

В. В. Сабадаш, Я. М. Гумницький, О. В. Милянник  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра екології та збалансованого природокористування

## ДИНАМІКА АДСОРБЦІЇ ІОНІВ $\text{Cu}^{2+}$ ТА $\text{Cr}^{3+}$ В АПАРАТІ КОЛОННОГО ТИПУ

*Ó Сабадаш В. В., Гумницький Я. М., Милянник О. В., 2017*

Представлено результати експериментальних досліджень динаміки сорбції та іонообмінного поглинання іонів купруму та хрому цеолітом в апараті колонного типу. Проаналізовано існуючий теоретичний апарат для описання процесів адсорбції. Досліджено механізм процесу адсорбції і розроблено методи для ідентифікації експериментальних даних теоретичним моделям. Експериментально досліджено сорбційну ємність цеоліту щодо іонів купруму та хрому у динамічних умовах. Побудовано вихідні криві динаміки адсорбції іонів купруму та хрому цеолітом в апараті колонного типу. Встановлено взаємозв'язок ступеня насичення сорбенту від критерію Фур'є. Отримані результати експериментальних досліджень дають змогу визначити коефіцієнти динаміки процесу адсорбції стічних вод, що містять важкі метали в апаратах колонного типу.

Ключові слова: важкі метали, купрум, хром, динаміка адсорбції, коефіцієнт масовіддачі.

V. V. Sabadash, Y. M. Gumnitsky, O. V. Mylyanyk

## DYNAMIC OF ADSORPTION OF COPPER (II) AND CHROMIUM (III) IONS IN THE COLUMN-TYPE APPARATUS

*Ó Sabadash V. V., Gumnitsky Y. M., Mylyanyk O. V., 2017*

The results of experimental studies of the dynamic of ion exchange adsorption of copper and chromium ions by zeolite in the periodic conditions are presented. The existing theoretical apparatus for adsorption processes description was analysed. Adsorption process mechanism was investigated and methods for identification of experimental data to theoretical models were developed. Sorption capacity of zeolite to heavy metals in dynamic conditions was experimentally investigated. Adsorption capacity of adsorbents was set. The breakthrough curves of adsorption dynamics of copper and chromium ions by zeolite in the column-type apparatus were built. The interrelation the saturation degree of sorbent to Fourier number was discovered. The results of experimental studies make it possible to determine the adsorption process of wastewaters which contain of heavy metals in the column-type apparatus. The results of experimental studies make it possible to determine the coefficients of dynamic of adsorption process.

Key words: heavy metals, copper, chromium, adsorption dynamic, the mass-transfer coefficient.

**Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими чи практичними завданнями.** Для забезпечення належного стану довкілля необхідна розробка нових технологій очищення стічних вод. Низький ступінь вилучення забруднень зі стічних вод, що містять важкі метали, є наслідком низької ефективності роботи існуючих очисних споруд [1, 2]. Необхідність стабілізації утворених осадів вимагає додаткових витрат. Потреба у розробці нових технологій очищення стічних вод обґрунтована також зміною характеру та фазово-дисперсного стану забруднень стічних вод, що містять важкі метали.

У промисловості для очищення стоків широко застосовують адсорбційні технології [1, 3]. Процеси адсорбції розглядають поглинання компонента у статичних та динамічних умовах. Вивчення динаміки дає можливість встановити розподіл сорбованого компонента у рідинному середовищі та адсорбенті у просторі та у часі.

На основі динаміки сорбції визначається час досягнення явища «проскоку». Це необхідно для забезпечення ефективної роботи обладнання та забезпечення необхідного ступеня очищення стічних вод [4, 5].

Запропонована технологія адсорбційного очищення стічних вод, що містять важкі метали, дає змогу вирішити проблеми зниження агресивності середовища та має низьку енергомісткість, може реалізовуватися у широкому діапазоні зміни складу стічних вод.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** У попередніх дослідженнях були вивчені адсорбційні властивості цеоліту Закарпатського родовища, основу якого становить клиноптилоліт стосовно іонів  $\text{Cu(II)}$  та  $\text{Cr(VI)}$  [5,6].

