

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

МИЛЯНИК Оксана Вікторівна

УДК 628.316.12: 544.723.212:549.281:546.76

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

21.06.01 – Екологічна безпека

05 – Технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
_____/О.В. Милянник/

Науковий керівник
Гумницький Ярослав Михайлович
доктор технічних наук, професор

Ідентичність усіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ:

*Учений секретар спеціалізованої
вченої ради, к.т.н., доц.*

/В.В. Сабадаш/

АНОТАЦІЯ

Милянник О.В. Екологічно безпечне адсорбційне очищення промислових стоків від іонів купруму та хрому. – Кваліфікаційна наукова праця 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 поверхневі природні водойми з промисловими стічними водами надходить велика кількість іонів важких металів, які стають істотною перешкодою в 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 не один компонент, а два і більше, що ускладнює інтерпретацію дослідних даних. У роботі дано оцінку впливу на водні об'єкти важких металів, а саме купруму та хрому, та визначено методи їх знешкодження. Розроблено науково-обґрунтований метод вибору природного цеоліту для очищення стічної води від важких металів за умови їх одинарної та сумісної присутності та досліджено гранулометричний склад природного цеоліту і на його основі визначено середньостатистичний діаметр зерен адсорбенту, значення якого використовується під час аналізу кінетики та динаміки сорбції на цеоліті.

Наведено характеристику природного цеоліту, подано його фізико-хімічні властивості, структуру кристалів цеоліту, сорбційні та іонообмінні властивості. Виконано фракційний розподіл природного цеоліту та наведено функцію розподілу, на основі якої визначено усереднений діаметр зерен цеоліту, що становить 1,88 мм. Наведено фізико-хімічні характеристики двох металів, що відносяться до важких металів: купруму та хрому. Подано їх

токсикологічні характеристики, що визначають необхідність очищення стічних вод від цих компонентів. Наведено гранично допустимі концентрації купруму та хрому в очищених водах.

Приведено методики визначення сорбційної здатності природного цеоліту щодо сполук купруму та хрому, методики аналітичного контролю компонентів стічних вод. Описано енергодисперсний рентгенофлуорисцентний аналізатор "EXPERT 3L", основним призначенням якого є визначення хімічного складу твердих об'єктів. Подано методики проведення кінетичних досліджень з метою визначення коефіцієнтів масовіддачі та ефективних коефіцієнтів внутрішньої дифузії.

Визначено статичні активності та побудовано ізотерми адсорбції для іонів купруму та хрому, а також їх сумісної присутності. Отримані залежності свідчать про високу селективність щодо іонів купруму в області низьких концентрацій. До $0,01 \text{ г/дм}^3$ мінерал сорбує практично всі іони купруму із модельних розчинів, що свідчить про його хемосорбцію. Згідно наших представлень, може утворюватись комплексна сіль $M_2[Cu(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$, де M_2 – лужні метали, які присутні у структурі клиноптилоліту. Концентрація в діапазоні $0,01 - 12 \text{ г/дм}^3$ є перехідною областю, де відбуваються реакції іонного обміну між іонами Cu^{2+} та іонами Na^+ і K^+ . На ділянці, де $C > 4 \text{ г/дм}^3$ адсорбційна здатність зростає за рахунок іонного обміну з лужноземельними катіонами Ca^{2+} та Mg^{2+} . Наявність цих катіонів в розчині підтверджено проведеним якісним аналізом. При цьому значення рН модельного розчину змінюється в лужну область в порівнянні з вихідним розчином, що пов'язано із переходом у розчин іонів лужних і лужноземельних металів. Ізотерма сорбції описується рівнянням ізотерми Ленгмюра, яка для досліджуваної нами системи Cu^{2+} – цеоліт має вид:

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

За експериментальними результатами одержано залежність статичної активності природного цеоліту від концентрації іонів хрому Cr (VI) в розчині. За характером кривої ізотерму можна віднести до ізотерми S-подібного вигляду, що належить до ізотерми II типу, що свідчить про продовження адсорбції після утворення мономолекулярного адсорбційного шару. Утворення

мономолекулярного шару (ділянка, де $C < 1,9$ г/дм³) не компенсує повністю надлишкову поверхневу енергію. Зв'язування адсорбтиву адсорбентом продовжується і далі, що приводить до появи наступних адсорбційних шарів. Під час контакту клиноптилоліту з водним розчином іонів хрому відбувається процес іонного обміну між катіоном Cr^{3+} , який знаходиться у водному розчині, та лужними та лужноземельними катіонами Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Наявність цих катіонів в розчині підтверджено проведеним якісним аналізом.

Аналізуючи результати експериментальних досліджень сумісної адсорбції іонів купруму та хрому, встановлено, що іони купруму значно краще поглинаються сорбентом порівняно з іонами хрому. Незважаючи на однакову концентрацію іонів хрому та купруму у розчині, відбувається селективне вилучення Cu^{2+} . Як видно з результатів експериментальних досліджень, концентрація купруму на поверхні сорбенту зростає від 0,628% масових за концентрації 0,01 г/дм³ до 47,380% масових за концентрації 1 г/дм³. Концентрація іонів хрому на поверхні сорбента після адсорбції мало залежить від збільшення концентрації Cr^{3+} у вихідному розчині. Результати досліджень сумісної адсорбції іонів Cu^{2+} та Cr^{3+} вказують на можливість хроматографічного їх розділення, що робить можливим їх подальше використання.

Четвертий розділ дисертації присвячено дослідженню кінетичних закономірностей поглинання іонів Cu^{2+} природним цеолітом. Визначено, що механізм поглинання визначається дифузією іонів Cu^{2+} до поверхні зерна цеоліту (зовнішньодифузійна область) та транспортом іонів всередині пор і каналів (внутрішньодифузійна область). Наявні реакції іонного обміну протікають з великими швидкостями і не лімітують загальну швидкість адсорбції. Визначення зовнішньодифузійної області можливе лише у початкові моменти часу. Заміри зміни концентрації у часі дозволили визначити масу іонів Cu^{2+} , що поглинулася. Використовуючи основне рівняння масопередачі, визначено коефіцієнти масовіддачі. Ці значення визначались у залежності від числа обертів перемішуючого пристрою. Результати досліджень узагальнено критеріальною залежністю числа Шервуда від гідродинамічного критерію

Рейнольдса. Підтвердження експериментальних результатів виконано на основі визначення коефіцієнта масовіддачі згідно теорії локальної ізотропної турбулентності. Експериментальні та теоретичні результати задовільно співпадають. Визначення ефективних коефіцієнтів внутрішньої дифузії базувалось на експериментальних результатах та теоретичній моделі, що базується на диференціальному рівнянню молекулярної дифузії з граничними умовами першого роду. Використовувалась область регулярного режиму, для якої з рішення диференціального рівняння, яке має вид суми, брався лише перший член. Це дозволило лінеаризувати даний розв'язок і визначити ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії. Його значення дорівнює $2,194 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, що корелюється з аналогічними результатами інших сорбційних процесів.

У п'ятому розділі досліджено динаміку адсорбції окремих компонентів розчину 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 цієї залежності.

Вперше проведено експериментальне дослідження динаміки адсорбції двокомпонентної системи на природному цеоліті і встановлено хроматографічне розділення двокомпонентної системи купрум – хром у водному розчині, причому купрум витісняє хром, який також може бути адсорбований. Наглядність хроматографії видно з наведених рисунків та подано їх графічну інтерпретацію.

Запропоновано принципову технологічну схему хроматографічного розділення двокомпонентної системи купрум – хром у водному розчині та показано можливості їх використання. Одержав подальший розвиток метод послідовної адсорбції, згідно якої на першій стадії відбувається поглинання купруму (одинарна сорбція чи хроматографічне розділення), а на другій послідовно адсорбція фосфорних сполук.

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

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ 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.

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 передовых технологий. –2013. – 4/10 (64). – С. 19-22. (Index Copernicus)

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 передовых технологий – 2014. – 6/6 (72). – С. 56-60. (Index Copernicus)

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)

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)

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)

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.
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.
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.
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.
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.
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. Ґжицького. – 2014. – №3 (60). – Том 16. – Част. 3. – С. 342-346.
13. Миляник О.В. Статика поглинання двох іонів важких металів природним цеолітом /О.В. Миляник, О.М. Шквірко, Я.М. Гумницький// Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Серія "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2016. – № 841. – С. 330-334.

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.

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.

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.

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.

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.

19. Гумницький Я.М. Хроматографічне розділення іонів важких металів/ Я.М. Гумницький, В.В. Сабадаш, О.В. Милянник// Семінар «Сталий розвиток – погляд у майбутнє», Збірник матеріалів. – Львів: Видав. Львівської політехніки, 2017. – С.27.

Публікація в іншому виданні::

20. Sabadash V. Concurrent sorption of copper and chromium cations by natural zeolite. / V. Sabadash, J. Gumnitsky, O. Mylanyk, L. Romaniuk// Environmental problems. – 2017. – Vol.2, No.1. – P. 159-162.

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, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 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. A large number of heavy metal ions together with industrial wastewaters are discharged into surface water bodies and they become a significant barrier to the microbiont activity. Heavy metals enter wastewaters from non-ferrous metallurgy enterprises, electronic and radio technical industries, as well as from all the industries, where the electroplating is used. Wastewaters may contain not one, but two and more components, which complicate the interpretation of data of the study. This work evaluates the influence of heavy metals, namely, copper and chromium, upon water bodies and describes the methods of their removal. A scientifically substantiated method of selecting natural zeolite for removing heavy metals from wastewaters has been developed, subject to their ordinary and compatible presence, and the granulometric composition of natural zeolite has been investigated and, on its basis, the mean grain diameter of the adsorbent has been determined, the value of which is used for the analysis of kinetics and sorption dynamics with zeolite.

The characteristic of natural zeolite, its physical and chemical properties, the structure of zeolite crystals, sorption and ion-exchange properties are given. The fractional distribution of natural zeolite has been carried out and a distribution function has been given, based upon which the averaged diameter of zeolite grains has been determined, which is 1.88 mm. The physical and chemical characteristics of the two metals have been given, which belong to heavy metals: copper and chromium. Their toxicological characteristics have been described, which determine the need for the removal of these components from wastewaters. The maximum permissible concentrations of copper and chromium in treated waters are given.

The methods of determining the sorption capacity of natural zeolite for copper and chromium compounds and methods of analytical control of wastewater components are given. The energy-dispersion X-ray fluorescent analyzer "EXPERT 3 L", the main purpose of which is to determine the chemical composition of solid objects, has been described. Methods of conducting kinetic researches are presented in order to determine mass transfer coefficients and effective coefficients of internal diffusion.

The static activities have been determined and isotherms of adsorption of copper and chromium ions have been built, as well as of their compatible presence. The obtained dependences indicate a high selectivity for copper ions in the region of low concentrations. The mineral absorbs almost all ions of copper from model solutions up to 0.01 g/dm^3 , which indicates its chemisorption. According to our assumptions, a complex salt $M_2[Cu(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$ may be formed, where M_2 are an alkali metals that are present in the structure of clinoptilolite. The concentration within the range of $0.01 - 12 \text{ g / dm}^3$ is a transition region, where reactions of the ion exchange between Cu^{2+} ions and Na^+ and K^+ ions take place. In an area, where $C > 4 \text{ g/dm}^3$, the adsorption capacity increases due to the ion exchange with alkaline earth cations Ca^{2+} and Mg^{2+} . The presence of these cations in the solution is confirmed by a qualitative analysis. At the same time, the pH value of the model solution changes to the alkaline region in comparison with the initial solution, which is associated with the transition to a solution of alkaline and alkaline earth metal ions. The isotherm of sorption is described by the equation of the Langmuir isotherm, which for the Cu^{2+} zeolite system that we are dealing with has the form:

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

According to the experimental results, the dependence of the static activity of natural zeolite upon the concentration of chromium ions Cr (VI) in the solution has been obtained. According to the nature of the curve, the isotherm can be attributed to the isotherm S-like appearance, that belongs to the isotherm of type II, which indicates the continuation of adsorption after the formation of a monomolecular adsorption layer. The formation of the monomolecular layer (area, where $C < 1.9 \text{ g/dm}^3$) does

not compensate completely superfluous surface energy. The binding of the adsorbate by the adsorbent continues further, which leads to the appearance of further adsorption layers. During the contact of clinoptilolite with aqueous solution of chromium ions, an ion exchange process between the cation Cr^{3+} , which is in the aqueous solution, alkaline and alkaline earth cations Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} takes place. The presence of these cations in the solution is confirmed by a qualitative analysis, which has been carried out.

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 are significantly better absorbed by the sorbent compared to chromium ions. In spite of the same concentration of chromium ions in the solution, the selective removal of Cu^{2+} takes place. As it can be seen from the results of the experimental studies, the concentration of copper on the surface of the sorbent increases from 0.628% by weight at a concentration of 0.01 g/dm^3 to 47.380% by weight at a concentration of 1 g/dm^3 . The concentration of chromium ions of the surface of the sorbent after adsorption depends little upon the increase in the concentration of Cr^{3+} in the resulting solution. The results of the studies on the compatible adsorption of Cu^{2+} and Cr^{3+} ions indicate the possibility of their chromatographic separation, which makes their further use possible.

The fourth Section of the dissertation is devoted to the study of kinetic patterns of absorption of Cu^{2+} ions by natural zeolite. It has been found out that the absorption mechanism is determined 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). The existing reactions of ion exchange occur at high speeds and do not limit the overall speed of adsorption. Determination of the external diffusion region is possible only at the initial moments of time. Measurements of concentration changes in time allowed determine the mass of absorbed Cu^{2+} ions. By using the basic mass transfer equation, coefficients of mass transfer have been determined. These values have been determined depending on the speed of rotation of the stirring device. The results of the research have been generalized based upon the criterial dependence of the Sherwood number on the

Reynold's hydrodynamic criterion. The experimental results have been confirmed on the basis of determining the coefficient of mass transfer according to the theory of local isotropic turbulence. Experimental and theoretical results coincide satisfactorily. 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 region of the regular mode was used, for which only the first term was taken from the solution of the differential equation, which has the form of the sum. This allowed linearize this solution and determine the effective coefficient of internal diffusion. Its value is equal to $2.194 \text{ m}^2/\text{s}$, which correlates with similar results of other sorption processes.

In the fifth Section, the dynamics of adsorption of the individual components of the solution with copper and chromium ions on the layer of adsorbent of different heights has been studied and the initial curves have been obtained that characterize the adsorption process in the layer. An approximated Thomas model has been used to describe the adsorption dynamics, by means of which the process in a short layer is described using the exponential dependence. Time constants of this dependence have been experimentally determined.

For the first time, an experimental study of the dynamics of adsorption of a two-component system using a natural zeolite has been carried out and the chromatographic separation of the copper - chromium two-component system in an aqueous solution has been established, whereby copper displaces chromium, which can also be adsorbed. Visualization of chromatography is seen in the pictures and their graphical interpretation is given.

The principal technological scheme of chromatographic separation of the copper-chromium two-component system in an aqueous solution is given and the possibilities of their use are shown. The method of sequential adsorption has been further developed, according to which absorption of copper (single sorption or chromatographic separation) occurs at the first stage, and consecutive adsorption of phosphorus compounds occurs at the second stage.

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

LIST OF PUBLISHED WORKS BY THE THEME OF DISSERTATION

Collective monograph:

1. Gumnytsky Ya.M. Development and reproduction of resource potential of subjects of ecological-economic, tourism and eco-information systems: monograph / collective of authors; for sciences Ed. M.S Maliovany // Ya.M. Gumnytsky, O.V. Sydorчук - Lviv: Lviv Polytechnic Publishing, 2015 - p. 85 – 89.

Articles in scientific specialist editions, which are part of the scientific metric database (Scopus, Index Copernicus):

2. Sydorчук O. V. External diffusion region of adsorption of heavy metals from wastewaters / O. V. Sydorчук, Ya. M. Humnytskyi // East European Journal of Advanced Technologies. – 2013. – 4/10 (64). - pp. 19-22. (Index Copernicus)

3. Sydorчук O. V. Parallel-sequential processes of adsorption of phosphates by natural sorbents / O. V. Sydorчук, O. V. Matsuska, V. V. Sabadash, Ya. M. Humnytskyi // East-European Journal of Advanced Technologies – 2014. – 6/6 (72). - pp. 56-60. (Index Copernicus)

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)

5. Sabadash V. V. Compatible sorption of copper and chromium cations for treatment of wastewaters /V.V. Sabadash, Ya. M., O. V. Mylianyk, L. M. Romaniuk // Scientific Bulletin of the National Forest Engineering University of Ukraine: Collection of scientific and technical works. - Lviv: Editorial and Publishing Unit of the National Forest Engineering University of Ukraine - 2017 - Version 27.1. – pp.129-132. (Index Copernicus)

6. Sabadash V .V. Static adsorption of heavy metals by natural zeolite / B. B. Sabadash, Ya. M. Sydorчук, O. V. Milyanik, O. V. Luta // Scientific Bulletin of the National Forest Engineering University of Ukraine: Collection of scientific and technical works. - Lviv: Editorial and Publishing Unit of the National Forest Engineering University of Ukraine - 2017 - Version 27.3 - pp 117-120. (Index Copernicus)

Articles in scientific specialist editions of Ukraine:

7. Humnytskyi Ya. M. Change in the activity of zeolite adsorption centers relative to P_2O_5 depending on the chemical composition of industrial waste waters / Ya. M. Humnytskyi, V. V. Sabadash, N. Yu. Tsiunyk, O. V. Sydoruk // Newsletter of the Lviv Polytechnic National University: "Chemistry, technology of substances and their applications" - Lviv, 2012. – No 726. - pp. 248-251.
8. Humnytskyi Ya. M. Sorption of copper ions from aqueous solutions with natural clinoptilolite. / Ya. M. Humnytskyi, O. V. Sydoruk // Collection of scientific works "Newsletter of the Lviv State University of Health and Safety" "Technogenic and ecological safety" - Lviv, 2013. - No7. - pp. 235-241.
9. Humnitsky Ya. M. Sorption of chromium ions from aqueous solutions with natural clinoptilolite / Ya. M. Humnytskyi, O.V. Sydoruk // Newsletter of the Lviv Polytechnic National University: "Chemistry, technology of substances and their applications". - Lviv, 2013. - No761. – pp. 303-305.
10. Humnytskyi Ya. M. External diffusion kinetics of copper adsorption by natural zeolite / Ya. M. Humnytskyi, O.V. Sydoruk // Scientific Papers of Odessa National Academy of Food Technologies. - 2013. - Volume 1, No. 43. - pp. 77-80.
11. Sydoruk O. V. Technological scheme of removing phosphates from wastewaters using modified zeolites of type Z-Cu²⁺ / O. V. Sydoruk // Newsletter of the Lviv Polytechnic National University: "Chemistry, technology of substances and their applications" - Lviv, 2014 - No787. - pp. 297-300.
12. Matsuska O.V. Adsorption of phosphates from aqueous solutions by natural and modified sorbents. / O .V. Matsuska, O. V. Sydoruk, V. V. Sabadash // Scientific Bulletin of the Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies named after S. Z. Gzhytskyi - 2014 - No. 3 (60) - Volume 16 - Part 3 - pp. 342-346.
13. Mylianyk O.V. Statics of absorption of two ions of heavy metal ions by natural zeolite / O. V. Mylianyk, O. M. Shkvirko, Ya. M. Humnytskyi // Newsletter of the Lviv Polytechnic National University. Series "Chemistry, technology of substances and their application" - 2016 - No. 841. – pp. 330-334.

Published works of approbatory character:

14. Humnytskyi Ya. M. Sorption of copper ions with zeolite of different fractional composition / Ya. M. Humnytskyi, O.V. Sydorчук // Abstract of the report for the 2nd International Congress “Environmental Protection. Energy Saving. Balanced Natural Resources Management” - Lviv - 2012 – p. 155.

15. Humnytskyi Ya. M. Investigation of the sorption capacity of natural clinoptilolite in relation to zinc ions / Ya. M. Humnytskyi, O.V. Sydorчук // Abstract of the report for the International scientific-practical conference “Ecological safety as the basis of sustainable development of society” - Lviv, 2012 – pp. 212-213.

16. Sydorчук O. V. Sorption ability of Sokirnitskyi clinoptilolite in relation to cuprum and chromium ions // Abstract of the report for the All-Ukrainian Scientific and Practical Conference of Young Scientists and Students “Ecological Safety of the State” - Kyiv, 2013 – pp. 121-122.

17. Sydorчук O. V. Methods of determination of kinetic dependences of ion adsorption with zeolite of different fractional composition / Sydorчук O.V., Humnytskyi Ya. M. // Materials of the All-Ukrainian Scientific and Technical Conference “Current Problems of the Food Industry” - Ternopil, 2013 – pp. 174.

18. Mylianyk O.V. Removing heavy metal ions from wastewaters / O. V. Mylianyk, O. M. Shkvirko, Ya. M. Humnytskyi // Protection of the Environment. Energy Saving. Balanced Natural Resources Management: Works of the 4th International Congress (Lviv, September 21-23, 2016) - 2016 – pp. 127-128.

19. Humnytskyi Ya. M., Chromatographic separation of heavy metal ions / Ya. M. Humnytskyi, V. V. Sabadash, O. V. Mylianyk // Seminar “Sustainable Development - A Look into the Future”, Collection of Materials - Lviv: Publishing House of the Lviv Polytechnic National University, 2017. – p.27

Publication in another edition:

20. Sabadash V. Concurrent sorption of copper and chromium cations by natural zeolite. / V. Sabadash, J. Gumnitsky, O. Mylanyk, L. Romaniuk// Environmental problems. – 2017. – Vol.2, No.1. – p. 159-162.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	19
Розділ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ЩОДО ПРОБЛЕМ ЗАБРУДНЕННЯ ТА ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ПРИРОДНИМИ СОРБЕНТАМИ.....	24
1.1. Проблема забруднення водного басейну України.....	24
1.2. Методи очищення стічних вод від важких металів.....	27
1.3. Характеристика сорбційних методів очищення від важких металів.....	41
1.4. Використання природних сорбентів у природоохоронних технологіях...	42
Висновки до першого розділу.....	47
Розділ 2. ОБЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	49
2.1. Речовини, що беруть участь в процесі.....	49
2.1.1.Характеристика сорбенту – природного цеоліту.....	49
2.1.2. Характеристика купруму, як речовини, шкідливої для навколишнього середовища.....	53
2.1.3. Характеристика хрому, як речовини, шкідливої для навколишнього середовища.....	55
2.2. Методики визначення адсорбційної ємності сорбентів щодо досліджуваних речовин в статичних умовах.....	56
2.2.1. Методика проведення ситового аналізу природного цеоліту Сокирницького родовища	56
2.2.2. Методика визначення рН досліджуваних розчинів.....	57
2.2.3. Методика визначення купруму Cu^{2+} у розчині	58
2.2.4. Методика визначення ізотерми адсорбції щодо іонів купруму.....	59
2.2.5. Методика визначення іонів хрому у розчині.....	59
2.2.6. Методика визначення ізотерми адсорбції щодо іонів хрому.....	60
2.2.7.Методика та апаратура проведення експериментальних досліджень процесу адсорбції іонів купруму та хрому цеолітом Сокирницького родовища.....	60

2.2.8.Методика визначення адсорбційної здатності цеоліту щодо суміші іонів купруму та хрому.....	62
2.2.9.Методика визначення адсорбційної ємності цеоліту щодо фосфат-іонів у перерахунку на P ₂ O ₅ у статичних умовах.....	63
2.3. Методика визначення адсорбційної ємності клиноптилоліту в динамічних умовах.....	63
2.4. Експериментальна установка для дослідження кінетики сорбції.....	64
2.5. Методика проведення процесів адсорбційного вилучення досліджуваних компонентів стічних вод в шарі сорбенту.....	66
2.6. Одержання модифікованого сорбенту.....	66
Висновки до другого розділу.....	67
Розділ 3. АНАЛІЗ СОРБЦІЙНОЇ РІВНОВАГИ У СИСТЕМІ ПРИРОДНИЙ ЦЕОЛІТ – ВАЖКІ МЕТАЛИ.....	69
3.1. Загальні положення щодо сорбційної рівноваги.....	69
3.2. Рівновага процесу сорбції іонів купруму із водних розчинів природним клиноптилолітом.....	70
3.2.1.Фракційний розподіл клиноптилоліту.....	71
3.2.2. Рівновага процесу сорбції іонів купрума із водних розчинів природним клиноптилолітом.....	72
3.3. Рівновага процесу сорбції іонів хрому із водних розчинів природним клиноптилолітом.....	76
3.4. Дослідження рівноваги одночасної сорбції двох іонів важких металів.....	79
3.5. Дослідження рівноваги одночасної сорбції катіонів купруму (Cu ²⁺) та хрому (Cr ³⁺).....	83
Висновки до третього розділу.....	90
Розділ 4. КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ СОРБЦІЇ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ПРИРОДНИМ ЦЕОЛІТОМ.....	92
4.1. Механізм сорбції важких металів природним цеолітом.....	92
4.2. Експериментальне дослідження кінетики сорбції іонів купруму.....	94
4.3. Зовнішньодифузійна стадія процесу поглинання іонів купруму природним сорбентом.....	96

4.4. Внутрішньодифузійний процес сорбції іонів купруму на природному цеоліті.....	102
Висновки до четвертого розділу.....	107
Розділ 5. ДИНАМІКА ПРОЦЕСУ СОРБЦІЇ. ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ЗАБРУДНЕНЬ ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ.....	109
5.1. Динаміка процесу сорбції іонів купруму та хрому та їх математичний опис.....	109
5.2. Динаміка сумісної конкуруючої адсорбції іонів Cu^{2+} та Cr^{3+} в апараті колонного типу за їх одночасної присутності у розчині.....	116
5.3. Принципова схема поглинання та розділення суміші важких металів за їх різної сорбційної здатності.....	125
5.4. Використання відпрацьованого сорбенту.....	127
5.5. Технологічна схема очищення стічних вод від фосфатів за допомогою цеоліту, модифікованого купрумом.....	129
5.5.1. Опис технологічної схеми.....	130
Висновки до п'ятого розділу.....	134
ВИСНОВКИ.....	136
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	138
ДОДАТКИ.....	157

ВСТУП

Актуальність роботи. Важкі метали утворюють групу найнебезпечніших забруднювачів навколишнього середовища. У поверхневій природній воді (морях, озерах, річках, водосховищах) з промисловими стічними водами надходить значна кількість іонів важких металів, які стають істотною перешкодою в 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 дешевизною і високою ефективністю. Особливою увагою користуються 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, що наведено у дисертаційній роботі.

Представлені у літературних джерелах дані свідчать про дослідження в основному статичних закономірностей процесу адсорбції. Ці закономірності у найбільшій мірі досліджувались на природному цеоліті сорбції окремих важких металів науковими школами Львівського національного університету ім. Ів. Франка, Національного університету «Львівська політехніка» та Жешувської політехніки (Польща). У той же час кінетиці процесу і, особливо, динаміці авторами робіт не приділено належної уваги. Мало досліджувалось сумісне поглинання важких металів, враховуючи, що у стічній воді в більшості випадків знаходиться не один, а декілька компонентів-забруднювачів.

Враховуючи вище наведене, актуальним є дослідження статичної, кінетичної та динамічної 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 кафедри "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 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 (фотоколориметрія, 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 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 та не поглинає 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 і встановлено час проскоку іонів.

6. Вперше встановлено можливість хроматографічного розділення компонентів 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 технологічна схема хроматографічного очищення. Запропоновано використання відпрацьованого цеоліту для очищення стічних вод від фосфорних сполук. Результати роботи передано для використання у ПрАТ «Львівський електроламповий завод «Іскра». Наукові та практичні результати дисертаційної роботи впроваджено у навчальний процес лекційних та практичних курсів з дисципліни «Інженерна екологія» ч. II у розділи «Загальні закономірності дифузійних процесів», «Сорбційні процеси за участі твердої фази (адсорбція, іонний обмін)», «Хімічні процеси очищення середовищ» 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 наукометричних баз, 6 тез доповідей на науково-технічних конференціях та конгресах, 1 публікація в іншому виданні.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з 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.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ЩОДО ПРОБЛЕМ ЗАБРУДНЕННЯ ТА ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ПРИРОДНИМИ СОРБЕНТАМИ

1.1. Проблема забруднення водного басейну України

Надзвичайно важливим питанням сьогодення для всієї України постає збереження та покращення екологічного стану водних ресурсів. В індустріальних областях, де розміщено багато великих промислових, в тому числі металургійних підприємств, водне середовище зазнає значного негативного впливу. Жахливий стан обладнання, що перейшло в спадок ще від Радянського Союзу, яке застосовується для водовідведення та очищення стічних вод, до цього часу не зазнало необхідної модернізації і загострює складну екологічну ситуацію [1].

Переважає більшість поверхневих водних об'єктів України досягає критичного рівня забруднення, що спричинене незадовільною якістю очищених стічних вод та відсутністю централізованого водовідведення [2].

За даними Міністерства екології та природних ресурсів України у 2014 році у поверхневі води було скинуто 6354 млн. м³ стічних вод:

- не очищених – 175 млн. м³ (2,75%);
- недостатньо очищених – 748 млн. м³ (11,77%);
- нормативно чистих без очищення – 4015 млн. м³ (63,18%);
- нормативно очищених – 1416 млн. м³ (22,28%).

Стурбованість викликає проблема, яка пов'язана з надходженням важких металів у водні екосистеми [3-6]. У ХХ столітті найбільш небезпечними за шкалою стрес-факторів можна відзначити пестициди, кислотні дощі та розливи нафтопродуктів. Сьогодні ж цю позицію посідають іони важких металів, які здійснюють токсичний вплив на навколишнє середовище. Викиди стічних вод з вмістом іонів важких металів, які перевищують допустимі норми, за останні два століття збільшились настільки, що перевищили їх природне

надходження. До цього призвели підприємства, які за рахунок економії на очисних спорудах розвивали своє виробництво [7].

Серед значної кількості хімічних елементів у періодичній системі виділяють групу елементів – важких металів, атомна маса яких перевищує п'ятдесят атомних одиниць. До них належать понад сорок металів таких як: Cu, Cr, Zn, Fe, Ni, Mn, Co, Mo, Cd, Sn, Hg, Pb, V, Bi, As та інші. Багато з них, окрім Hg, Pb, As та Bi, чинять не лише негативний вплив, а й відіграють позитивну роль. Вони входять до складу речовин, необхідних для підтримки життєдіяльності організму (вітамінів, гормонів, ферментів і т.д.), що беруть участь у біологічних процесах [8-10].

