

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”**

МИЛЯНИК Оксана Вікторівна



УДК 628.316.12: 544.723.212: 549.281: 546.76

**ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНЕ АДСОРБЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ
ПРОМИСЛОВИХ СТОКІВ ВІД ІОНІВ КУПРУМУ ТА ХРОМУ**

21.06.01 - Екологічна безпека

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

Львів – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Національному університеті «Львівська політехніка»
Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник:

доктор технічних наук, професор
Гумницький Ярослав Михайлович,
Національний університет «Львівська
політехніка» Міністерства освіти і науки
України, професор кафедри екології та
збалансованого природокористування, м.
Львів

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Челядин Любомир Іванович,
Івано-Франківський Національний технічний
університет нафти і газу Міністерства освіти і
науки України, професор кафедри хімії,
м. Івано-Франківськ

доктор технічних наук, доцент
Сакалова Галина Володимирівна,
Вінницький державний педагогічний
університет Міністерства освіти і науки
України, доцент кафедри хімії та методики
навчання хімії, м. Вінниця

Захист дисертації відбудеться «08» червня 2018р. о 11 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К35.052.22 в Національному університеті «Львівська політехніка» за адресою: 79057, м. Львів, вул. Генерала Чупринки, 130, аудиторія 105.

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці Національного університету «Львівська політехніка» за адресою: 79013, м. Львів, вул. Професорська, 1.

Автореферат надісланий «08» травня 2018 року

Учений секретар спеціалізованої
вченої ради К35.052.22,
к.т.н, доц.



Сабадаш В.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Важкі метали утворюють групу найнебезпечніших забруднювачів навколишнього середовища. У поверхневій природній воді (моря, озера, річки, водосховища) з промисловими стічними водами надходить значна кількість іонів важких металів, які стають істотною перешкодою у життєдіяльності мікробіонтів. Важкі метали потрапляють до стічних вод з підприємств кольорової металургії, електронної та радіотехнічної промисловості, а також з усіх виробництв, де використовується гальваніка. У стічних водах може міститись один компонент, але дуже часто їх кількість є більшою. Серед різних методів очищення, що забезпечують високий рівень екологічної безпеки очищених стічних вод, широко використовуються сорбційні методи з використанням природних сорбентів, які характеризуються високою ефективністю і дешевизною. Найчастіше застосовуються природні цеоліти, запаси яких на Україні оцінюються мільйонами тон. Використання природних цеолітів для адсорбції важких металів дозволяє не лише очистити стічну воду, але у багатьох випадках робить їх модифікованими адсорбентами, які можуть застосовуватись для адсорбції інших шкідливих забруднювачів.

Представлені у літературних джерелах дані свідчать про дослідження в основному статичних закономірностей процесу адсорбції. Мало досліджувалась кінетика та динаміка сорбції, сумісне поглинання важких металів, враховуючи, що у стічній воді у більшості випадків знаходиться не один, а декілька забрудників.

Враховуючи вище наведене, актуальним є дослідження статистики, кінетики та динаміки поглинання окремих компонентів та їх суміші на природному цеоліті структури кліноптилоліту на прикладі сполук купруму та хрому, математичний опис цих стадій та розроблення принципів технологічних схем очищення стічних вод.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку кафедри «Екологія та збалансоване природокористування» Національного університету "Львівська політехніка" «Розроблення інженерних методів захисту довкілля для забезпечення збалансованого розвитку суспільства» і виконувалась в межах науково-дослідної роботи "Природоохоронні технології очищення рідинних середовищ адсорбційними (селективними) методами", (№ державної реєстрації 0111U003993).

Мета та завдання дослідження. *Мета роботи* полягає у підвищенні екологічної безпеки водних об'єктів шляхом знешкодження забруднень стічних вод важкими металами за допомогою природних сорбентів.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- дати оцінку впливу на водні об'єкти важких металів, а саме купруму та хрому, та визначити методи їх знешкодження;
- розробити науково-обґрунтований метод вибору природного цеоліту для очищення стічної води від важких металів за умови їх одинарної та сумісної присутності;

- дослідити гранулометричний склад природного цеоліту та на його основі визначити середньостатистичний діаметр зерен адсорбенту;
- встановити адсорбційну ємність природного цеоліту щодо іонів купруму та хрому у катіонній та аніонній формі та описати їх ізотерми математичними залежностями;
- визначити кінетичний механізм поглинання іонів купруму та хрому та встановити кінетичні коефіцієнти швидкості сорбції;
- дослідити динаміку поглинання окремих катіонів важких металів у нерухомому шарі цеоліту та їх сумісне поглинання;
- розробити технологічну схему очищення стічних вод від іонів важких металів, а також використання відпрацьованих сорбентів для інших послідовних процесів очищення стічних вод від забруднень.

Об'єкт дослідження - очищення стічних вод від іонів важких металів (купруму та хрому) природними цеолітами.

Предмет дослідження - статичні, кінетичні та динамічні закономірності сорбції іонів купруму та хрому природним цеолітом та їх математичний опис.

Методи досліджень. Під час експериментальних досліджень використовувались методи фізико-хімічного та хімічного аналізу рідинного та твердого середовища (фотокolorиметрія, рН-метрія, рентгенофазовий аналіз, енергодисперсний рентгенофлуорисцентний аналізатор "EXPERT 3L"), гравіметричний метод визначення дисперсного складу. Для проведення аналізу та математичного узагальнення результатів досліджень використано математичне програмування у пакеті MS Excel та метод рішення диференціальних рівнянь оснований на перетвореннях Лапласа. Для відображення фазового складу двокомпонентного розчину важких металів побудовано діаграму у програмах MEDUSA (Make Equilibrium Diagram Using Sophisticated Algorithms) та HYDRA (Hydrochemical Equilibrium Constant Database). Оцінка адекватностей математичних моделей проводилась статистичними методами.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше оцінено гранулометричний склад природного цеоліту та визначено середньостатистичний діаметр зерен, потрібний під час аналізу кінетичних та динамічних закономірностей.
2. Одержало подальший розвиток визначення статичних закономірностей для іонів купруму та іонів хрому, що знаходиться у стічній воді у катіонній та аніонній формах.
3. Вперше встановлено, що сумісна сорбція купруму та хрому природним цеолітом забезпечує адсорбцію купруму з витісненням іонів хрому.
4. Встановлено, що механізм сорбції окремих речовин протікає у зовнішньо- та внутрішньо дифузійних областях та встановлено кінетичні коефіцієнти для кожної області сорбції.
5. Одержано криві динаміки сорбції окремих компонентів та їх суміші на різних висотах адсорбенту і встановлено час проскоку іонів.

6. Вперше встановлено можливість хроматографічного розділення компонентів – забруднювачів за їх сумісного поглинання у нерухомому шарі адсорбенту внаслідок витіснення іонів хрому іонами купруму.

Практичне значення одержаних результатів. Визначено значення статичної активності іонів купруму та хрому, які передбачають максимально можливе їх вилучення з стічних вод природним цеолітом. Наведено кінетичні коефіцієнти зовнішньо- та внутрішньодифузійного процесу адсорбції, які дозволяють встановити час досягнення заданого ступеня очищення стічної води. Запропоновано метод хроматографічного розділення іонів купруму та хрому, що дозволяє одночасно з очищенням одержати окремі фракції концентрату, що містить іони купруму та хрому. Запропонована принципова технологічна схема хроматографічного очищення. Запропоновано використання відпрацьованого цеоліту для очищення стічних вод від фосфорних сполук. Результати роботи передано для використання на ПрАТ «Львівський електроламповий завод «Іскра». Наукові та практичні результати дисертаційної роботи впроваджено у навчальний процес лекційних та практичних курсів з дисципліни «Інженерна екологія» у розділи «Загальні закономірності сорбційних процесів», «Сорбційні процеси за участі твердої фази (адсорбція, іонний обмін), «Хімічні процеси очищення середовища» та дисципліни «Основи промислової екології», що викладаються кафедрою екології та збалансованого природокористування Національного університету «Львівська політехніка». Результати дослідження рекомендується використовувати під час очищення стічних вод гальванічних виробництв, у металургії кольорових металів, для очищення стічних вод від фосфатів цеолітом після сорбції ним іонів купруму.

Особистий внесок здобувача полягає в опрацюванні літературних джерел за темою дисертації, розробці експериментальних стендів та методик дослідження, проведенні експериментальних досліджень, їх систематизації та узагальненні дослідних результатів та висновків. Постановка завдань та їхнє обговорення здійснено під керівництвом д.т.н., проф. Гумницького Я.М. та к.т.н., доц. Сабадаш В.В. У спільних публікаціях внесок автора є основним.

Апробація матеріалів дисертації. Основні положення дисертації доповідалися та обговорювалися на 2-му та 4-му міжнародних конгресах “Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування”, Львів, 2012; Львів, 2016; I Міжнародній науково-практичній конференції «Екологічна безпека як основа сталого розвитку суспільства». – Львів, 2012; Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених та студентів «Екологічна безпека держави», Київ, 2013; Всеукраїнській науково-технічній конференції “Актуальні проблеми харчової промисловості”, Тернопіль, 2013; III міжнародній науково-практичній конференції «Інноваційні енерготехнології», Одеса, 2013.