З'ясовано, що ізотерма адсорбції має s-подібний вигляд і належить до ізотерми II типу. Встановлено, що після утворення мономолекулярного адсорбційного шару адсорбція продовжується і далі. Це призводить до появи димолекулярного шару. Досліджено сумісне поглинання іонів купруму (II) та хрому (VI) в аніонній формі на природному цеоліті та визначено його адсорбційну здатність під час їхнього сумісного поглинання. Встановлено велику різницю у їхній сорбційній здатності, яка є значно вищою для катіонів купруму, ніж для аніонної форми хрому [7].

Досліджено елементний склад поверхні сорбенту рентгено-флюоресцентним методом після поглинання важких металів з двокомпонентної системи, що містить іони  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Cr}^{3+}$ . Теоретично обґрунтовано механізм сорбційного вилучення купруму та хрому з розчину. Встановлено, що на селективність вилучення металів має вплив радіус елемента та розчинність його гідроксидів. Розраховано умови осадження гідроксидів відповідних металів та побудовано логарифмічну діаграму складу двокомпонентної системи залежно від рН.

**Мета роботи** – дослідити динаміку адсорбції іонів купруму та хрому природним цеолітом та представити її математичне описання.

**Методика визначення.** Робота проводиться на установці колонного типу з висотою шару цеоліту 2, 5 та 7 см. Концентрація вихідного розчину становила  $0,002 \text{ кг/дм}^3$ . Визначення концентрації іонів купруму та хрому проводили атомно-адсорбційним методом [8] за стандартними методиками [9, 10].

**Експериментальні дослідження.** Дослідження процесу сорбції іонів купруму та хрому природним цеолітом у динамічних умовах проводились в апараті колонного типу. Розчин подавався зверху колонки, проходив через шар адсорбенту різної висоти та збирався у приймачі очищеної води. Проводились заміри об'єму рідини у часі та з певної порції рідини відбирались проби на визначення концентрації іонів купруму та хрому. Вихідні криві для різних висот шару цеоліту показано на рис. 1 та 2.

З наведених даних бачимо, що в умовах цього гідродинамічного режиму процесу адсорбції іонів купруму та хрому на цеоліті відбувається змішаної дифузійний механізм адсорбції. За недостатньої висоти шару сорбента навіть за умови витрати розчину  $3 \text{ мл/хв}$  спостерігається проскок незначних кількостей забрудника вже з перших хвилин експерименту. Тому мінімальна висота шару сорбента повинна становити не менше як 5 см.

Математичний аналіз динаміки адсорбції ґрунтується на системі диференціальних рівнянь, розв'язок яких можливий тільки за значних спрощень [11].