При розподілі металів на категорії особлива увага акцентується на таких характеристиках, як токсичність, здатність до накопичення живими організмами хімічних речовин та здатність до накопичення хімічних речовин по ланцюгах живлення.

Антропогенними джерелами забруднення навколишнього середовища іонами важких металів є стічні води, які, інколи без очищення або ж неналежного очищення, потрапляють у природні водойми з підприємств різноманітних галузей промисловості. Лєвова частка припадає на важку промисловість, невід'ємною складовою частиною якої є гальванічне виробництво [11].

Стоки гальванічних дільниць в основному утворюються від технологічних та промивних операцій. Гальванічні стоки таких підприємств у своєму складі в переважній більшості містять не лише один, а декілька компонентів – забруднювачів, що в свою чергу призводить до додаткових проблем.

Недосконала система каналізацій, незадовільний стан інженерних споруд та обладнання для знешкодження викидів і часто їх відсутність, несанкціоновані викиди забруднюючих речовин гальванічних виробництв, розташованих в Україні, є проблемою не лише локального характеру, а охоплює більш ширші масштаби [12].

На території України виділяють такі підприємства, які здійснюють

найбільш негативний вплив на довкілля як ПАТ «Азовмаш», ПАТ «Маріупольський завод важкого машиннобудування» – м. Маріуполь; ПАТ «Південний гірничо – збагачувальний комбінат» – м. Кривий Ріг; ПАТ «Сумське НВО ім. Фрунзе», ПАТ «Насосенергомаш» – м. Суми; ПАТ «Запорізький металургійний комбінат «Запоріжсталь» – м. Запоріжжя. Недосконалість технологічних процесів на гальванічних виробництвах призводить до втрати з відходами більш ніж 80% кислот і лугів та більше 50% кольорових металів [14].

У природні водойми із металовмісними стічними водами гальванічних виробництв надходять тисячі тонн важких металів, таких як Zn – 3300 т, Ni – 2400 т, Cr – 500 т та ін. Важкі метали окрім біоаккумуляції та біомагніфікації, порушують гідрологічний режим водних об'єктів, створюючи несприятливі умови існування гідробіонтів [15].

Так, хімічна промисловість є джерелом надходження у довкілля Hg, Pb, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Zn, Se, Sr, Sn, Ti; електрохімічна промисловість – Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Se, Ti, V, W, Zn; целюлозно-паперова – Cr, Cu, Hg, Ni, Zn, Pb; керамічна – Cr, Cu, Ni, Co, Pb, Sr; металургійна – Fe, , Cr, Cu, Cd, Hg, Ni, Pb, Zn, Zr. Значним джерелом надходження важких металів у довкілля є електро- і теплоелектростанції, авіаційна промисловість та ін. Хімічний склад викидів перебуває в значній залежності від спеціалізації підприємства. Наприклад для підприємств автомобільного спрямування це сполуки Pb, для гальвановиробництв це сполуки Cu, Cr, Zn, Cd, Co [16, 17].

Метали у водному середовищі можуть перебувати у вигляді колоїдів, суспензій та розчинів [18] (табл. 1.1).

Важкі метали, потрапляючи у водне середовище, протягом тривалого періоду знаходяться в іонній формі, яка є найбільш небезпечною. Переходячи у найпоширенішу форму існування (комплекси з неорганічними та органічними сполуками), важкі метали продовжують завдавати негативного впливу. Цей негативний вплив посилюється при появі нових комплексних сполук, зміні рН середовища в кислотну область та інших чинників [19].

Форми існування речовин – забрудників у стічних та природних водах

Система	Гомогенна (однорідна)		Гетерогенна (неоднорідна)	
	Речовина, що знаходиться у вигляді окремих іонів	Речовина, що знаходиться у вигляді окремих молекул	Колоїдні розчини	Суспензії та емульсії
Форма існування речовини у водному середовищі				
Розміри, м	менший ніж 10^{-10}	менший ніж 10^{-9}	$10^{-9} - 10^{-7}$	$10^{-3} - 10^{-4}$

Токсичність важких металів у рідинному середовищі у значній мірі залежить від їхньої форми існування. У свою чергу, форма існування важких металів перебуває у залежності від ряду реакцій, серед яких слід окреслити:

- окисно – відновні реакції;
- комплексоутворюючі реакції;
- реакції гідролізу;
- процеси витіснення та розчинення;
- процеси сорбції, десорбції та інші [20].

Зміна форми перебування важких металів у водному середовищі (з іонної форми у комплексні сполуки) може призвести до:

1) зростання сумарної концентрації іонів важких металів. Це явище можна спостерігати за рахунок переходу цих металів із донних відкладів у розчин;

2) зміни токсичності металів внаслідок утворення нових металокомплексних сполук. Хелатні форми таких металів, як купрум, ртуть та кадмій, проявляють меншу токсичність ніж їх іонні форми.

3) зміни проникнення через клітинні мембрани. Проникність через клітинні мембрани організмів у металокомплексів з меншою молекулярною масою є кращою, ніж у високомолекулярних сполук [10].

1.2. Методи очищення стічних вод від важких металів

Для подолання найвагоміших та актуальних проблем забруднення

поверхневих водойм України потрібно здійснити ряд міроприємств для удосконалення та раціоналізації технологій водоспоживання, водовідведення і очищення промислових стічних вод. Для досягнення позитивних результатів щодо впровадження природоохоронних заходів необхідно попереджати [21], запобігати забрудненню стічних вод та раціоналізувати існуючі технології очищення, що дають змогу дотримуватись встановлених норм ГДК у стічних водах [22].

Стічні води перед скиданням у водойму підлягають очищенню від забруднюючих речовин. Тому, в залежності від кількості та якісного складу стічних вод, застосовують різноманітні способи та методи їх очищення. Серед численної кількості способів очищення стічних вод слід виділити: механічні, фізичні, хімічні, фізико – хімічні та біологічні [23 – 27].

Механічне очищення в переважній більшості застосовують як метод підготовки стічних вод до більш глибокого очищення. За допомогою даного методу із стічних вод можна виділити нерозчинні забруднюючі речовини шляхом проціджування, відстоювання та фільтрування. Наприклад, для затримання грубодисперсних плаваючих частинок застосовують проціджування через сита та ґрати, для видалення частинок мінерального походження (піску) перед процесом відстоювання здійснюють процес осадження. Механічним очищенням можна досягти зменшення кількості органічних забруднень до 25% (за БСК) та видалити до 95% завислих речовин [28].

До **фізичних способів очищення** стічних вод належать ті способи, де, насамперед, найвагомим фактором є температура (виморожування, випарювання, та ін.). Їх застосовують для очищення мінералізованих промислових стоків.

Хімічний метод здійснюють шляхом нейтралізації, окиснення та відновлення, додаючи у стічні води реагент, який перетворює забруднюючу речовину в нерозчинну. Даним методом можна позбутися до 25% розчинних і до 95% нерозчинних поліюгантів.

Фізико – хімічні методи застосовують для очищення стоків за рахунок зміни фізичного стану забруднюючої речовини. Види фізико-хімічних методів

очищення стічних вод: сорбція, іонний обмін, флокуляція, коагуляція, ректифікація, екстракція, іонізація, діаліз, ультра- і гіперфільтрація, а також електроліз, електрокоагуляція та інші.

Методи біологічного очищення основані на здатності мікроорганізмів розкласти неорганічні та органічні речовини – забрудники на H_2O та CO_2 . Однак в даного методу існує ряд недоліків:

- 1) токсична дія забруднюючих речовин, наприклад важких металів на мікроорганізми;
- 2) висококонцентровані стічні води перед очищенням потрібно піддавати розбавлянню, що породжує нову проблему – збільшення кількості стоків;
- 3) стабільність дотримання технологічних умов процесу;
- 4) потребує значних затрат [29].

Над вирішенням проблем, що стосується очищення стічних вод від іонів важких металів, працювали і продовжують працювати низка вчених: Мальований М.С., Гумницький Я.М., Петрушка І.М., Василечко В.О., Шкіца Л.Є., Медведєв В.В., Семчук Я.М., Warchol J., Petrus R., Kowalik P., Rup K., Prywer J., Van Scoyos G.E., Kladiwko E.J., Orzechowski Z., Wilcock P.R., Charbeneau R.J. та інші. Постійне оновлення і новітні розробки технологій очищення стічних вод не здатні повною мірою подолати масштабної проблеми в даній галузі [30].

Серед великого різноманіття методів очищення стічних вод, що містять іони важких металів, найбільш частіше застосовують наступні методи: реагентні, біо- та електрохімічні, сорбційні, мембранні, а також комбіновані [31].

Всі методи, що зазначені у вище наведеному переліку, у повній мірі не спроможні забезпечити дотримання вимог щодо поводження із стічними водами.

Для очищення залізовмісних стічних вод можна використовувати адсорбцію, електродіаліз, аерацію, зворотній осмос, реагентні та інші методи. Якщо ж ферум у рідинному середовищі входить до складу комплексів з

органічними сполуками чи перебуває у колоїдній формі, то для його знешкодження застосовують метод озонування. Для зменшення високих концентрацій феруму найчастіше застосовують реагентні методи.

Видалення ртуті із стічних вод здійснюють методом відновлення. Для проведення даного методу як відновник застосовують газоподібний гідрогенсульфур, сульфід натрію, залізний порошок, сульфід заліза.

Знешкодження марганцю проводять за допомогою: фільтрування через марганцевий катіоніт чи пісок; окиснення діоксидом хлору, озоном та іншими сполуками; аерації з одночасним використанням вапнування; реагентного методу (в якості реагенту виступає перманганат кальцію) та інші.

Сорбційні, електрохімічні, реагентні, екстракційні та ряд інших методів застосовують для виділення із стоків миш'яку. Для вибору того чи іншого методу звертають увагу на ряд показників водного середовища (хімічний склад, кислотність, форма існування розчинного миш'яку, температура середовища).

Для знешкодження у стічних водах іонів таких важких металів, як купрум, кадмій, кобальт, нікель, свинець, цинк, використовують вапняне молоко. Під час оброблення металовмісних стічних вод вапняним молоком важкі метали у комплексі із карбонатами, гідроксолями та гідроксидами випадають в осад. Для покращення якості очищення стічних вод їх піддають обробці Na_2S [32].

Реагентний метод. Для очищення стічних вод від іонів важких металів широко використовують реагентний метод, який оснований на хімічних реакціях між поллютантами і реагентами, що вводяться з утворенням нових речовин, які легко видалити зі стічних вод.

Процеси, які відбуваються при очищенні стічних вод даним методом, можна поділити на три групи:

1. нейтралізація кислот і основ;
2. окисно – відновні реакції;
3. переведення речовин – забрудників у нерозчинну форму та видалення утвореного осаду [33].

У якості реагентів використовують гідроксиди кальцію і натрію, сульфід натрію, ферохромовий шлак, сульфат заліза, пірит та ін. Найбільш широкої популярності для осадження металів здобув гідроксид кальцію, який осаджує іони металів у вигляді гідроксидів:



На практиці даний метод реалізується на станціях нейтралізації із застосуванням розчинів вапна. Перевагами методу є:

- широкий діапазон концентрацій іонів важких металів;
- простота в експлуатації;
- відсутність розділення промивних вод і концентратів;
- низька вартість реагенту.

Незважаючи на поширене використання даного способу, він має ряд суттєвих недоліків:

- потребує рівномірної подачі стічних вод на очисні споруди;
- використання вапняного молока спричиняє осадження із стічних вод кольорових металів, що перебувають у катіонній формі;
- низька швидкість протікання процесу нейтралізації;
- осад, що утворюється в наслідок протікання реакції нейтралізації між вапном та сірчаною кислотою призводить до зменшення прохідної здатності трубопроводів і забруднення фільтрів;
- залежить від низки факторів таких як, наявність та доза реагенту, необхідного для знешкодження стічних вод, концентрація кислот, що знаходяться у стічних водах, режим подачі та витрата відпрацьованих вод, що подається на нейтралізацію та інші [34].

Щорічно на підприємствах України в результаті процесу реагентної нейтралізації утворюється 10,0 - 12,5 тис. т гальваношламів [35]. Але, навіть при дотриманні оптимальних технологічних параметрів, у шлами вдається перевести не більше 95-98 % іонів металів зі стічних вод. Ситуація погіршується за наявності в очищуваній воді комплексоутворюючих речовин, наприклад солей амонію, сполук азоту і фосфору, які викликають евтрофування

водойм і, як наслідок, спричиняють додаткові труднощі при очищенні води для господарчо-побутових потреб [1].

Кількість реагенту, необхідного для знешкодження забруднюючих речовин, розраховують за умов повної нейтралізації лугів чи кислот, що присутні у стічних водах. Як правило, береться на 10% більше від встановленої (табл. 1.2).

Іони купруму, кадмію, кобальту, нікелю, плюмбуму, цинку та ряд інших металів можуть знаходитись тільки у кислому середовищі, а тому, усі наведені хімічні елементи можна знешкодити шляхом введення у забруднене рідинне середовище вапна. Проте при здійсненні осадження деяких іонів необхідною умовою є дотримання меж інтервалів рН. Наприклад, в інтервалі рН від 12 до 13 гідроксид цинку розчиняється і у розчині перебуває у вигляді цинкатів $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$ [36].

Таблиця 1.2

Необхідна кількість реагенту для осадження важких металів

Важкі метали	Кількість реагентів,г/г			
	NaOH	Na ₂ CO ₃	Ca(OH) ₂	CaO
Купрум	1,25	1,66	1,16	0,95
Нікель	1,36	1,8	1,29	0,95
Плюмбум	0,38	0,51	0,36	0,27
Ферум	1,43	1,9	1,32	1
Цинк	1,25	1,6	1,13	0,85

Реагентним методом ступінь очищення стічних вод від важких металів складає від 70 до 85%. Інша частина важких металів у кількості від 15 до 20% від вихідного сумарного їхнього вмісту залишається в «очищеній» воді, яка для відповідності нормам ГДК повинна бути розведена водою, що не містить важких металів [37].

Біохімічний метод Біохімічне очищення стічних вод промислового виробництва є не досить поширеним у нашій країні. Однак останнім часом

ведеться активна діяльність щодо розроблення та впровадження біохімічних технологій очищення стічних вод від іонів важких металів на виробництвах.

Даний процес очищення оснований на здатності мікроорганізмів використовувати речовини - забрудники в процесі своєї життєдіяльності.

Одним із найпоширеніших способів біохімічного очищення стічних вод є біохімічне окислення, що проводиться в аеротенках за допомогою активного мулу. [38]. Відомо, що поруч з ефективним видаленням різноманітних органічних сполук, активний мул може також вилучати з водних середовищ сполуки важких металів.

У 2001 році Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України розгорнув свою діяльність у напрямку комплексного дослідження антарктичних екосистем. Штами мікроорганізмів Скалодрому проявили високу стійкість до іонів важких металів. Для даних мікроорганізмів максимально допустимі концентрації іонів важких металів становили: Cu^{2+} – 1,25 г/л; Cr^{6+} – 20 г/л; Co^{2+} – 0,15 г/л; Ni^{2+} – 2 г/л; Hg^{2+} – 0,05 г/л. Однак деякі типові штами, ізольовані з інших екосистем (у тому числі кліфів), виявили ще вищий рівень стійкості до найбільш токсичних металів. Так, численні штами рослин за наявності Cu^{2+} – 1 г/л та Cd^{2+} – 0,5 г/л Cd^{2+} , а деякі колекційні штами (В3201 — В3210) — стійкі до важких металів за концентрації 0,5 г/л Hg^{2+} , 1 г/л Co^{2+} , 2 г/л Ni^{2+} , 2,5 г/л Cu^{2+} . І вражаючою є здатність трьох штамів мікроорганізмів до росту за концентрації 60 г/л Cr^{6+} у перерахунку на катіонну форму металу [39].

Отримані результати з системного вивчення стійкості антарктичних мікроорганізмів до токсичних металів, в основному до важких металів, дають змогу розробити нові біотехнології ефективного очищення будь-яких металовмісних промислових стічних вод, концентрування кольорових, рідкісноземельних і дорогоцінних металів із сильно розбавлених розчинів, а також технології мікробного вилуговування металів з промислово нерентабельних гірських порід.

На основі вище наведених даних Державне підприємство «Георесурс» (Україна) представляє нові мультифункціональні природоохоронні

біотехнології. Фундаментальною основою для даних природоохоронних технологій є Гранули. Гранули представляють собою сукупність живих мікроорганізмів та комплекс поживних речовин, що є необхідним для них. Властивості Гранул підкреслюють позитивну сторону запропонованих біотехнологій. Серед них слід виділити:

- універсальність;
- технологічну ефективність та ліквідність технології;
- дискретність;
- повну автономність;
- економічність (рис. 1.1).



Рисунок 1.1 – Очисна установка для металовмісних стічних вод

Досить перспективною стала ідея створення штучних біогеохімічних бар'єрів, які здатні зменшувати інтенсивність міграції токсичних речовин, включаючи іони важких металів.

Для знешкодження металовмісних стоків використовують біогеохімічні бар'єрні зони (біоінженерні очисні споруди), які відіграють роль природного фільтра, акумулюють та утилізують забруднення [40].

У процесі використання біотехнологічного способу детоксикації промислових вод важливе значення має вибір рослин. Вони повинні мати високу поглинальну здатність, бути досить стійкими й невибагливими до змін гідрологічного режиму й гідрохімічних властивостей води. Необхідно використати ті з них, які можна знайти в будь-який час і в достатній кількості в

навколишньому ландшафті. Всі ці вимоги стосуються вищих рослин водних угруповань, зокрема, куги озерної, рогозу, тростяниці.

Як вказують результати досліджень [40, 41], за початкової концентрації 1 мг/л поглинання купруму вищими рослинами складає 96%, для кадмію і цинку цей показник становить 85 – 87%, для марганцю і кобальту це значення коливається в межах 60 – 65%. Наведені дані є результатом досліджень протягом однієї доби, а для повного видалення іонів важких металів цей час становив 4 – 6 діб. У зимовий період поглинаюча здатність кореневої системи знижується, що в свою чергу призводить до збільшення часу перебування стічних вод на біоплато. Цей час може тривати 12 діб. Серед різних варіантів побудови біоплато найкращим визнають варіант "ботанічної площадки", яка складається з бетонного водорозподільного лотка й паралельних каналів, що відходять від нього.

Особливістю таких біогеохімічних бар'єрів є те, що вони підвищують естетичну цінність природних ландшафтів, гармонійно в них вписуються та не вимагають значних фінансових затрат [42].

Електрохімічні методи. Електрохімічний метод є перспективним напрямком для очистки стічних вод. Розробка та впровадження даного методу дозволяє створювати на виробництвах маловідходні технології очистки промислових стічних вод, тим самим запобігаючи втраті цінних металів [43].

В основі електрохімічних методів лежать наступні процеси:

- флотація домішок газами, що утворюються на електродах;
- відновлення домішок безпосередньо на аноді чи в об'ємі розчину продуктами анодної реакції;
- електродифузія домішок через мембрани (електродіаліз);
- осадження металів чи їх відновлення на катоді;
- адсорбція домішок на гідроксидах Al чи Fe, що утворюються при розчиненні електродів (електрокоагуляція).

Даний метод частіше всього пов'язаний з використанням постійного струму, тобто в основі лежать явища електролізу. Це анодне окислювання та

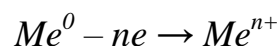
катодне відновлення, електрокоагуляція, електрофлокуляція, електродіаліз та електролітичне вилучення металів [44].

Ефект очищення залежить від властивостей стічних вод (рН, температура, загальний вміст солей), застосовуваних матеріалів для електродів, відстані між ними, щільності струму, наявності діафрагм і їхнього матеріалу, інтенсивності масообміну (перемішування) у процесі електролізу, витрати електроенергії.

Застосування електрохімічних методів доцільно при відносно високій електропровідності стічних вод, зумовленій наявністю в ній лугів, солей або неорганічних кислот (при C_{\min} солей приблизно $0,5 \text{ г/дм}^3$) [35].

Катодне вилучення металеві міді з деяких видів висококонцентрованих стічних вод застосовують на підприємствах кольорової металургії, металообробки, хімічної промисловості. Катоди виготовляють з вуглецевої або легованої сталі, а також зі свинцю, міді й алюмінію.

Серед значного різноманіття електрохімічних методів очищення стічних вод найбільш відомим є електрокоагуляція, в основі якої лежить електроліз. Даний процес проводять у електрокоагуляторах (електрохімічних реакторах). Електрокоагуляція проводиться шляхом електрохімічного розчинення (іонізації) металевих анодів під дією постійного електричного струму згідно реакції:



При взаємодії молекул води з іонами металу утворюються гідроксиди, що характеризуються підвищеними сорбційними властивостями щодо іонів важких металів.

Електрокоагуляцію можна використовувати для відновлення іонів важких металів з одночасною коагуляцією інших забруднюючих речовин, таких як нафтопродукти, мастила, ПАР та інші, тобто, проводити комплексне очищення води [45].

Так, при обробці стічної води з переважним вмістом шестивалентного хрому одночасно забезпечується високий ступінь її очищення від інших іонів важких металів при розрахунковій витраті електроенергії і металевого заліза,

необхідних для видалення з них тільки хрому. У тих випадках, коли вміст шестивалентного хрому не є переважним, ступінь очищення стічних вод від іонів важких металів визначається загальною кількістю переведеного в стічну воду заліза (загальною кількістю гідрозакису заліза, що утворилося при електролізі), так і вихідною величиною рН оброблюваної води. Для досягнення високого ступеня видалення купруму і цинку оптимальна вихідна величина рН стічних вод повинна знаходитись в інтервалі 4 - 6, а для видалення нікелю і кадмію це значення повинно перебувати у межах від 6,5 до 7,5. Орієнтована питома витрата металевого заліза для видалення зі стічних вод 1 г кожного з цих металів при оптимальних величинах рН складає відповідно 2,5 – 3; 3 – 3,5; 4 – 4,5 і 5,5 – 6 г при дотриманні цих умов і вихідної концентрації кожного з іонів важких металів до 30 мг/дм³ ступінь очищення стічної води складає 90 – 95% [46].

Метод електрофлотації проводять у електричному полі при постійному електричному струмі, насичуючи забруднене рідинне середовище бульбашками водню, які утворилися на катоді. Діаметр бульбашок відіграє значну роль під час проведення даного процесу. При електрофлотації бульбашки водню сягають незначних величин, а це покращує сам процес, даючи можливість із стічних вод видалити найменші завислі речовини, які з економічної точки зору не доцільно видаляти на основних виробничих процесах [47].

Електрофлотаційні установки застосовують для обробки невеликої кількості стічної води і технологічних розчинів при витраті не більше 20 - 40 м³/год з високим вмістом солі і низькою електропровідністю. Для очищення стічної води споживається постійний струм низької напруги 0,2 - 1,2 кВт/м³; тривалість обробки 5 – 20хв.

Метод електрофлотації створює сприятливі умови для утилізації цінних компонентів, а також здешевлює процес утворення концентратів. Використання постійного електричного струму дозволяє проводити безреагентне знешкодження забруднюючих речовин у стічних водах. А це в свою чергу відкидає ряд питань пов'язаних із нестабільною очисною спроможністю, місцем розташування насосу та ємностей для приготування і зберігання

розчинів, що займають значні виробничі площі, доставкою реагентів та ін. Можливість автоматизації процесу очищення та високий рівень технологічності роблять електрофлотацію надійним методом, який запобігає потраплянню забруднюючих компонентів у навколишнє середовище [48].

Ще одним методом вилучення із стічних вод іонів важких металів є електродіаліз. Електродіаліз – це процес переміщення іонів крізь мембрану до якої підведений електричний струм. Електродіаліз відрізняється від звичайного електролізу тим, що між електродами влаштовують напівпроникні перегородки (мембрани), які виконують роль сит. Розміри вхідних пор мембран дають змогу уникнути проходження частинок більших розмірів та пропустити крізь себе іони розчинених сполук. Внаслідок того, що рух іонів є упорядкованим, тому катіони накопичуються в катодному відділенні, а аніони – в анодному. Із утворених концентрованих розчинів регенерують важкі метали, а також цінні речовини [46].

Електролітичне вилучення металів із розчинів широко використовують у кольоровій металургії, а в галузі очищення стічних вод його можна застосовувати для вилучення металів із осадів після їх хімічного осадження. Безпосереднє вилучення металів із стічних вод, як правило, є економічно не вигідним через малу концентрацію і великий об'єм води. Придатними для вилучення металу, вважаються осадки, кількість металу в яких становить не менше 20...25 за сухою речовиною [49].

Мембранний метод очищення стоків від іонів важких металів широко вживаний і дозволяє проводити глибоке очищення стічних вод із ступенем очищення 99,8% [50]. Порівнюючи з фізико – хімічними технологіями мембранні методи мають ряд переваг:

- дана технологія дозволяє отримати з вхідного потоку максимально можливу кількість очищеної води;
- мембранні технології майже не потребують введення додаткових речовин (реагентів);
- не потребує застосування послідовних технологій, оскільки на першій ланці досягається високий ступінь очищення;

- незалежно від зміни якісного складу вхідного розчину на виході склад фільтрату буде стабільним.

Таким чином, застосовуючи цей метод для знешкодження компонентів – забрудників можна суттєво скоротити обсяги скидів та значно зменшити використання ресурсів. Очистка стічних вод з використанням мембран дає можливість застосувати безвідходну технологію очистки вод [51].

Для знешкодження іонів важких металів, що перебувають у грубодисперсному, колоїдному чи псевдоколоїдному у стані найчастіше застосовують мембранні технології, які ґрунтуються на ультра– та мікрофільтраційних процесах.

Для видалення іонів важких металів із рідинного середовища можна також застосовувати процеси розділення за допомогою напівпроникних мембран, який є більшим за осмотичний, зворотній осмос [52].

Як правило, для видалення іонів важких металів застосовують полісульфонамідні мембрани. За умов дотримання правил експлуатації мембран досягається досить високий ступінь очищення забруднених вод (табл. 1.3) [53].

Таблиця 1.3

Ступінь очищення вод на мембранах

Забруднююча речовина	Ступінь очищення, %	Забруднююча речовина	Ступінь очищення, %
Купрум	99	Гербициди	98
Хром	97	Пестициди	98
Ферум	99	Бензин	99
Плюмбум	99	Хлорбензол	99
Радій	80	Дихлоретан	99
Барій	96	Бактерії	99,99
Сульфати	99	Цистити	99,99
Ціаніди	98	Твердість	98
Органічні речовини	99,99	Інші важкі метали	99

На даний час зростає інтерес до використання найбільш ефективних та економічних методів очищення, які б забезпечували екологічну безпеку викидів очищених стічних вод. Серед великого різноманіття технологій очищення слід відзначити **сорбційні методи** із використанням природних сорбентів. Особливою увагою користуються природні цеоліти, які широко застосовують для поглинання важких металів [54, 55].

Комбіновані методи. Аналіз бази патентів України за останні десять років [56-61] свідчить про те, що в даному напрямку проводяться активні пошукові роботи найбільш ефективних, оптимальних і економічно вигідних способів очищення стічних вод, які базуються на комбінуванні декількох методів.

Комбіновані процеси є плодом оптимізації об'єднання (комбінації) декількох послідовних процесів, а тому є більш інтенсивними і нерідко є новим досягненням в галузі технології очищення водних середовищ. Як правило, поєднують традиційні методи такі як: механічний, фізичний, хімічний, фізико-хімічний, біологічний із прогресивними новітніми методами: накладання магнітного та електричного полів, ультрафільтрація, зворотній осмос, електродіаліз та інші.

Для очищення водного середовища від таких катіонів як Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} та ряду інших іонів важких металів можна застосовувати метод електродейонізації. Електродейонізація представляє собою комбінований метод, що включає іонний обмін і електродіаліз. Використання цього комбінованого методу дає змогу позбутися дифузійних обмежень. Таким чином створює можливість підвищення ефективності процесу очищення. Застосування методу електродейонізації разом із зворотнім осмосом створює можливість знизити концентрацію іонів важких металів у стічних водах від 0,01 до 0,0001 г/м³ [62].

До цього методу відноситься і один з способів, що базується на принципах дискретно-імпульсного введення енергії (ДІВЕ), розроблений в Інституті технічної теплофізики НАН України під керівництвом А.А. Долінського. Для досягнення ефекту очищення стічних вод метод ДІВЕ

реалізовує декілька видів впливу на оброблюване середовище, а саме: акустичний, електричний, магнітний, тепловий, механічний, радіаційний та хімічний [33].

Одним із перспективних методів знешкодження іонів важких металів із стічних вод є метод комплексоутворення - ультрафільтрації (КУУФ). Даний метод оснований на мембранних та хімічних технологіях водоочистки. КУУФ застосовують для розділення малоконцентрованих розчинів, які у своєму складі містять практично однакові за властивостями іони [63].

До комбінованих процесів можна також віднести ряд процесів модифікування природних сорбентів (коли в результаті модифікування досягаються певні властивості сорбентів, без яких неможливе їх застосування в наступному процесі) перед застосуванням їх в технологіях очищення водних середовищ [12].

1.3 Характеристика сорбційних методів очищення від важких металів

Процеси масопередачі відіграють важливе значення у природоохоронних технологіях та сягають значних масштабів застосування. Вони характеризуються переходом компонентів системи від однієї фази до іншої. Одним із найбільш розповсюджених видів масопередачі є сорбційні процеси.

Сорбцією називають нерівноважний процес, що призводить до перерозподілу речовин у системі між об'ємною складовою та поверхневим шаром, під час якого розчинена речовина чи газ концентруються на межі поділу фаз.

В основі класифікації сорбційних процесів лежать відмінності взаємодії сорбенту із речовиною. Розрізняють:

- абсорбцію;
- фізичну адсорбцію та хемосорбцію;
- розподілення речовини між фазами, які не змішуються;
- капілярну конденсацію [64].

Речовина, що адсорбується, називається адсорбатом, а рідина чи тверде тіло, що адсорбує їх – *адсорбентом*.

Фізичну адсорбцію та хемосорбцію розрізняють в залежності від сили взаємодії між адсорбатом і адсорбентом. Фізичною адсорбцією називається лише поверхневий процес взаємодії іонів чи молекул поверхні адсорбенту з адсорбатом внаслідок водневого зв'язку сил Ван-дер-Ваальса, електростатичних сил. Фізичну адсорбцію можна охарактеризувати такими властивостями: адсорбція \leftrightarrow десорбція; з підвищенням температури зменшується величина адсорбційної здатності; висока швидкість протікання процесу; екзотермічність; неспецифічність. Хемосорбція – це адсорбційний процес під час якого, молекули адсорбенту зв'язуються стійкими хімічними зв'язками з молекулами адсорбату, як наслідок адсорбовані молекули втрачають свою рухливість. Ознаки хемосорбції: незворотність; з підвищенням температури збільшується кількість адсорбованої речовини; енергія зв'язку адсорбат – адсорбент майже не відрізняється від теплоти утворення хімічної речовини; специфічність [65, 66].