Публікації. Основні результати досліджень опубліковано у 20 наукових працях, у тому числі: 1 колективна монографія, 12 статей у наукових фахових виданнях України, з них 5 у виданнях, що включені до міжнародних науко-

метричних баз, 6 тез доповідей на науково-технічних конференціях та конгресах, 1 публікація в іншому виданні.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та додатків. Матеріали дисертаційної роботи викладено на 167 сторінках машинописного тексту, ілюстровано 32 рисунками, текст містить 7 таблиць, список використаних джерел налічує 158 найменувань. Дисертація містить 5 додатків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність проблеми, яка вирішується у дисертаційній роботі, сформульовано мету та завдання дослідження, визначено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, приведені методи дослідження і практична цінність.

Перший розділ присвячено огляду та аналізу вітчизняної та зарубіжної науково-технічної літератури з проблем забруднення водного басейну України, а саме вказано основні джерела забруднення вод важкими металами. Проаналізовано методи очищення стічних вод, що містять іони важких металів.

Встановлено, що для підвищення рівня екологічної безпеки водного середовища, найбільш перспективними є сорбційні технології очищення стічних вод із застосуванням різних типів сорбентів. До найбільш ефективних та економічно вигідних сорбентів належать природні цеоліти.

У другому розділі наведена характеристика об'єктів та методів дослідження. Подано характеристику природного цеоліту структури клиноптилоліту та елементів-забрудників – купруму та хрому, приведено методики виконання досліджень, представлено опис та схеми експериментальних установок.

У роботі використаний природний цеоліт Сокирницького родовища.

Для визначення дисперсного складу цеоліту було використано гравіметричний метод. За допомогою рентгенофазового аналізу встановлено хімічний склад використовуваної партії цеоліту.

Подано токсикологічні характеристики купруму та хрому. Визначення вмісту купруму та хрому проводили об'ємним, фотокolorиметричним методами та на енергодисперсному рентгенофлуорисцентному аналізаторі "EXPERT 3L". Застосування потенціометричного методу дало змогу з'ясувати активну кислотність змодельованих розчинів стічних вод.

Приведено методику досліджень сорбційної здатності клиноптилоліту щодо сполук купруму і хрому за їх одинарної та сумісної присутності у розчині та щодо йонів P_2O_5 за статичних умов. Кінетика поглинання йонів Cu^{2+} проводилась в апараті з мішалкою за різних чисел обертів та різного фракційного складу адсорбенту. Динаміка адсорбції вивчалась на установці колонного типу на шарі адсорбенту різної висоти.

Наведено схеми експериментальних установок.

Для одержання модифікованого сорбенту використовували методику, яка полягає у введенні катіонів із ступенем окиснення не менше +2, у цеоліти.

Третій розділ присвячено експериментальним дослідженням статичної активності природного цеоліту щодо іонів купруму та хрому.

Здійснено фракційний розподіл даної партії природного цеоліту та визначено усереднений діаметр зерен цеоліту, що становить 1,88 мм.

На рис. 1 представлено діаграму розподілу досліджуваного нами клиноптилоліту за фракціями.

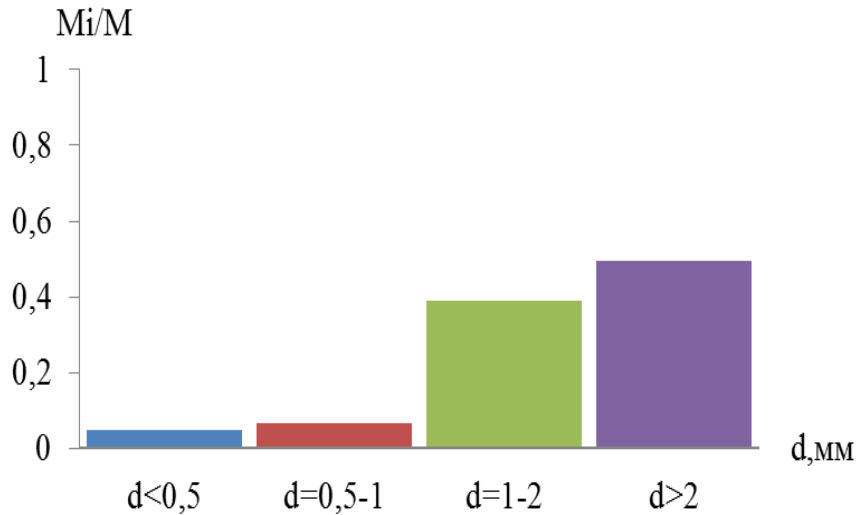


Рис. 1 Діаграма фракційного розподілу клиноптилоліту

Визначення сорбційної здатності природного цеоліту щодо іонів купруму та хрому за їх одинарної присутності у розчині проводили у статичних умовах за $t=20\pm 0,5$ °C протягом 48 год. Концентрації Cu^{2+} змінювали від 0,01 до 20 г/дм³ та для Cr^{6+} від 0,005 до 5 г/дм³. Визначення Cu^{2+} проводили титрометричним методом з тіосульфатом натрію. Для визначення Cr^{6+} застосовували колориметричний метод з дифенілкарбазидом.

Питому адсорбційну здатність a^* (г/г_{адс}) розраховували за формулою (1):

$$a^* = \frac{(C_0 - C)}{m} W, \quad (1)$$

де C_0 – початкова концентрація іонів важких металів у розчині, г/дм³; C – концентрація іонів важких металів у розчині після контакту з клиноптилолітом, г/дм³; W – об'єм розчину, дм³; m – наважка клиноптилоліту, г.

За отриманими результатами будували ізотерми сорбції $a^* = f(C)$, які представлені на рис. 2 для купруму та на рис. 3 для хрому.

Отримані залежності вказують на те, що даний адсорбент проявляє високу селективність щодо іонів хрому та іонів купруму, особливо в області низьких концентрацій.

За характером ізотерму (рис.2) можна віднести до ізотерми I типу, яку добре описує рівняння Ленгмюра. Для досліджуваної системи Cu^{2+} – цеоліт загальне рівняння ізотерми Ленгмюра з високим ступенем достовірності ($R^2 = 0,9998$) має вид:

$$a^* = 0,035 \frac{0,0298C}{1+0,0298C}, \quad (2)$$

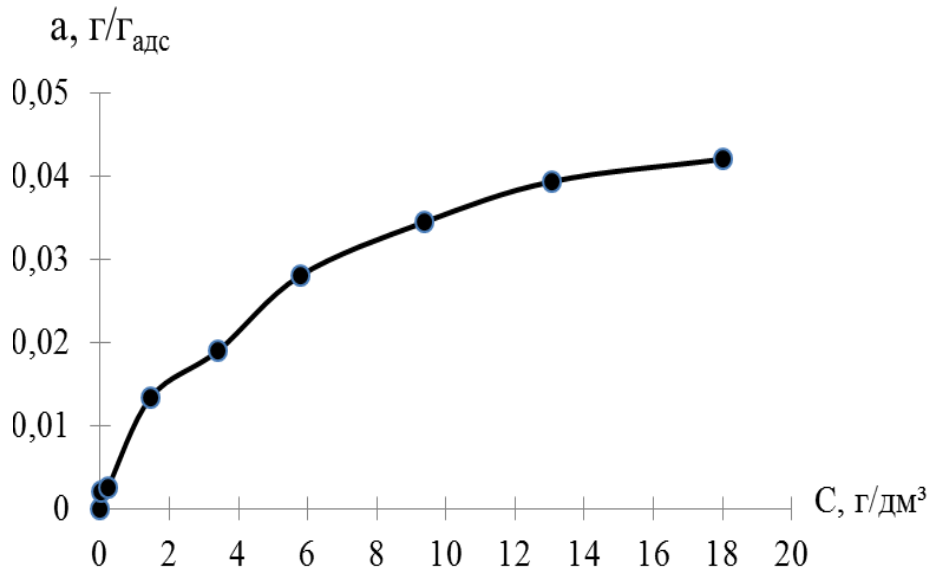


Рис. 2 Ізотерма сорбції Cu^{2+} на природному цеоліті

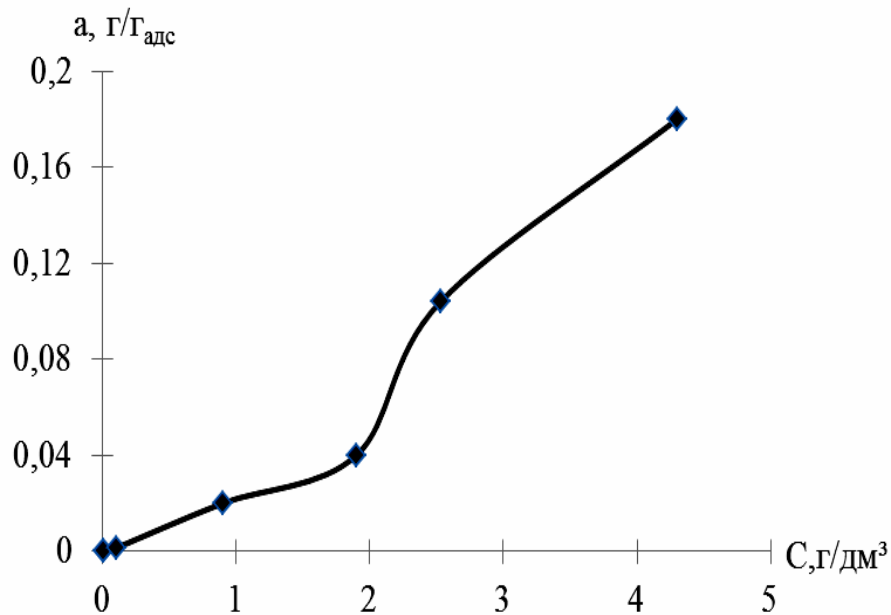


Рис. 3 Ізотерма сорбції Cr^{6+} в аніонній формі на природному цеоліті

Дослідженням встановлено, що до $0,01 \text{ г/дм}^3$ із розчину адсорбуються майже всі іони Cu^{2+} , що свідчить про хемосорбцію цих іонів. В діапазоні $C=0,01\text{--}12 \text{ г/дм}^3$ відбуваються реакції іонного обміну між іонами Cu^{2+} та лужними іонами цеоліту. Наприклад, при вмісті Cu^{2+} 3 г/дм^3 у розчині присутні іони Na^+ з $C_{\text{Na}^+} = 9,7 \text{ мг/дм}^3$ та іони K^+ з $C_{\text{K}^+} = 2,7 \text{ мг/дм}^3$. На ділянці, де $C > 4 \text{ г/дм}^3$ адсорбційна здатність зростає за рахунок появи у розчині лужноземельних катіонів Ca^{2+} та Mg^{2+} . Максимальна адсорбційна ємність становить $42 \text{ мг/Г}_{\text{адс}}$.

Криву ізотерми сорбції Cr^{6+} в аніонній формі (рис. 3) можна віднести до ізотерми S-подібного вигляду, що належить до ізотерми II типу. Даний вигляд ізотерми свідчить про те, що після утворення мономолекулярного адсорбційного шару адсорбція продовжується. На ділянці, де $C < 1,9 \text{ г/дм}^3$ утворюється мономолекулярний шар, що не компенсує повністю надлишкову поверхневу енергію, тому для $C > 1,9 \text{ г/дм}^3$ спостерігається зростання сорбційної здатності, яке свідчить про додаткове поглинання за рахунок іонного обміну з лужноземельними катіонами.

Адсорбційна ємність клиноптилоліту відносно іонів купруму та хрому зростає зі зменшенням розміру зерен сорбенту за рахунок збільшення зовнішньої поверхні гранул адсорбенту.

Для визначення статичної активності природного цеоліту щодо одночасного поглинання іонів купруму та хрому у аніонній та катіонній формі аналізувалась тверда фаза. На рис. 4 представлена ізотерма сорбції для катіону Cu^{2+} та аніону $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. На рис. 5 представлено масові частки усіх елементів, що присутні на поверхні цеоліту в залежності від початкової концентрації катіонів Cu^{2+} і катіонів Cr^{3+} .

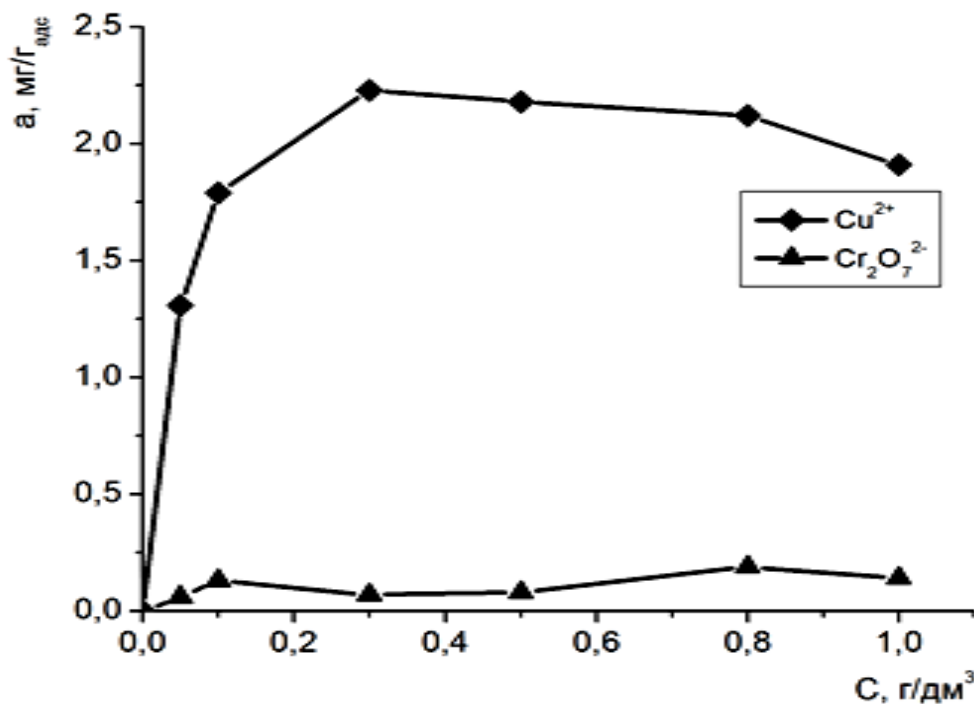


Рис. 4 Ізотерми сорбції іонів Cu^{2+} та $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ на природному цеоліті за температури 20°C

Характер ізотерми адсорбції купруму у присутності хрому (рис. 4) свідчить, що статика процесу може бути описана ізотермою Ленгмюра. У загальному рівняння ізотерми Ленгмюра для іонів купруму має вид:

$$a = 2.38 \frac{0.039C}{1+0.039C}, \quad \frac{\text{мг}_{\text{Cu}^{2+}}}{\Gamma_{\text{адс}}} \quad (3)$$

Величина сорбційної здатності щодо аніону $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ є низькою. Оскільки

поглинання іонів Cu^{2+} спричиняє звуження порожнин, то рух $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ускладнюється і їхня концентрація всередині цеолітів є низькою. Крім цього основу цеоліту становлять кислотні оксиди силіцію та алюмінію, які у більшій мірі проявляють сорбційну здатність до катіонів.

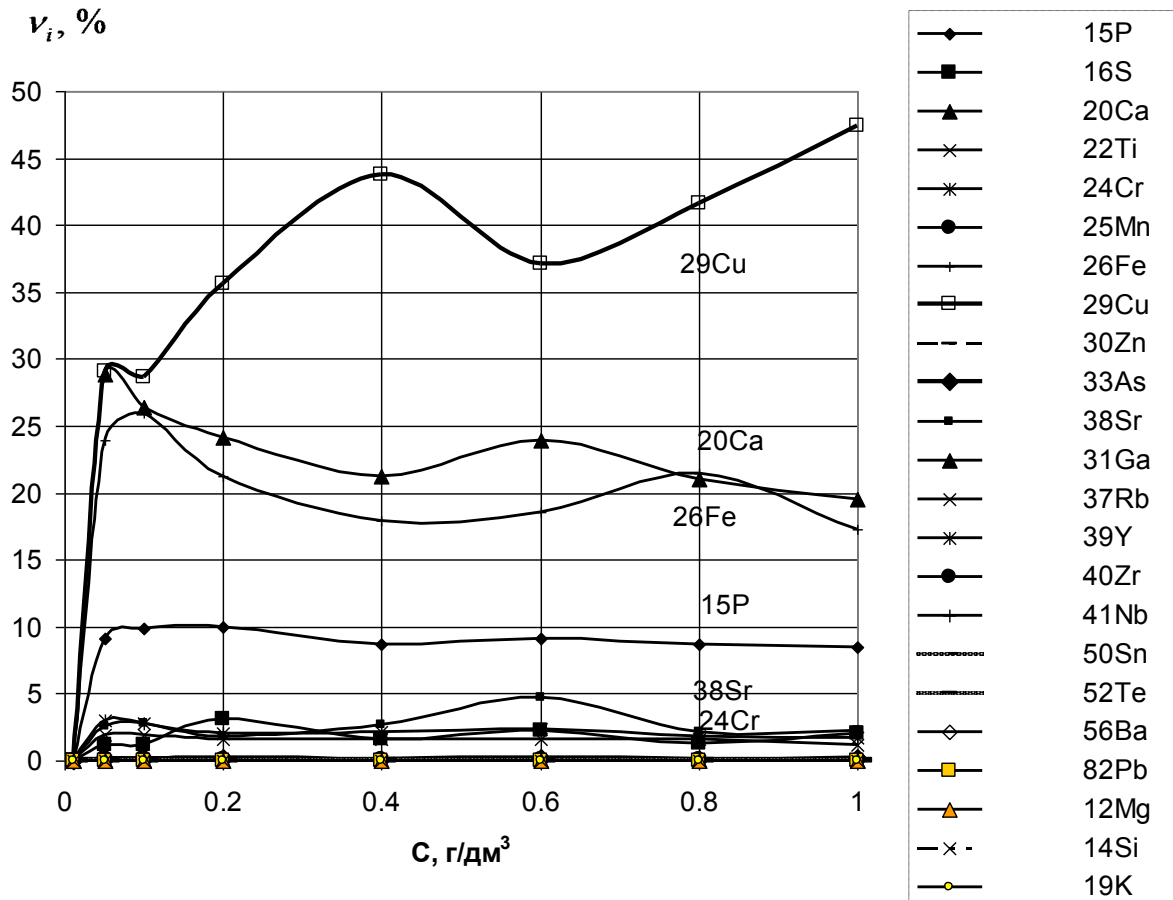


Рис. 5 Масові частки елементів на поверхні цеоліту в залежності від початкової концентрації Cu^{2+} та Cr^{3+}

Як видно із рис. 5, концентрація Cu^{2+} на поверхні адсорбенту зростає від 0,628% масових за концентрації $0,01 \text{ г/дм}^3$ до 47,380% масових за концентрації 1 г/дм^3 . Концентрація іонів Cr^{3+} на поверхні адсорбенту знаходиться у незначній залежності від збільшення концентрації Cr^{3+} у вихідному розчині.