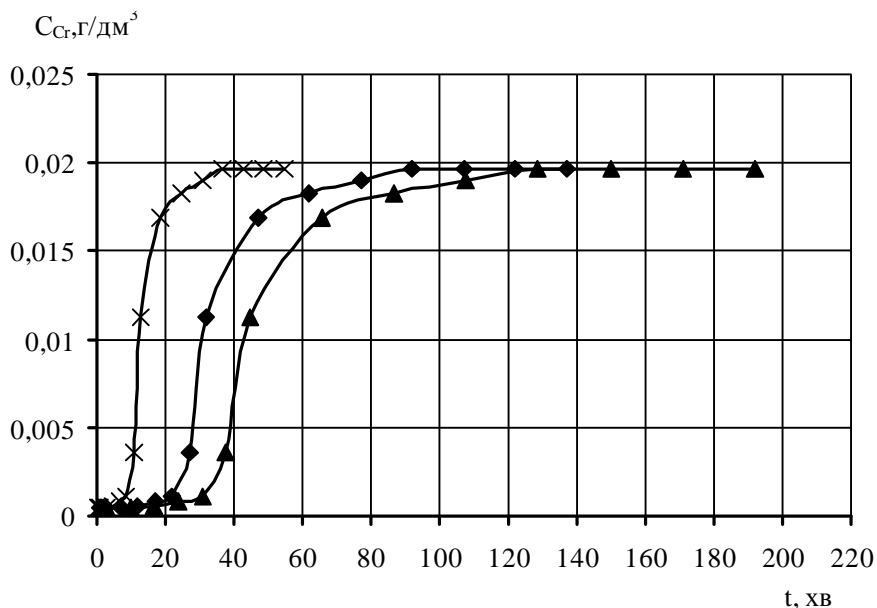


Рис. 1. Вихідна крива сорбції Cr<sup>3+</sup> з розчину залежно від висоти шару сорбенту:  
x – 2 см; ♦ – 5 см; ▲ – 7 см

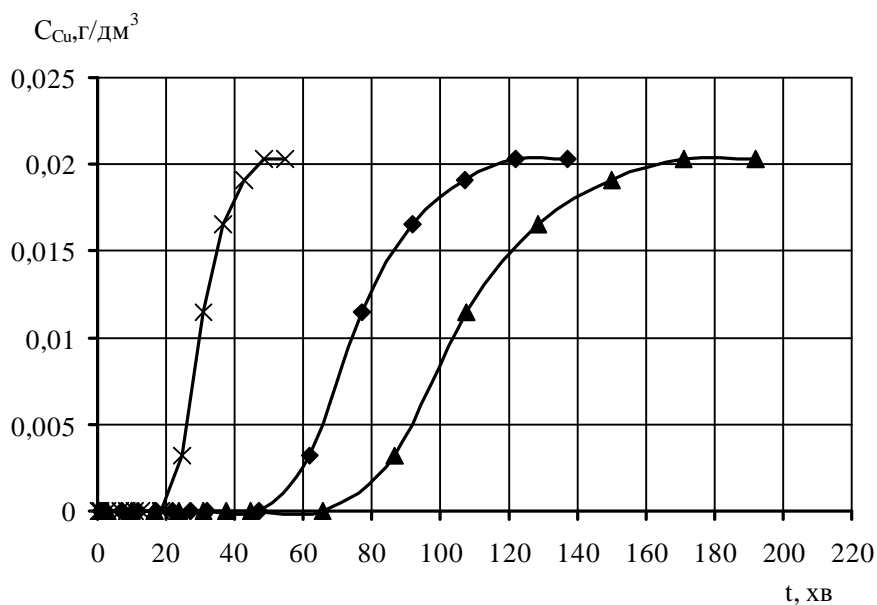


Рис. 2. Вихідна крива сорбції Cu<sup>2+</sup> з розчину залежно від висоти шару сорбенту:  
x – 2 см; ♦ – 5 см; ▲ – 7 см

Для математичного вираження залежності між концентрацією іонів купруму і хрому та часом сорбції за певної швидкості пропускання розчину через колонку, ми використали модель Томаса (1), яка є найпростішою і найзручнішою. Рівняння вихідної кривої для шару малої висоти описується таким виразом:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - ae^{-1Fo}, \quad (1)$$

де  $\lambda$  – константа моделі, 1/с;  $a$  – коефіцієнт пропорційності;  $Fo = \frac{D^*t}{R^2}$  – критерій Фур'є;  $D^*$  – коефіцієнт внутрішньої дифузії іонів важких металів у зерні адсорбенту, м<sup>2</sup>/с;  $R$  – радіус зерна адсорбенту, м;  $t$  – час, С.

Значення величин  $\frac{C}{C_0}$  для інших довжин шару  $Z$  одержують на основі перетворень Лапласа, згідно з яким деяка функція  $N$ , що відповідає концентрації, змінюється за залежністю [11]. Залежністю (1) можемо описати і вихідну криву для висоти шару адсорбенту  $Z=2$  см:

$$N_n'' = \frac{1}{p} (pN^1)^n, \quad (2)$$

$$N^1 = \frac{I}{p(I+p)}; \quad N'' = \frac{I''}{p(I+p)^n},$$

де  $p$  – параметр Лапласа.