В залежності від того в якому стані перебуває адсорбтив і адсорбент виділяють:

- адсорбцію розчиненої речовини на межі поділу фаз тверде тіло – розчин;
- адсорбцію розчиненої речовини на межі розчин – газ;
- адсорбцію розчиненої речовини рідина – рідина;
- адсорбцію газу на поверхні твердого тіла.

Дослідження адсорбції газу (CO_2) на поверхні твердого тіла (природного цеоліту) показало, що адсорбційна здатність перебуває в значній залежності від температури і в меншій мірі від швидкості газу [67]. За результатами інших дослідних даних адсорбційна здатність адсорбенту залежить від пористості, структури, хімічного складу та фізичного стану [68].

1.4 Використання природних сорбентів у природоохоронних технологіях

З метою очищення викидних газів та стічних вод використовуються різні види сорбентів, зокрема сорбенти природного походження через їх

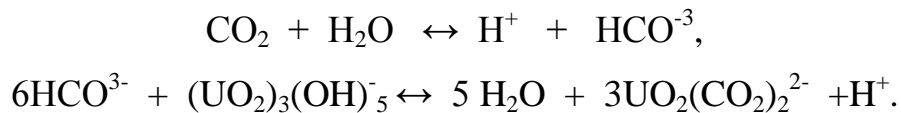
дешевизну, можливість використання або регенерації, високі сорбційні властивості, можливість модифікації, що збільшує сорбційну активність речовини, та інші позитивні сторони. До цих сорбентів, яким приділено велику увагу, належать природні цеоліти, які за походженням є алюмосилікатними мінералами вулканічного походження і у своєму складі містять оксиди металів та лужноземельні метали. До цієї групи належать клиноптилоліт та хабазит, які значно відрізняються як хімічним складом, так і топологією структури [69-72]. У літературних джерелах подається хімічний склад клиноптилоліту та хабазиту [70, 71]. З метою збільшення сорбційної здатності у роботах наводиться процес модифікації цеолітів. Враховуючи від'ємний заряд кристалічної матриці природних цеолітів, хімічна модифікація розширює спектр поглинання не лише на катіони, але і на аніони та органічні сполуки [72].

Найбільша увага у літературних джерелах приділяється статистиці процесу адсорбції, тобто визначенні максимальної кількості компонента, що може поглинутись, за даних умов, у першу чергу за температурного фактора. Математично сорбційна здатність подається у виді залежності концентрації поглинутої речовини твердим сорбентом a [г/г_{адс}] від концентрації цієї речовини у розчині c [г/дм³]. У найбільшій мірі використовуються рівняння Ленгмюра та Фройндліха, які добре описують одношарове поглинання речовин. Використовуються також моделі Ленгмюра–Фройндліха, Тота, Редліха–Петерсона, Дубініна – Радушкевича, Марчевського – Яроніса [73-76].

Для опису багаточленових моделей використовуються емпіричні моделі [74], основу яких складають моделі сорбції однокомпонентних систем. Найчастіше математичні моделі використовують прості двопараметричні моделі, параметри яких легко можна визначити методом лінійної регресії, наприклад для хрому [72, 73]. Значна увага приділяється збільшенню сорбційної здатності природних цеолітів шляхом їх модифікації, наприклад, модифікація аліфатичними амінами [77, 78]. Діаметр модифікаторів не повинен перевищувати розмір пор адсорбентів. Внесення органічних структур стабілізує протоіони, найчастіше хлору і бромю. Це відбувається за рахунок електростатичних сил взаємодії між додатнім зарядом органічних алкоамінів

та від'ємним зарядом атому оксигену кристалічної решітки [79]. У роботі [80] визначається, ефективність формування органічного шару є значно більшою, якщо модифікатор є у формі міцел, які на поверхні перегруповуються до більш стабільної одношарової поверхні, ніж подвійної. Аналіз спектрів, характерних для цеолітових мінералів, показав, що спектри мають характерне зв'язування C–CH₂ ланцюгів алілових. Ефективність модифікації у більшій мірі залежить від довжини ланцюга, ніж від модифікованої поверхні [81].

У літературних джерелах наводиться багато експериментальних даних щодо визначення статичної активності природних мінералів-адсорбентів та адсорбування ними металів. Адсорбція іонів урану дозволила встановити ізотерму адсорбції, а також уранові форми оточені 5 молекулами води, які збільшують діаметр уранілів. Сорбція U(VI) проходить через поверхневе комплексоутворення [82]. У лужному середовищі при рН 8 збільшується кількість аніонних форм уранілу. Найвищу ефективність поглинання одержано за рН=8 для розчинів, у яких домінували катіонові комплекси [83, 84]. Визначено, що відповідальним за зниження ефективності сорбції іонів U(VI) з розчинів за значення рН 9 є атмосферний діоксид вуглецю. Наведено хімічний механізм цієї взаємодії [85, 86]:



Утворені комплекси є досить тривалими та значно важче підлягають адсорбції.

Проблемі адсорбції важких металів, зокрема купруму та кадмію, на природних сорбентах присвячена робота Мсакі та Кальвета [87]. Автори роботи стверджують, що частина процесу адсорбції протікає за механізмом іонного обміну а, частина адсорбується фізично. Наприклад, максимальна статична активність адсорбції становить для купруму 0,09 ммоль/г, а іонообмінна – 0,092 ммоль/г. Для кадмію максимальна статична активність адсорбції становить лише 0,052 ммоль/г. Модифікацією силікагелю встановлено приєднання до адсорбента ряду органічних речовин, які у значній мірі змінюють фізико – хімічні властивості одержаного сорбента. Наприклад, значно змінюється

електричний потенціал системи адсорбент–рідина, де знаходиться ізоелектрична точка, при якій змінюється поверхневий заряд [88]. Ізотерми сорбції кобальту та нікелю досліджувались в інтервалі рН=1–7 на модифікованих сорбентах за концентрацій 1 – 400 мг/дм³ для одинарних та двоскладових компонентів. Стверджується, що активності сорбції для нікелю є дещо нижчими за активність кобальту. Максимальна статична активність знаходиться у границях 0,30 – 0,35 ммоль/г [89]. Аналогічні результати щодо статичної сорбції на модифікованих природних сорбентах представлено у [90].

У роботі [91] досліджувалось поглинання одинарних та двоскладових іонів важких металів на модифікованих сорбентах різними органічними речовинами. Ефективність сорбції іонів нікелю та кобальту з розчинів різної концентрації дозволило авторам встановити, що ефективність сорбції обох іонів у випадку їх окремого поглинання є однаково порівняльна. Поглинання іонів цих металів з розчинів у випадку їх сумісної присутності показало значну різницю в ефективності. Поглинання іонів нікелю характеризується значно більшою ефективністю у порівнянні до іонів кобальту. Зафіксовано значно більшу селективність іонів нікелю. Лише значно більша концентрація іонів кобальту (Co : Ni = 9 : 1) дозволила авторам збільшити концентрацію кобальту у адсорбенті. Замітимо, що, як буде показано у наших дослідженнях, аналогічна картина спостерігається за сумісного поглинання двох іонів купруму та хрому. Аналогічні дослідження проведено Віейра з співробітниками для адсорбції міді та ртуті та визначено ефективність модифікації [92].

У роботі [93] досліджено статичну активність чотирьох іонів важких металів на модифікованих сорбентах, а саме кобальту, нікелю, кадмію та свинцю. Встановлено, що активність сорбенту залежить від розмірів центрального атома сорбента та конфігурації сформованих структур. Чим вища кількість модифікатора, яким служили органічні сполуки, тим більшою є статична активність. Адсорбцію іонів титану розглянуто у [94]. Сорбцію титану проводили на модифікованому сорбенті за температури 120⁰С. Сорбцію іонів купруму, свинцю, нікелю, хрому і кадмію на різних сорбентах представлено у [95, 96].

Враховуючи, що модифікація сорбентів значно покращує статичну активність адсорбентів, даний метод рекомендується для попередньої їх обробки. У статті [97] стверджується, що модифікований хітозан має у чотири рази більшу активність за кремнезем. Оцінка добору моделей, що описують стан рівноваги та визначають максимальні значення статичних активностей, не можуть опиратись на величини відхилень теоретичних значень від експериментальних. Автори [98] вказують на основі аналізу різних моделей, що навіть для незначних вирахованих помилок, постійні моделі можуть приймати неадекватні значення. Проведені дослідження адсорбції кобальту та нікелю та їх математичний опис вказують на різні моделі ізотерм, причому у кожній моделі необхідно користуватись значенням максимальної величини показника адсорбції [99]. Статистичну верифікацію різних типів математичних моделей під час іонообмінної сорбції катіонів важких металів подано у [100, 101]. Майбутнє використання цеолітів проаналізовано у [102].

Природні цеоліти, завдяки своїм унікальним сорбційним та каталітичним властивостям, широко використовуються у різноманітних сферах діяльності, у тому числі і для очищення стічних вод від важких металів. Дослідженню цієї проблеми присвячено роботи науковців Львівського Національного університету ім. Івана Франка. Як відомо, природний цеоліт має ряд модифікацій, найбільш поширеною з них є клиноптилоліт.

Адсорбцію кадмію досліджувалось на морденті [103], кислотномодифікованому клиноптилоліті [104], природному клиноптилоліті [108]. Автори досліджували ступінь адсорбції за різних умов. На морденті за температури 150°C та рН середовища 5,3 статична активність становить $a = 3,3$ мг/г, на природному клиноптилоліті за температури 140°C та рН середовища 5,6 статична активність становить $a = 1,25$ мг/г. На кислотномодифікованому клиноптилоліті за нормальних умов статична активність становить $a = 7,41$ мг/г. У працях досліджувалось регенерацію сорбентів шляхом десорбції, яка становить 85 - 94 . Сорбцію купруму на морденті [106] та природному клиноптилоліті [107] проводили за умов сорбції – десорбції. На морденті за температури 150°C та рН середовища 6,5 статична активність становить $a = 1,02$

мг/г, на природному клиноптилоліті за температури 140°C та рН середовища 7,1 статична активність становить $a = 0,73$ мг/г. Регенерація відпрацьованого сорбенту нітратною кислотою становила 100.

За допомогою цеолітів проводилось концентрування слідових кількостей важких металів та хлорорганічних речовин CHCl_3 [109]. Для органічних сполук статична активність становить $a = 7,4$ мг/г, що є значно вищою за деякі метали. Ці особливості розглянуто в узагальнюючій статті [111].

Авторами досліджувалось поглинання мангану та визначено його статична активність становить $a = 0,58 - 1,4$ мг/г [110], лантаноїдів [112] та люмінесцентних речовин [113].

Дослідження хрому проводилось на закарпатському морденіті [114] та клиноптилоліті [115]. Встановлено, що на морденіті статична активність для хрому становить $a = 2,4$ мг/г, а на клиноптилоліті $a = 3,5$ мг/г. Показано можливість регенерації з 80 - 95 десорбції.

Авторами досліджень сорбції вивчалось поглинання інших металів в основному на клиноптилоліті. До цих досліджень належить поглинання марганцю [116], свинцю [117], а також рідкоземельних елементів: тербію [118, 120, 122], церію [119], скандію [121], самарію [123].

У всіх наведених вище роботах досліджувалась лише статична активність за певних умов проведення процесу. Автори не досліджували ізотерми сорбції, механізм сорбції, наявність адсорбційної та іонообмінної стадій, кінетики процесу та визначення кінетичних коефіцієнтів, динаміки сорбції та визначення часу проведення процесу до проскоку сорбованої речовини.

Висновки до першого розділу

1. Стічні води промислових, комунальних, сільськогосподарських виробництв є джерелами забруднення природних водойм різними компонентами-забруднювачами, концентрація яких у багатьох випадках

перевищує нормативні показники. Одними із найбільш небезпечних забруднювачів є важкі метали.

2. Одним із ефективних методів очищення є сорбційні із застосуванням різних типів сорбентів. До найбільш ефективних сорбентів належать природні сорбенти, серед яких виділяються ефективнію та дешевизною природні цеоліти. Ряд робіт висвітлює проблему модифікації природних сорбентів, що сприяє зростанню їх активності.

3. Наведені літературні джерела вказують на дослідження лише статичної активності адсорбції під час поглинання із однокомпонентних розчинів лише одного компонента.

4. Мало досліджень присвячено дослідженню адсорбції двох- та багатокомпонентних систем.

5. Відсутні дослідження механізму, кінетики та динаміки адсорбції важких металів на природних сорбентах.

Враховуючи токсичність важких металів, необхідність їх очищення перед скидом до природних водойм, відсутність дослідження статички, механізму поглинання, кінетики та динаміки і розробки технологічних схем на їх основі, виникає необхідність провести експериментальні дослідження цих факторів на основі одно- та двокомпонентних систем важких металів. Необхідно створити математичні моделі для опису даних явищ та визначити статичні та кінетичні параметри.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Речовини, що беруть участь в процесі

2.1.1. Характеристика сорбенту – природного цеоліту

Природний цеоліт належить до речовин вулканічного походження і відноситься до групи алюмосилікатів. Враховуючи той факт, що сорбент є природного походження, його властивості визначаються для кожної проби. У залежності від даної проби можуть бути відхилення у хімічному складі. З мінералогічної точки зору та топологічної структури основою цеоліту Сокирницького родовища Закарпаття є клиноптилоліт. Структура клиноптилоліту наведена на рис. 2.1.

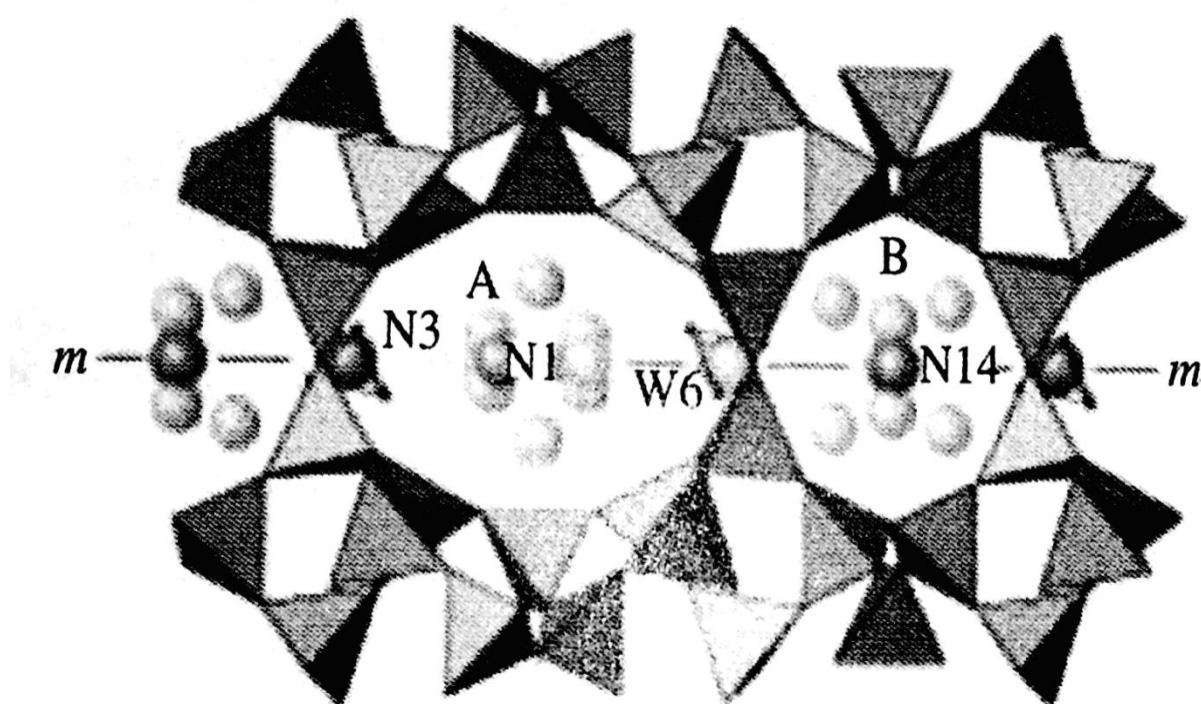


Рисунок 2.1 – Структура природного цеоліту типу клиноптилоліт [69]

Клиноптилоліт відноситься до групи цеолітів, які є мікропористими алюмосилікатними мінералами, що зазвичай використовують як адсорбенти [101, 111]. Структура клиноптилоліту шарувата (листоподібна). Залишаючись

справжнім каркасним силікатом, де кожен кисень зв'язаний з іоном кремнію чи алюмінію (у співвідношенні $[(Al+Si)/O = 1/2]$), він має листоподібну структурну організацію. Листи зв'язані один з одним кількома зв'язками, які досить широко відділені один від одного. Листи містять відкриті кільця почергово із вісьмома та десятьма сторонами. Ці кільця складаються у стоси одне на інше від листа до листа, формуючи канали крізь кристалічну структуру [102].

Характерною особливістю цеолітів є однорідна структура міжкристалічного пористого простору з вікнами точно визначеного розміру. Наприклад, діаметр каналів для клиноптилоліту дорівнює $0,38 \div 0,62$ нм, а вільний внутрішньо-кристалічний об'єм сорбенту становить 0,34 від загального об'єму цеоліту. Розмір каналів визначає розмір молекул чи іонів, що можуть пройти крізь ці канали, тому цеоліт може поводитись, ніби хімічне сито, дозволяючи одним іонам проходити наскрізь, в той же час блокуючи інші [141].

Хімічний склад цеоліту, поданий у літературі, містить наступні компоненти (мас. ч.): $SiO_2 - 70.21$; $Al_2O_3 - 12.27$; $Fe_2O_3 - 1.2$; $FeO - 0.55$; $TiO_2 - 0.14$; $MnO - 0.073$; $K_2O - 3.05$; $Na_2O - 1.77$; $CaO + MgO - 10.604$.

Склад клиноптилоліту відповідає такій формулі:



Визначений нами хімічний склад використовуваної партії природного цеоліту за допомогою рентгенофлуоресцентного аналізатора «EXPERT 3L» дозволив встановити наступний склад цеоліту (мас. ч.): $Si - 63.207$; $Al - 6,873$; $Fe - 5.475$; $Cu - 0,004$; $Ti - 0.572$; $Mn - 0.075$; $K - 9,238$; $Na - 0.781$; $Ca - 11,438$; $Mg - 1.329$. У досліджуваних зразках не виявлено хрому.

Питома поверхня клиноптилоліту, визначена за водою, становить $59 \text{ м}^2/\text{г}$ [101].

Основним елементом цеолітового скелету є тетраедр, у центрі якого є атоми алюмінію чи силіцію, а кругом них розміщено чотири атоми кисеню. Таке розміщення викликає від'ємний заряд, який компенсується одновалентними чи двовалентними катіонами лужних чи лужноземельних

катіонів. Важливим показником є співвідношення оксидів силіцію до алюмінію, яке згідно літературних даних становить 4,25 – 5,25. Згідно аналізу хімічного складу даної партії цеоліту це співвідношення складає 5,11.

Структура клиноптилоліту ніколи не руйнується під надвисоким тиском, щоб зруйнуватися, потребує температур, за яких плавиться скло, і не може бути нічим зміненою хімічно, за винятком надзвичайно їдких (каустичних) або кислих умов [29].

Для алюмосилікатних цеолітів важливою характеристикою є відносний вміст Si та Al у каркасах. За відношенням Si/Al можна відмітити три групи: висококремнієві — фер'єрит, клиноптилоліт, морденіт, гейландит; проміжні — філіпсит, офретит, фожазит, шабазит; високоалюмінієві — толесоніт, натроліт, скалезит, лизоліт, гонардит. Зі зростанням частки алюмінію в цеолітному каркасі збільшується об'ємна ємність [54].

Пориста структура цеоліту містить активні обмінні катіони і обумовлює унікальні адсорбційні, катіонообмінні та каталітичні властивості цих мінералів. Різниця в ефективному діаметрі вхідних вікон має важливе практичне значення для адсорбції газів, рідин та молекулярно-ситового розподілу сумішей. Кількість молекул цеолітної води, а також види та кількість інших молекул, які можуть бути адсорбовані, визначаються об'ємом вільного внутрішньокристалічного простору. Така класифікація допомагає оцінити можливості використовувати цеоліти як іоніти та адсорбенти. Від хімічного складу цеоліту залежать також термічна стабільність решітки, хімічна стійкість до кислих середовищ, адсорбційна здатність та ін.

Алюмосилікатні цеоліти розділяють на основні групи: морденіту, гейландиту; філіпситу; шабазиту та інші. Природний цеоліт утворює, як правило, білі, іноді безбарвні та прозорі, рідше — червонуваті, коричневаті та зеленкуваті кристали будь-яких кристалографічних сингоній. Твердість — 5–5,5 (за мінералогічною шкалою); густина — 1,9–2,8 г/см³; межа міцності при стисканні — 8–15 МПа; питома теплоємність — 0,83–1 кДж/(кг·К), теплопровідність — 0,14 Вт/(м·ч·К). Цеоліти не розчинні у воді, кислотах,

лугах та органічних розчинниках. Термостійкі в межах температур до 500 °С (найбільшу термостійкість виявляє клиноптилоліт) [124].

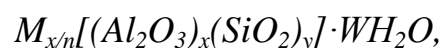
Цеоліти існують в природі і на сьогоднішній день відомо більше 30 видів і так само виробляються в лабораторних умовах (синтетичні цеоліти). Синтетичних цеолітів налічується більше 100 видів.

Структура цеолітів:

- цеоліти здатні віддавати і знову поглинати воду в залежності від температури і вологості;
- цеоліти здатні до іонного обміну (селективно виділяти і знову вбирати різні речовини);
- цеоліти здатні обмінювати катіони (позитивно заряджений іон).

Застосування природних цеолітів в промисловості було обмежено із-за малої абсорбційної спроможності і малих розмірів молекул речовин, що адсорбуються. При правильному виборі умов модифікування – цеоліт діє як каталізатор, що призводить до хімічного перетворення адсорбованих молекул в бажаному напрямку [55].

Природні цеоліти нагадують алюмосилікатні каркасні структури, склад яких може бути виражений загальною формулою [69] :



де M - n -валентний катіон металу, здатного до іонного обміну;

W - кількість молекул води;

x/n - від 1 до 5.

Фізичні характеристики цеолітів: питома вага $\rho_s = 2,38$ кг/дм³; об'ємна вага в щільному стані $\rho_{\max} = 1,41$ кг/дм³; об'ємна вага в рухомому стані $\rho_{\min} = 1,17$ кг/дм³; питома поверхня $S = 229,1$ м²/г; сумарна ємність поглинання катіонів $E_{\text{сум}} = 40$ мг-екв/100г; ємність поглинання катіонів тільки зовнішньою поверхнею цеоліту $E_{\text{пов}} = 2,44$ мг-екв/100г. Хімічний склад природних цеолітів, на відміну від синтетичних, вважається стабільним. Наявність шкідливих елементів не перевищує: плюмбуму — 0,003%; цинку — 0,04%; купруму — 0,0015%; арсену — 0,0001% [124].

На сьогоднішній день прийнято розділяти цеоліти за розмірами пор в їх структурі:

NaA - 4 (4 Å);

CaA - 5 (5 Å);

NaX - 8 (10 Å);

CaX - 9-10 (13 Å).

Найбільше застосування отримали цеоліти NaA, CaA, NaX, CaX. Перша частина позначення – це переважний у цеоліті метал, що здатний до обміну, друга – тип решітки (A чи X).

Внутрішня питома поверхня цеолітів типу NaA і CaA – 750-800 м²/м³, типу CaX – 1030 м²/м³ [69].

Залежно від виду - цеоліт отримав величезне застосування в житті людини. Використання модифікованих цеолітів X і Y в якості основи каталізаторів крекінгу нафтових фракцій дозволило помітно підвищити ефективність цього процесу не менш ніж на 30%. Все це визначає велику практичну важливість цеолітів як інтенсифікаторів адсорбційних і каталітичних процесів.

2.1.2. Характеристика купруму, як речовини, шкідливої для навколишнього середовища

Останніми роками особливість природних цеолітів до поглинання різних компонентів використовують для очищення природних і стічних вод, утилізації різноманітних відходів, розроблення селективних методик концентрування, розділення та визначення токсичних речовин. Зокрема з'ясовано, що природні цеоліти ефективні адсорбенти важких металів [74, 97, 108], наприклад, іонів купруму.

Хоча купрум не є найнебезпечнішим токсином (друга група токсичності) і швидкість його поглинання, утримання та виведення не призводять до підвищеного вмісту купруму в організмі, проте при хворобах, що викликають порушення цього механізму, тривала адсорбція купруму може викликати цироз печінки. Зафіксовані гострі отруєння людей при вживанні з питною водою

купруму при дозі 0,14 мг/кг і вище. Цей метал токсичний для більшості прісних безхребетних [125].

Купрум є малотоксичний для людини, не має кумулятивних властивостей. Канцерогенні і мутагенні властивості не встановлені. Слабка токсичність купруму пояснюється його проміжним положенням між м'якими і сильними кислотами за характером утворення зв'язків.

У воді токсичність виражена слабше, ніж у інших середовищах, оскільки частина цих іонів зв'язана з нею у вигляді карбонатів і залишається недоступною для гідробіонтів [143].

Вміст Cu^{2+} в природних прісних водах коливається від 2 до 30 мкг/дм³, в морських водах - від 0,5 до 3,5 мкг/дм³. Підвищені концентрації купруму (до декількох грамів у літрі) характерні для кислих гірничих вод.

У природних водах найчастіше зустрічаються сполуки Cu(II) . Зі сполук Cu(I) найпоширеніші важкорозчинні у воді Cu_2O , Cu_2S , CuCl . При наявності у водному середовищі лігандів поряд з рівновагою дисоціації гідроксиду необхідно враховувати утворення різних комплексних форм, що перебувають у рівновазі з акваіонами металу.

Існуючі допустимі концентрації шкідливих речовин у воді водних об'єктів, обмежують вміст купруму для водоймищ господарсько-питного водопостачання на рівні 0,1 г/м³, а для водоймищ рибогосподарського призначення 0,005 г/м³ [126].

Cu міститься в організмі в основному у вигляді комплексних органічних сполук і відіграє важливу роль в процесах кровотворення. Нестача іонів купруму в організмі здібна блокувати SH-групи білків, а також ферментів, чим порушують їх каталітичну функцію. Солі купруму підвищують проникливу здатність мембран, руйнуючи еритроцити, викликають розлад нервової системи, нирок та печінки, знижують імунобіологічну реактивність, подразнюють зуби та слизову оболонку, викликають гастрити, язву шлунка [144].

Внаслідок потрапляння CuSO_4 у шлунок, виникає нудота, блювота, болі в епігастальній області, пронос, швидке підвищення вмісту гемоглобіну в плазмі

крові і у сечі, зниження резистентності еритроцитів, жовтяниця, анемія, тощо. Можлива сульфгемоглобінемія, білірубінемія. За прояву гострої ниркової недостатності та крововиливи на слизовій оболонці шлунку та кишківника, осередкові та розлиті некрози печінки і нирок, нефроз, можливі летальні наслідки. Описано гострий гастроентерит внаслідок споживання води, що містить Cu (44 мг/л). Під час попаданні всередину солей міді за дози 0,2–0,5 г викликає блювота, 1–2 г спричинює важкі, іноді летальні отруєння.

Для кількісного визначення вмісту Cu^{2+} в роботі використовуємо калій йодид, який при взаємодії з іоном купруму утворює вільний йод.

2.1.3. Характеристика хрому, як речовини, шкідливої для навколишнього середовища

Важкі метали утворюють групу найнебезпечніших забруднювачів навколишнього середовища. У поверхневій природній водоймі (моря, озера, річки, водосховища) з промисловими стічними водами надходить значна кількість іонів важких металів, які стають істотною перешкодою в життєдіяльності мікробіонтів.

Хромування поверхонь металевих виробів широко застосовується на сучасних гальванічних виробництвах. Електроліти, що використовуються при хромуванні, через певний час роботи забруднюються катіонами заліза та іншими домішками і це вимагає їх частковій або повній заміні. Велика кількість вод, що містять розчинні сполуки хрому, утворюється при промиванні деталей після електролітичних ванн. Значні кількості можуть надходити у водойми зі стічними водами фарбувальних цехів текстильних підприємств, шкіряних заводів і підприємств хімічної промисловості. Скидати такі води та відпрацьовані електроліти без очищення у відкриті водоймища заборонено. Отже, вилучення сполук хрому являє собою складне, але водночас важливе науково-технічне та екологічне завдання [142].

Сполуки три- та шестивалентного хрому виявляють протилежну фізіологічну дію. Якщо мікрокількості сполук Cr(III) відіграють важливу роль у метаболізмі ссавців, то сполуки Cr(VI) виявляють токсичну дію на біологічні

системи та канцерогенну – на людей. Порівняно зі сполуками Cr(III) сполуки хрому(VI) є розчинними в широкому інтервалі рН, мають більшу мобільність, а тому є більш небезпечними для живих організмів. Крім того, шкідливий вплив шестивалентного хрому посилюється внаслідок того, що негативно заряджені йони HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ обмежено зазнають сорбування глинами, що сприяє підвищенню їхньої мобільності та посиленню небезпечної дії [127].

У річкових незабруднених і слабо забруднених водах вміст хрому коливається від декількох десятків часток мікрограма у літрі до декількох мікрограмів в літрі, у забруднених водоймах вона досягає декількох десятків і сотень мікрограмів на літрі. Середня концентрація в морських водах – 0,05 мкг/дм³, в підземних водах – зазвичай у межах $n \cdot 10$ – $n \cdot 10^2$ мкг/дм³ [128].

Вміст хрому у водоймах господарсько-питного використання не повинен перевищувати ГДК для Cr (VI) 0,05 г/м³. ГДК у воді водойми, яка використовується в рибогосподарських цілях, для Cr (VI) – 0,001 г/м³ [126].

2.2. Методики визначення адсорбційної ємності сорбентів щодо досліджуваних речовин в статичних умовах

2.2.1. Методика проведення ситового аналізу природного цеоліту Сокирницького родовища

В умовах експериментів для ситового аналізу було відібрано пробу природного цеоліту масою $m = 600$ гр. Оскільки матеріал є неоднорідним, то універсальної методики відбору проб не існує.