Дослідження елементного складу поверхні сорбенту з двокомпонентної системи, дає змогу встановити, що на селективність вилучення металів має вплив радіус елемента та розчинність його гідроксидів.

У четвертому розділі описано дослідження кінетики процесу адсорбції на прикладі поглинання іонів купруму із водних розчинів клиноптилолітом.

Встановлено, що механізм сорбції протікає у зовнішньо- та внутрішньодифузійних областях. В області зовнішнього транспорту відбувається масоперенесення окремих компонентів до зовнішньої поверхні зерен адсорбенту. Цей процес визначається гідродинамічними умовами і залежить від інтенсивності перемішування розчину. У другому випадку транспорт компонентів відбувається у порах цеоліту і процес лімітується внутрішньодифузійним перенесенням речовини.

Експериментальне дослідження кінетики сорбції іонів Cu^{2+} проводилось за температури $20 \pm 0,5$ °С. Приготований розчин ($V=0,5 \text{ дм}^3$) і адсорбент ($m=30 \text{ г}$) поміщали у ємність, вмикали мішалку ($D=0,05 \text{ м}$ $h=0,02 \text{ м}$). Через певний час відбирали проби і розчин аналізували на вміст іонів Cu^{2+} фотометричним методом. На основі обчислених даних будували залежності зміни концентрації іонів Cu^{2+} у розчині з часом $C = f(\tau)$ (рис. 6).

У перші 50 – 60с проявляється інтенсифікація сорбції, що є характерною для зовнішньої дифузії. За наступні 40 с на поверхні цеоліту концентруються іони Cu^{2+} , що створює у зерні сорбенту градієнт концентрацій, згідно якого іони Cu^{2+} дифундують всередину пор цеоліту. Для внутрішньодифузійного процесу характерним є практична паралельність кінетичних кривих на рис. 6, що свідчить про незалежність цієї стадії від гідродинаміки. Ця стадія означає переміщення молекул адсорбтиву всередині каналів і пор адсорбенту. Існує ще стадія власне процесу адсорбції чи іонного обміну, протікає швидко і на загальну швидкість не впливає.

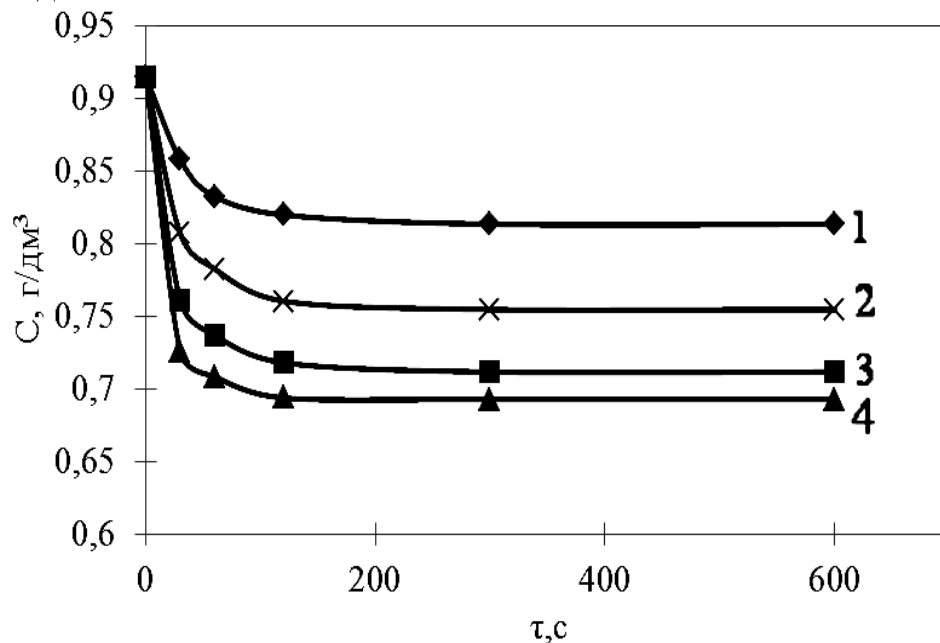


Рис. 6 Зміна концентрації іонів Cu^{2+} у залежності від часу адсорбції в апараті з мішалкою за чисел обертів n (1/хв.): 1 – 150; 2 – 250; 3 – 350; 4 – 450

Основною характеристикою зовнішньодифузійної області є коефіцієнт масовіддачі, який визначається з основного рівняння масовіддачі (4):

$$\beta = \frac{\Delta M}{F \cdot (\bar{C} - \bar{C}_s) \cdot \Delta \tau}, \quad (4)$$

де ΔM - маса іонів Cu^{2+} , що поглинулась, г; \bar{C} - середня концентрація іонів Cu^{2+} у рідині, г/дм³; \bar{C}_s - середня концентрація іонів у Cu^{2+} приповерхневому шарі рідини, г/дм³; F - зовнішня поверхня адсорбенту, дм²; $\Delta \tau$ - час, с.

Визначені згідно рівняння (4) коефіцієнти масовіддачі наведені у табл. 1:

Таблиця 1

Залежність коефіцієнтів масовіддачі β від числа обертів n

$n, 1/хв.$	150	250	350	450
$\beta, м/с$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$6,05 \cdot 10^{-5}$	$9,55 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$

Коефіцієнт масовіддачі, визначений теоретично на основі теорії локальної ізотропічної турбулентності, задовільно співпадає з експериментально визначеним коефіцієнтом.

За внутрішньодифузійний процес відповідає складний процес дифузії іонів у порах адсорбенту і величиною, що характеризує даний процес є ефективний коефіцієнт дифузії D^* , який визначається з диференціального рівняння молекулярної дифузії для зерен кулястої форми (5):

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = D^* \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right), \quad (5)$$

де C_A – об'ємна концентрація іонів у зерні адсорбенту на біжучому радіусі r , $г/дм^3$; τ – час, $с$; D^* – ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії, $м^2/с$.

Середня концентрація іонів у зерні цеоліту можна описати залежністю:

$$\bar{C}_A = \frac{3}{R} \int_0^R r^2 \cdot C_A \cdot dr, \quad (6)$$

де R – радіус зерна адсорбенту, $м$.

Зв'язок між концентрацією у розчині C та усередненою об'ємною концентрацією у зерні сорбенту \bar{C}_A подається рівнянням матеріального балансу:

$$V(C_n - C) = \frac{m}{\rho_s} \bar{C}_A \quad (7)$$

де V – об'єм розчину, $дм^3$; C_n – початкова концентрація розчину, $г/дм^3$; m – маса цеоліту, $г$; ρ_s – густина цеоліту, $г/дм^3$.

Розв'язок рівняння (5), з врахуванням рівнянь (6) і (7), дозволяє представити концентрації у рідинній фазі:

$$\frac{C_n - C}{C_n - C_p} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\pi^2 n^2} \exp(-\pi^2 n^2 Fo) \quad (8)$$

де $Fo = \frac{D^* \tau}{R^2}$ – число Фур'є, n – числовий ряд. Для високих значень Fo можна обмежитись першим членом суми $n = 1$.

Прологарифмувавши рівняння (9) для першого члену суми, одержимо:

$$\ln \left(1 - \frac{C_n - C}{C_n - C_p} \right) = \ln \frac{6}{\pi^2} - \pi^2 \frac{D^* \tau}{R^2} \quad (9)$$

Побудова даної залежності у системі координат $\ln \left(1 - \frac{C_n - C}{C_n - C_p} \right) = f(\tau)$ дає пряму лінію після часу $\tau > 100с$, за тангенсом кута нахилу якої α визначається коефіцієнт внутрішньої дифузії $D^* = \tan \alpha \frac{R^2}{\pi^2}$

Для дослідних даних (рис.7) коефіцієнт внутрішньої дифузії становить $D^*=2,194 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ і свідчить про повільне заповнення пор цеоліту іонами Cu^{2+} .