Перехід до оригіналу функції виконується на основі таблиць переходу від зображення до оригіналу. Оригінал наближеного розв'язку має такий вигляд:

$$\left(\frac{C}{C_0}\right)_n = 1 - \left[ IF_0 + \frac{(IF_0)^2}{2!} + \dots + \frac{(IF_0)^{n-1}}{(n-1)!} \right] e^{-IF_0}, \quad (3)$$

де  $n$  – цілі довжини шару  $n=2,3 \dots Z_2 = nZ_1$ .

Модель пов'язує концентрацію на виході з колонки зі швидкістю пропускання розчину. У лінійну залежність об'ємна швидкість безпосередньо не входить, вона входить неявно у час сорбції, який дорівнює об'єму профільтованого розчину, поділеного на об'ємну швидкість. Модель застосовується для діапазону початкових концентрацій  $(0,08-0,93) \cdot C_0$  і доволі коректно описує процес мономолекулярної адсорбції, для якої справедлива ізотерма Ленгмюра, кінетика якої відповідає рівнянню другого порядку.

Модель також передбачає, що процес сорбції контролюється масообмінними процесами між твердою та рідкою фазами. Кількість іонів купруму та хрому, яка затримана у колонці, відповідає площі під кривою проскоку у координатах  $C-t$ , була розрахована чисельним інтегруванням.

За початкової концентрації іонів купруму та хрому  $0,015 \text{ кг/м}^3$  побудована початкова крива адсорбції іонів купруму та хрому у динамічних умовах, що адсорбуються на фільтрувальному матеріалі з адсорбентом за  $Z=2, 5$  та  $7$  см (рис. 3 та 4).

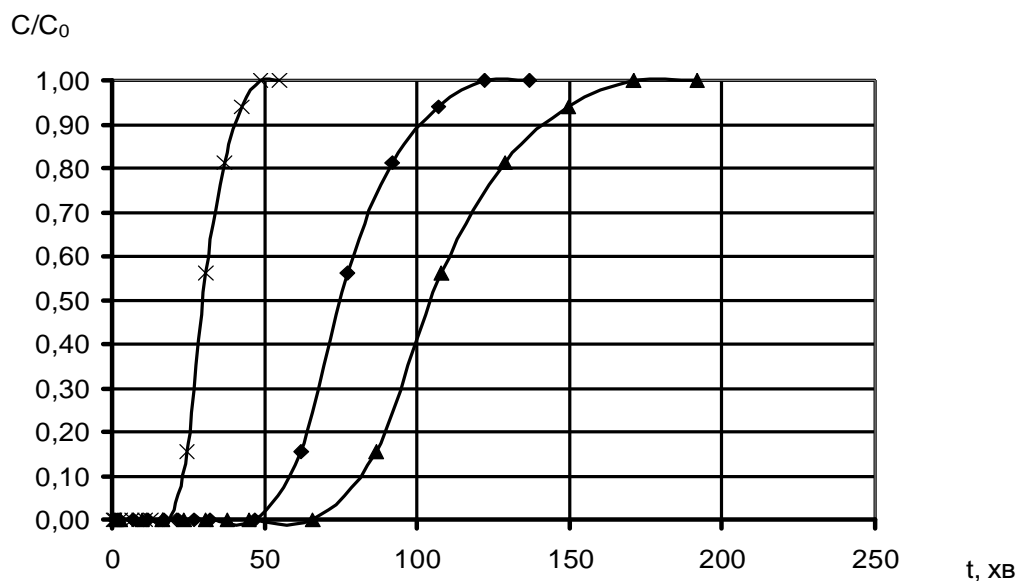


Рис. 3. Вихідна крива сорбції іонів купруму для різних висот шару сорбенту:  
x – 2 см; ◆ – 5 см; ▲ – 7 см

Для визначення коефіцієнтів  $\lambda$  та  $a$  прологарифмуємо рівняння (1).