Суть ситового аналізу полягає у просіюванні досліджуваного матеріалу через сита з різними діаметрами входних отворів. Для процесу розсіювання були взяті сита з діаметром отворів 0,5 мм, 1 мм і 2 мм. Ситовий аналіз здійснювали вручну. Час просіювання тривав 10 хв. Таким чином клиноптилоліт розділили на 4 фракції:

1 фракція - $d_3 < 0,5$ мм;

2 фракція - $d_3 = 0,5-1$ мм;

3 фракція - $d_3 = 1-2$ мм;

4 фракція - $d_3 > 2$ мм.

2.2.2. Методика визначення рН досліджуваних розчинів

Потенціометричне визначення рН є найточнішим, широковживаним методом для з'ясування активної кислотності середовища, у тому числі й об'єктів довкілля.

Датчиком рН розчину (індикаторним електродом) є скляний електрод, електрорушійна сила (ЕРС) якого залежить від концентрації іонів гідрогену в розчині. Скляний електрод належить до іонселективних електродів мембранного типу, активна частина яких виготовлена із спеціального електродного скла.

Надзвичайно висока селективність скляних електродів до іонів гідрогену зумовлена хімічною природою скла, яке є сплавом силікатів лужних та лужноземельних металів. Як відомо, солі слабкої силікатної кислоти у водному розчині підлягають гідролізу. Цей процес відбувається і на межі поділу фаз скло-розчин, у цьому разі іони лужних металів обмінюються на йони гідрогену з розчину. На поверхні скла утворюється шар гелю (желеподібної маси) силікатної кислоти товщиною 1–100нм, у якому і відбувається (іонообмінна реакція з розчином, під час якої іони гідрогену з розчину потрапляють у цей поверхневий шар і витісняють з нього катіони натрію або літію, що є в склі. Отже, на межі поділу фаз скло-розчин відбуваються реакції, які й визначають потенціал скляного електрода стосовно розчину.

Усередині скляного електрода міститься контактний електрод – срібний дріт, покритий тонким шаром хлориду аргентуму, опущений у стандартний 0,1н розчин хлорної кислоти. Різниця потенціалів, яка виникає на скляній мембрані є функцією різниці концентрації іонів гідрогену в стандартному і досліджуваному розчині. Потенціал скляного електрода порівнюють потенціометрично з потенціалом стандартного хлорсрібного насиченого електрода порівняння.

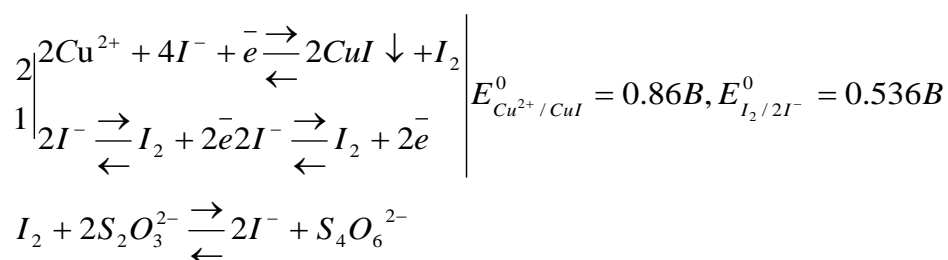
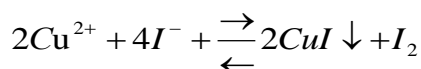
Калібрування скляного електрода і рН-метра в цілому виконують за допомогою буферних розчинів. Такі розчини готують із реактивів класу для

pH-метрів, які випускають у вигляді фіксаналів, розрахованих на приготування 1000мл буферного розчину кожного найменування.

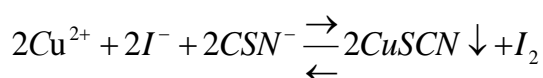
Для визначення pH досліджуваних розчинів застосовували потенціометричний метод. Визначення проводили на іонімірі з використанням селективного електрода відповідно до стандартної методики. Для визначення pH в інтервалі 2...12 брали 25 мл досліджуваного розчину. Результат виводили шляхом усереднення трьох паралельних експериментів [140].

2.2.3. Методика визначення купруму Cu^{2+} у розчині

В основі визначення Cu^{2+} у розчині лежить реакція:



Для зменшення витрати KI до розчину купруму (II) додають суміш KI + KCSN . При цьому протікає реакція:



Внаслідок протікання якої, витрата KI зменшується у два рази. Індикатором служить розчин крохмалю.

Оскільки вищенаведені реакції протікають за методом заміщення, то кількість титранту $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ дорівнює кількості I_2 , а отже і кількості Cu^{2+} .

Методика визначення. В колбу з аналізованим розчином Cu^{2+} додають 10 мл 1 М розчину H_2SO_4 , 10 мл суміші KI + KCSN і негайно титрують розчином тіосульфату натрію до переходу жовто-коричневого забарвлення в ясно-жовте. Потім додають 5 мл розчину крохмалю, який забарвлює аналізований розчин у синій або синьо-фіолетовий колір, і продовжують

титрувати до переходу синього або синьо-фіолетовий забарвлення в бузкове, спричинене кольором осаду CuSCN .

Записують об'єм тіосульфату натрію, витраченого на титрування, і розраховують кількість купруму (II) в розчині [141] з врахуванням молекулярної маси купруму $M(\text{Cu}^{2+}) = 63,54$ г/моль.

2.2.4. Методика визначення ізотерми адсорбції щодо іонів купруму

Визначення сорбційної здатності клиноптилоліту проводили за статичних умов при температурі 20 ± 1 °С. Модельний розчин готували на дистильованій воді, змінюючи концентрацію Cu (II) від 0,01 до 20 г/дм³. Одночасно за допомогою рН-метра було виміряно значення рН вихідного розчину, що становило 2,56. У конічну колбу вміщували ~ 1г підготованого адсорбенту і 250 мл розчину солі Cu (II). Приготовані розчини перемішували, а потім залишали у стані спокою, повторюючи такі операції через кожних 12 год. Через 48 год від початку експерименту відбирали пробу та визначали концентрацію Cu^{2+} у розчині (С) за методикою, описаною у розділі 2.2.3.

2.2.5. Методика визначення іонів хрому у розчині

Для дослідження сорбційної здатності цеоліту щодо іонів хрому в статичних умовах готували розчин $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, що містив 1г/дм³ іонів Cr^{3+} . Для визначення концентрації хрому (III) та (VI) у модельних розчинах застосовували атомно-абсорбційний метод. Метод визначення хрому (VI) базується на вимірюванні світлопоглинання в діапазоні довжин хвиль від 540 до 550 нм забарвленої (червоно-фіолетового кольору) комплексної сполуки, що утворюється в результаті реакції 1,5-дифенілкарбазиду з біхромат-іонами аналізованої проби води в кислому середовищі та визначенні концентрації хрому (VI) за значенням оптичної густини розчину. Для визначення загального хрому сполуки хрому попередньо переводять в хром (VI) шляхом окислення надсірчаноокислим амонієм, після чого визначають вміст хрому (VI) в обробленій 1,5-дифенілкарбазидом пробі.

Вміст хрому (III) визначають за різницею вмісту загального хрому і хрому (VI). Для визначення концентрації загального хрому в досліджуваному розчині в мірну колбу на 50 мл вносять 2 мл проби, що містить хром. В іншу колбу розчин хрому не вносять, потім в кожену колбу додають 5 см³ розчину HNO₃, 5 см³ розчину 25% (NH₄)₂S₂O₈. Розчин доводять дистильованою водою до 100 см³. Розчини кип'ятять, упарюючи до об'єму приблизно 50 см³, охолоджують і переносять в мірні колби ємністю 100 см³. Потім в кожену колбу вносять 1 см³ розчину 20% сірчаної кислоти, 0,3 см³ концентрованої ортофосфорної кислоти, 2 см³ розчину 1,5-дифенілкарбазиду з масовою концентрацією 5 г/дм³, доводять до мітки дистильованою водою і перемішують [142].

2.2.6. Методика визначення ізотерми адсорбції щодо іонів хрому

Процес адсорбції проводили за статичних умов при температурі 20±1 °С. Визначення адсорбційної здатності клиноптилоліту здійснювали на модельних розчинах, приготуваних із дистильованої води та біхромату калію, змінюючи концентрацію Cr (VI) від 0,005 до 5 г/дм³. Приготований розчин K₂Cr₂O₇ в об'ємі 200 мл і наважку клиноптилоліту ~ 1г поміщали у конічну колбу і піддавали механічному перемішуванню кожних 12 год, а потім залишали у стані спокою. Такі операції проводились протягом 2 діб. Через 48 год. від початку досліду відбирали пробу та аналізували її на вміст Cr (VI) у розчині.

Для визначення хрому виконували вимірювання фотоколориметричним методом. У якості реагенту застосовували дифенілкарбазид. Аналізовані проби піддавали розбавленню дистильованою водою, оскільки вміст хрому у розчинах знаходився у великій концентрації. Концентрації хрому визначали за методиками, описаними у розділі 2.2.5 [142].

2.2.7. Методика та апаратура проведення експериментальних досліджень процесу адсорбції іонів купруму та хрому цеолітом Сокирницького родовища

Для проведення даного дослідження наважка мідного купоросу

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ масою 3,93г і хрому нітрату $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 4,58 г вносились у колбу об'ємом 1л. Солі розчинялись у дистильованій воді. Вміст ретельно перемішувався до повного розчинення. розчин доводили до об'єму 1л. В готовому розчині співвідношення масових кількостей іонів купруму та хрому складало 1:1.

З приготованого розчину відбиралось 6 проб об'ємом: 2мл, 10 мл, 20 мл, 40 мл, 80 мл і 120 мл, 160 мл, 200 мл, і вносились у мірні колби об'ємом 200мл. Вміст кожної з проб доводився дистильованою водою до мітки та вносились у ємність наважку 2 г природного цеоліту.

Вміст кожної з проб перемішувався і закривався кришкою для настоювання його впродовж трьох діб у термостаті за температури $20 \pm 0,5$ °С.

Через три доби розчин відфільтровувався, а цеоліт висушувався до постійної маси.

За допомогою рентгенофлуорисцентного аналізатора визначаємо кількість поглинутих йонів купруму і хрому [141, 142].

Енергодисперсний рентгенофлуорисцентний аналізатор "EXPERT 3L" (рис. 2.2) призначений для визначення масової частки елементів з атомним номером від 12 (магній) до 92 (уран) в однорідних монолітних зразках.



Рисунок 2.2 – Енергодисперсний рентгенофлуорисцентний аналізатор "EXPERT 3L"

Аналізатор "EXPERT 3L" є універсальним приладом, який оперативно та без зміни калібрування і повторного настроювання визначає масові частки (%) хімічних елементів у зразках довільної форми і невідомого складу. Також за результатами визначення кількісного складу зразка прилад автоматично визначає концентрацію відповідно до існуючих нормативних документів. В аналізаторі реалізовано метод енергодисперсного рентгенофлуорисцентного аналізу (РФА) речовин.

Перевага цього методу перед іншими - повне збереження об'єкта аналізу від пошкоджень. Метод дозволяє визначити склад шару речовин об'єкта, який аналізується товщиною від 10 мкм до 1 мм в залежності від щільності і складу шару. Принцип дії РФА полягає в збудженні атомів досліджуваного об'єкта зовнішнім джерелом іонізуючого випромінювання та подальшої реєстрації характеристичного рентгенівського випромінювання (ХРВ) атомів. Енергія ХРВ залежить від структури зовнішнього енергетичного рівня атома конкретного хімічного елемента.

Якісний аналіз вмісту елементів на поверхні сорбенті здійснювали допомогою рентгенівського спектрометра шляхом визначення енергії ліній ХРВ від об'єкта. За значенням енергії ліній ХРВ ідентифікувати наявні елементи. Кількісний аналіз проводили шляхом встановлення пропорційності між інтенсивністю ХРВ елемента і його вмістом в об'єкті контролю [141, 142].

2.2.8. Методика визначення адсорбційної здатності цеоліту щодо суміші іонів купруму та хрому

Розчини, що містили суміш важких металів аналізували наступним чином. Для визначення концентрації купруму відбирали пробу в кількості 20 мл та аналізували відповідно до п. 2.2.3. та 2.2.4. В умовах експерименту одночасна присутність в розчині іонів хрому та купруму не впливає на результат експериментів.

Для визначення концентрації хрому з досліджуваного розчину відбирали 2 мл проби. Вміст іонів хрому в досліджуваному розчині визначали відповідно до п. 2.2.5 та 2.2.6 [148, 154, 156].

2.2.9. Методика визначення адсорбційної ємності цеоліту щодо фосфат-іонів у перерахунку на P_2O_5 у статичних умовах

Мета роботи полягає у дослідженні та підвищенні адсорбційної ємності клиноптилоліту щодо фосфатів та з'ясуванні механізму їх адсорбції, одержанні модифікованих цеолітів для збільшення ступеня вилучення фосфатів зі стічних вод. Задача полягає у модифікації і відпрацюванні модифікованого сорбенту після Cu^{2+} .

Дослідження адсорбції фосфатів цеолітом типу клиноптилоліт проводили в статичних умовах на прикладі одно-, дво-, трьох заміщених калій фосфатів та ортофосфорної кислоти.

Суть методу полягала у гідролізі фосфорнокислих солей до ортофосфорної кислоти, одержанні забарвленої комплексної сполуки цієї кислоти з молібдат-ванадатом амонію та визначенні оптичної густини забарвленого розчину.

Для визначення адсорбційної ємності цеоліту щодо фосфат-іонів у скляні колби поміщали по 200см^3 розчинів H_3PO_4 , KH_2PO_4 , K_2HPO_4 та K_3PO_4 , приготованого в дистильованій воді, при різних початкових концентраціях ($C=25-750\text{ мг/дм}^3$), і додавали однакові наважки цеоліту (1 г).

Діапазон концентрацій відповідав концентрації фосфатів у реальних стічних водах. Колби герметично закривали і залишали при періодичному перемішуванні на дві доби при температурі $+20^\circ\text{C}$. Пробу розбавляли у 0-50 разів в мірній колбі на 100 мл, додавали 25 мл реактиву А та аналізували на фотоелектроколориметрі КФК- 2[140, 146].

2.3. Методика визначення адсорбційної ємності клиноптилоліту в динамічних умовах

Для визначення адсорбційної ємності цеоліту щодо досліджуваних речовин у скляний контейнер об'ємом 2дм^3 поміщали 200см^3 відповідного розчину, приготованого в дистильованій воді і додавали відповідні наважки цеоліту (табл. 2.1.).

Діапазон концентрацій досліджуваних речовин відповідав їх концентрації

фосфатів у реальних стічних водах.

Таблиця 2.1

Діапазон проведення досліджень

Назва речовини	Концентрація, кг/м ³	Об'єм проби, мл	Наважка сорбента, г
КН ₂ РО ₄ В перерахунку на Р ₂ О ₅	0,025	200	1
СuSO ₄ в перерахунку на Сu ²⁺	1	200	1
Сr(NO ₃) ₃ в перерахунку на Сr ³⁺	1	200	1

2.4. Експериментальна установка для дослідження кінетики сорбції

Кінетику адсорбції досліджували на установці в апараті з лопатевою мішалкою (рис 2.3).

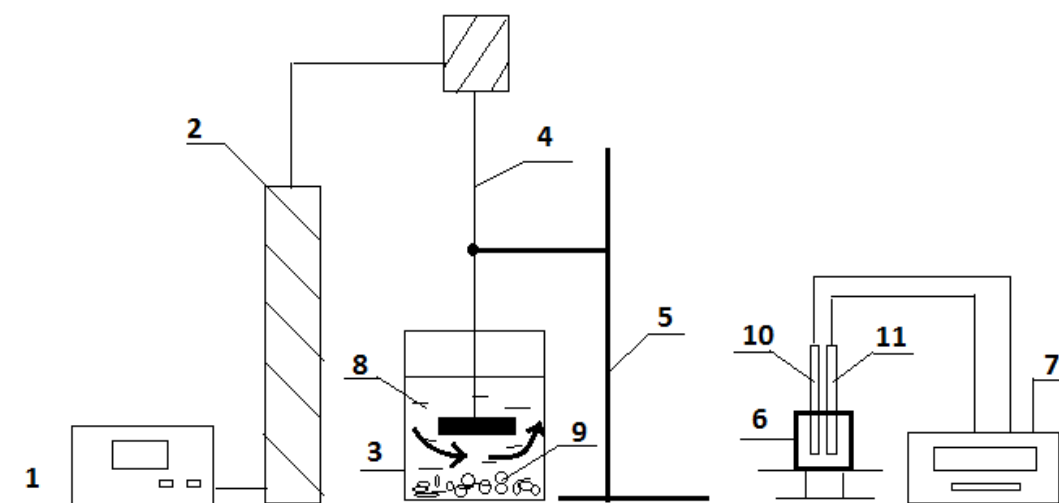


Рисунок 2.3 – Експериментальна установка для дослідження кінетики поглинання катіонів важких металів:

1 – цифровий контроллер мішалки; 2 – двигун мішалки; 3 – ємність з розчином солі важкого металу і цеоліту; 4 – лопатева мішалка; 5 – штатив; 6 – пробірка; 7 – іономір ИМ-160; 8 – розчин; 9 – цеоліт; 10 – іоноселективний електрод; 11- електрод порівняння (хлорсрібний).

Основною частиною установки є апарат-ємність 3, виконана зі скла з механічним перемішувачим пристроєм лопатевого типу 4.

Експерименти щодо встановлення кінетичних закономірностей поглинання іонів Cu^{2+} природним цеолітом проводили в апараті з мішалкою. Для здійснення процесу адсорбції у ємність ($V=1\text{дм}^3$) поміщали $0,5\text{ дм}^3$ досліджуваного розчину з початковою концентрацією іонів $\text{Cu}^{2+} \sim 0,91\text{ г/дм}^3$ та 30 г клиноптилоліту. Перемішування розчину здійснювали лопатевою мішалкою ($D=0,05\text{м}$, $h=0,02\text{м}$). Кількість обертів мішалки встановлювалась регулятором 1, що одночасно забезпечував постійність числа обертів під час проведення досліджень. Обертання мішалки здійснювали електродвигуном 2, число обертів визначалось тахометром. Дане число обертів забезпечувало достатній контакт твердих частинок з рідиною.

Досліди проводились на цеоліті різного фракційного складу, а також з різною кількістю обертів.

При температурі $\sim 20 \pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$ приготований розчин і адсорбент поміщали у ємність, вмикали мішалку, вал якої обертався з фіксованою частотою, що встановлювалась за допомогою регулятора. Через певний час відбирали проби і розчин аналізували на вміст іонів Cu^{2+} . Результати усереднювали трьома відібраними пробями. На основі обчислених даних будували залежності зміни концентрації іонів Cu^{2+} у розчині з часом $C=f(\tau)$, які представлені на рис. 4.1 у розділі 4 [143, 144].

На контролері мішалки встановлювали задану частоту обертання $v=200\text{об/хв}$. Через кожні 50хв з контейнера відбирали пробу розчину, який аналізували на вміст досліджуваних йонів за допомогою фотоелектроколориметра за методикою (2.2), або іономіру [143, 144].

2.5. Методика проведення процесів адсорбційного вилучення досліджуваних компонентів стічних вод в шарі сорбенту

Робота проводиться на установці (рис. 2.4), яка працює за наступною схемою. Модельний розчин поступає з ділильної лійки 1 у адсорбційну колонку з цеолітовою засипкою 2. Сорбент насипається на решітку 3, яка вкрита фільтрувальним папером низької щільності (чорна стрічка). Швидкість фільтрування регулюється краном 4 на ділильній лійці 1. Кран колонного апарата повинен бути відкритий повністю. Фільтрат через встановлені інтервали часу збирали у ємності 5 і аналізували потенціометричним методом на іонімірі ИМ – 160М.

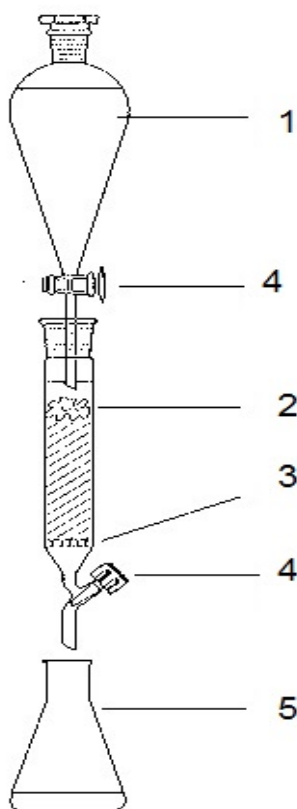


Рисунок 2.4 – Схема експериментальної установки для дослідження адсорбції в шарі:

1- ділильна воронка з елюентом; 2 – цеоліт; 3 – решітка; 4 – кран; 5 – приймач для збору фракцій елюату [154].

2.6. Одержання модифікованого сорбенту

Принцип модифікації сорбентів полягає у введенні катіонів в цеоліти, що

мають ступінь окиснення не менше +2 і за рахунок того одним хімічним зв'язком можуть бути зв'язані з матрицею цеоліту, а іншим з фосфатами. Основною вимогою є те, щоб катіони давали нерозчинні фосфати. Регенерацію можна проводити кислотою або солями лужних металів.

Нами проведено модифікацію природного клиноптилоліту Сокирницького родовища 1% розчином купруму сульфату, що імітував стічні води гальванічних підприємств у співвідношенні 1:100 за температури 293°К упродовж 48 год. [147].

Висновки до другого розділу

1. Наведено характеристику природного цеоліту, подано його фізико-хімічні властивості, структуру кристалів цеоліту, сорбційні та іонообмінні властивості.

2. На основі літературного огляду встановлено фізико-хімічні характеристики двох металів, що відносяться до категорії важких металів: купруму та хрому. Подано їх токсикологічні характеристики, що визначають необхідність очищення стічних вод від цих компонентів. Наведено гранично допустимі концентрації купруму та хрому в очищених водах.

3. Приведено методики ситового аналізу Сокирницького клиноптилоліту, методики визначення сорбційної здатності природного цеоліту щодо сполук купруму та хрому, методики аналітичного контролю компонентів стічних вод. Описано енергодисперсний рентгенофлуорисцентний аналізатор "EXPERT 3L", основним призначенням якого є визначення хімічного складу твердих об'єктів.

4. Описано використовувану у дисертаційній роботі методику проведення кінетичних досліджень. Наведено схему експериментальної установки, основною складовою частиною якої є апарат з мішалкою. Установка дозволяє фіксувати зміну концентрації у часі та одержати залежність концентрації як функції часу.

5. Наведено методику досліджень динаміки сорбції в апараті колонного типу.

Матеріали другого розділу висвітлено у роботах [140, 141, 142, 143, 144, 146, 147, 148, 154, 156].

РОЗДІЛ 3

АНАЛІЗ СОРБЦІЙНОЇ РІВНОВАГИ У СИСТЕМІ ПРИРОДНИЙ ЦЕОЛІТ – ВАЖКІ МЕТАЛИ

3.1. Загальні положення щодо сорбційної рівноваги

Рівноважні співвідношення між концентрацією компонента, що поглинається (адсорбат та адсорбтив), відіграють головну роль для аналізу сорбційних процесів. Ці співвідношення називаються термодинамічною рівновагою, а залежності ізотермами адсорбції. Термодинаміку поверхневих явищ у залежності від сил взаємодії адсорбційної поверхні з молекулами речовини, що сорбується на поверхні, можна розглядати з теоретичної точки зору. Експериментальне дослідження рівноваги полягає у визначенні кількості поглинутої речовини у стані рівноваги a^* за певної концентрації даного компонента C у розчині і за постійної температури T [66].

Для даної системи адсорбтив – адсорбент отримуємо залежність:

$$a^* = f(C), \quad (3.1)$$

що носить назву ізотерми адсорбції.

Як відомо з літературних джерел, для успішного проведення процесу адсорбції потрібний низькотемпературний режим [12, 19]. Тому дослідження ми проводили за температури 20 °С, що в свою чергу значно здешевлює даний процес і дає можливість на виробництві обмежити використання теплової енергії.

Розкриття функції рівняння (3.1) є необхідною умовою дослідження. Для опису ізотерм адсорбції, отриманих експериментальним шляхом на даний час, існує ряд залежностей. Наприклад, ізотерми Ленгмюра, Фройндліха, біленгмюрівська, Еверетта, БЕТ та інші. Найбільш вживаною і простою є ізотерма Ленгмюра. Дана модель описує адсорбційний процес як мономолекулярну адсорбцію з утворенням на поверхні твердого сорбента мономолекулярного шару сорбованого компонента. У випадку, коли у стічних водах з низькою концентрацією поллютантів, ізотерма відповідає початковій ділянці, на якій рівняння ізотерми Ленгмюра носить прямолінійний характер і його можна описати рівнянням прямої лінії, яку ще називають ізотермою Генрі.

Завданням дисертаційної роботи було дослідити очищення стічних вод від іонів купруму та хрому. Адсорбція іонів купруму досліджувалась у катіонній формі, а іонів хрому у катіонній та аніонній формах. Експерименти проводились як на окремих компонентах, так і за їх сумісної присутності, що є характерним під час очищення стічних вод.

3.2. Рівновага процесу сорбції іонів купруму із водних розчинів природним клинотилолітом

Важкі метали належать до глобальних і небезпечних забруднюючих речовин із токсичними властивостями. На сьогоднішній день проблема забруднення водою солями цих металів залишається відкритою. Для очищення виробничих стічних вод на підприємствах усе частіше застосовують різні сорбенти та іонообмінні матеріали, наприклад природні цеоліти [152].

Адсорбційна здатність природних цеолітів по відношенню до речовин, які адсорбуються, є великою. Використання даних сорбентів зумовлене рядом характеристик: достатньо висока ємність, здатність до катіонообміну, вибірковість, відносна дешевизна і доступність (іноді як місцевого матеріалу) [153].

Останніми десятиліттями для очищення природних і стічних вод, утилізації різноманітних відходів, розроблення селективних методик концентрування, розділення та визначення токсичних речовин використовують природні цеоліти, а саме їх здатність до поглинання різних компонентів. Зокрема з'ясовано, що природні цеоліти проявляють високу поглинальну здатність до важких металів [107, 108, 144], наприклад, іонів купруму.

Концентрація сполук купруму в природних прісних водах коливається від 2 до 30 мкг/дм³, в морських водах від 0,5 до 3,5 мкг/дм³. Надходження купруму у природні води може відбуватися двома шляхами: за рахунок внутрішньоводоймних процесів та із зовнішніх джерел (атмосферні опади, виробнича діяльність людини).

Для санітарно-побутових водоєм ГДК купруму становить 0,1 г/м³, а для водоєм рибогосподарського використання – 0,005г/м³ [126].

Купрум у водному середовищі може перебувати в іонному вигляді та у вигляді комплексних сполук з мінеральними чи органічними речовинами. Наявність у природних водах важкорозчинних (Cu_2O , Cu_2S , CuCl_2) і легкорозчинних (CuSO_4) сполук міді зумовлена різною валентністю йонів металу. Сполуки міді в поверхневих водах залежать від рН води, наявності в ній розчинених органічних речовин та завислих частинок органічної і мінеральної природи. Сумісна присутність купруму із кадмієм, цинком чи нікелем зумовлює підвищення токсичності даного металу.

Слід відзначити, що іони купруму, мігруючи трофічними ланцюгами, повторно потрапляють у водне середовище. Оскільки, після припинення своєї життєдіяльності тваринні та рослинні організми розкладаються і таким чином постійно підтримується певний рівень іонів купруму у воді. Беручи до уваги сказане, проблема створення ефективних та екологічно безпечних методів очистки води від іонів купруму стоїть гостро і на сьогоднішній день. Одним із таких методів є адсорбція.

3.2.1. Фракційний розподіл клиноптилоліту

Природний цеоліт представляє собою суміш твердих частинок різних розмірів. Широкий спектр діаметрів частинок не дозволяє з високою точністю проводити статичні та кінетичні дослідження і встановлювати їх закономірності. Для встановлення розмірів частинок та кількісного складу кожної фракції нами були проведені гранулометричні дослідження методом розсіювання [139, 155].

За допомогою сит процесом розсіювання клиноптилоліт розділили на 4 фракції: 1фракція - $d_3 < 0,5\text{мм}$; 2фракція - $d_3 = 0,5-1\text{мм}$; 3фракція - $d_3 = 1-2\text{мм}$; 4фракція - $d_3 > 2\text{мм}$.

Наважка цеоліту становила 600г. Після розсіювання по фракціях отримано:

- маса клиноптилоліту з діаметром зерен більше 2мм становить 296,24г;
- маса клиноптилоліту з діаметром зерен від 1 до 2мм – 233,89г;
- маса клиноптилоліту з діаметром зерен від 0,5 до 1мм – 39,8г;

- маса клиноптилоліту з діаметром зерен менше 0,5 – 30,07г.

У відсотковому співвідношенні:

- m_k з $d_3 > 2\text{мм}$ становить 49,373%;
- m_k з $d_3 = 1-2\text{мм}$ – 38,982%;
- m_k з $d_3 = 0,5-1\text{мм}$ – 6,633% ;
- m_k з $d_3 < 0,5\text{мм}$ – 5,012% [137, 139, 151].

На рис. 3.1 представлено діаграму розподілу досліджуваного нами клиноптилоліту за фракціями.

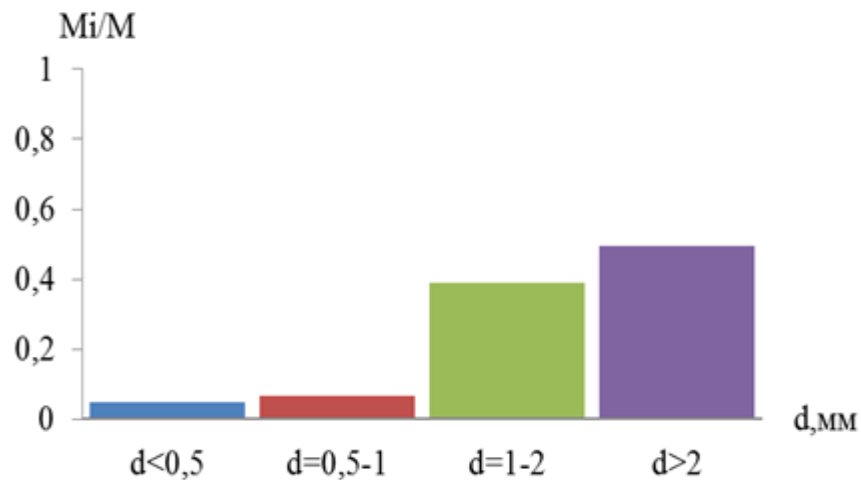


Рисунок 3.1 – Діаграма фракційного розподілу клиноптилоліту

Усереднений діаметр частинок визначали з врахуванням масової частки кожної фракції:

$$d_q = \sum_{i=1}^N X_i * d_i, \quad (3.2)$$

Отримана величина усередненого діаметра для відібраних проб Сокирницького клиноптилоліту становить $d_q = 1,88$ мм. Це значення використовується у кінетичних дослідженнях, оскільки досліди проводились із нерозділеним на фракції цеолітом [143, 144].