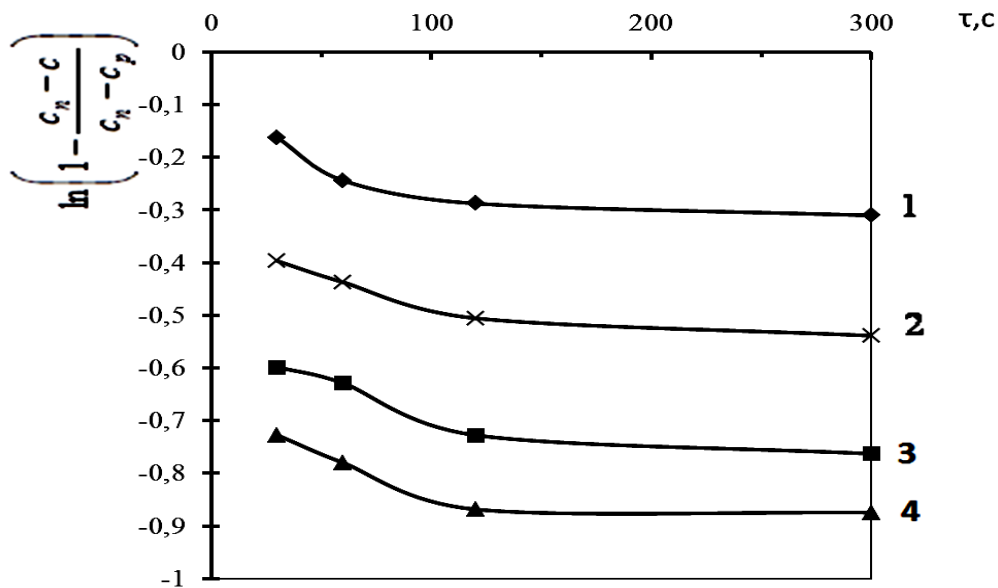


Рис. 7 Залежність $\ln\left(1 - \frac{c_n - c}{c_n - c_p}\right) = f(\tau)$; n: 1–150; 2–250; 3–350; 4–450
(1/хв)

У п'ятому розділі досліджено динаміку сорбції окремих компонентів та двокомпонентної системи з іонами Cu^{2+} та Cr^{3+} на шарі адсорбенту за різної висоти і одержано вихідні криві, які характеризують процес адсорбції у шарі (рис. 8 і 9).

Представлені дослідні дані вказують на можливість очищення стічної води від іонів Cu^{2+} та Cr^{3+} у нерухомому шарі адсорбенту. Одержані вихідні криві є характерними для процесів адсорбції та свідчать про збільшення часу до проскоку зі зростанням висоти шару.

Для опису динаміки адсорбції використовувалась наближена модель Томаса, за допомогою якої описується процес у короткому шарі експоненціальною залежністю. Рівняння вихідної кривої для короткого шару описується наступним виразом:

$$\frac{c}{c_0} = 1 - ae^{-\lambda Fo} \quad (10)$$

де λ - константа моделі, $1/\text{с}$; а – коефіцієнт пропорційності.

За початкової концентрації іонів купруму та хрому $0,015 \text{ кг/м}^3$ побудована вихідна крива адсорбції іонів купруму та хрому в динамічних умовах, що адсорбуються на фільтрувальному матеріалі з адсорбентом при $Z=2\text{см}, 5\text{см}, 7\text{см}$ (рис. 8, 9).

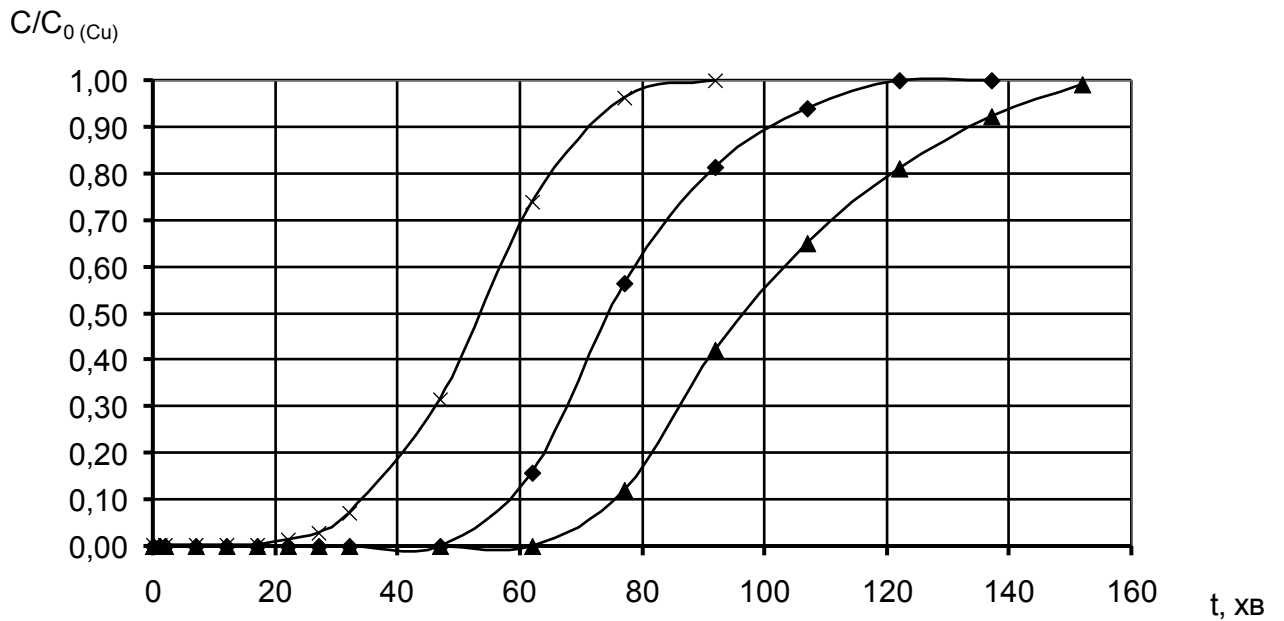


Рис.8 Вихідна крива сорбції іонів Cu^{2+} з розчину в залежності від висоти шару сорбенту

