативний зразок, так і попередньо очищений комбінованим способом: промиванням його водою одночасно з дією

¹ слухач заочного відділення ад'юнктури А.З. Концур – Львівський ДУ безпеки життєдіяльності;

² інженер-хімік лабораторії О.Р. Карп'як – ВОДЧ-1 Львівської залізниці, м. Львів;

³ доц. Л.В. Сиса, канд. хім. наук – Львівський ДУ безпеки життєдіяльності

НВЧ ЕМВ. Такий процес можна вважати і очищенням від природних забруднень, і активацією, і регенерацією, тому раніше було запропоновано вживати термін "стимуляція" [10]. Для цього наважку нативного бентоніту заливали малою кількістю бідистильованої води та піддавали дії НВЧ ЕМВ. Після відстоювання залишки промивної води знімали зі сорбенту за допомогою вакуумної помпи. Регенерацію сорбенту після контакту з робочими розчинами виконували за аналогічною схемою: після відбору проб для аналізу, зливали з наважки бентоніту залишки сорбату, додавали у колби бідистилат, діяли на сорбент НВЧ ЕМВ та збирали промивну воду.

Результати та обговорення. Контакт з робочими розчинами піддавали такі серії наважок сорбенту:

- 1 – нативний зразок бентоніту ("комерційний", серія "нат");
- 2 – промитий бідистильованою водою без використання НВЧ ЕМВ (серія "вод");
- 3 – промитий бідистильованою водою з одночасним опроміненням НВЧ ЕМВ упродовж 30 с (т. зв. "стимульований"; серія "ст30");
- 4 – "стимульований" 60 с (серія "ст60");
- 5 – зразки сорбенту серії "нат" після першої "сорбції" регенерували НВЧ ЕМВ упродовж 30 с (серія "нат_р30");
- 6 – зразки сорбенту серії "вод" після першої "сорбції" регенерували НВЧ ЕМВ упродовж 30 с (серія "вод_р30");
- 7 – зразки сорбенту серії "стим30" після першої "сорбції" регенерували НВЧ ЕМВ упродовж 30 с (серія "ст30_р30");
- 8 – зразки сорбенту серії "стим60" після першої "сорбції" регенерували НВЧ ЕМВ упродовж 60 с (серія "ст60_р60").

Для кожної серії сорбенту побудовано графіки залежностей величини адсорбції A від концентрації розчину (рис. 2-4) та відповідні ізотерми Ленгмюра, з яких за формулами (1) і (2) розраховано A_{∞} (гранична молекулярна адсорбція – ємність моношару (табл.)) та K (константа адсорбційної рівноваги).

$$A = \frac{c_0 - c}{m} V; \quad (1)$$

$$\frac{c}{A} = \frac{1}{A_{\infty} K} + \frac{1}{A_{\infty}} c, \quad (2),$$

де: c_0 – початкова концентрація відповідного іону у модельному розчині; c – концентрація цього ж іону після сорбції; V – об'єм проби; m – наважка сорбенту.

Табл. Значення граничної адсорбції (ємності моношару) для бентоніту у різних умовах підготовки

№ з/п	Серія	Гранична адсорбція, мг/г			
		NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	PO_4^{3-}
1	"нат"	0,262	0,150	0,087	0,235
2	"вод"	0,220	0,180	0,150	0,360
3	"ст30"	0,210	0,220	0,210	0,390
4	"ст60"	0,207	0,261	0,251	0,486
5	"нат_р30"	0,205	0,242	0,271	0,511
6	"вод_р30"	0,200	0,230	0,295	0,620
7	"ст30_р30"	0,185	0,229	0,380	0,763
8	"ст60_р60"	0,180	0,245	0,375	0,740

Рис. 2. Залежність величини адсорбції від концентрації біогенних іонів для нативного зразка бентоніту

Рис. 3. Залежність величини адсорбції від концентрації біогенних іонів для зразка бентоніту, стимульованого НВЧ-випромінюванням упродовж 60 с

Рис. 4. Залежність величини адсорбції від концентрації біогенних іонів для зразка бентоніту, стимульованого та регенованого з використанням НВЧ-випромінювання

На рис. 5 графічно показано зміни параметрів адсорбції біогенних іонів бентонітом залежно від способу його оброблення (просте промивання, стимуляція, регенерація).