3.2.2. Рівновага процесу сорбції іонів купруму із водних розчинів природним клиноптилолітом

Питому адсорбційну здатність a^* (г/г_{адс}) розраховували за формулою (3.3):

$$a^* = \frac{(C_0 - C)}{m} W, \quad (3.3)$$

де C_0 – початкова концентрація іонів Cu^{2+} в розчині, г/дм^3 ; C – концентрація іонів Cu^{2+} в розчині після контакту з клиноптилолітом, г/дм^3 ; W – об'єм розчину, дм^3 ; m – наважка клиноптилоліту, г.

За отриманими результатами будували ізотерму сорбції $a^* = f(c)$, яка представлена на рис. 3.2.

Отримані залежності вказують на те, що даний адсорбент проявляє високу селективність щодо іонів купруму в області низьких концентрацій. До $0,01 \text{ г/дм}^3$ із модельного розчину адсорбуються майже всі іони купруму, що свідчить про його хемосорбцію. Як результат, може утворюватись комплексна сіль $M_2[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, де M_2 – лужні метали (Na, K), які присутні у структурі клиноптилоліту.

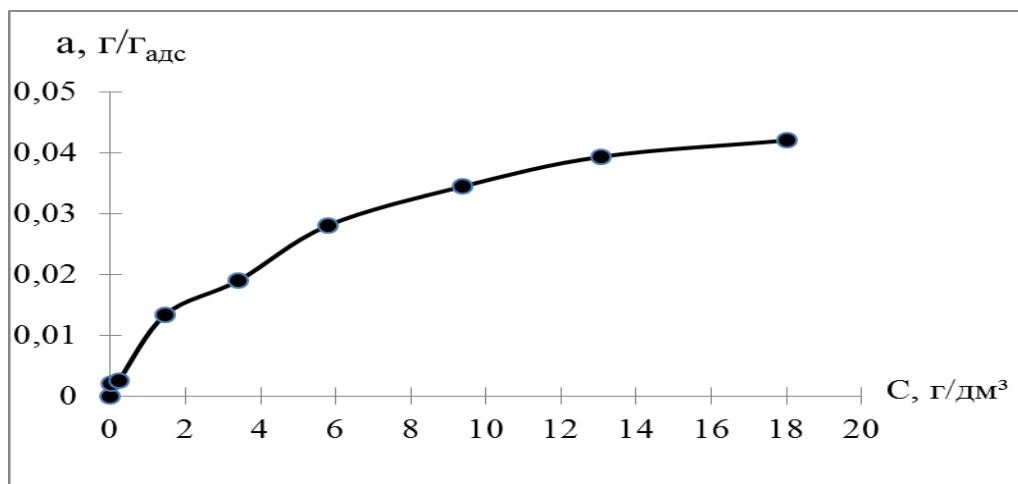


Рисунок 3.2 – Ізотерма адсорбції Cu^{2+} на природному цеоліті

Дослідженням встановлено, що концентрація в діапазоні $0,01\text{--}12 \text{ г/дм}^3$ є перехідною областю. На даному етапі відбуваються реакції іонного обміну між іонами Cu^{2+} та лужними іонами Na^+ і K^+ . Наприклад, при вмісті Cu^{2+} 3 г/дм^3 в розчині присутні іони Na^+ з $C_{\text{Na}^+} = 9,7 \text{ мг/дм}^3$ та іони K^+ з $2,7 \text{ мг/дм}^3$. В перерахунку на оксидну форму кількість Na_2O і K_2O становить $0,006537$ і $0,001626 \text{ мг}$, відповідно. Отримані дані свідчать про те, що процес іонного обміну – неповний. Тобто обмінні катіони частково утворили комплексні сполуки з іонами Cu^{2+} , а інша частина перебуває у стані рівноваги з іонами Na^+ і K^+ , що перейшли у розчин.

На ділянці, де $C > 4$ г/дм³ адсорбційна здатність зростає за рахунок появи у розчині лужноземельних катіонів Ca^{2+} та Mg^{2+} , що підтверджено якісним аналізом.

Вимірне значення рН аналізованого розчину змінюється в лужну сторону на 0,31 одиницю в порівнянні з початковим розчином у зв'язку з наявністю у розчині обмінних катіонів.

Перенесення речовин в тілі, яке пронизане системою порожнин, в певній мірі залежить від їхньої форми та розміру. Хоча теоретично клиноптилоліт має однорідну структуру пористого простору, проте на практиці трапляються випадки, коли система порожнин розміщена хаотично. Процес іонного обміну ускладнюється ще й наявністю домішок у складі цеоліту. Іноді їх кількість може сягати 30% [141].

Крутизна ізотерм характеризує розмір мікропор сорбентів. Ізотерма, котра володіє більш крутим характером, вказує на те, що адсорбент, який бере участь у сорбційному процесі, володіє розвиненою системою пор та ультра мікропор. Пологість лінії свідчить про те, що ізотерма належить перехідно–пористому або макропористому сорбенту [131].

На нашу думку, за характером кривизни дану ізотерму можна віднести до ізотерми I типу (згідно класифікації ізотерм адсорбції Брунауера, Демінга, Демінга і Теллера [132]). Оскільки це підтверджується літературними джерелами, присвяченими дослідженням йонного обміну на іонообмінних смолах, природних пористих сорбентах різного типу.

Ізотерму I типу добре описує рівняння Ленгмюра :

$$a^* = a_{\infty} \frac{bC}{1+bC}, \quad (3.4)$$

де a^* - кількість поглинутої речовини адсорбентом мг/г_{адс}; a_{∞} - гранична кількість поглинутої речовини адсорбентом, мг/г_{адс}; b - константа; C – концентрація забруднюючої речовини, г/дм³.

Для знаходження константи b використаємо лінійну форму рівняння Ленгмюра:

$$\frac{1}{a^*} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty} \cdot b C} \quad (3.5)$$

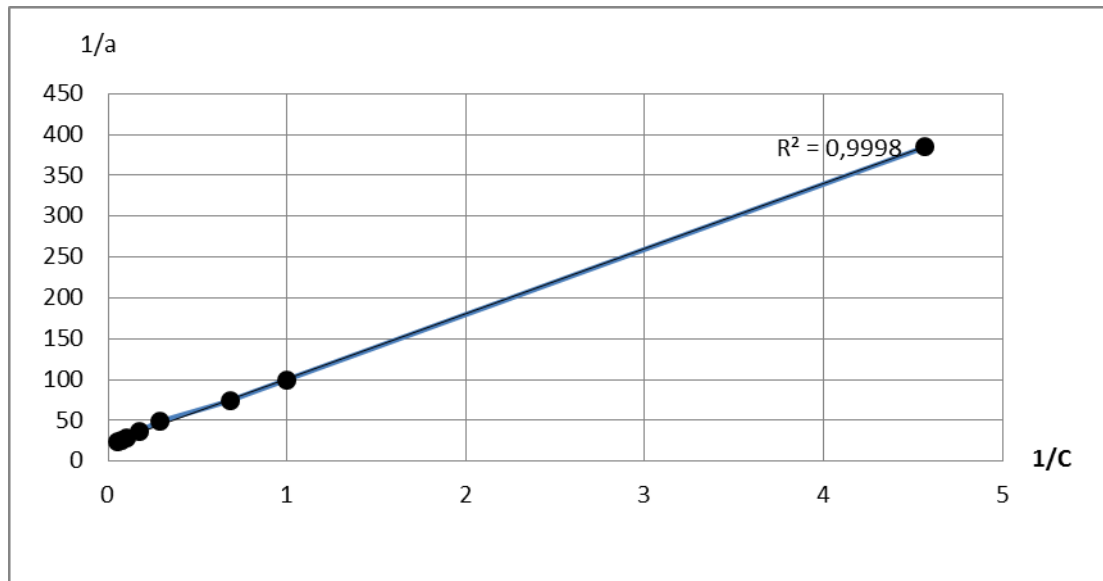


Рисунок 3.3 – Лінійна форма ізотерми адсорбції Ленгмюра

З рис.3.2 визначаємо максимальне значення $a_{\infty} = 0,042$ г/Г_{адс}. Як видно з рис. 3.2, одержана залежність носить лінійний характер, кут нахилу якої дозволяє визначити постійну величину b . Із рис. 3.3 знаходимо $\text{tg } \beta = 79,848$.

Звідси, константа $b = \frac{1}{a_{\infty} \text{tg } \beta} = 0,298$.

Значення величини адсорбції, розраховане за формулою Ленгмюра, становить $a_{\infty} = 0,035$ г/Г_{адс}.

Для досліджуваної нами системи Cu^{2+} – цеоліт загальне рівняння ізотерми Ленгмюра має вид:

$$a^* = 0,035 \frac{0,0298C}{1+0,0298C}, \quad (3.6)$$

У зернах цеоліту спостерігається 2 фази: 1) адсорбційна – утворення, які зародилися з атомами, що входять в каркас кристалічної решітки; 2) об'ємна фаза – утворення, які знаходяться в об'ємі порового простору.

Адсорбційна ємність Сокирницького клиноптилоліту відносно іонів Cu^{2+} збільшується зі зменшенням розміру зерен сорбенту (рис. 3.4), що було підтверджено дослідженнями, які проводились на зернах різного фракційного складу. Дане явище пояснюється за рахунок збільшення зовнішньої поверхні гранул адсорбенту для частинок меншого діаметру.

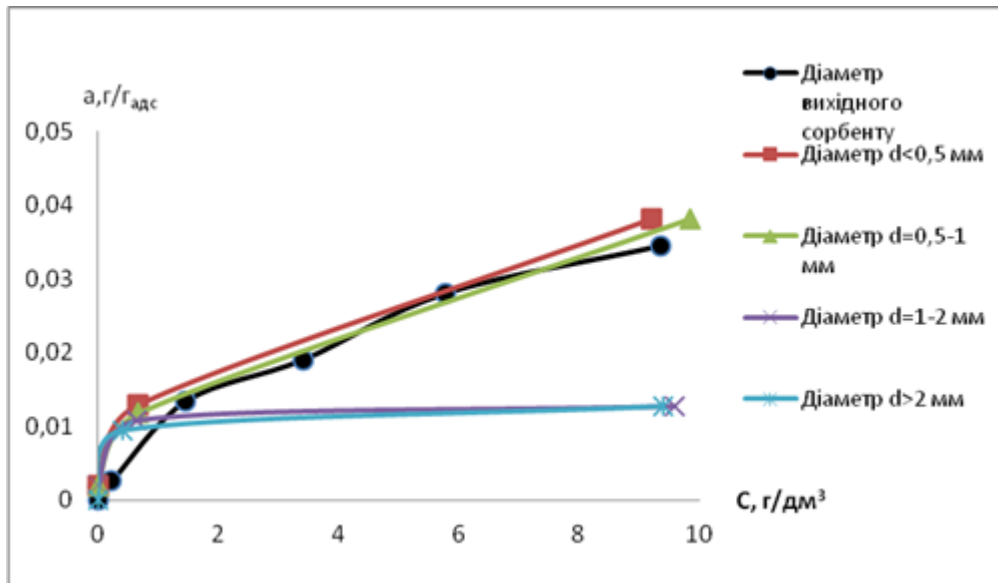


Рисунок 3.4 – Зміна залежності сорбційної здатності клиноптилоліту від його розмірів.

Враховуючи вище сказане, адсорбційні властивості природного цеоліту із Сокирницького родовища до іонів купруму, дають змогу запевнити про ефективність використання даного сорбенту в природоохоронних цілях для водного середовища від іонів Cu^{2+} . Доведено, що між зернами цеоліту та іонами–забрудниками відбувається хемосорбція та процес іонного обміну. Зображуючи експериментальні дані графічно у вигляді залежності, визначено, що дану ізотерму адсорбції добре описує рівняння Ленгмюра. З'ясовано, що найбільша сорбційна ємність проявляється у найдрібнішій фракції.

3.3. Рівновага процесу сорбції іонів хрому із водних розчинів природним клиноптилолітом

Вміст хрому у водоймах України в більшій мірі залежить від антропогенного чинника. Велика кількість вод, що містять розчинні сполуки хрому, утворюється у гальванічних цехах при хромуванні поверхонь металевих виробів та промиванні деталей після електролітичних ванн. Значна кількість забрудника може потрапляти у водойми зі стічними водами фарбувальних цехів текстильних підприємств, шкіряних заводів і підприємств хімічної промисловості.

Найбільш поширеними є сполуки, де ступінь окиснення хрому сягає +3 та +6. Сполуки Cr (VI) та Cr (III) в підвищених кількостях мають канцерогенні властивості. Сполуки Cr (VI) є більш небезпечними. Оскільки скидати стічні води, які містять сполуки хрому без належного очищення у природні водойми заборонено, то вилучення іонів хрому стає актуальним дослідженням, яке являє собою складне, але водночас важливе науково-технічне та екологічне завдання.

Для очищення хромовмісних стічних вод широкого використання набули природні алюмосилікатні матеріали. Серед великого різноманіття даних матеріалів добре зарекомендували себе природні цеоліти різних родовищ.

Використання природних цеолітів зумовлене високими адсорбційними та іонообмінними властивостями, а також особливістю структури даних мінералів. Зокрема з'ясовано, що клиноптилоліт проявляє високу адсорбційну здатність щодо важких металів, наприклад, іонів хрому, що дає можливість вважати його ефективним та перспективним адсорбентом.

Метою даного дослідження було вивчити адсорбційні властивості природного закарпатського клиноптилоліту стосовно іонів хрому у водних розчинах.

Питому адсорбційну здатність a^* (г/г_{адс}) розраховували за формулою (3.7):

$$a^* = \frac{C_0 - C}{m} W \quad (3.7)$$

де C_0 – початкова концентрація іонів Cr⁶⁺ в розчині, г/дм³; C – концентрація іонів Cr⁶⁺ в розчині після контакту з клиноптилолітом, г/дм³; W – об'єм розчину, дм³; m – наважка клиноптилоліту, г.

На рис. 3.5 представлена залежність статичної активності природного цеоліту від концентрації іонів хрому Cr⁶⁺ в розчині - ізотерма сорбції $a = f(c)$. З отриманих залежностей можна зробити висновок про те, що клиноптилоліт Сокирницького родовища має високу поглинальну здатність щодо іонів хрому.

На нашу думку, криву ізотерми сорбції Cr⁶⁺ в аніонній формі можна віднести до ізотерми S-подібного вигляду, що належить до ізотерми II типу (згідно класифікації ізотерм адсорбції Брунауера, Демінга, Демінга і Теллера [132]). Даний вигляд ізотерми адсорбції

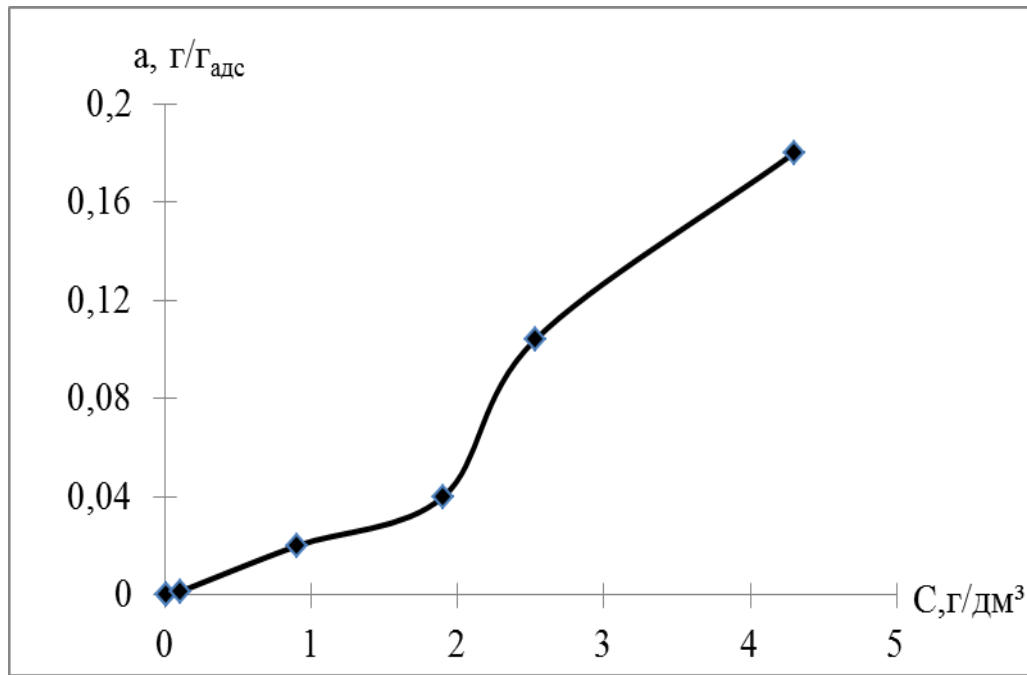


Рисунок 3.5 – Ізотерма адсорбції Cr^{6+} в аніонній формі на природному цеоліті

свідчить про те, що після утворення мономолекулярного адсорбційного шару адсорбція продовжується [154].

На ділянці, де $C < 1,9$ г/дм³ утворюється мономолекулярний шар, що не компенсує повністю надлишкову поверхневу енергію. Поглинання адсорбентом адсорбтиву продовжується, що приводить до появи наступних адсорбційних шарів.

Під час поглинання іонів хрому природнім цеолітом відбувається іонообмінний процес. Участь у даному процесі приймає Cr^{6+} , який знаходиться у водному розчині, та земельні й лужноземельні катіони, які знаходяться у каркасі цеоліту. Наявність катіонів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} в розчині підтверджено проведеними якісними реакціями [142].

Сорбційна здатність Сокирицького клиноптилоліту по відношенню до іонів хрому забезпечує ефективне й перспективне його використання для видалення із водного середовища даних іонів, що виплаває із проведених нами досліджень. Під час контакту природного цеоліту з водним розчином іонів хрому виявлено протікання іонообмінного процесу з лужними та

лужноземельними металами. Ідентифіковано утворення полімолекулярних адсорбційних шарів.

3.4. Дослідження рівноваги одночасної сорбції двох іонів важких металів

Промислові підприємства для своїх потреб використовують значні обсяги води. Після використання, в ній знаходяться шкідливі речовини іноді в значних кількостях і різного класу небезпеки для водного середовища. Концентрація забруднювачів у воді залежить від технологій та методів, які використовують для очищення стічних вод. У різних країнах встановлено різні гранично допустимі концентрації (ГДК) щодо забруднюючих речовин. Наприклад, у країнах Євросоюзу ГДК встановлено для 64 речовин, у США ця величина лімітує більше ніж 120 компонентів. Серед забруднювачів води особливо небезпечними речовинами є важкі метали.

Найбільшими забрудниками водного середовища іонами важких металів є підприємства кольорової та чорної металургії, теплоелектростанції, гальванічні виробництва, легка промисловість та інші. До найбільш поширених важких металів, які опиняються у природних водоймах з перевищенням норм ГДК, належать сполуки міді та хрому (Додаток Б).

У більшості випадків шкідливі речовини присутні у стічній воді у вигляді комплексних утворень, тому важливими є проведення досліджень по вилученню усіх компонентів забруднювачів із таких вод. Тому нами було проведено ряд досліджень одночасного поглинання іонів двох металів. З наведених даних у літературних джерелах, гранично допустимі концентрації шестивалентного хрому у воді є значно нижчими, тому експерименти по дослідженню статичної активності під час поглинання двох іонів відбувалось з хромом шестивалентним, який присутній у воді у виді кислотного залишку в аніонній формі.

Із попередньо проведених досліджень випливає, що природний цеоліт із адсорбованими іонами важких металів виявляє також сорбційні властивості, особливо по відношенню до аніонів. Ця особливість клиноптилоліту дає

можливість послідовно проводити сорбцію інших забрудників стічних вод [145, 147].

Мета даного дослідження полягає у дослідженні одночасного поглинання іонів двох важких металів, один з яких знаходиться у катіонній формі, а інший – в аніонній, та визначенні статичної активності цих компонентів на природному цеоліті, характеристики якого наведено у попередніх розділах.

Експериментальні дослідження та їх аналіз. Адсорбція проводилась на природному цеоліті Сокирницького родовища, основною складовою частиною якого є клиноптилоліт. Адсорбент є мікропористим алюмосилікатним мінералом з листоподібною структурою.

Для визначення статичної активності процес проводили за температури 20 ± 1 °С. Відбирали наважки купруму (II) сульфату та калію біхромату так, щоб масові кількості купруму та хрому були однакові. Проби солей розчиняли у дистильованій воді. Для досягнення різних концентрацій, отриманий розчин піддавали розбавленню. Таким чином приготувались 6 проб розчинів об'ємом по 100 мл кожний, в які засипалось приблизно по 2 г природного Сокирницького цеоліту. Після цього ємності закривали корками та поміщали у термостат. З метою інтенсифікації поглинання та вирівнювання концентрацій, вміст колб перемішувався через певні проміжки часу. Після встановлення стану рівноваги (3 доби) розчин відфільтровувався, а цеоліт висушувався до постійної ваги. У зв'язку з тим, що у розчині присутні іони двох металів, що значно утруднює їх аналіз, тому аналізувалась тверда фаза – цеоліт з адсорбованими важкими металами.

Аналіз твердої фази проводився на енергодисперсному рентгенофлуорисцентному аналізаторі «EXPERT 3L», що призначений для проведення кількісного елементного аналізу (мас. ч.) від 12Mg до 92U. Аналізатор являється універсальним приладом, який оперативно без зміни калібрування і переналаджування визначає масові частки хімічних елементів у зразках невідомого складу і довільної форми. Аналізатор виконує кількісний аналіз на присутність хімічних елементів із діапазону визначення у зразках порошків, розчинів, шламів, продуктів харчування, фарб, нафтопродуктів,

мінералів, ґрунтів тощо. Принцип дії РФА полягає у збудженні атомів об'єкта контролю зовнішнім джерелом іонізуючого випромінювання та подальшої реєстрації характеристичного рентгенівського випромінювання атомів [148].

За отриманими даними будували ізотерму адсорбційної здатності природного цеоліту щодо одночасного поглинання іонів купруму та хрому, які перебували у розчині у різних іонних формах: купрум у катіонній формі Cu^{2+} та хром в аніонній $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (рис. 3.6).

Кривизна наведених ізотерм вказує на різний характер адсорбції іонів Cu^{2+} та $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ на клиноптилоліті. За характером криву ізотерми адсорбції іонів Cu^{2+} можна віднести до ізотерми першого типу (згідно класифікації ізотерм адсорбції Брунауера, Демінга і Теллера [132]). Поглинання іонів купруму ґрунтоване на іонному обміні, який відбувається між Cu^{2+} та катіонами лужних металів. Отримані нами раніше залежності вказують на те, що Сокирницький клиноптилоліт проявляє високу селективність до іонів купруму в області низьких концентрацій. В області, де $C > 0,01$ г/дм³ мінерал сорбує практично всі іони купруму із модельних розчинів, що свідчить про його хемосорбцію.

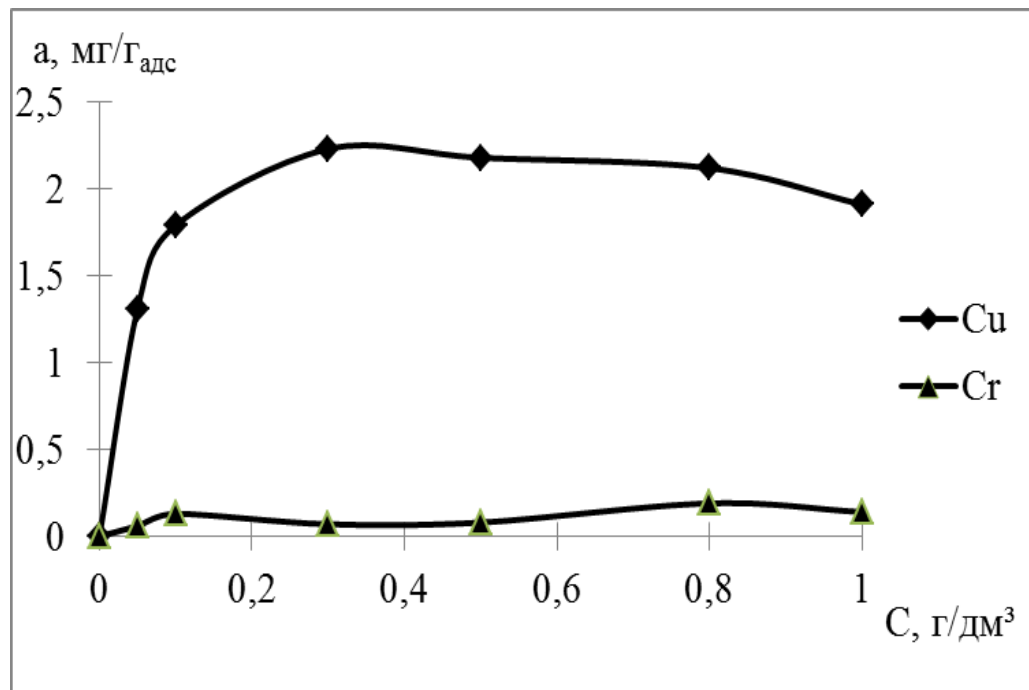


Рисунок 3.6 – Ізотерми сорбції іонів Cu^{2+} та $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ на природному цеоліті за температури 20 °С (а – адсорбційна здатність цеоліту; С – концентрація металів у розчині)

Характер ізотерми адсорбції купруму на природному цеоліті під час сумісної адсорбції з хромом в аніонній формі свідчить, що статика процесу (рівновага адсорбції) може бути описана ізотермою I типу (ізотермою Ленгмюра):

$$a^* = a_{\infty} \frac{bc}{1+bc} \quad (3.8)$$

Представлення ізотерми у лінійній формі:

$$\frac{1}{a^*} = \frac{1}{ba_{\infty}} \cdot \frac{1}{c} + \frac{1}{a_{\infty}} \quad (3.9)$$

Для опису ізотерми адсорбції рівнянням (3.8) та для визначення параметру a_{∞} та b будемо графічну залежність у координатах $\frac{1}{a} = f\left(\frac{1}{c}\right)$.

На рис. 3.7 представлено дану залежність, яка дала можливість встановити:

$$a_{\infty} = 2,38; b = 0,039.$$

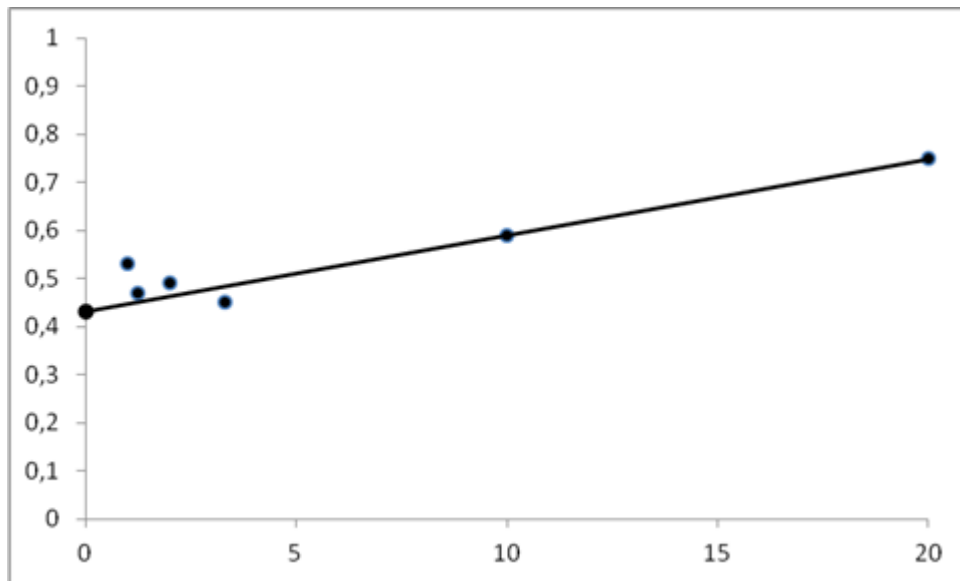


Рисунок 3.7 – Залежність $\frac{1}{a} = f\left(\frac{1}{c}\right)$ для сорбції іонів купруму у присутності іонів хрому

У загальному рівняння ізотерми Ленгмюра для даного випадку має вид:

$$a = 2,38 \frac{0,039c}{1+0,039c} \quad (3.10)$$

Під час сорбції однокомпонентної системи, а саме іонів купруму, відбувалися реакції іонного обміну між іонами Cu^{2+} та іонами Na^+ і K^+ . Вказані іони частково утворили комплексні сполуки з іонами Cu^{2+} у тілі цеоліту, а інша частина знаходилась у стані рівноваги з іонами Na^+ і K^+ , що перейшли у розчин. Під час адсорбції двох іонів для системи цеоліт – купрум не спостерігається хімічна взаємодія іону купруму з клиноптилолітом.

Сорбція аніону $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ може відбуватися за механізмом адсорбції. Оскільки, клиноптилоліт працює як молекулярне сито, а даний аніон має значні розміри, які співрозмірні каналам цеоліту, то величина адсорбційної здатності щодо аніону $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ є низькою. Так, як адсорбція відбувається у двокомпонентній системі, то поглинання іонів Cu^{2+} спричиняє звуження цеолітових порожнин. Таким чином переміщення аніонів стає ускладненим і їхня концентрація всередині цеолітів є низькою. Ще одна причина низької сорбційної здатності аніону може бути пов'язана з тим, що основу клиноптилоліту становлять кислотні оксиди силіцію та алюмінію, які у більшій мірі проявляють сорбційну здатність до катіонів.

Дослідження, які проводились за сумісної присутності катіонної форми (Cu^{2+}) та аніонної форми ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) важких металів, дали змогу встановити значну різницю у їхній сорбційній здатності, яка є значно вищою для катіонів купруму, ніж для аніонної форми хрому.

Аналогічні результати одержано іншими дослідниками, які вивчали сумісну адсорбцію кобальту і нікелю на модифікованому силікагелі. Нікель витіснив кобальт і його концентрації значно вищі ніж концентрації кобальту [70, 101].