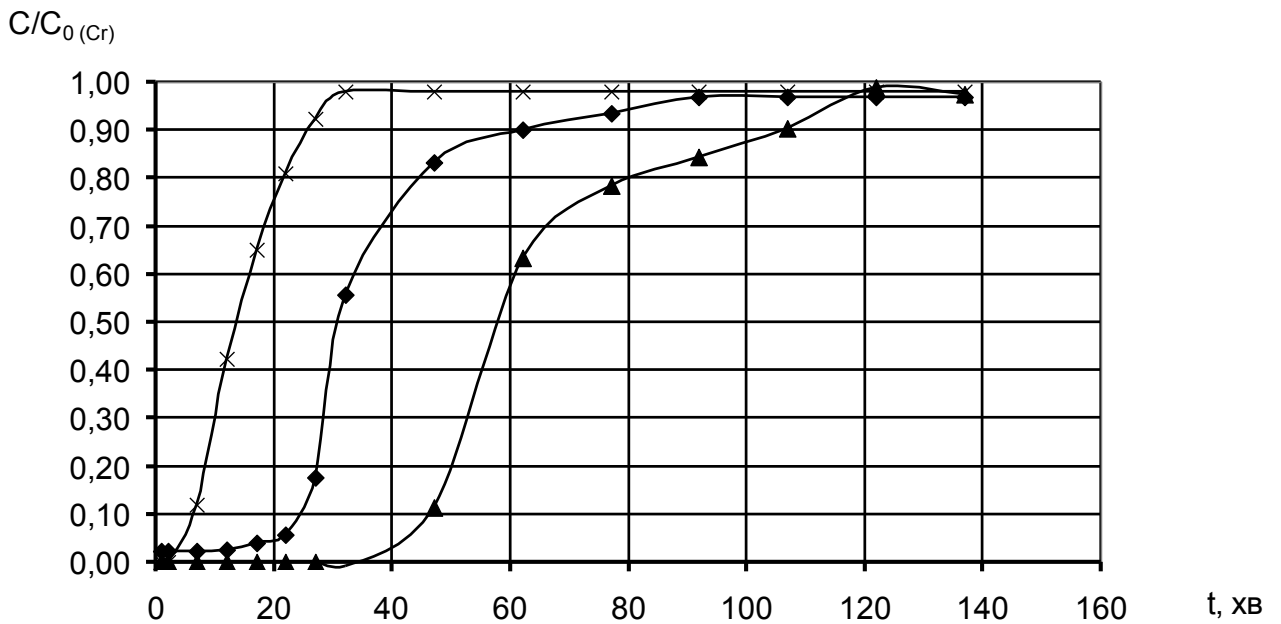
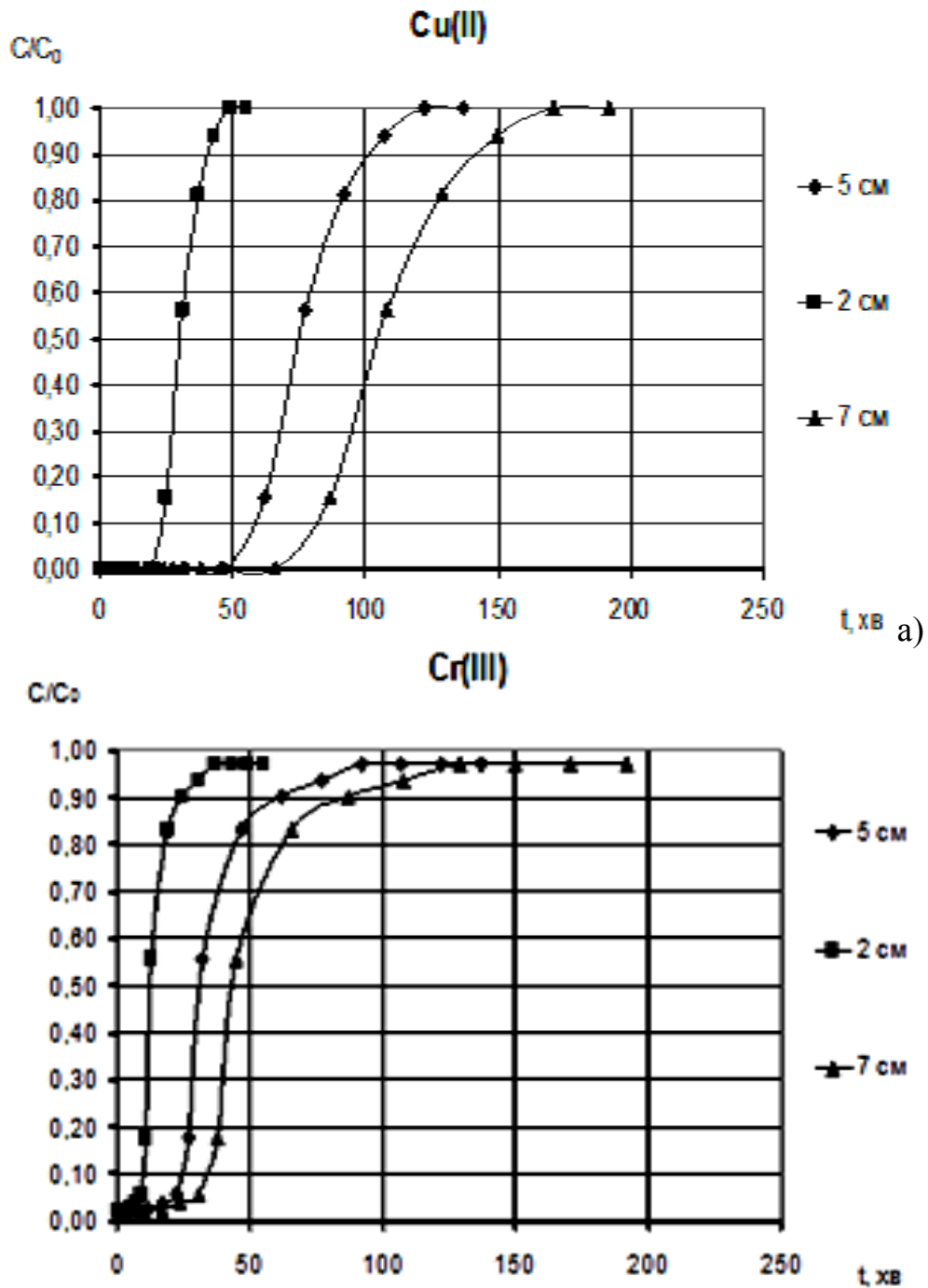


Рис. 9 Вихідна крива сорбції іонів Cr^{3+} з розчину в залежності від висоти шару сорбенту

У роботі досліджувався процес одночасної сорбції іонів Cu^{2+} та Cr^{3+} за умов, що відповідали висотам шару сорбенту та об'ємної витрати розчину у випадку сорбції окремих іонів. Вихідні криві сумісної сорбції іонів Cu^{2+} та Cr^{3+} представлені на рис. 10а,б.



б)

Рис. 10 Вихідні криві сорбції іонів Cu^{2+} та Cr^{3+} за різних висот шару сорбенту а) іонів Cu^{2+} в присутності іонів Cr^{3+} ; б) іонів Cr^{3+} в присутності іонів Cu^{2+}

З рис. 10а,б видно, що на виході із шару іони купруму і хрому появляються неоднчасно. Спочатку поглинається купрум, що витісняє з шару хром, який появляється на виході з колонки у першу чергу. Відбувається процес хроматографічного розділення іонів. Іон Cu^{2+} залишається на цеоліті, іон Cr^{3+} виходить з розчином.

Прологарифмувавши рівність (10) та використавши дані короткого шару ($z=2\text{см}$), визначались коефіцієнти λ та a . Рівняння вихідної кривої для шару $Z=2\text{см}$ при адсорбції іонів купруму та хрому із двокомпонентної системи матиме вид (11,12), відповідно:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - 3,5365e^{-2175,6Fo} \quad (11)$$

$$\frac{C}{C_0} = 1 - 0,5659e^{-1088,6Fo} \quad (12)$$

Перехід до інших довжин шару адсорбенту може бути виконаний на основі наближеного рівняння:

$$\left(\frac{C}{C_0}\right) = 1 - \left[1 + \lambda Fo + \frac{(\lambda Fo)^2}{2!} + \frac{(\lambda Fo)^{n-1}}{(n-1)!}\right] \quad (13)$$

де n - кратна висота шару.

Одержані нами результати щодо сорбційної здатності окремих іонів купруму та хрому, а також їх сумісна адсорбція вказують на можливість їх не лише поглинання з метою очищення стічної води, але і на можливість їх хроматографічного розділення.

Запропонована нами технологічна схема представлена на рис. 11.

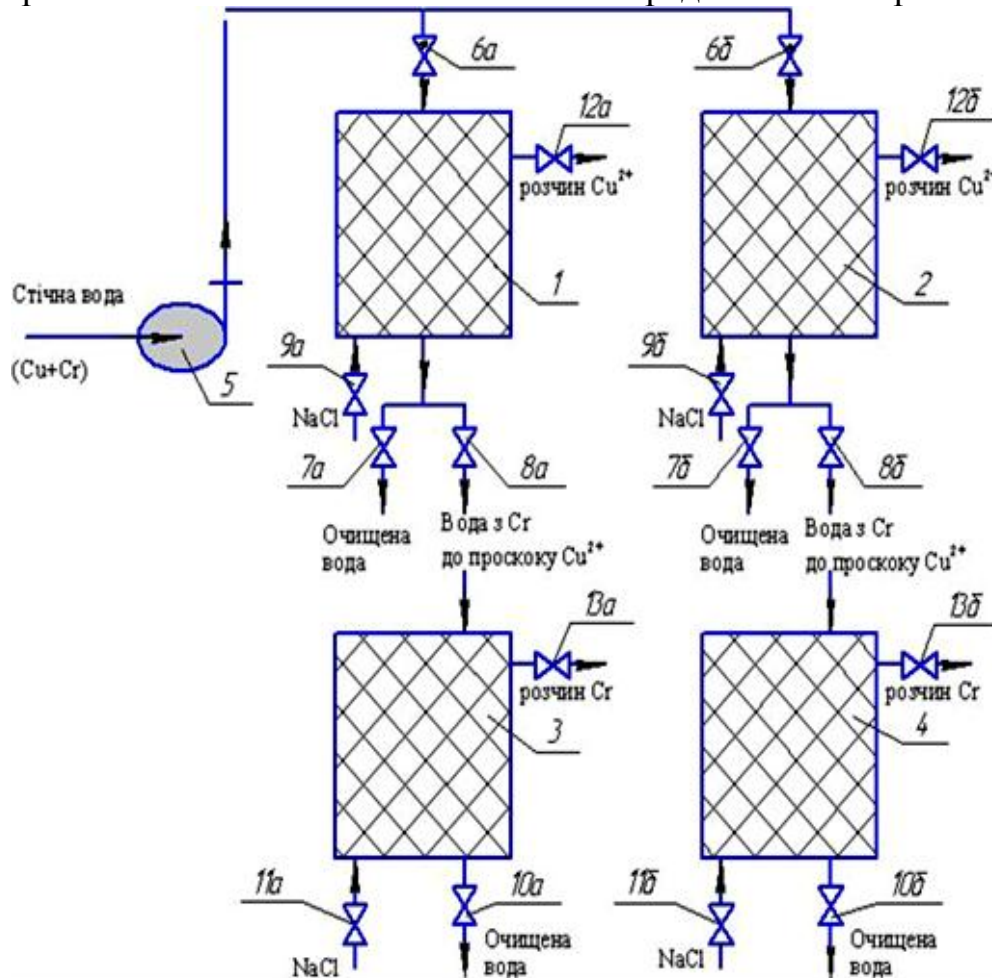


Рис. 11 Принципова технологічна схема очищення стічних вод від іонів купруму та хрому з хроматографічним їх розділенням: 1 - 4 – колонки з природним цеолітом; 5 – насос подачі стічної води; 6-13 крани.

Установка складається з чотирьох попарно та паралельно встановлених адсорберів 1 і 2 та 3 і 4, заповнених природним цеолітом.