З метою представлення графічних даних, одержимо прямолінійну залежність:

$$\ln\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) = \ln(a) - I Fo. \quad (4)$$

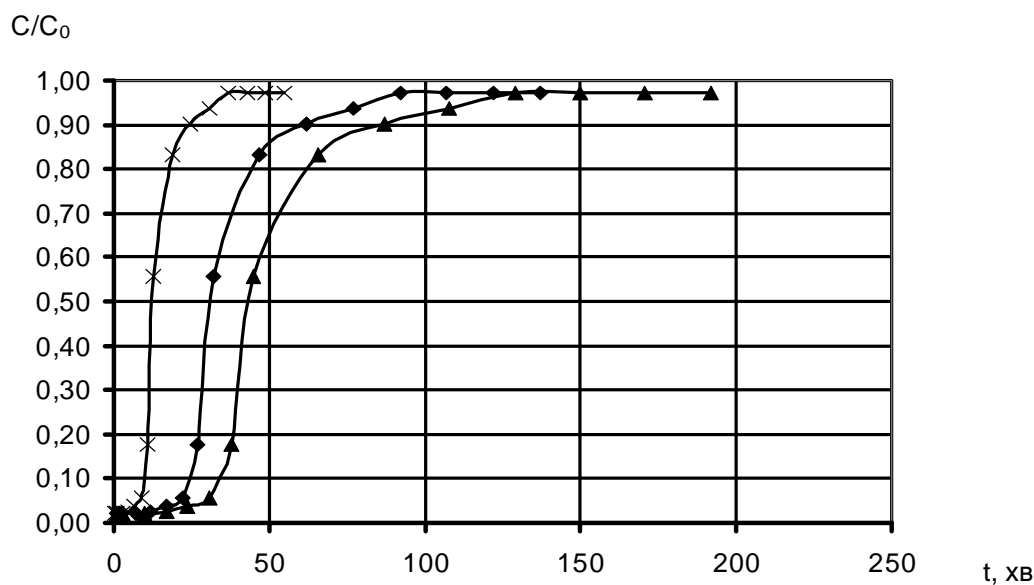


Рис. 4. Вихідна крива сорбції іонів хрому для різних висот шару сорбенту:  
x – 2 см; ◆ – 5 см; ▲ – 7 см

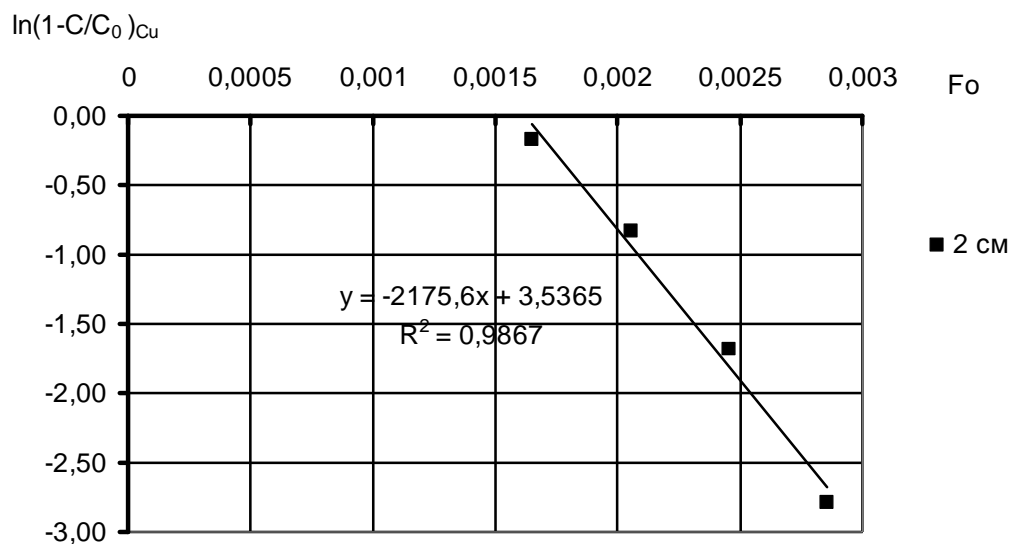


Рис. 5. Вихідна крива сорбції іонів купруму за  $Z=2$  см у лінійних координатах  $\ln(1-C/C_0)-f(Fo)$

З графіка 5 визначаємо  $\ln(a) = 3,5365$ ,  $a=34,34$ ,  $I=2175,6$ .