3.5. Дослідження рівноваги одночасної сорбції катіонів купруму (Cu^{2+}) та хрому (Cr^{3+})

У попередніх дослідженнях було вивчено сорбційні властивості Сокирницького цеоліту, основу якого становить клиноптилоліт, стосовно іонів $\text{Cu}(\text{II})$ та $\text{Cr}(\text{VI})$ [149]. З'ясовано, що ізотерма адсорбції для іонів купрум належить до ізотерми I типу, а ізотерма для хрому має s-подібний вигляд і

належить до ізотерми II типу. Встановлено, що після утворення мономолекулярного адсорбційного шару, адсорбція продовжується і далі. Це приводить до появи димолекулярного шару. Досліджено сумісне поглинання іонів купруму(II) у катіонній формі та іонів хрому(VI) в аніонній формі на природному цеоліті та визначено його адсорбційну здатність під час їхнього сумісного поглинання. Встановлено значну різницю у їхній сорбційній здатності, яка є значно вищою для катіонів купруму, ніж для аніонної форми хрому [150].

Води, які використовуються на підприємствах, де знаходяться гальванічні дільниці, часто після процесу хромування та міднення зливаються в одну ємність і подаються на очищення, або ж без належного очищення потрапляють у навколишнє середовище. Концентрації даних іонів у таких водах перевищує норми ГДК. Тому доцільно дослідити сумісне вилучення катіонів купруму та хрому.

Метою даного дослідження було встановити зміну елементного складу поверхні цеоліту в результаті сорбції суміші катіонів важких металів зі стічних вод.

Матеріали та методика виконання роботи. Для проведення даного дослідження відбирали наважку мідного купоросу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, яка становила 3,93 г і наважку хрому нітрату $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ - 4,58 г, що вносились у колбу об'ємом 1л. До приготованих солей доливали дистильовану воду і зміст ретельно перемішувався до повного розчинення. Приготований розчин доводили дистильованою водою до об'єму 1л. В готовому розчині співвідношення масових кількостей іонів купруму та хрому складало 1:1.

З отриманого розчину відбирали 8 проб об'ємом: 2мл, 10 мл, 20 мл, 40 мл, 80 мл і 120 мл, 160 мл, 200 мл і вносили у мірні колби об'ємом 200мл. Вміст кожної з проб доводили дистильованою водою до мітки та вносили у ємність попередньо приготовану наважку природного цеоліту ~ 2 г.

Вміст кожної з колб перемішували і закривали кришкою та поміщали в термостат, де постійно підтримувалася однакова температура $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Для

кращого контакту адсорбенту з адсорбтивом через певні інтервали часу (12 год) здійснювали перемішування. Настоювання проходило впродовж трьох діб.

Наявність і кількість поглинутих іонів купруму і хрому визначали за допомогою рентгенофлуорисцентного аналізатора [149].

Енергодисперсний рентгенофлуорисцентний аналізатор "EXPERT 3L" забезпечує визначення масової частки елементів з атомним номером від 12 (магній) до 92 (уран) в різних типах зразків. Для області призначення аналізатор є універсальним прямопоказуючим приладом, який оперативно без зміни калібрування і перенастроювання визначає масові частки хімічних елементів в зразках невідомого складу і довільної форми. Також за результатами визначення кількісного складу зразка аналізатор автоматично визначає концентрацію за існуючими ГОСТами. В аналізаторі реалізовано метод енергодисперсного рентгенофлуорисцентного аналізу (РФА) речовин. Перевага цього методу перед іншими – повне збереження об'єкта аналізу від пошкоджень. Метод дозволяє визначити склад шару речовин об'єкта, який аналізується товщиною від 10 мкм до 1 мм в залежності від щільності і складу шару. Принцип дії РФА полягає в збудженні атомів об'єкта контролю зовнішнім джерелом іонізуючого випромінювання та подальшої реєстрації характеристичного рентгенівського випромінювання (ХРВ) атомів. Енергія ХРВ однозначно пов'язана зі структурою рівня атома конкретного хімічного елемента.

Для якісного аналізу достатньо за допомогою рентгенівського спектрометра визначити енергію ліній ХРВ від об'єкта і за їх значенням ідентифікувати наявні елементи. Кількісний аналіз базується на твердженні пропорційності між інтенсивністю ХРВ елемента і його вмістом в об'єкті контролю.

Результати досліджень. У табл. 3.1 наведені дані щодо поглинутої кількості катіонів важких металів, які отримані в результаті аналізу відпрацьованого цеоліту на рентгенофлуорисцентному аналізаторі.

Концентрація іонів купруму та хрому на поверхні адсорбенту змінюється в залежності від концентрації цих іонів у розчині [149, 150]. Аналізуючи

отримані результати проведених досліджень, впливає, що іони купруму значно краще адсорбуються цеолітом у порівнянні з іонами хрому. Незважаючи на те, що йони купруму та хрому в розчині перебувають в однакових кількостях відбувається селективне вилучення Cu^{2+} . Як видно з даних, наведених у табл. 3.1, концентрація купруму на поверхні адсорбенту зростає від 0,628% масових за концентрації 0,01 г/дм³ до 47,380% масових за концентрації 1 г/дм³. Концентрація іонів хрому на поверхні адсорбенту після його поглинання знаходиться у незначній залежності від збільшення концентрації Cr^{3+} у вихідному розчині.

Таблиця 3.1

Залежність кількості поглинутих катіонів важких металів цеолітом від їх концентрації у вихідному розчині

Концентрація іонів у вихідному розчині, кг/дм ³	Кількість поглинутих іонів важких металів, %	
	Купрум (Cu)	Хром (Cr)
0,01	0,628±0,019	0,459±0,016
0,05	29,026±0,159	2,966±0,061
0,1	28,631±0,158	2,740±0,046
0,2	35,591±0,383	2,047±0,051
0,4	43,728±0,360	2,123±0,048
0,6	37,096±0,286	2,377±0,052
0,8	41,604±0,181	1,840±0,040
1	47,380±0,255	1,679±0,036

Адсорбція іонів на поверхні сорбенту не обов'язково є селективною, хоча визвана силами електростатичної взаємодії. Здатність сорбенту поглинати той чи інший тип іонів, обумовлена кількома факторами [141]. Нижче подано характеристику цих факторів.

Розмір іона. Якщо всі інші фактори однакові, то в переважній більшості буде поглинатися іон, котрий має приблизно той же розмір, що й іон решітки,

який він заміщає.

Ефект заряду іона. Якщо інші фактори однакові, то багатозарядний іон буде поглинатися краще ніж однозарядний. Дане явище пояснюється тим, що адсорбційна сила частково перебуває в залежності від електростатичної взаємодії між іоном і протилежно зарядженими центрами на поверхні сорбенту.

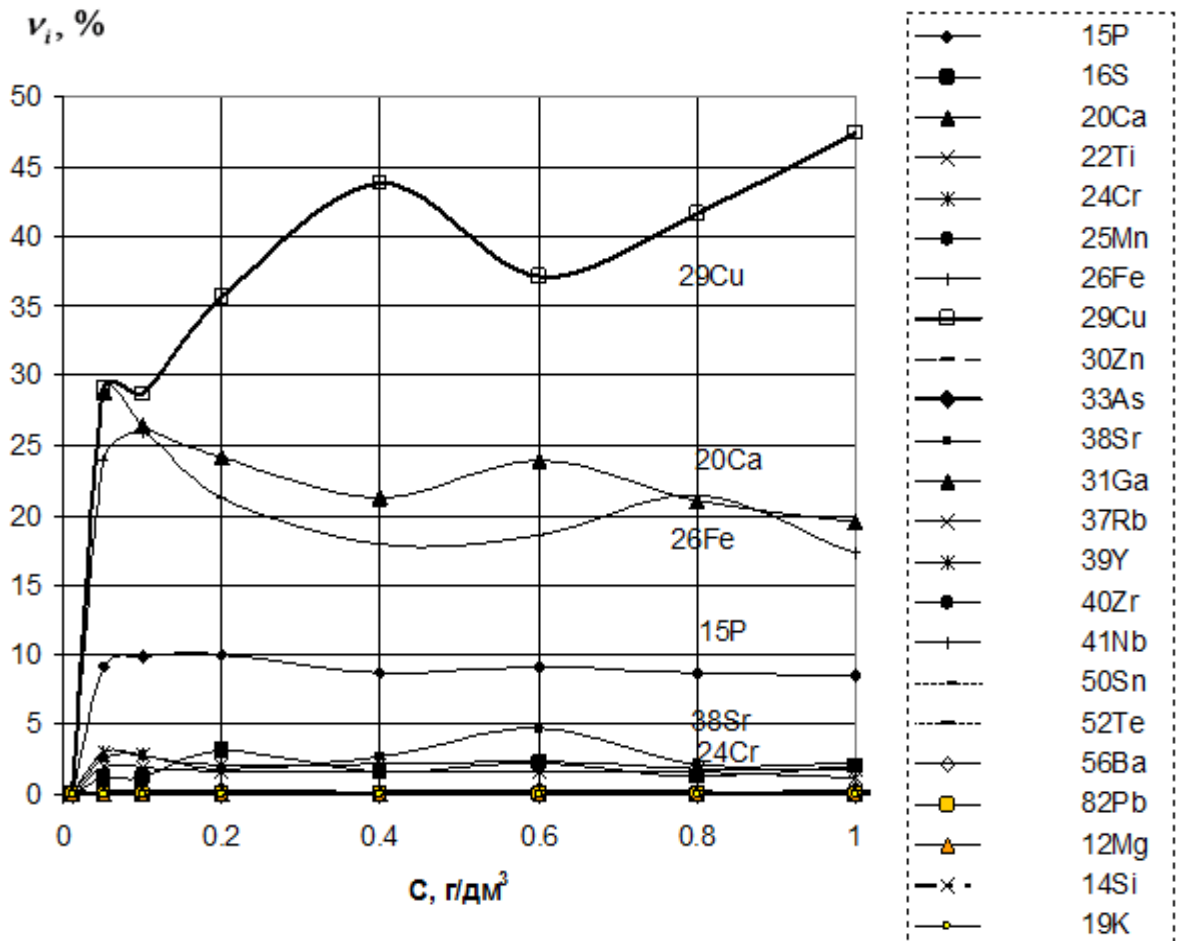


Рисунок 3.8 – Масові частки елементів на поверхні цеоліту в залежності від початкової концентрації іонів Cr^{3+} та Cu^{2+} у розчині

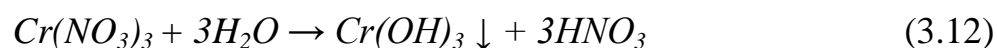
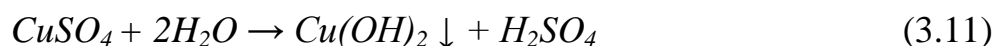
Концентраційний ефект. Якщо всі фактори однакові, то перш за все із розчину буде поглинатися іон, концентрація якого є більшою. Крім того адсорбційна здатність будь-якого іону прямо пропорційна його концентрації в розчині. Радіуси металів є близькими за розміром і знаходяться в одному періоді. За даними різних джерел атомний радіус купруму є дещо більшим, ніж хрому $R_{\text{Cr}} = 1,27\text{Å}$, $R_{\text{Cu}} = 1,28\text{Å}$. За Гольдшмітом та Полінгом $R_{\text{Cr}} = 0,35 \dots 0,52$

Å, $R_{Cu} = 0,98$ Å. За Беловим і Бокієм $R_{Cr(3+)} = 0,64$ Å, $RCu_{(2+)} = 0,8$ Å [133].

Отже, в межах проведеного експерименту, стає очевидним, що радіус атома має вирішальне значення, навіть нехтуючи вищим зарядом іону хрому. Даний ефект підтверджує кращу сорбцію купруму порівняно з хромом.

Згідно закону Панета – Фаянса – Хана, якщо в розчині містяться два чи більше іонів, а інші фактори однакові, то в першу чергу буде сорбуватися той іон, що з одним із іонів кристалічної решітки сорбенту утворює сполуку з найменшою розчинністю.

В межах експериментів у розчині міститься однакові кількості іонів купруму та хрому. Оскільки, сполуки, які ми використовували для наших досліджень, утворені сильними кислотами та слабкими основами, то в розчині проходить гідроліз. Утворюється кислота та нерозчинні гідроксиди відповідних металів відповідно до рівняння реакцій:



У відповідності довідковим даним гідроксид купруму має значно меншу розчинність, ніж гідроксид хрому. Добутки розчинності утворених сполук подані в табл.3.2.

Таблиця 3.2

Добутки розчинності $Cu(OH)_2$ та $Cr(OH)_3$ в залежності від кислотності середовища [149]

Сполука	Добуток розчинності ДР	$-\lg(\text{ДР})$
$Cr(OH)_3$	$4.0 \cdot 10^{-15}$	14.4
$Cu(OH)_2$	$1 \cdot 10^{-19}$	19.0

Для висвітлення фазових складових двокомпонентного розчину важких металів було побудовано діаграму у програмах MEDUSA (Make Equilibrium Diagram Using Sophisticated Algorithms) та HYDRA (Hydrochemical Equilibrium Constant Database) (рис. 3.9).

Аналізуючи дану діаграму, впливає, що на ділянці, де значення рН лежить в інтервалі від 0 до 3 у розчині присутні виключно розчинні комплекси. Утворення нерозчинного Cr_2O_3 спостерігається, коли розчин досягає значення $\text{pH} = 3,7$. В інтервалі $\text{pH} = 4 - 6$ утворюються також нерозчинні сполуки, а саме гідроксосульфати купруму.

Розрахуємо значення рН початку осадження купруму (3.13):

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \left(-\lg \sqrt{\frac{DP}{[\text{Cu}^{2+}]}} \right) \quad (3.13)$$

Добуток розчинності $\text{Cu}(\text{OH})_2$, який утворюється в результаті гідролізу (3.11), рівний $1 \cdot 10^{-19}$ [149].

$$[\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = DP_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 1 \cdot 10^{-19}$$

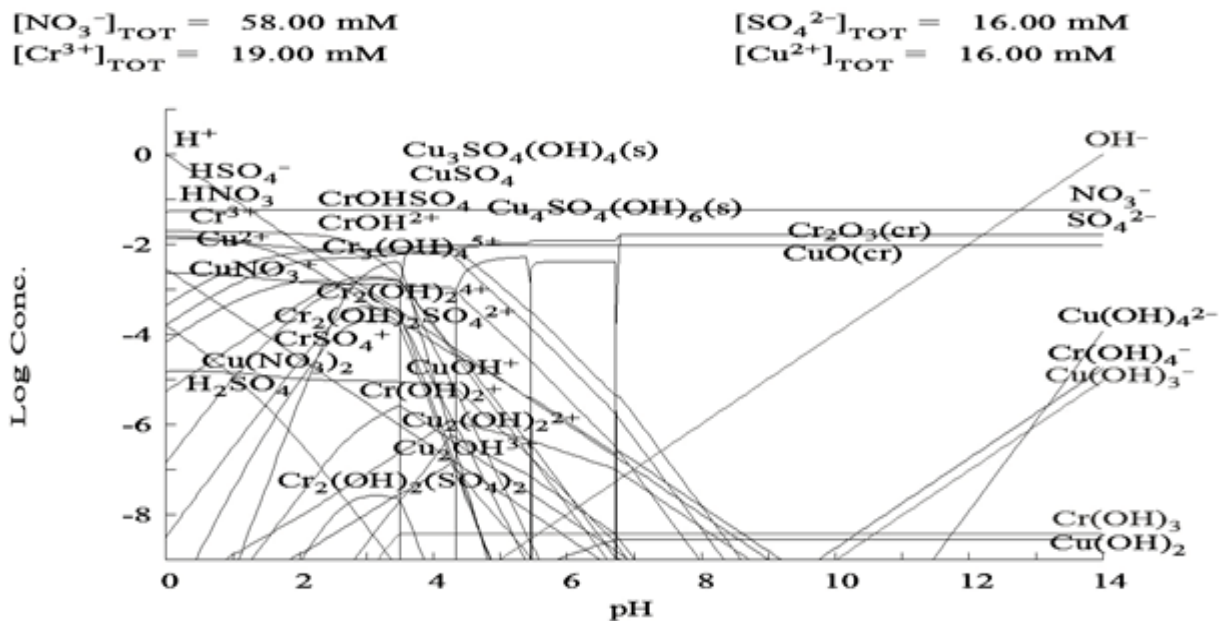


Рисунок 3.9 – Логарифмічна діаграма складу двокомпонентної системи в залежності від рН

Концентрація Cu^{2+} в розчині на початку експерименту рівна $0,016 \text{ моль/дм}^3$. Підставимо значення у рівність 3.13:

$$\text{pH} = 14 - \left(-\lg \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-19}}{0.016}} \right) = 5,39.$$

Якщо добуток розчинності $\text{Cr}(\text{OH})_3$, який утворюється в результаті гідролізу (3.12), дорівнює $4,0 \cdot 10^{-15}$ [147], а концентрація Cr^{3+} у вихідному розчині на початку експерименту рівна $0,019$ моль/дм³, то, виходячи з цього, значення рН початку осадження хрому буде рівним:

$$[\text{Cr}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = DP_{\text{Cr}(\text{OH})_3} = 4 \cdot 10^{-15}$$

Згідно проведених розрахунків впливає, що при фіксованих значеннях рН купрум скоріше буде осаджуватись Cu^{2+} у порівнянні з Cr^{3+} та згідно закону Панета – Фаянса - Хана буде краще сорбуватися, що було встановлено за рахунок проведених досліджень.

Підсумовуючи вище сказане, це і є наслідком селективного вилучення Cu^{2+} з двокомпонентної системи. Крім цього це підтверджується попередніми дослідженнями [134. 148].

Під час проведення досліджень було встановлено, що вміст кальцію, магнію, заліза та рідкоземельних металів на поверхні адсорбенту був зменшений. Дане явище обумовлене іонообмінною взаємодією іонів важких металів та водню, які перебувають у розчині з з клиноптилолітом. Як наслідок цього, перелічені обмінні катіони транспортуються з поверхні сорбенту у досліджуваний розчин.

Висновки до третього розділу:

1. Виконано фракційний розподіл природного цеоліту та визначено усереднений діаметр зерен цеоліту, що становить $1,88$ мм.

2. Досліджено елементний склад поверхні сорбенту рентгенофлюоресцентним методом після поглинання важких металів з двокомпонентної системи, що містить іони Cu^{2+} та 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.

2. Вивчено сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту стосовно іонів Cu^{2+} . Максимальна адсорбційна ємність становить 42 мг/г_{адс.}

Ідентифіковано 2 процеси, які відбуваються під час контакту клиноптилоліту з водним розчином іонів купруму: 1) хемосорбція до концентрації іонів Cu^{2+} у розчині $0,01\text{г/дм}^3$ та 2) іонний обмін з лужними та лужноземельними металами.

3. Отримані експериментальні залежності свідчать про високу поглинальну здатність цеоліту щодо іонів хрому. За характером кривої ізотерму можна віднести до ізотерми S-подібного вигляду, що належить до ізотерми II типу. Такий вигляд ізотерми свідчить про те, що після утворення мономолекулярного адсорбційного шару адсорбція продовжується.

4. Встановлено зміну значення рН вихідного розчину на 0,31 одиницю в лужну область, що пов'язано із переходом лужних та лужноземельних металів.

5. З'ясовано, що сорбційна ємність клиноптилоліту стосовно іонів Cu^{2+} збільшується зі зменшенням розміру зерен сорбенту.

6. Досліджено сумісне поглинання іонів купруму та хрому на природному цеоліті та визначено його адсорбційну здатність під час їхнього сумісного поглинання. Встановлено значну різницю у їхній сорбційній здатності, яка є значно вищою для катіонів купруму, ніж для аніонної та катіонної форм хрому.

Матеріали третього розділу опубліковано у [139, 141, 142, 143, 144, 145, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155].

РОЗДІЛ 4

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ СОРБЦІЇ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ПРИРОДНИМ ЦЕОЛІТОМ

4.1. Механізм сорбції важких металів природним цеолітом

Процес сорбції представляє собою складний процес, у якому вирізняються різні механізми, серед яких можна виділити:

- 1) Власне фізичну адсорбцію, що уможлиблює регенерацію адсорбенту;
- 2) Хемосорбцію, під час протікання якої адсорбтив утворює з адсорбентом хімічні сполуки, що не підлягають регенерації;
- 3) Іонний процес, що супроводжується обміном катіонів або аніонів сорбента (іоніту) з катіонами (аніонами) з розчину;
- 4) Можливе заповнення об'єму пор сорбованими речовинами та знаходження адсорбтива у поровому об'ємному просторі.

Очевидно, що можуть бути сорбенти, для яких є характерною одна з перелічених стадій. Наприклад, активоване вугілля належить до фізичної адсорбції і для цього процесу не характерні інші стадії.

Дослідження кінетики сорбції проводились на природному цеоліті, що представляє собою алюмосилікати вулканічного походження, які містять у своєму складі оксиди лужних та лужноземельних металів, а також інші металічні сполуки (залізо, титан та інші). Склад використовуваного нами природного цеоліту подано у другому розділі дисертації.

Наявність у скелеті цеоліту катіонів натрію, калію, кальцію, магнію, які не сильно зв'язані з скелетом цеоліту, дає можливість їхньої заміни на катіони з розчину. У нашому випадку це катіони важких металів купруму та хрому, які володіють більшою сорбційною здатністю за лужні та лужноземельні метали. Відбувається іонний обмін. Як показують літературні дані, іонний обмін відіграє основну роль у поглинанні шкідливих для навколишнього середовища компонентів. Даний процес характеризується складністю і його можна

розчленити на окремі стадії, кожна з яких може бути лімітуючою. До цих стадій слід віднести:

1) Транспорт компонентів (Cu, Cr) з рідинного середовища до зовнішньої поверхні зерен цеоліту за рахунок конвективного перенесення маси; даний процес в інженерній екології називається конвективним масообміном, або масовіддачею [66];

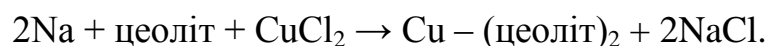
2) Дифузія сконцентрованих на зовнішній поверхні цеоліту катіонів Cu^{2+} і Cr^{3+} всередину зерен цеоліту; процес відбувається молекулярною дифузією, не залежить від гідродинаміки; являється вільною стадією процесу;

3) Хімічна реакція обміну між катіонами Cu^{2+} чи Cr^{3+} та лужними і лужноземельними металами; ця стадія характеризується значною швидкістю через низькі значення енергії активації даної реакції; дану стадію практично не враховують під час аналізу кінетики;

4) Внутрішня дифузія вивільнених іонів лужних та лужноземельних елементів (носять назву протиіонів) всередині зерен цеоліту до зовнішньої поверхні та концентрування їх на зовнішній поверхні;

5) Конвективне масоперенесення протиіонів із зовнішньої поверхні в об'єм розчину.

Хімічно третя стадія може бути записана, наприклад, під час заміщення іонів Na^+ на катіони Cu^{2+} :



Виконані нами на основі експериментальних досліджень та їх аналізу на рентгенофлуорисцентному аналізаторі “EXPERT – 3L” показало, що кількість сорбованого купруму є більшою, ніж еквівалентна кількість виділених лужних та лужноземельних металів. Це дає підстави вважати, що у процесі сорбції задіяні і інші механізми.

У першу чергу це механізм фізичної адсорбції катіонів купруму на матричній структурі клиноптилоліту. Основу матричної структури складають оксиди силіцію та алюмінію SiO_2 та Al_2O_3 . Як відомо, обидва компонента є добрими адсорбентами (силікагель, глинисті сполуки, алюмосилікати). Наявність кисню створює від'ємний заряд, що притягає додатньо заряджені

катіони. Це є катіони лужних та лужноземельних металів. Очевидно, що не всі зв'язки ними заповнені, тому можуть поглинатись катіони і розчину та творити всередині цеоліту фізично адсорбовані структури.

Деяка частина сполук із розчину проникає у пор цеоліту і знаходиться в об'ємі по на відміну від обмінних та адсорбованих катіонів, що знаходяться на поверхні.

Розчленити процес сорбції на окремі стадії та встановити закономірності кожної стадії не представляється можливим. У цьому випадку усі стадії об'єднуються в одну і проводиться оцінка лише за наявності двох областей поглинання: зовнішньої, коли окремі компоненти водного розчину транспортуються до зовнішньої поверхні, та внутрішньої, коли транспорт компонентів заходить у пори внутрішньої структури цеоліту. Ці дві області означають різні механізми поглинання. В області зовнішнього транспорту відбувається масоперенесення до зовнішньої поверхні зерен адсорбенту. Цей процес визначається гідродинамічними умовами і залежить від інтенсивності перемішування розчину.

У другому випадку процес лімітується внутрішньодифузійним перенесенням речовини і основною його математичного опису є диференціальне рівняння молекулярної дифузії.

4.2. Експериментальне дослідження кінетики сорбції іонів купруму

Експериментальне дослідження кінетики сорбції іонів купруму проводилось на експериментальній установці, представленій на рис. 2.3. Кінетика досліджувалась під час сорбції за механічного перемішування, при якому усі тверді частинки знаходились у рідині в зваженому стані. Це означає, що кожна частинка відокремлена одна від другої, рівномірно омивається рідинним потоком, із якого відбувається сорбція іонів купруму. Механічне перемішування дозволяє наглядно встановити, чи має вплив гідродинаміка на кінетику. Якщо такий вплив існує, це означає, що має місце зовнішньо дифузійна кінетика, тому що лише вона залежить від гідродинаміки.

Для здійснення процесу адсорбції у ємність ($V=1\text{дм}^3$) поміщали $0,5\text{ дм}^3$ досліджуваного розчину CuSO_4 з початковою концентрацією іонів Cu^{2+} $C_{\text{п}}=0,9149\text{ г/дм}^3$ та 30 г клиноптилоліту. рН вихідного розчину становило $2,2$. Перемішування розчину здійснювали лопатевою мішалкою ($D=0,05\text{м}$ $h=0,02\text{м}$). Кількість обертів мішалки встановлювалась регулятором ($n=450\text{об/хв}$). Обертання мішалки здійснювали електродвигуном, число оборотів визначалось тахометром. Дане число обертів забезпечувало достатній контакт твердих частинок з рідиною.

При температурі $\sim 20\pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$ приготований розчин і адсорбент поміщали у ємність, вмикали мішалку, вал якої обертася з фіксованою частотою, що встановлювалась за допомогою регулятора. Через певний час відбирали проби і розчин аналізували на вміст іонів Cu^{2+} фотометричним методом. Результати усереднювали трьома відібраними пробями. На основі обчислених даних будували залежності зміни концентрації іонів Cu^{2+} у розчині з часом $C=f(\tau)$, які представлені на рис. 4.1.

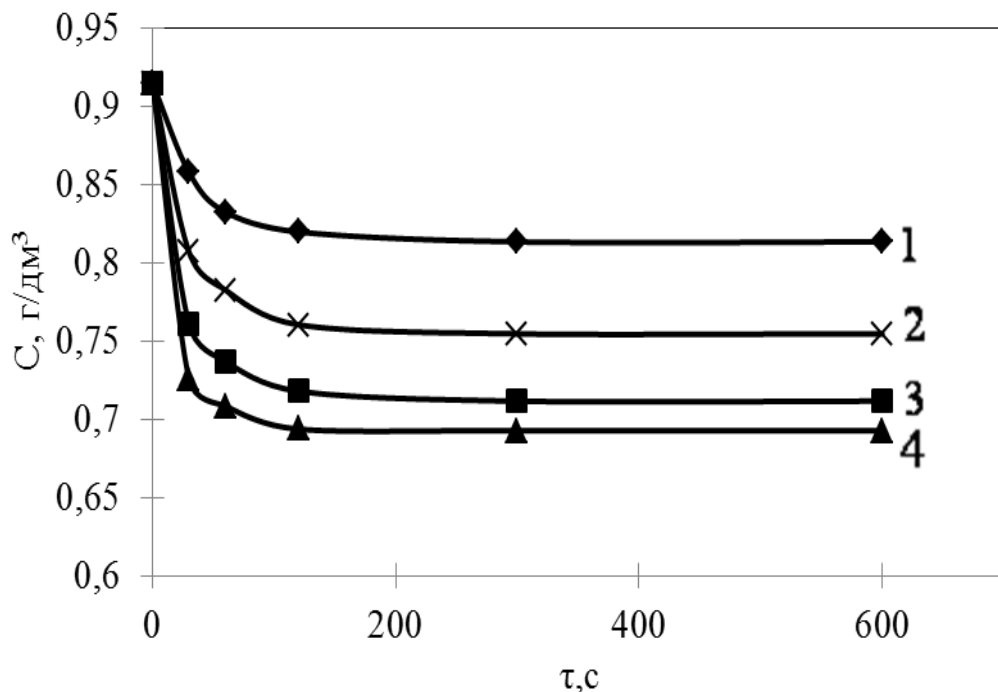


Рисунок 4.1 – Зміна концентрації іонів купруму C у залежності від часу адсорбції в апараті з механічним перемішуванням за чисел обертів n (1/хв.): 1 – 150; 2 – 250; 3 – 350; 4 – 450

Представлені на рис. 4.1 експериментальні залежності зміни концентрації іонів купруму C у залежності від часу проведення досліду τ засвідчують наглядно інтенсифікацію процесу сорбції при збільшенні числа обертів. Ця інтенсифікація проявляється у перші періоди сорбції, які є характерними для процесу зовнішньої дифузії, коли іони купруму з об'єму розчину транспортуються до зовнішньої поверхні зерен цеоліту. Цей період є нетривалим у порівнянні до всього процесу сорбції і триває 50 – 60 с. За цей період на поверхні цеоліту концентруються іони купруму і у зерні сорбенту створюється градієнт концентрацій, згідно якого іони купруму дифундують всередину пор цеоліту. Цей процес розпочинається за коротким у часі перехідним процесом 60 – 100 с. Для внутрішньодифузійного процесу характерним є практична паралельність кінетичних кривих, 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 – процес міжмолекулярної взаємодії адсорбтива з поверхнею адсорбенту [151]. Ця стадія протікає швидко і на загальну швидкість процесу не впливає. Представлені два механізми описуються різними математичними моделями, які представлено нами у дисертаційній роботі.

4.3. Зовнішньодифузійна стадія процесу поглинання іонів купруму природним сорбентом

На основі загальних закономірностей масообміну в основу теорії адсорбції покладені закони фізико-хімічної і дифузійної взаємодії молекул адсорбтива з молекулами й поверхнею твердих тіл–адсорбентів. Швидкість перенесення речовини, що поглинається, з потоку рідини в ядро пористої структури гранул адсорбента залежить від стадії зовнішньої конвективної дифузії – підведення речовини з потоку до частинок адсорбента; стадії внутрішньої дифузії – переміщення молекул адсорбтиву всередині каналів і пор адсорбенту; стадії адсорбції – процес міжмолекулярної взаємодії адсорбтива з поверхнею адсорбенту [135].