Стічна вода насосом 5 подається на очищення у адсорбери. Її розподілення по адсорберах здійснюється за допомогою кранів 6а та 6б. Розглянемо випадок, коли стічна вода подається у перший адсорбер. Кран 6б у цьому випадку є закритий. Відкритим буде кран 7а, через який виходитиме вода, що очищена від іонів купруму та хрому. Після досягнення фронтом переміщення концентрацій іонів хрому нижнього шару адсорбенту та спостереження явища проскоку по хрому закривається кран 7а та відкривається кран 8а. Розчин, що містить лише іони хрому, направляється у адсорбер 3, де проходить адсорбція іонів хрому, а очищена вода виводиться назовні за допомогою відкритого крану 10а. Коли у адсорбері закінчується десорбція іонів хрому і на виході починається проскок іонів купруму, крани 6а та 8а закриваються. Проходить відповідно переключення стічної води на колонку 2. Відкриваються крани 6б та 7б і виходить очищена стічна вода. У подальшому цикл продовжується як у попередній колонці 1.

Адсорбований цеолітом купрум та хром може бути виділений з адсорбенту методом десорбції. Регенований цеоліт може знову включатись у цикл поглинання важких металів.

У дисертаційній роботі розглянуто метод послідовної адсорбції, згідно якої на першій стадії відбувається поглинання Cu^{2+} (хроматографічне розділення чи одинарна сорбція), а на другій – послідовно адсорбція фосфорних сполук.

ВИСНОВКИ

1. У дисертації розв'язано науково-прикладне завдання. Аналіз літературних джерел свідчить, що у багатьох випадках спостерігається перевищення рівня токсично небезпечних важких металів у стічних водах, що вимагає їх знешкодження. До ефективних методів знешкодження належать сорбційні із застосуванням природних сорбентів. Значна кількість даних свідчать про дослідження статичної активності природних сорбентів. У той же час відсутні відомості щодо механізму кінетики та динаміки адсорбції, на основі яких розробляються технологічні схеми очищення.

2. Наведено характеристики природного цеоліту, токсикологічні характеристики купруму та хрому. Описано методики досліджень сорбції із застосуванням сучасної апаратури. Здійснено фракційний розподіл природного цеоліту та визначено середній діаметр зерен.

3. Дослідження статичної активності клиноптилоліту стосовно іонів купруму та хрому вказують на одночасний механізм процесу, що полягає у іонному обміні та фізичній адсорбції. Одночасне поглинання двох іонів свідчить про селективне поглинання іонів купруму та витіснення іонів хрому, що передбачає їх хроматографічне розділення.

4. Статичні активності щодо поглинання іонів купруму описано з великим ступенем достовірності ізотермами Ленгмюра. Активність іону хрому визначається ізотермою S-подібного характеру.

5. Експериментальними дослідженнями підтверджено зовнішньо- та внутрішньодифузійний механізм поглинання іонів Cu^{2+} природним цеолітом, причому на початкових стадіях поглинання характерною є зовнішня дифузія, що визначається транспортом іонів до зовнішньої поверхні зерен адсорбенту.

6. Початкові стадії поглинання іонів важких металів дозволили визначити коефіцієнти масовіддачі, встановити їх залежність від інтенсивності перемішування та узагальнити критеріальною залежністю $Sh=f(Re_M)$. Порівняння експериментальних значень коефіцієнта масовіддачі з визначеним теоретично на основі теорії локальної ізотропної турбулентності показало задовільне співпадіння цих результатів.

7. Для внутрішньодифузійної області теоретично описано процес рівнянням молекулярної дифузії з граничними умовами першого роду та визначено ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії $D^*=2,194 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, значення якого корелюються з аналогічними коефіцієнтами для цеоліту під час сорбції інших компонентів.

8. Досліджено динаміку адсорбції окремих компонентів з іонами купруму та хрому на шарі адсорбенту різної висоти та одержано вихідні криві, які характеризують процес адсорбції у шарі. Для опису динаміки адсорбції використано наближену модель Томаса, за допомогою якої описується процес у короткому шарі експоненціальною залежністю. Експериментально визначено постійні константи моделі для купруму та хрому.

9. Запропоновано принципову технологічну схему хроматографічного розділення двокомпонентної системи купрум – хром у водному розчині та показано можливості їх використання.

10. Одержав подальший розвиток метод послідовної адсорбції, згідно якої на першій стадії відбувається поглинання Cu^{2+} , що відповідає модифікації сорбенту, а на другій послідовна адсорбція фосфорних сполук.

Перелік наукових праць, які відображають основні результати дисертації

Колективна монографія:

1. Гумницький Я.М. Розвиток і відтворення ресурсного потенціалу суб'єктів еколого-економічних, туристичних та екоінформаційних систем: монографія / колектив авторів; за наук. ред. М.С. Мальованого // Я.М. Гумницький, О.В. Сидорчук – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2015 – с. 85 – 89. (Дисертантом самостійно здійснено гранулометричний розподіл досліджуваної партії цеоліту).

Статті у наукових фахових виданнях, які включені до наукометричних баз даних (Scopus, Index Copernicus):

2. Сидорчук О.В. Зовнішньодифузійна область адсорбції важких металів зі стічних вод / О.В. Сидорчук, Я.М. Гумницький // Восточно-Европейский журнал передових технологій. –2013. –4/10 (64). –С. 19-22. –Index Copernicus. (Дисертант брала участь у проведенні експериментальних досліджень, обробці, аналізі, інтерпретації результатів).

3. Сидорчук О.В. Паралельно-послідовні процеси адсорбції фосфатів природними сорбентами / О.В. Сидорчук, О.В. Мацуська, В.В. Сабадаш, Я.М.

Гумницький// Восточно-Европейский журнал передових технологій – 2014. – 6/6 (72) – С. 56-60. – Index Copernicus. *(Досліджено використання природного клиноптилоліту для очищення стічних вод від фосфатів).*

4. Sabadash V. Kinetic regularities of copper ions adsorption by natural zeolite / V. Sabadash, O. Mylanyk, O. Matsuska, J. Gumnytsky // Chemistry and Chemical Technology. – 2017. – Vol. 11, No. 4, pp. 459 -462. – Scopus. *(Дисертацією досліджено кінетику іонів купруму на природному цеоліті).*

5. Сабадаш В.В. Сумісна сорбція катіонів купруму та хрому для очищення стічних вод /В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький, О.В. Милянник, Л.М. Романюк// Науковий вісник НЛТУ України: Збірник науково-технічних праць. — Львів : РВВ НЛТУ України. — 2017. — Вип. 27.1. — С. 129-132. – Index Copernicus. *(Дисертацією досліджено сумісну сорбцію іонів купруму та хрому цеолітом).*

6. Сабадаш В.В. Статика адсорбції важких металів природним цеолітом /В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький, О.В. Милянник, О.В. Люта// Науковий вісник НЛТУ України: Збірник науково-технічних праць. — Львів : РВВ НЛТУ України. — 2017. — Вип. 27.3. — С. 117-120. – Index Copernicus. *(Дисертацією досліджено процес одночасної адсорбції іонів купруму та хрому на поверхні та в об'ємі цеоліту у статичних умовах).*

Статті у наукових фахових виданнях України:

7. Гумницький Я.М. Зміна активності адсорбційних центрів цеолітів щодо P_2O_5 в залежності від хімічного складу промислових стічних вод / Я.М. Гумницький, В.В. Сабадаш, Н.Ю. Цюник, О.В. Сидорчук // Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”: “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – Львів, 2012. – №726. – С. 248-251. *(Дисертацією досліджено закономірності зміни рН розчинів фосфатів).*

8. Гумницький Я.М. Сорбція іонів купруму із водних розчинів природним клиноптилолітом/ Я.М. Гумницький, О.В. Сидорчук // Збірник наукових праць «Вісник ЛДУ БЖД» “Техногенна та екологічна безпека”. – Львів, 2013. – №7. – С. 235-241 *(Дисертацією встановлено процеси поглинання іонів купруму: хемосорбція та іонний обмін).*

9. Гумницький Я.М. Сорбція іонів хрому із водних розчинів природним клиноптилолітом / Я.М. Гумницький, О.В. Сидорчук // Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”: “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – Львів, 2013. – №761. – С. 303-305. *(Дисертацією ідентифіковано процес іонного обміну між іонами хрому та лужними і лужноземельними металами).*

10. Гумницький Я.М. Зовнішньодифузійна кінетика адсорбції купруму природним цеолітом /Я.М. Гумницький, О.В. Сидорчук // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій.–2013.–Т.1, №43.-С. 77-80. *(Дисертацією досліджено кінетику процесу адсорбції розчину купруму природним цеолітом та визначено коефіцієнт масовіддачі).*

11. Сидорчук О.В. Технологічна схема очищення стічних вод від фосфатів модифікованими цеолітами типу Z-Cu²⁺ / О.В. Сидорчук // Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”: “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – Львів, 2014. – №787. – С. 297-300. *(Дисертацією розроблено технологічну*

схему очищення стічних вод від фосфатів за допомогою застосування відпрацьованого сорбенту).