Рис. 5. Зміни величини граничної адсорбції біогенних іонів для бентоніту залежно від умов експерименту

Як видно з рис. 2-4, характер процесу адсорбції іонів амонію на зразку бентоніту мало змінюється від методу оброблення. Значення параметра сорбції A зростає за малих концентрацій амоній-іонів, виходить максимум за величини бл. 0,2 ммоль/г, а потім починає спадати. З наростанням концентрації нітритів у розчинах збільшується параметр сорбції A , виходить на максимум (бл. 0,12 ммоль/г для нативного зразка) і за подальшого зростання концентрації змінюється мало. У випадку регенованого зразка зростає сам максимум насичення (бл. 0,22 ммоль/г), але характер кривої адсорбції практично не змінюється.

Подібну ситуацію спостережено і з параметром адсорбції нітрат-іонів у випадках нативного та "стимульованого" зразків – зростання та плавний вихід на максимум. Однак у випадку регенованого зразка виходу на максимум адсорбційної рівноваги не досягнуто – очевидно, обрана для дослідження концентрація робочого розчину є замалою.

Зростання параметра адсорбції фосфатів відбувається рівномірно і плавно у всіх варіантах підготовки зразків цього сорбенту. При цьому варто зауважити, що максимум адсорбційної рівноваги чітко зростає від нативного до "стимульованого" зразка, а у випадку НВЧ-регенованого бентоніту рівноваги не досягнуто. Тобто, підібравши відповідні параметри "стимуляції" та регенерації бентоніту з використанням НВЧ-випромінювання, можна ще покращити сорбційні властивості цього матеріалу.

Висновки:

1. Опромінення природного сорбенту бентоніту НВЧ ЕМВ одночасно з промиванням водою у процесі регенерації значно покращує його сорбційні властивості.
2. Сорбція нітрит- та нітрат-іонів на попередньо опроміненних та регенованих зразках бентоніту відбувається ефективніше, ніж на природному матеріалі.
3. Настання адсорбційної рівноваги фосфат-іонів у цьому експерименті не досягнуто, тобто є змога покращити сорбційні параметри бентоніту за цими іонами, підбираючи відповідну потужність та тривалість НВЧ-опромінення.

Література

1. Запольський А.К. Водопостачання, водовідведення та якість води / А.К. Запольський. – К.: Вид-во "Вища шк.", 2005. – 671 с.
2. Дистанов У.Г. Природные сорбенты СССР / У.Г. Дистанов, А.С. Михайлов, Т.П. Конюхова и др. – М.: Изд-во "Недра", 1990. – 208 с.
3. Лукин В.Д. Регенерация адсорбентов / В.Д. Лукин, И.С. Анципович. – Л.: Изд-во "Химия", 1983. – 256 с.
4. Єрмолаєва М.С. Синтез та дослідження сорбційних властивостей діоксиду титану субмікронного розміру / М.С. Єрмолаєва, О.І. Юрченко, К.М. Беліков, С.Ю. Брильова // Вісник Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна: зб. наук. праць. – Сер.: Хімія. – Харків: Вид-во ХНУ. – 2010. – № 895, вип. 18(41). – С. 107-113.
5. Рymarь С.И. Установка для регенерации сорбентов в электромагнитном поле / С.И. Рymarь // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут": зб. наук. праць. – Сер.: Інформатика та моделювання. – Харків: Вид-во НТУ "ХПІ". – 2013. – № 33 (1066). – С. 66-70.
6. Дмитриев М.М. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. Справочник / М.Т. Дмитриев, Н.И. Казнина, И.А. Пинигина. – М.: Изд-во "Химия", 1989. – 348 с.
7. Чернушенко А.М. Конструирование экранов и СВЧ-устройств / под ред. проф. А.М. Чернушенко. – М.: Изд-во "Радио и связь", 1990. – 456 с.
8. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. – С-Пб.: Изд-во "Химия", 1995. – 368 с.
9. Петрова М.А. Адсорбційно-бар'єрні властивості бентоніту Язівського родовища як матеріалу протифільтраційних екранів / М.А. Петрова, М.О. Постнікова, К.В. Степова // Восточно-Европейский журнал передовых технологий: сб. науч. тр., 2014. – С. 36-41.
10. Концур А.З. Сорбція біогенних аніонів на бентоніті, стимульованому надвисокочастотним електромагнітним випромінюванням / А.З. Концур, Л.В. Сиса // Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності: зб. наук. праць. – Львів: Вид-во Львівського ДУ БЖД. – 2016. – № 13. – С. 87-92.