Адсорбція компонентів твердими поглиначами з водних розчинів належить до масообмінних процесів, що протікають у системі тверде тіло – рідина. Довготривалий контакт розчину з частинками адсорбента приводить до встановлення рівноваги у даній системі. Цей контакт відбувається під час транспорту іонів купруму до частинок адсорбента, активна поверхня якого складається із зовнішньої та внутрішньої. У цеолітах внутрішня поверхня утворена системою пор та каналів, які створюють регулярну пористу структуру з фіксованим розміром вікон. Механізм сорбції включає зовнішній транспорт іонів купруму до зовнішньої поверхні цеоліту, адсорбцію їх на цій поверхні та виникнення поверхневого градієнта концентрацій іонів купруму, що приводить до міграції цих іонів всередину зерен цеоліту. Виникає внутрішньодифузійний процес адсорбції, протікання якого визначається законами молекулярної дифузії. Проведені нами експериментальні дослідження дозволили встановити як механізм, так і кінетичні параметри досліджуваної системи природний цеоліт – водний розчин іонів купруму.

Наведені на рис. 4.1 криві залежності зміни концентрації іонів купруму під час їх адсорбції з водних розчинів природним цеолітом в апараті з механічним перемішуванням дозволяють встановити ряд особливостей даного процесу.

Наявність зовнішньодифузійної стадії підтверджується залежністю зміни концентрації іонів купруму у рідинній фазі за зміни числа обертів механічного перемішувального пристрою, що, як відомо, є одним із методів підтвердження наявності зовнішньодифузійного механізму. Максимальна інтенсифікація процесу адсорбції досягається за числа обертів $n = 450$ 1/хв. Зростання числа обертів до $n = 600$ 1/хв. не змінює значень концентрації у розчині. Механічне перемішування може інтенсифікувати лише зовнішньодифузійний процес, який має місце у початковій стадії адсорбції. Як видно з рис. 4.1, до часу адсорбції $t = 30$ с відбувається різка зміна концентрації, що є підтвердженням зовнішньодифузійного механізму. Після цього часу концентраційні криві є пологими, паралельними, незалежними від перемішування, що є характерним для внутрішньодифузійної області [158].

Зовнішньодифузійну область характеризує коефіцієнт масовіддачі β , який показує кількість маси, що дифундує до одиниці зовнішньої поверхні цеоліта за одиницю часу за різниці концентрацій в об'ємі рідини та на поверхні зерна адсорбента. Коефіцієнт масовіддачі β визначається з основного рівняння масовіддачі (4.1):

$$\beta = \frac{\Delta M}{F \cdot (\bar{c} - \bar{c}_s) \cdot \Delta \tau}, \quad (4.1)$$

де ΔM - маса іонів купруму, що поглинулася зовнішньою поверхнею цеоліту, г; $\Delta \tau$ - час відбирання проби рідини на аналіз, с; \bar{c} - середня концентрація іонів купруму у рідині, г/дм³; \bar{c}_s - середня концентрація іонів купруму у приповерхневому шарі рідини, який рівноважний з адсорбційним шаром на поверхні адсорбента, г/дм³; F - зовнішня поверхня адсорбента, дм².

Визначення коефіцієнта масовіддачі β для процесів адсорбції представляє певні труднощі, які полягають у неможливості експериментально визначити концентрацію адсорбтива біля зовнішньої поверхні зерна адсорбента. Експериментально чітко визначається зміна концентрації у рідинній фазі іонів купруму, як було сказано, фотометричним методом. Вважаємо, що за короткий проміжок часу іони купруму зосереджені на зовнішній поверхні. Доля речовини, що продифундувала всередину за рахунок молекулярної дифузії, є незначною, враховуючи значну різницю у величинах густин масових потоків [143].

Визначення ΔM проводилось згідно рівняння матеріального балансу для перших 30 с дослідження.

$$\Delta M = V(c_n - c_{30}), \quad (4.2)$$

де V - об'єм рідини в апараті, $V = 0,5$ дм³; c_n - початкова концентрація іонів купруму у розчині; $c_n = 0,9149$ г/дм³; c_{30} - концентрація іонів купруму у розчині у проміжок часу 30 с.

Згідно рівняння (4.1) необхідно визначити зовнішню поверхню зерен цеоліту. Приймаючи їх форму кулястою, використовуємо середнє значення

діаметра частинок визначене у другому розділі: $d = 1,88 \cdot 10^{-3}$ м. Зовнішня поверхня частинок, що приймають участь у масообміні буде рівною

$$F = \frac{6M}{\rho_{ад} d} = 0,0416 \text{ м}^2.$$

Найменше значення часу, під час якого фіксувалась перша проба і аналізувалась на вміст іонів купруму, становило 30 с. Як приклад, подаємо розрахунок значення коефіцієнта масовіддачі для числа обертів перемішуючого пристрою $n = 150$ об/хв.

Маса іонів купруму, що поглинулась за час 30 с буде рівною:

$$\Delta M = 0,5 (0,9149 - 0,8578) = 0,02855 \text{ г.}$$

Розділивши значення ΔM на наважку адсорбента, яка в умовах досліду становила 30 г, одержується середня концентрація іонів купруму в адсорбційній фазі a , г/г_{адс}:

$$a = \frac{\Delta M}{30}. \quad (4.3)$$

Ця кількість, що поглинулась зовнішньою поверхнею адсорбенту, буде становити величину сорбційної здатності a :

$$a = \frac{0,02855}{30} = 0,0009517 \text{ г/г}_{адс}.$$

Вважаємо, що за перші 30 с адсорбції компонент зосереджений на зовнішній поверхні зерен адсорбента і у рівновазі з ним перебуває приповерхневий пограничний шар рідини, концентрація якого $c_{гр}$ визначається за допомогою ізотерми рівноваги. Ці значення необхідно визначати для кожного досліду окремо.

Це значення є рівноважним із першим приповерхневим шаром рідини, для якого на ізотермі сорбції концентрація становить $C_{ногр} = 0,005$ г/дм³. Дана концентрація відповідає статичній активності цеоліту у часі 30 с, тобто концентрація у пограничному шарі змінюється від 0 до 0,005 г/дм³. Для розрахунків коефіцієнта масовіддачі необхідно враховувати середні значення концентрацій як в об'ємі рідини, так і у поверхневому шарі.

Значення середніх концентрацій, що входять у формулу (4.1), визначались наступним чином:

$$\bar{c} = \frac{c_n + c_{30}}{2}; \quad \bar{c}_s = \frac{0 + c_{zp}}{2}.$$

З врахуванням усіх викладених пояснень нами розраховувались значення коефіцієнтів масовіддачі.

Визначені нами згідно рівняння (4.1) коефіцієнти масовіддачі у залежності від числа обертів представлені у табл. 4.1:

Таблиця 4.1

Залежність коефіцієнтів масовіддачі β від числа обертів n

<i>Кількість обертів, n, 1/хв.</i>	<i>Коефіцієнт масовіддачі β, м/с</i>
150	$2,6 \cdot 10^{-5}$
250	$6,05 \cdot 10^{-5}$
350	$9,55 \cdot 10^{-5}$
450	$1,14 \cdot 10^{-4}$

У теорії тепломасообміну експериментальні результати представляються узагальненими перемінними – критеріями подібності. Коефіцієнт масовіддачі у безрозмірній формі представляється числом Шервуда (Sh), а гідродинаміка – числом Рейнольдса (Re_M). Їхня залежність відповідає критеріальній залежності

$$Sh = f(Re_M). \quad (4.4)$$

де $Sh = \frac{\beta \cdot d_r}{D}$; $Re_M = \frac{\rho \cdot n \cdot d_m^2}{\mu}$; ρ - густина рідини, $кг/м^3$; μ - коефіцієнт динамічної в'язкості рідини, $Па \cdot с$; D – коефіцієнт молекулярної дифузії іонів купруму у воді, $м^2/с$.

Значення числа Рейнольдса вчислялось:

$$Re_M = \frac{\rho \cdot n \cdot d_M^2}{\mu} = \frac{10^3 \cdot n \cdot 2,5 \cdot 10^{-3}}{60 \cdot 10^{-3}} = 41,67 n.$$

Значення числа Шервуда вчислялось:

$$Sh = \frac{\beta \cdot 1,88 \cdot 10^{-3}}{0,8 \cdot 10^{-9}} = \beta \cdot 2,35 \cdot 10^6.$$

Експериментальні дані представлені графічно безрозмірними критеріями (рис.4.2) і задовільно описуються залежністю

$$Sh = 0,017 Re_M - 38,6, \quad (4.5)$$

яка справедлива в інтервалі чисел Рейнольдса $6000 < Re_M < 20000$.

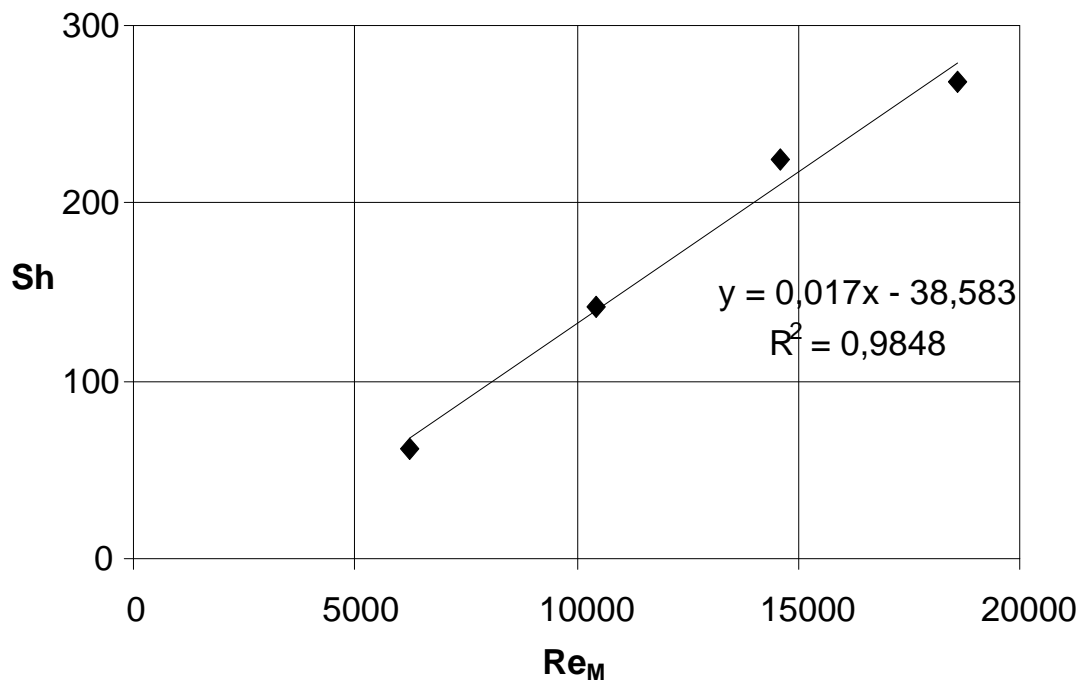


Рисунок 4.2 – Залежність числа Шервуда Sh від числа Рейнольдса Re_M

Одержана пряmolінійна залежність з високим ступенем достовірності ($R^2=0,9848$) описує процес і показує, що коефіцієнт масовіддачі прямо пропорційний для даного діапазону чисел Рейнольдса числу обертів перемішуючого пристрою.

Нами здійснено спробу теоретичного визначення коефіцієнта масовіддачі на основі теорії локальної ізотропічної турбулентності [143, 144], яка з успіхом

використовується для визначення β під час розчинення твердих тіл. За цих умов коефіцієнт масовіддачі рівний

$$\beta = 0,267(\varepsilon_0 \cdot \nu)^{0,25} Sc^{-\frac{3}{4}}, \quad (4.6)$$

де ε_0 – питома енергія, що подається до рідини під час перемішування, Вт/кг; ν – кінетична в'язкість рідини, м²/с; Sc – число Шмідта [143, 144].

Для умов досліду: питома енергія $\varepsilon_0 = 0,237$ Вт/кг, а число $Sc=1153$.

Згідно теоретичної залежності (4.6) визначена нами величина коефіцієнта масовіддачі буде рівна:

$$\beta = 0,267(0,237 \cdot 1 \cdot 10^{-6})^{0,25} \cdot (1153)^{-3/4} = 2,99 \cdot 10^{-5} \text{ м/с} \quad (4.7)$$

Порівняння результату (4.7) з даними адсорбції за $n = 150$ л/хв. показує, що β має однаковий порядок, але практично визначене значення є дещо меншим за теоретичне. Це можливо пов'язане з тим, що не досягається ізотропна турбулентність, тобто не всі частинки рівномірно розподілені по об'єму рідини.

4.4. Внутрішньодифузійний процес сорбції іонів купруму на природному цеоліті

Другим етапом у кінетиці адсорбції є внутрішня дифузія іонів купруму у зернах адсорбента. Внутрішньодифузійна стадія сорбції на природному цеоліті (клинотиллоліті) є складною і багатостадійною. Цей процес складається із стадії дифузії іонів купруму в об'ємі пористої структури адсорбенту, дифузії іонів купруму по поверхні пор, іонообмінної сорбції, фізичного приєднання іонів до поверхні адсорбента. Не усі стадії є рівноцінними. Стадії іонообмінної сорбції та фізичного приєднання протікають з великою швидкістю, яка значно перевищує дифузійне переміщення всередині пор.

Можемо вважати, що можливим механізмом цього процесу є виключно молекулярна дифузія, що виникає за рахунок градієнта концентрацій іонів купруму на зовнішній поверхні зерна адсорбенту та всередині. Як видно з рис. 4.1, насичення адсорбатом зовнішньої поверхні відбувається з швидкістю, яка значно перевищує внутрішньодифузійний процес. Це дозволяє вважати

концентрацію іонів купруму на зовнішній поверхні зерна постійною. Експериментальне дослідження проводилось для низьких концентрацій іонів купруму у рідинній фазі, що є характерним для очищення стічної води з низькими концентраціями забруднювача.

За внутрішньодифузійний процес відповідає складний процес дифузії іонів у порах адсорбенту і величиною, що характеризує даний процес вибирається ефективний коефіцієнт дифузії D_{ef} , який об'єднує усі механізми, у тому числі і дифузію Кнудсена.

Для області низьких концентрацій ізотерма адсорбції представляє залежність між концентрацією іонів у рідинній фазі та концентрацією цих же іонів в адсорбційній фазі такою, що її можна апроксимувати лінійною залежністю. Ця залежність відповідає закону Генрі. Для нашої системи іони купруму – природний цеоліт ця залежність має вид

$$a^* = 0,0119c, \quad (4.8)$$

де a^* - концентрація іонів купруму у зерні адсорбента [$г/г_{адс}$], рівноважна з концентрацією c [$г/дм^3$] цього компонента у рідинній фазі.

Частинки природного цеоліту мають нерегулярні форми. З найбільшою імовірністю з усіх форм, які досліджуються у процесах тепло масообміну, їх можна віднести до частинок кулястої форми. Приймаємо, що ці частинки відповідають формі кулі, а деяка нерегулярність враховується у кінетичному коефіцієнті, який носить назву ефективного коефіцієнта внутрішньої дифузії. Внутрішньодифузійний процес описується диференціальним рівнянням молекулярної дифузії (другим законом Фіка), яке для частинок кулястої форми має вид:

$$\frac{\partial c_A}{\partial \tau} = D^* \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_A}{\partial r} \right), \quad (4.9)$$

де c_A – концентрація іонів купруму у зерні адсорбента на біжучому радіусі r , віднесена до загального об'єму частинки адсорбента, $г/дм^3$; τ - час, $с$; D^* - ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії, $м^2/с$.

Диференціальне рівняння (4.9) може бути розв'язане за умови його доповнення початковими та граничними умовами. Існують різні умови. Проведений нами аналіз показує, що за умови незначної зміни концентрації у рідинному середовищі, що є характерним для другого етапу адсорбції, тобто для внутрішньодифузійного режиму, можна прийняти граничні умови першого роду. Для цих умов концентрація у рідинному середовищі має постійне значення, яке може бути прийнятим на границі розділу фаз. Таким чином граничні умови можуть бути записані у наступній формі:

$$c_A(r, \tau = 0) = 0; \quad (4.10)$$

$$c_A(r = R, \tau) = c_{AR} = \text{const.} \quad (4.11)$$

Задача доповнюється умовою симетрії концентрації у зерні адсорбенту, що означає рівність концентрацій по обидві сторони від вісі симетрії і математично формулюється рівнянням

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (4.12)$$

Гранична умова (4.11) означає постійність концентрації іонів купруму на зовнішній поверхні зерна адсорбента. Ця умова називається граничною умовою першого роду, яка спрощує розв'язок рівняння (4.9). Рішення рівняння (4.9) за крайових умов (4.10) – (4.12) представляється у виді суми і без виведення має вид:

$$\frac{C_A}{C_{Ap}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{R \sin \mu_n \frac{r}{R}}{r \mu_n} \exp(-\mu_n^2 Fo) \quad (4.13)$$

де $A_n = 2 \cdot (-1)^{n+1}$ – постійний коефіцієнт, що визначається порядковим номером суми і для парних чисел має додатне значення, а для непарних чисел ряду – від'ємне, $\mu_n = n\pi$ – корені характеристичного рівняння.

Для практичних рішень важливим є не біжучі концентрації іонів купруму на певному радіусі зерна сорбенту, а середня концентрація по усьому зерну \bar{C}_A . Середня концентрація іонів купруму у зерні цеоліту \bar{c}_A зв'язана з біжучою концентрацією c_A залежністю

$$\bar{c}_A = \frac{3}{R} \int_0^R r^2 \cdot c_A \cdot dr, \quad (4.14)$$

де R – середній радіус зерен адсорбенту.

Підставивши у залежність (4.14) значення c_A із рівняння (4.13), після інтегрування одержимо середню концентрацію по усьому зерну адсорбента

$$\bar{C} = \int_0^R \frac{3}{R} C_{Ap} r^2 \left(1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{R \sin \mu_n \frac{r}{R}}{r \mu_n} \exp(-\mu_n^2 Fo)\right) dr$$

Рішення цієї системи має вид

$$\frac{\bar{c}_A}{\bar{c}_{Ap}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\pi^2 n^2} \exp\left(-\pi^2 n^2 \frac{D^* \tau}{R^2}\right), \quad (4.15)$$

де \bar{c}_{Ap} - об'ємна концентрація у зерні рівноважна з концентрацією у розчині в $кг/м^3 адс.$

Зв'язок між концентрацією у розчині c та об'ємною концентрацією у зерні \bar{c}_A дається рівнянням матеріального балансу

$$V(C_n - C) = \frac{m}{\rho_s} \bar{C}_A \quad (4.16)$$

Визначивши \bar{c}_A та \bar{c}_{Ap} з залежності (4.16), рівняння (4.15) запишеться у формі, що дозволяє використовувати безпосередньо експериментальні дані, тобто через концентрації у рідинній фазі, які у досліді визначались експериментально

$$\frac{c_n - c}{c_n - c_p} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\pi^2 n^2} \exp\left(-\pi^2 n^2 \frac{D^* \tau}{R^2}\right). \quad (4.17)$$

В експоненціальну залежність (4.17) входить час τ та числовий ряд n . З ростом цих показників значення експоненти прямує до нуля. За деякого значення часу можна використовувати лише перший член ряду. Такий метод використовується під час аналізу даної залежності і цей режим носить назву регулярного режиму. Отже, буде використовуватись лише перший член ряду.

Представивши рівняння (4.17) у логарифмічній формі для першого члену суми, одержимо:

$$\ln\left(1 - \frac{c_n - c}{c_n - c_p}\right) = \ln \frac{6}{\pi^2} - \pi^2 \frac{D^* \tau}{R^2}. \quad (4.18)$$

Побудова даної залежності у системі координат $\ln\left(1 - \frac{c_n - c}{c_n - c_p}\right) = f(\tau)$ дає пряму лінію, з тангенсом кута нахилу якої α визначається ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії D^* [156]

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\pi^2 D^*}{R^2}$$

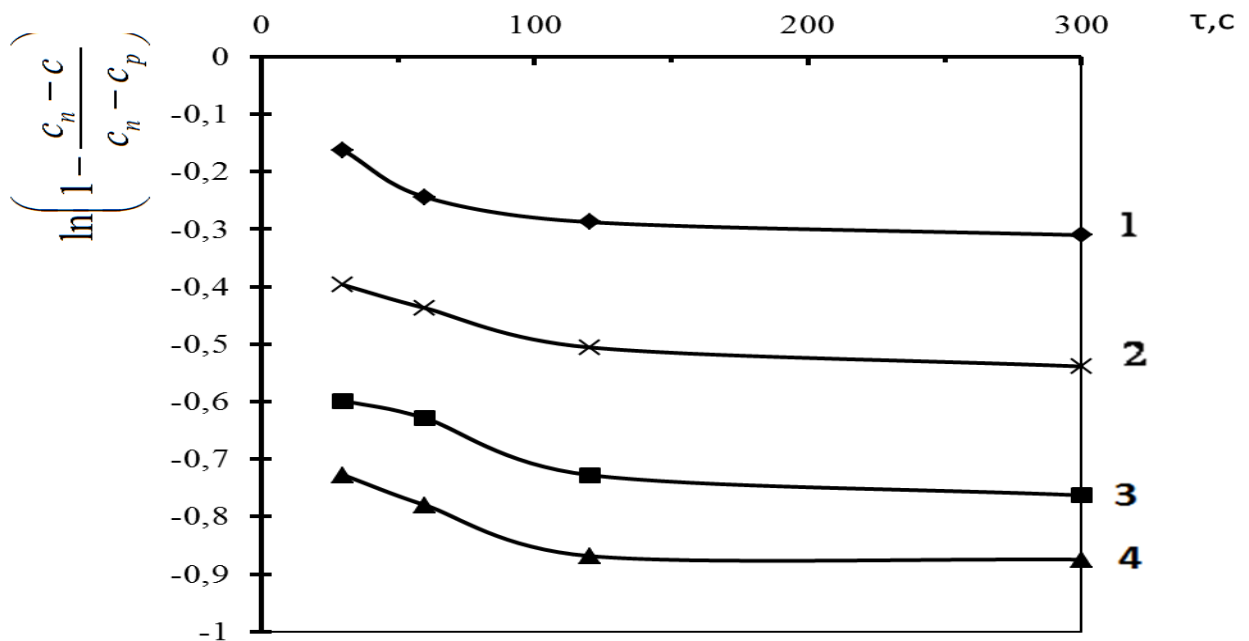


Рисунок 4.3 – Залежність $\ln\left(1 - \frac{c_n - c}{c_n - c_p}\right) = f(\tau)$, 1 – 150; 2 – 250; 3 – 350; 4 – 450 (1/хв)

Визначивши тангенс кута нахилу α , знаходимо ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії D^*

$$D^* = \tan \alpha \frac{R^2}{\pi^2}.$$

Розрахунок ефективного коефіцієнта внутрішньої дифузії для дослідних даних, наведених на рис.4.3, для числа обертів $n = 450$ 1/хв, що відповідає

максимальній інтенсифікації зовнішньої дифузії, дозволило визначити величину коефіцієнта внутрішньої дифузії, яка дорівнює $D^* = 2,194 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ [158].

Як видно з рис.4.3, для інших чисел обертів логарифмічні залежності є паралельними, що свідчить про однакове значення тангенса кута їх нахилу і згідно залежності (4.18) про однакові значення ефективного коефіцієнта внутрішньої дифузії.

Висновки до четвертого розділу

1. Запропоновано механізм поглинання іонів купруму природним цеолітом, який полягає у представленні кінетики сорбції двома областями: областю зовнішньої дифузії, яка залежить від гідродинаміки, та внутрішньої дифузії, що визначається властивостями та структурою цеоліту та розчину адсорбтиву.

2. Представлено результати експериментального дослідження кінетики поглинання іонів купруму природним цеолітом в апараті з механічним перемішуванням системи та підтверджено наявність двох механізмів сорбції, а також залежність зовнішньодифузійної стадії від інтенсивності перемішування.

3. Для зовнішньодифузійної області встановлено, що ця стадія має місце лише у початкові моменти сорбції, коли іони купруму поглинаються зовнішньою поверхнею зерен цеоліту.

4. Визначено коефіцієнти масовіддачі для зовнішньодифузійної області у залежності від чисел обертів механічної мішалки. Експериментальні результати узагальнено критеріальною залежністю (4.5), яка представляє масообмінне число Шервуда від гідродинамічного числа Рейнольдса.

5. Теоретично визначено коефіцієнт масовіддачі на основі теорії локальної ізотропічної турбулентності (4.7) та показано задовільне співпадіння з експериментально визначеним коефіцієнтом.

6. Для внутрішньодифузійної області теоретично описано процес рівнянням молекулярної дифузії з граничними умовами першого роду та визначено ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії, значення якого

корелюються з аналогічними коефіцієнтами для цеоліту під час сорбції інших компонентів.

Матеріали четвертого розділу дисертаційної роботи висвітлено у наступних публікаціях [143, 144, 151, 158].

РОЗДІЛ 5

ДИНАМІКА ПРОЦЕСУ СОРБЦІЇ. ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ЗАБРУДНЕНЬ ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ

5.1. Динаміка процесу сорбції іонів купруму та хрому та їх математичний опис

Технологічні процеси очищення у промисловому масштабі можуть здійснюватись або в апаратах з механічним чи пневматичним перемішуванням (в ідеальному випадку це – апарати ідеального перемішування) або в апаратах колонного типу з нерухомим шаром адсорбенту (апарати ідеального витіснення). 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 [9, 15]. 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. В промисловості для очищення стоків широко застосовують адсорбційні технології [9, 19]. Процеси абсорбції розглядають поглинання компоненту в статичних та динамічних умовах. Вивчення динаміки дозволяє встановити розподіл сорбованого компонента у рідинному середовищі та адсорбенті у просторі та часі. На основі динаміки сорбції визначається час досягнення явища «проскоку», тобто концентрації речовини на виході із шару адсорбенту, яка є недопустимою для скинення стічної води до природних водойм. Це необхідно для забезпечення ефективної роботи обладнання та забезпечення необхідного ступеня очищення стічних вод.

Запропонована нами технологія адсорбційного очищення стічних вод, що містять важкі метали, із використанням природного сорбенту дає змогу вирішити проблеми зниження агресивності середовища, має низьку

енергоємність, та може реалізовуватися в широкому діапазоні зміни складу стічних вод.

У попередніх дослідженнях було вивчено адсорбційні властивості цеоліту Закарпатського родовища, основу якого складає клиноптилоліт, стосовно іонів Cu(II) та Cr(VI) [141, 142, 156]. 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 приводить 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 значну різницю у їхній сорбційній здатності, яка є значно вищою для катіонів купруму, ніж для аніонної форми хрому [148]. Досліджено елементний склад поверхні сорбенту рентгено-флюоресцентним методом після поглинання важких металів з двокомпонентної системи, що містить іони Cu^{2+} та 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 в залежності від рН.

Метою даної частини роботи було дослідження динаміки адсорбції іонів купруму та хрому природним цеолітом, визначити характер вихідних кривих за різної довжини шару цеоліту та математично описати вихідні криві, використовуючи наближений метод, що базується на використанні експоненціальної залежності вихідної концентрації для короткого шару.

Методика визначення. Робота проводиться на установці колонного типу рис.2.4 з висотою шару цеоліту 2, 5 та 7см. Концентрація вихідного розчину становила $0,002 \text{ кг/дм}^3$. Визначення концентрації іонів купруму та хрому проводили атомно-абсорбційним методом за стандартною методикою, описаною у розділі 2.

Експериментальні дослідження. Дослідження процесу сорбції іонів купруму та хрому природним цеолітом в динамічних умовах проводились в

апараті колонного типу. Розчин подавався зверху колонки, проходив через шар адсорбенту різної висоти та збирався у приймачі очищеної води. Опис експериментальної установки подано у другому розділі дисертаційної роботи. 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. 5.1 та 5.2.

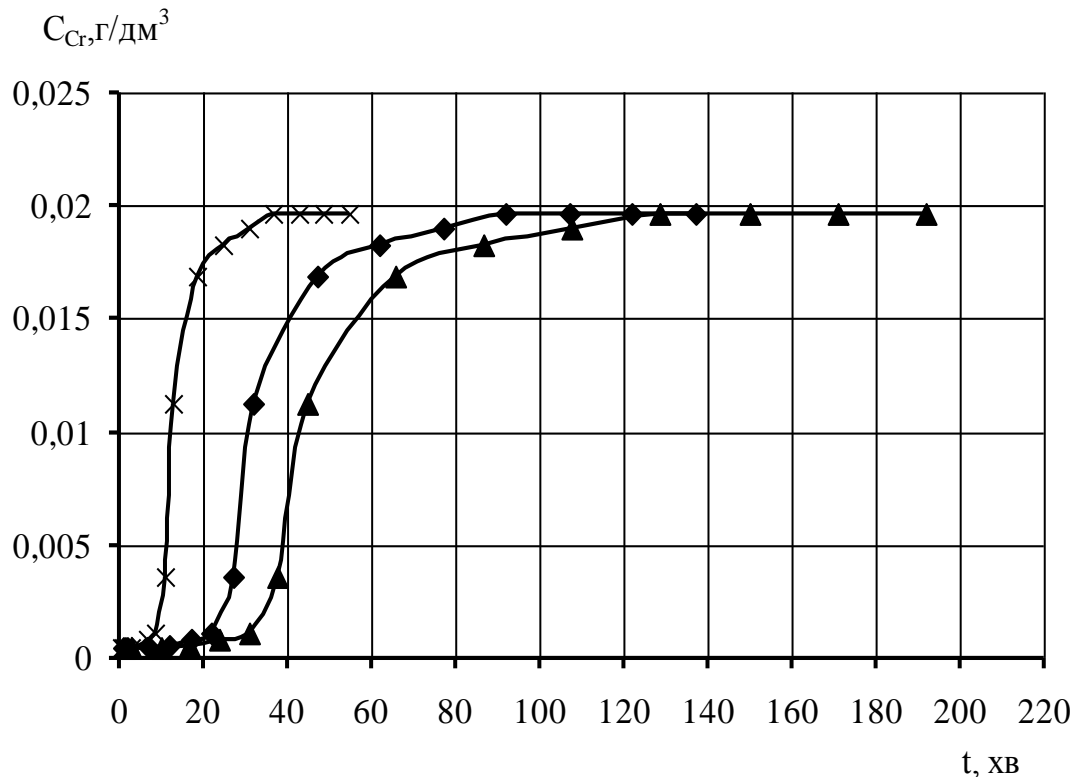


Рисунок 5.1 – Вихідна крива сорбції Cr^{3+} з розчину залежності від висоти шару сорбенту —×— 2 см —◆— 5 см —▲— 7 см

З приведених даних видно, що в умовах даного гідродинамічного режиму процесу адсорбції іонів купруму та хрому на цеоліті має місце змішано-дифузійний механізм адсорбції. При недостатній висоті шару сорбенту навіть за умови витрати розчину 3 мл/хв спостерігається проскок незначних кількостей забрудника вже з перших хвилин експерименту. Тому мінімальна висота шару сорбента повинна становити не менше 5 см.