Рівняння (4) вихідної кривої для шару за адсорбції іонів купруму для висоти  $Z=2$  см матиме такий вигляд:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - 34,34e^{-2175,6Fo}. \quad (5)$$

Аналогічні дані одержимо для динаміки адсорбції іонів хрому (III).

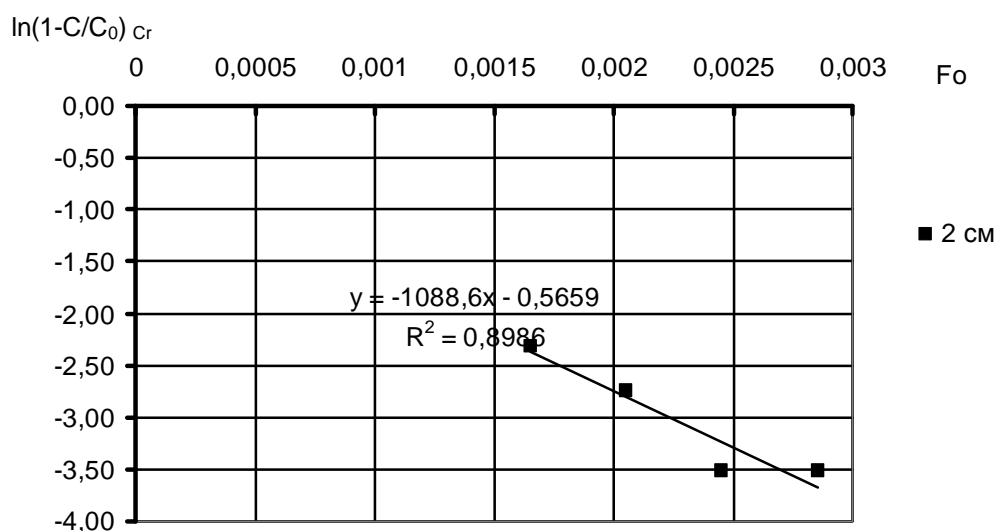


Рис. 6. Вихідна крива сорбції іонів хрому за  $Z=2$  см у лінійних координатах  $\ln(1-C/C_0)-f(Fo)$

З графіка на рис. 6 визначаємо  $\ln(a) = -0,5659$ ,  $a=0,5678$ ,  $I=1088,6$ .

Рівняння (4) вихідної кривої для шару заввишки  $Z=2$  см під час адсорбції іонів хрому матиме такий вигляд:

$$\frac{C}{C_0} = 1 + 0,5659e^{-1088,6Fo} \quad (6)$$

Перехід до інших довжин шару адсорбента може бути виконаний на основі наближеного розв'язку (3).

**Висновок.** Отримані результати експериментальних досліджень дають змогу визначити коефіцієнти процесу сорбції іонів купруму та хрому в апараті колонного типу. На підставі проведених досліджень та розрахунків математичної моделі побудовано теоретичну залежність концентрації іонів купруму та хрому у рідкій фазі залежно від числа  $Fo$ . Досліджено процес сорбції іонів купруму та хрому цеолітом та обґрунтовано параметри адсорбційної колони.