12. Мацуська О.В. Адсорбція фосфатів природними та модифікованими сорбентами із водних розчинів. /О.В. Мацуська, О.В. Сидорчук, В.В. Сабадаш // Науковий вісник ЛНУВМБТ імені С.З. Гжицького. – 2014. – №3 (60). – Том 16. – Част. 3. – С. 342-346. (Дисертантом досліджено адсорбційні властивості природного сорбенту – клиноптилоліту (Z-Na) та його модифікованої форми типу Z-M²⁺ для вилучення фосфат-іонів із води. Визначено механізми сорбції).

13. Милянник О.В. Статика поглинання двох іонів важких металів природним цеолітом /О.В. Милянник, О.М. Шквірко, Я.М. Гумницький// Нац. ун-ту “Львівська політехніка”: “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – Львів, 2016. – № 841. – С. 330-334. (Дисертантом досліджено одночасну сорбцію двох компонентів, один із яких знаходиться у катіонній формі (купрум), а інший – в аніонній (хром)).

Опубліковані праці апробаційного характеру:

14. Гумницький Я.М. Сорбція іонів купруму на цеоліті різного фракційного складу / Я.М. Гумницький, О.В. Сидорчук // Тез. доп. 2-ий міжнародний конгрес “Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування”. – Львів.- 2012. – С. 155. (Дисертантом описано методику визначення адсорбційної здатності цеоліту різного фракційного складу щодо іонів Cu²⁺).

15. Гумницький Я.М. Дослідження сорбційної здатності природного клиноптилоліту по відношенні до іонів цинку / Я.М. Гумницький, О.В. Сидорчук // Тез. доп. I Міжнародної науково-практичної конференції «Екологічна безпека як основа сталого розвитку суспільства». – Львів, 2012.– С. 212-213. (Дисертантом досліджено адсорбційну здатність природного клиноптилоліту по відношенню до іонів цинку за різного діаметру зерен).

16. Сидорчук О.В. Сорбційна здатність Сокирницького клиноптилоліту по відношенні до іонів купруму та хрому // Тез. доп. Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених та студентів «Екологічна безпека держави». – Київ, 2013. – С. 121-122. (Дисертантом досліджено і порівняно сорбційну здатність природного цеоліту до іонів купруму та хрому).

17. Сидорчук О.В. Методика визначення кінетичних залежностей адсорбції іонів купруму на цеоліті різного фракційного складу / О.В. Сидорчук, Я.М. Гумницький // Матеріали Всеукраїнської науково-технічної конференції “Актуальні проблеми харчової промисловості”. – Тернопіль, 2013. – С. 174. (Дисертантом описано методику визначення кінетичних залежностей адсорбції іонів купруму на цеоліті різного фракційного складу).

18. 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: Праці 4-го Міжнародного конгресу (м. Львів, 21-23 вересня 2016р.).– 2016.– С.127–128. (Дисертантом досліджено сумісне поглинання іонів купруму та хрому на природному цеоліті).

19. Гумницький Я.М. Хроматографічне розділення іонів важких металів/

Гумницький, В.В. Сабадаш, О.В. Милянник// Семінар «Сталий розвиток – погляд у майбутнє», Збірник матеріалів. – Львів: Видав. Львівської політехніки, 2017. – С.27. *(Дисертаментом досліджено можливість хроматографічного розділення іонів купруму та хрому).*

Публікація в інших виданнях:

20. Sabadash V. Concurrent sorption of copper and chromium cations by natural zeolite. / V. Sabadash, J. Gumnitsky, O. Mylanyk, L. Romaniuk// Environmental problems. – 2017. – Volume2, number1. – P. 159-162. *(Дисертаментом досліджено процес конкуруючої сорбції катіонів купруму та іонів хрому в катіонній формі).*

АНОТАЦІЯ

Милянник О.В. Екологічно безпечне адсорбційне очищення промислових стоків від іонів купруму та хрому. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 21.06.01 «Екологічна безпека». – Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2018.

Дисертаційна робота присвячена знешкодженню іонів важких металів у стічних водах промислових підприємств за допомогою природних цеолітів з метою забезпечення екологічної безпеки водних об'єктів.

У роботі наведено характеристику природного цеоліту, подано його фізико-хімічні властивості, структуру кристалів цеоліту, сорбційні та іонообмінні властивості. Виконано фракційний розподіл та визначено усереднений діаметр зерен цеоліту. Наведено фізико-хімічні та токсикологічні характеристики двох металів: купруму та хрому. Визначено статичні активності та побудовано ізотерми адсорбції для іонів купруму та хрому за їх одинарної та сумісної присутності у розчині. Дослідження кінетики поглинання іонів Cu^{2+} дало змогу встановити, що механізм поглинання визначається зовнішньо- та внутрішньодифузійною областями. Досліджено динаміку адсорбції окремих компонентів розчину та двокомпонентної системи з іонами купруму та хрому на шарі адсорбенту різної висоти.

Запропоновано принципову технологічну схему хроматографічного розділення двокомпонентної системи купрум – хром у водному розчині. Одержав подальший розвиток метод послідовної адсорбції з використанням заадсорбованого купрумом цеоліту для поглинання фосфорних сполук.

Ключові слова: важкі метали, адсорбція, цеоліт, статична активність, кінетика, динаміка, технологія очищення.

АННОТАЦИЯ

Милянник А.В. Экологически безопасная адсорбционная очистка промышленных стоков от ионов купрума и хрома. - На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук (доктора философии) по специальности 21.06.01 «Экологическая безопасность». – Национальный университет «Львовская политехника» Министерства образования и науки Украины, Львов, 2018.

Диссертация посвящена обезвреживанию ионов тяжелых металлов в сточных водах промышленных предприятий с помощью природных цеолитов с целью обеспечения экологической безопасности водных объектов.

В работе приведена характеристика природного цеолита, представлены его физико-химические свойства, структуру кристаллов цеолита, сорбционные и ионообменные свойства. Выполнено фракционное распределение и определен усредненный диаметр зерен цеолита. Приведены физико-химические и токсикологические характеристики двух металлов: купрума и хрома. Определены статические активности и построены изотермы адсорбции для ионов купрума и хрома при условии их одинарного и совместного присутствия в растворе. Исследование кинетики поглощения ионов Cu^{2+} позволило установить, что механизм поглощения определяется внешне- и внутридиффузийными областями. Исследована динамика адсорбции отдельных компонентов раствора и двухкомпонентной системы с ионами купрума и хрома в слое адсорбента разной высоты.

Предложена принципиальная технологическая схема хроматографического разделения двухкомпонентной системы купрум - хром в водном растворе. Получил дальнейшее развитие метод последовательной адсорбции с использованием заадсорбированного купрумом цеолита для поглощения фосфорных соединений.

Ключевые слова: тяжелые металлы, адсорбция, цеолит, статическая активность, кинетика, динамика, технология очистки.

ABSTRACT

Mylianyk O. Ecologically safe adsorption effluent treatment from ions of copper and chromium. - Qualifying scientific work as a manuscript.

Doctoral dissertation for the degree of the Candidate of Technical Sciences (Doctor of Philosophy) in specialty 21.06.01 – Ecological safety – Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine, 2018.

The dissertation is devoted to the removal of heavy metal ions from wastewaters of industrial enterprises by means of natural zeolites in order to ensure the ecological safety of water bodies.

In this paper, the characteristics of natural zeolite, given its physical and chemical properties, crystal structure of zeolite, ion exchange and sorption properties. Fractional division was done and the average diameter of the grains of zeolite was determined. Physicochemical and toxicological properties of two metals, copper and chromium are shown. Static activity was determined and adsorption isotherm for copper and chromium ions for their single and simultaneous presence in solution were built. The isotherm of sorption for the Cu^{2+} was described by the equation of the Langmuir isotherm. The obtained dependences indicate a high selectivity for copper ions in the region of low concentrations. According to the type of the curve, the isotherm for Cr^{6+} can be attributed to the isotherm S-like appearance, which belongs to the isotherm of type II, which indicates the continuation of adsorption after the formation of a monomolecular adsorption layer. By analyzing the results of the experimental studies on the coherent adsorption of copper and chromium ions, it has

been established that the copper ions were significantly better absorbed by the sorbent compared to chromium ions.

Study of adsorption kinetics of Cu^{2+} ions made it possible to establish the mechanism of sorption which determinates by the diffusion of Cu^{2+} ions to the surface of the zeolite grain (the external diffusion region) and the transport of ions inside the pores and channels (the internal diffusion region). By using the basic mass transfer equation, coefficients of mass transfer have been determined. The determination of effective coefficients of internal diffusion was based on the experimental results and a theoretical model based on the differential equation of molecular diffusion with boundary conditions of the first kind. The dynamics of adsorption for different heights of adsorbent layer for certain components of monopropellant solution and of two-component system wich contains copper and chromium ions was investigated. An approximated Thomas model has been used to describe the adsorption dynamics, by means of which the process in a short layer may be described using the exponential dependence.

A fundamental technological scheme of chromatographic separation of the binary system which contains copper and chromium ions in aqueous solution was proposed. The method of sequential adsorption by application of copper-exchanged zeolite to adsorb of phosphate compounds got its further development.

Key words: heavy metals, adsorption, zeolite, static activity, kinetics, dynamics, purification technology.