Надійшла до редакції 22.11.2016 р.

Концур А.З., Карпак А.Р., Сиса Л.В. Особенности регенерации бентонита с использованием сверхвысокочастотного излучения (на примере биогенных ионов)

Рассмотрены вопросы оптимизации процессов очистки природных и сточных вод. Главное внимание уделено разработке новых методов и методик повышения эффективности регенерации природного сорбента бентонита. В частности, предложен новый метод стимуляции и регенерации этого сорбента – воздействие на него сверхвысокочастотным электромагнитным излучением (СВЧ ЭМИ) совместно с промывкой водой. Построены графики изменения параметров адсорбции биогенных ионов (аммония, нитритов, нитратов и фосфатов) в зависимости от способа обработки сорбента. По уравнениям изотерм Ленгмюра рассчитаны соответствующие константы адсорбционных процессов.

Ключевые слова: биогенные ионы, аммоний, нитриты, нитраты, фосфаты, сточные воды, адсорбция, очистка, бентонит, регенерация, сверхвысокочастотное электромагнитное излучение, изотерма Ленгмюра.

Kontsur A.Z., Karpyak A.R., Sysa L.V. Some Peculiarities of Bentonite Regeneration by Means of Using High-frequency Emanation (on the Example of Biogenic Ions)

Several equations of optimization processes of purification natural and waste water are reviewed. The main attention is paid to the development of new methods and techniques for improving the efficiency of regeneration of natural sorbent bentonite. The new method of stimulation and regeneration of the sorbent – the effect on it of microwave electromagnetic radiation (EMR UHF) in combination with flushing water is proposed in particular. Graphs of pa-

rameters adsorption of biogenic ions (ammonia, nitrites, nitrates and phosphates) depending on the method of processing the sorbent are designed. Corresponding constants of adsorption processes are calculated according to Langmuir isotherms equations.

Keywords: biogenic ions, ammonia, nitrites, nitrates, phosphates, wastewater, adsorption, purification, bentonite, regeneration, microwave electromagnetic radiation Langmuir isotherm.

УДК 614.841.4

ВПЛИВ ЦІЛЮВИХ ДОБАВОК ДО ВОДИ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ГАСІННЯ ПОЖЕЖ ТВЕРДИХ РЕЧОВИН

О.О. Сізіков¹, Я.В. Балло², В.С. Бенедюк³

Наведено результати експериментальних досліджень з визначення впливу цільових добавок на основі силікату натрію та карбонату калію до води на ефективність гасіння пожежі твердих речовин системою спринклерного пожежогасіння у спеціальному боксі для проведення вогневих випробувань ВБК 280. Під час досліджень встановлено відносну вогнегасну ефективність водного вогнегасного розчину із вмістом цільових добавок на основі рідкого натрієвого скла та карбонату калію у воді, порівняно із водою без добавок під час натурних вогневих випробувань з гасіння дерев'яних стандартних модельних вогнищ пожежі класу А.

Ключові слова: гасіння дерев'яних модельних вогнищ, водний вогнегасний розчин, цільові добавки, відносна вогнегасна ефективність, система пожежогасіння.