1. Архіпова Г. І. Вплив надлишкового вмісту важких металів у питній воді на організм людини [Текст] / Г. І. Архіпова, О. Мудрак, Д. В. Завертана // Вісник НАУ. – 2010. – № 1. – С. 232–235. 2. Gomonay, V. Preventing from ingress of radionuclides,- heavy metals and other dangerous mutagenic factors into human and animal organisms [Текст] / V. Gomonay, N. Golub, P. Gomonay, K. Szekeresh // Book of Proceedings of the International Regional Seminar “Environment Protection: Modern Studies in Ecology and Microbiology”. – 1997. – Vol. 2. – P. 90–96. 3. Galarneau, A. Zeolites and mesoporous materials at the dawn of the 21st century [Текст] / A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Vadrine. – Elsevier Science, Surface Science and Catalysis. – 2001. – 443 p. 4. Сабадаш В. В., Гивлюд А. М., Гумницький Я. М. Динаміка адсорбції  $\alpha$ -оксипропіонової кислоти в апараті колонного типу // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2016. – № 841. – С. 330–334. 5. Сидорчук О. В. Сорбція іонів купруму із водних розчинів природним кліноптілолітом / О. В. Сидорчук, Я. М. Гумницький // Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності. – 2013. – № 7. – С. 235–241. 6. Милянник О. В. Очищення стічних вод від іонів важких металів / О. В. Милянник, О. М. Шквірко, Я. М. Гумницький // Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування: пр. 4-го Міжнарод. конгресу (м. Львів, 21–23 вересня 2016 р.). – 2016. – С. 127–128. 7. Милянник О. В. Статика поглинання двох іонів важких металів природним цеолітом / О. В. Милянник, О. М. Шквірко, Я. М. Гумницький // Вісник Національного університету “Львівська

політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2016. – № 841. – С. 330–334.  
8. Лурье Ю. Ю. *Справочник по аналитической химии*. – М., 1989. – 448 с. 9. *Практикум по физико-химическим методам анализа / под ред. О. М. Петрухина*. – М.: Химия. – 1987. – 246 с.  
10. *Справочник химика*. – Т. 2: *Основные свойства неорганических и органических соединений / под ред. Б. П. Никольского*. – Л.: Химия, 1971. – 1168 с. 11. Сабадаш В. В., Гивлюд А. М., Гумницький Я. М. Динаміка адсорбції *а-оксіпропіонової кислоти в апараті колонного типу // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. – 2016. – № 841. – С. 330–334.

УДК 628.47

О. І. Козій, М. П. Петрук, Н. М. Витрикуш, О. М. Вахула  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра цивільної безпеки

## ДЮКСИНОВА ПРОБЛЕМА СМІТТЄСПАЛЮВАННЯ

© Козій О. І., Петрук М. П., Витрикуш Н. М., Вахула О. М., 2017

Проведено аналіз техногенних джерел утворення поліхлорованих дибензодіоксинів, фуранів і біфенілів, їх шкідливі властивості та поширення у довкіллі. Узагальнено результати досліджень негативного впливу діоксинів на живі організми та труднощі визначення їх кількісних показників. Проаналізовано умови утворення діоксинів на сміттєспалювальних заводах під час утилізації твердих побутових відходів та рекомендовано запобіжні методи їх утворення. Вивчено методи додаткового очищення відхідних газів та сучасні технології поводження з відходами.

Ключові слова: діоксини, сміттєспалювальні заводи, тверді побутові відходи.

O. I. Koziy, M. P. Petruk, N. M. Vytrykush, O. M. Vakhula

## DIOXIN PROBLEM OF WASTE INCINERATION

© Koziy O. I., Petruk M. P., Vytrykush N. M., Vakhula O. M., 2017

The formation of technogenic sources of polychlorinated dibenzodioxins, furans and biphenyls, their harmful properties and dissemination in the environment were analyzed in this work. The research results of dioxins negative impact on living organisms and the difficulty of determining their quantitative indicators were generalized. The conditions of the dioxins formation on the waste incineration plants during the utilizing of domestic wastes were analyzed and ways of preventing their formation have been proposed. The further purification methods of exhaust gases and modern technologies of waste management were studied.

Key words: dioxins, waste incineration plants, municipal solid waste.

**Постановка проблеми.** Зважаючи на гостроту проблеми утилізації твердих побутових відходів і загрозу забруднення довкілля, на особливу увагу заслуговує аналіз технологічних процесів сміттєспалювання та очищення відхідних газів. Серед продуктів згоряння ТПВ, які можуть потрапити в атмосферу, одними з найнебезпечніших є діоксини та фурани, кількість утворення яких залежить від температурного режиму та складу спалювальних відходів. Отже, основними