Вступ. За результатами попередніх досліджень [1], у лабораторних умовах, визначено відносну вогнегасну ефективність водної вогнегасної речовини (далі – ВВР) з цільовими добавками, а саме з 1 %-м вмістом Na_2SiO_3 та K_2CO_3 у рівних пропорціях під час гасіння модельного вогнища пожежі з деревини, порівняно із водою без добавок.

У житлових та громадських будинках, зокрема висотних, як технічні засоби пожежогасіння використовують пожежні кран-комплекти та спринклерні системи пожежогасіння [2-5]. Підвищення ефективності систем пожежогасіння для протипожежного захисту будинків різного призначення є актуальною науково-технічною задачею. Значний обсяг наукових робіт стосовно дослідження щодо підвищення відносної вогнегасної ефективності ВВР та її використання в системах пожежогасіння висвітлено в роботах [6-9]. Проте ці роботи не враховують особливості застосування ВВР для відокремлених систем пожежогасіння від господарсько-питного водопроводу. Отже, основне завдання досліджень полягає у наближенні до натурних умов дослідження з гасіння вогнищ пожежі твердих речовин, а саме деревини, що за пожежною класифікацією належить до пожеж класу А.

Експериментальні дослідження проведено шляхом моделювання умов гасіння пожежі системою спринклерного пожежогасіння у будівлі для визначення відносної вогнегасної ефективності досліджуваної ВВР, порівняно з водою без добавок. Критеріями відносної вогнегасної ефективності ВВР під час експери-

ментальних досліджень прийнято: час гасіння (t , с) модельного вогнища пожежі твердих речовин досліджуваною ВВР, та водою без добавок за однакових умов її подачі; загальна кількість ВВР (R , л) або води без добавок, що було витрачено під час гасіння модельного вогнища.

Мета дослідження полягає в експериментальному визначенні впливу цільових добавок до води на ефективність гасіння пожеж твердих речовин, порівняно з водою без добавок системою спринклерного пожежогасіння під час натурних вогневих випробувань.

Матеріали та методи дослідження. Застосовано методику полігонних натурних вогневих випробувань для досліджень відносної вогнегасної ефективності водних вогнегасних речовин. Результати досліджень оброблено методами обчислювальної математики із використанням програмного комплексу "Microsoft Office".

Результати дослідження. Експериментальні дослідження здійснювали у спеціальному боксі для проведення вогневих випробувань ВБК 280 на випробувальному стенді (що моделює спринклерну систему пожежогасіння), до складу якого входять: горизонтальний насос відцентрового типу Д160-112 з витратою води $Q = 160 \text{ м}^3/\text{год}$ та максимальним напором води $H = 112 \text{ м}$, резервуар об'ємом $1,4 \text{ м}^3$, обладнаний байпасною лінією для можливості регулювання тиску за допомогою крана 14. На рис. 1 зображено схему випробувального стенда для проведення натурних вогневих випробувань.

Рис. 1. Схема випробувального стенда для проведення натурних вогневих випробувань: 1) наливний трубопровід; 2) резервуар; 3) індикатор об'єму води в резервуарі; 4) байпасна лінія регулювання тиску; 5) блок управління насосною станцією; 6) насос; 7) манометр; 8) подавальний трубопровід; 9) спринклерний зрошувач; 10) модельне вогнище пожежі класу 13А; 11) деко для палива; 12) підставка; 13) випробувальний бокс ВБК 280; 14) кран

Під час експериментальних досліджень використано стандартні модельні вогнища пожежі класу А, що за класифікацією [10] відповідають моделі 13А. Як горючий матеріал для цього модельного вогнища використано соснові бруски з поперечним перерізом 40^{+2} мм на 40^{+2} мм та довжиною 500^{+5} мм . Штабель складається із 12 шарів, у кожному шарі по шість брусків. Площа горіння стан-

¹ ст. наук. співроб., пров. наук. співроб. О.О. Сізіков, канд. техн. наук – УкрНДІ цивільного захисту;

² наук. співроб. Я.В. Балло – УкрНДІ цивільного захисту;

³ наук. співроб. В.С. Бенедюк – УкрНДІ цивільного захисту