Математичний аналіз динаміки адсорбції базується на системі диференціальних рівнянь, розв'язок яких можливий лише за значних спрощень.

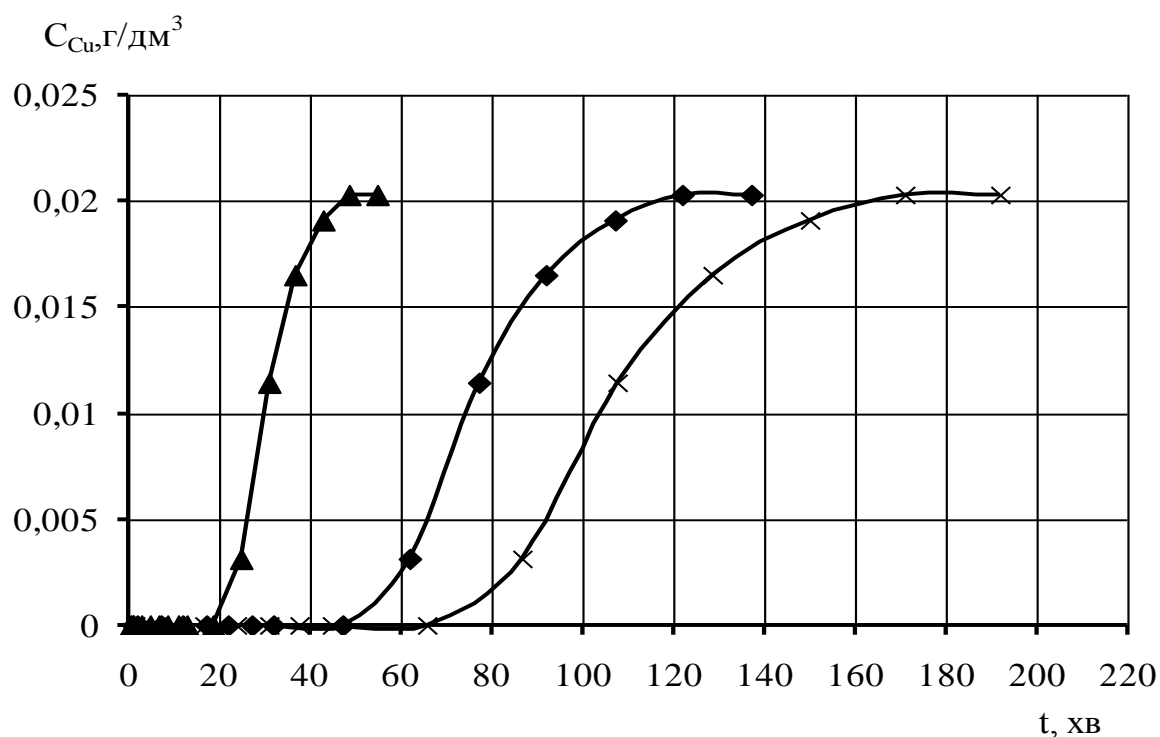


Рисунок 5.2 – Вихідна крива сорбції Cu^{2+} з розчину залежності від висоти шару сорбенту \blacktriangle 2 см \blacklozenge 5 см \times 7 см

Для математичного вираження залежності між концентрацією іонів купруму та хрому та часом сорбції за певної швидкості пропускання розчину через колонку нами використано модель Томаса, яка є найбільш простою і зручною. Рівняння вихідної кривої для шару описується наступним виразом:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - ae^{-\lambda Fo} \quad (5.1)$$

де λ - константа моделі, 1/с;

a – коефіцієнт пропорційності;

$F_0 = \frac{D^* t}{R^2}$ - критерій Фур'є ;

D^* - коефіцієнт внутрішньої дифузії;

R - радіус зерна адсорбенту;

t - час.

Значення величин $\frac{C}{C_0}$ для інших довжин шару Z одержується на основі

перетворень Лапласа, згідно яких деяка функція N , що відповідає концентрації, змінюється за залежністю:

$$N_n'' = \frac{1}{p} (pN^1)^n, \quad (5.2)$$

де

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

p - параметр Лапласа.

Перехід до оригіналу функції виконується на основі таблиць переходу від зображення до оригіналу. Оригінал наближеного рішення має вид:

$$\left(\frac{C}{C_0}\right)_n = 1 - \left[\lambda F_0 + \frac{(\lambda F_0)^2}{2!} + \dots + \frac{(\lambda F_0)^{n-1}}{(n-1)!} \right] e^{-\lambda F_0} \quad (5.3)$$

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. І хоча в лінійну залежність об'ємна швидкість безпосередньо не входить, вона входить неявним чином у час сорбції, який дорівнює об'єму профільтованого розчину, поділеному на об'ємну швидкість. Модель застосовується для діапазону початкових концентрацій $(0,08-0,93) \cdot C_0$ і досить коректно описує процес мономолекулярної адсорбції, для якої справедлива ізотерма Ленгмюра та 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 $C - t$ і 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 в динамічних умовах, що адсорбуються на фільтрувальному матеріалі з адсорбентом при $Z=2\text{см}$ (рис. 5.3, рис. 5.4).

Cu(II)

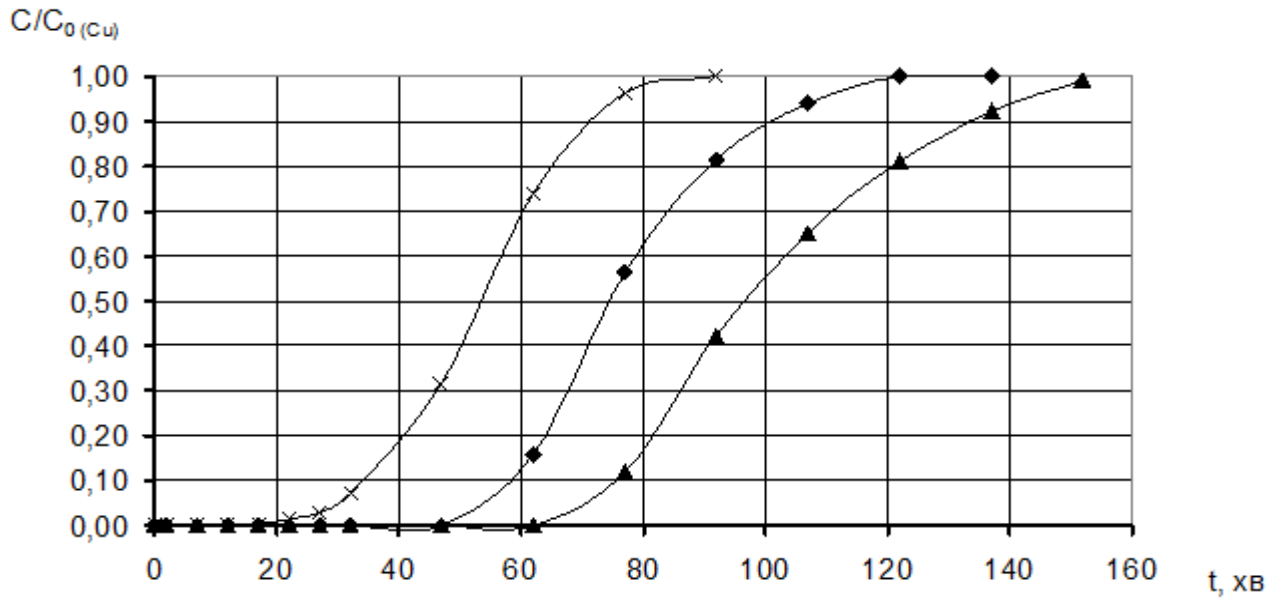


Рисунок 5.3 – Вихідна крива сорбції іонів Cu^{2+} представлена у відносних концентраціях у залежності від висоти шару сорбенту \times 2см, \blacklozenge 5см, \blacktriangle 7см

Cr(III)

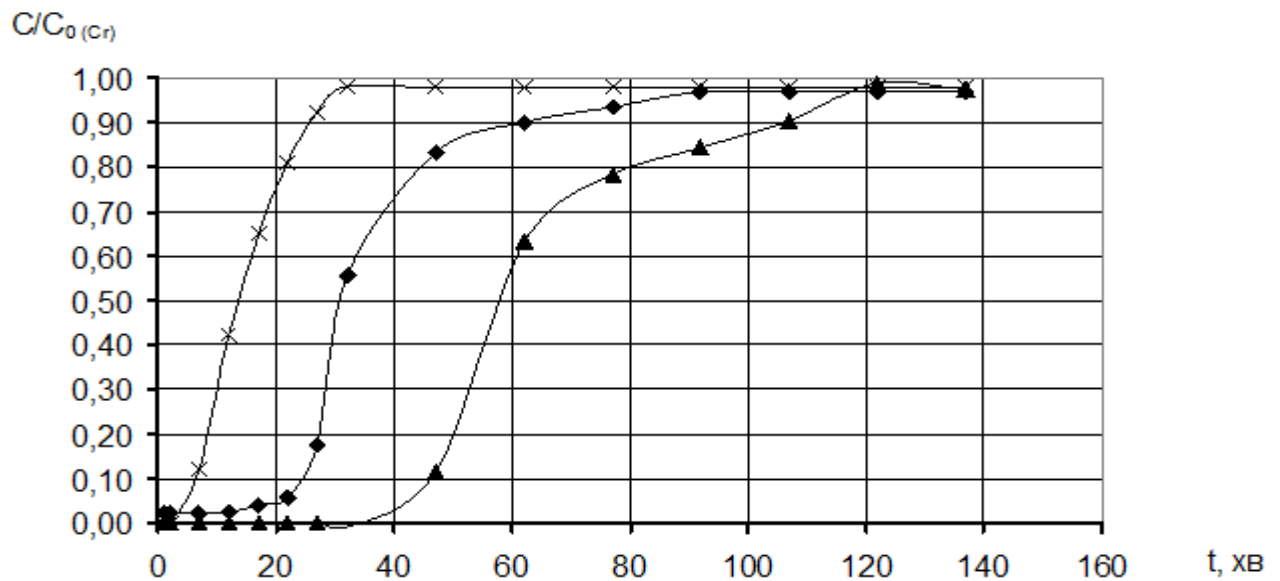


Рисунок 5.4 – Вихідна крива сорбції іонів Cr^{3+} представлена у відносних концентраціях у залежності від висоти шару \times 2см, \blacklozenge 5см, \blacktriangle 7см
Для визначення коефіцієнтів λ та a прологарифмуємо рівняння (5.1):

$$\ln\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) = \ln(a) - \lambda Fo \quad (5.4)$$

Cu(II)

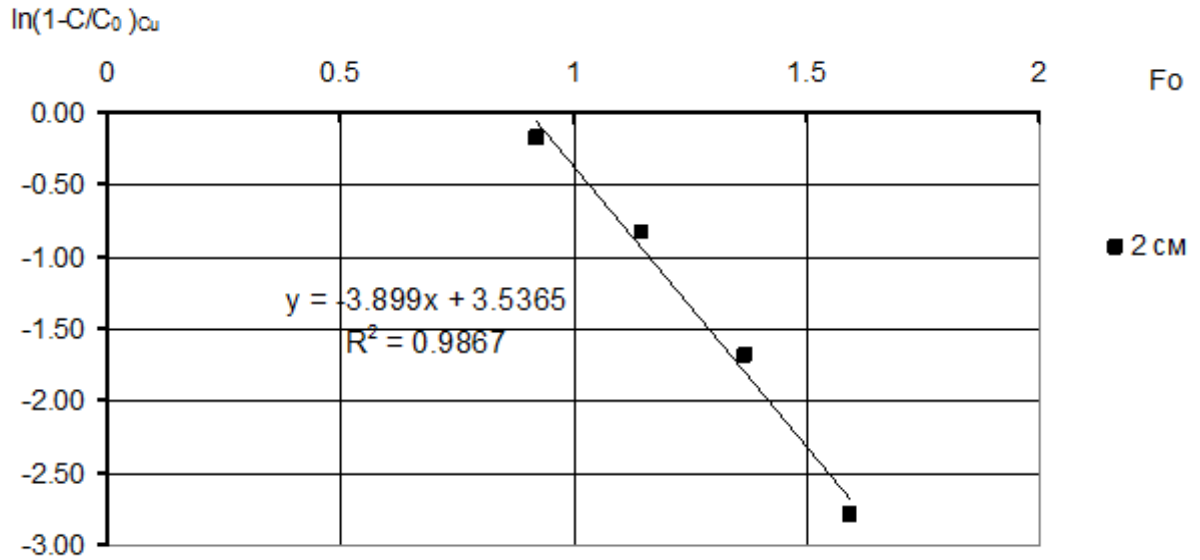


Рисунок 5.5 – Вихідна крива сорбції іонів купруму за $Z=2$ см в лінійних координатах

З графіку (рис.5.5) визначаємо $\ln(a) = 3,5365$, $a=34,34$, $\lambda=3,899$.

Рівняння вихідної кривої для шару при адсорбції іонів купруму матиме вигляд:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - 3,5365e^{-3.889Fo} \quad (5.5)$$

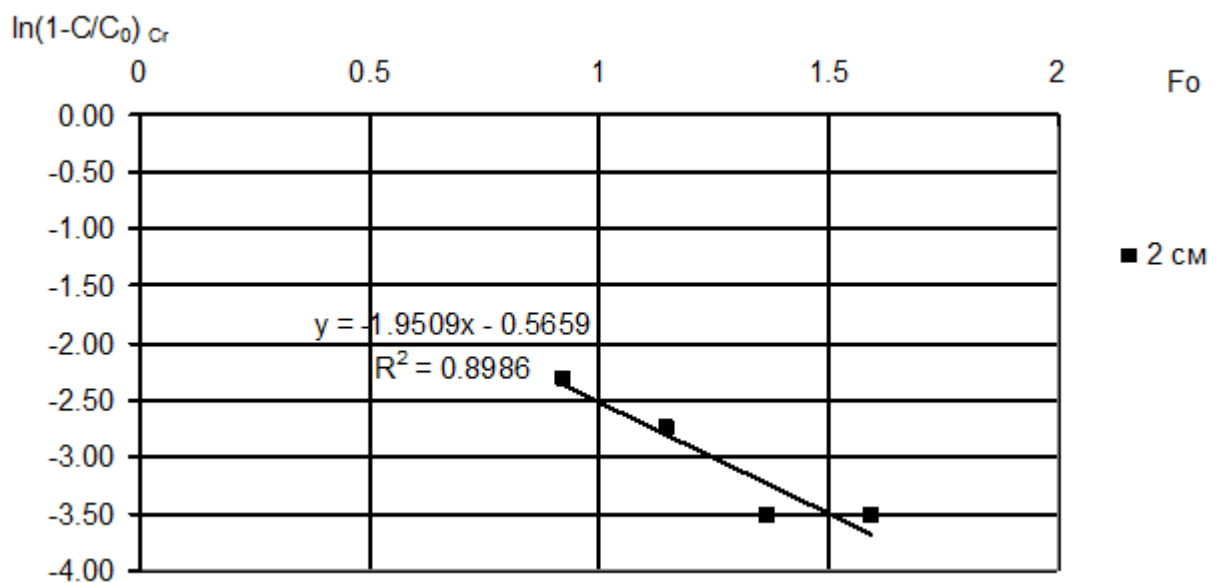


Рисунок 5.6 – Вихідна крива сорбції іонів хрому за $Z=2$ см в лінійних координатах

З графіку (рис.5.6) визначаємо $\ln(a)=0,5659$, $a=0,5678$, $\lambda=1,9509$.

Рівняння вихідної кривої для шару при адсорбції іонів хрому матиме вигляд:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - 0,5659e^{-1,9509Fo} \quad (5.6)$$

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

$$\left(\frac{c}{c_0}\right)_n = 1 - \left[1 + \lambda Fo + \frac{(\lambda Fo)^2}{2!} + \dots + \frac{(\lambda Fo)^{n-1}}{(n-1)!}\right], \quad (5.7)$$

де n - кратна висота шару.

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 в залежності від числа Fo . Досліджено процес сорбції іонів купруму та хрому цеолітом та обґрунтовано параметри адсорбційної колони.

5.2. Динаміка сумісної конкуруючої адсорбції іонів Cu^{2+} та Cr^{3+} в апараті колонного типу за їх одночасної присутності в розчині

Вивчення динаміки дозволяє встановити розподіл сорбованого компонента у рідинному середовищі та адсорбенті у просторі та часі. На основі динаміки сорбції визначається час досягнення явища «проскоку». Це необхідно для забезпечення ефективної роботи обладнання та забезпечення необхідного ступеня очищення стічних вод

. У дослідженнях різних авторів вивчення процесу адсорбції в апаратах колонного типу проводилось на однокомпонентних системах. У стічних водах може знаходитись не один компонент, а декілька. Нами досліджувався процес адсорбції із стічних вод двох компонентів – купруму і хрому. Виявлено їх різну поглинальну здатність на природному цеоліті. Нами досліджено одночасне поглинання цих компонентів у апараті колонного типу.

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

Попередньо 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 в залежності від рН.

Методика визначення. Робота проводиться на установці колонного типу (рис. 2.4) з висотою шару цеоліту 2, 5 та 7см. Схема установки та методика експерименту наведена у розділі дисертації 2. Концентрація вихідного розчину становила $0,002 \text{ кг/дм}^3$. Визначення концентрації іонів купруму та хрому проводили атомно-абсорбційним методом за стандартною методикою [156].

Експериментальні дослідження. Дослідження процесу сорбції іонів купруму та хрому природним цеолітом в 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. 5.7 та 5.8.

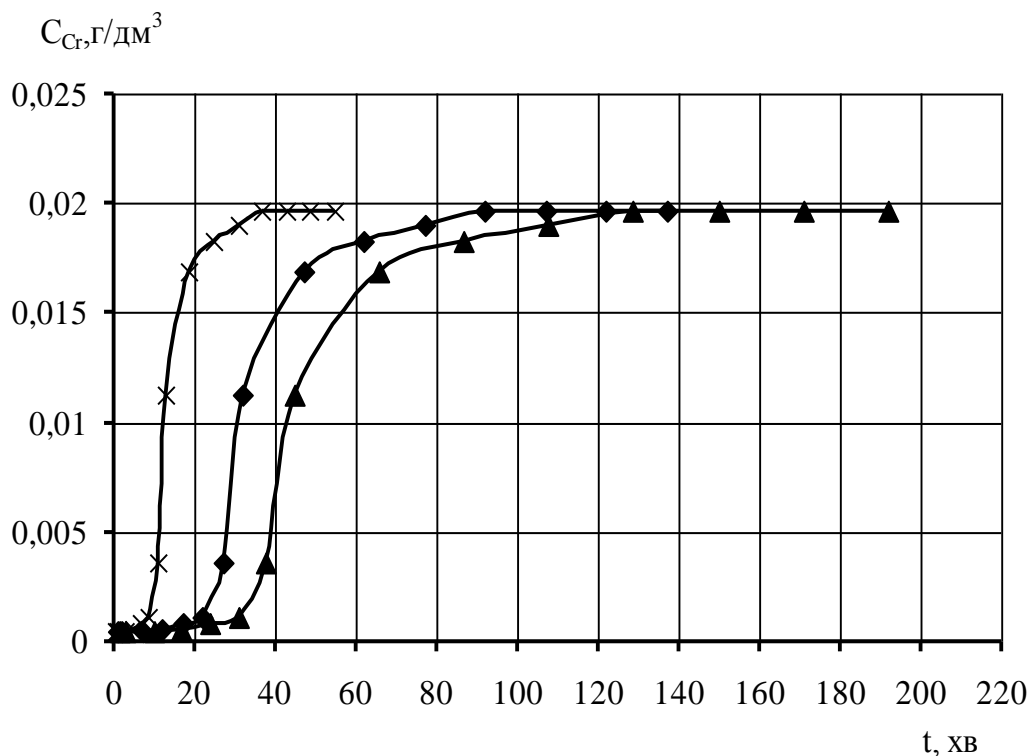


Рисунок 5.7 – Вихідна крива сорбції Cr^{3+} з розчину залежності від висоти шару сорбенту \blacktriangle 2 см, \blacklozenge 5 см, \times 7 см в присутності іонів Cu^{2+}

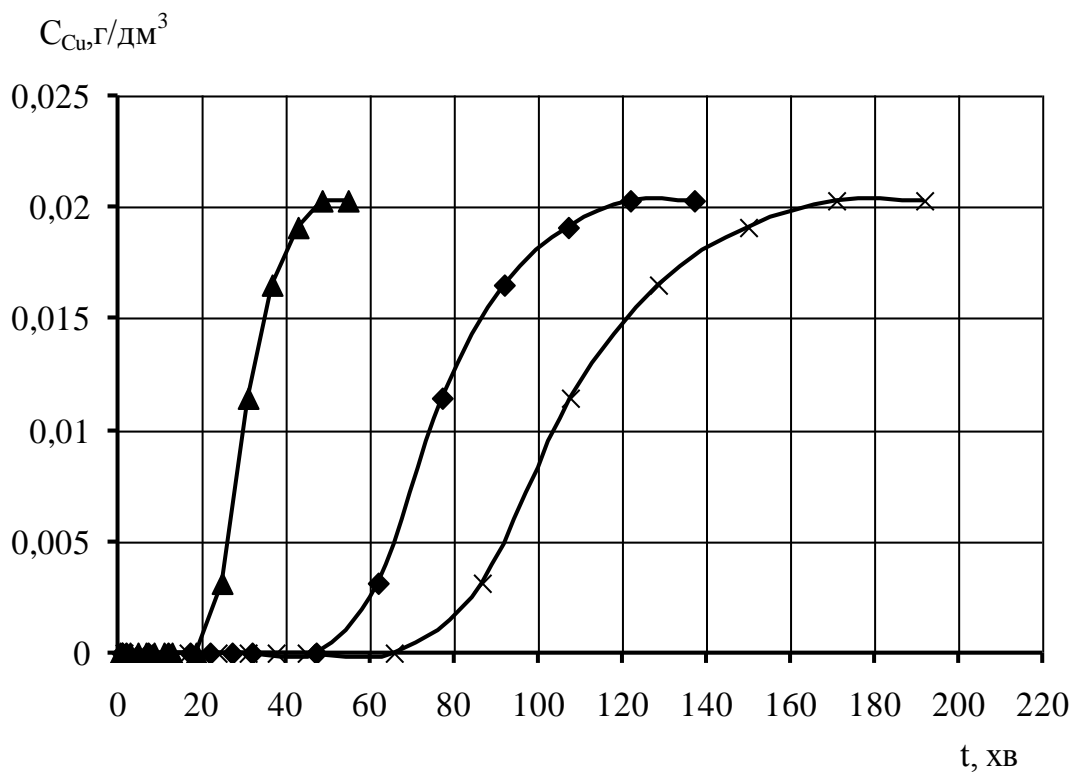


Рисунок 5.8 – Вихідна крива сорбції Cu^{2+} з розчину залежності від висоти шару сорбенту \blacktriangle 2 см, \blacklozenge 5 см, \times 7 см у присутності іонів Cr^{3+}

З рис. 5.7, 5.8 видно, що на виході із шару іони купруму і хрому появляються неодноразово. Іони купруму появляються із запізненням після появи на виході з шару іонів хрому. Наприклад, для шару висотою 5 см проскок хрому спостерігається приблизно на 20 хв, а проскок купруму лише біля 50 хв. Ці дані підтверджують одержані раніше результати щодо статички одночасного поглинання двох іонів. Присутність іонів купруму заблоковує поглинання іонів хрому. Це явище спостерігається і під час сумісного поглинання у шарі природного цеоліту. Спочатку поглинається купрум, що витісняє з шару хром і він появляється на виході з колонки у першу чергу [157].

На рис.5.9 представлено одночасні поля концентрацій для іонів купруму і хрому (суцільні лінії представляють купрум, пунктирні – хром). Концентраційні профілі наведено у відносних концентраціях C/C_0 , використання яких дозволяє представити концентраційні профілі від 0 до 1. Наведені профілі дають картину зміни концентрацій у часі та просторі (по висоті апарата). На рис.5.9, а представлено зону формування фронту концентрацій на початкових стадіях адсорбції. У зоні сформованого фронту купруму не може бути хрому, як це слідує з результатів дослідження статички процесу. Фронт концентрації хрому знаходиться нижче від фронту концентрацій купруму. Наступним процесом є паралельне переміщення фронтів купруму і хрому (рис.5.9,б). На рис.5.7 і 5.8 цей процес відповідає концентраціям речовин, що дорівнюють 0. На рис. 5.9,в наведено поле концентрацій, при якому зона переміщення хрому досягає нижньої границі шару цеоліту і починається проскок хрому.

На рис.5.7 для висоти шару 5 см проскок хрому починається приблизно за 18 хв. від початку процесу сорбції. Іонів купруму у вихідному з апарата розчині немає. На рис.5.9,г фронт концентрацій купруму досягає нижньої границі шару адсорбенту. Завершилась десорбція хрому з шару і розпочинається проскок іонів купруму. На рис.5.8 для висоти шару 5 см проскок розпочинається за час приблизно 50 хв.

Описане вище явище носить назву хроматографії. Це означає, що для даної системи купрум – хром застосування природного цеоліту не лише може

очистити стічні води від цих важких металів, але дає змогу їх розділити на складові частини з метою їх подальшого використання.

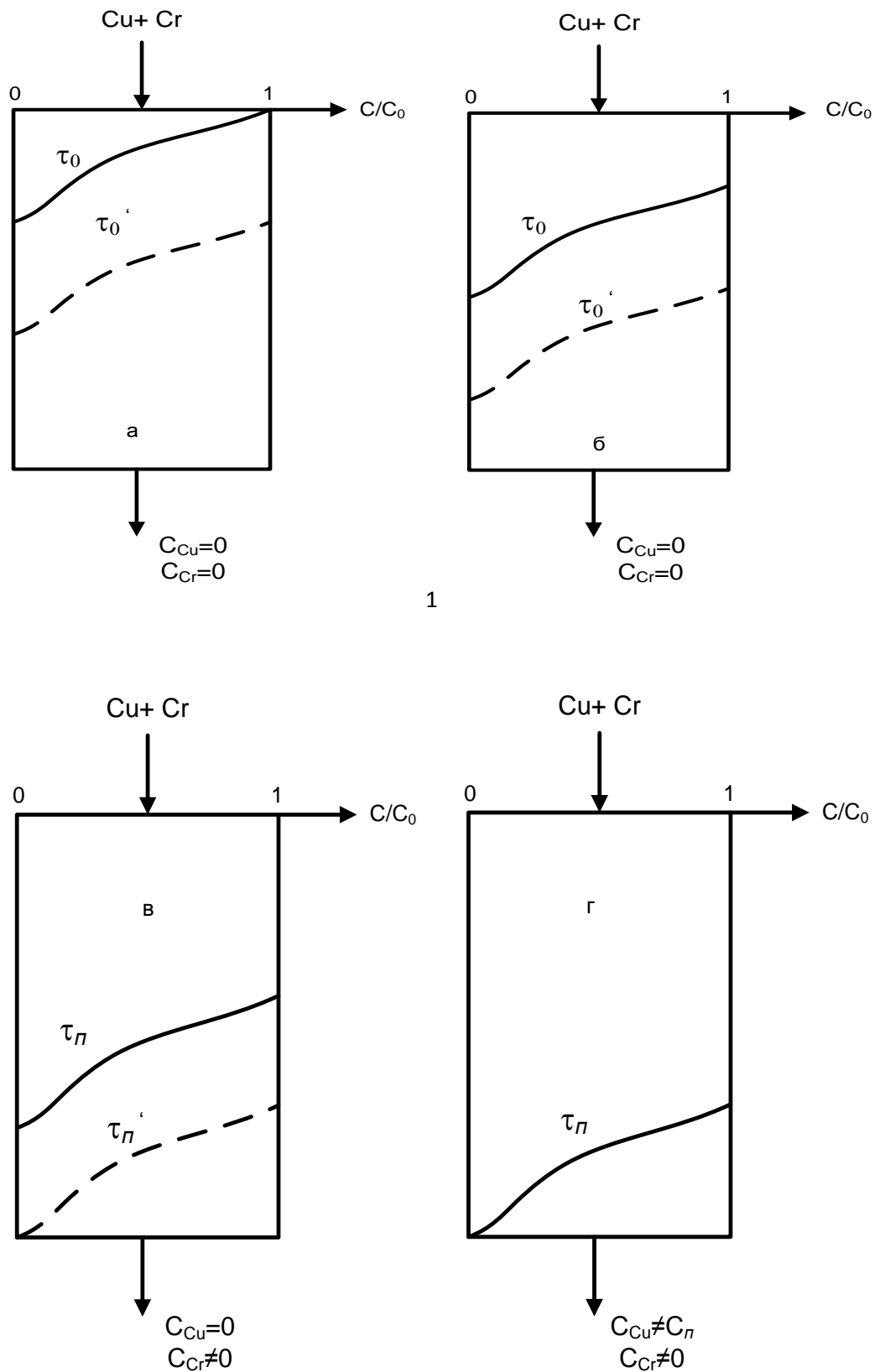


Рисунок 5.9 – Концентраційні профілі іонів купруму та хрому у розчині на різних висотах шару та за різних проміжків часу: а – формування фронтів

концентрацій іонів купруму та хрому; б – переміщення фронтів концентрацій; в – досягнення фронтом переміщення хрому нижньої границі шару; г – досягнення фронтом переміщення купруму нижньої границі шару; — - купрум; ---- - хром.

При недостатній висоті шару сорбента навіть за умови витрати розчину 3 мл/хв спостерігається проскок незначних кількостей забрудника вже з перших хвилин експерименту. Тому мінімальна висота шару сорбента повинна становити не менше 5см.

Математичний аналіз динаміки адсорбції базується на системі диференціальних рівнянь, розв'язок яких можливий лише за значних спрощень.

Для математичного вираження залежності між концентрацією іонів купруму та хрому та часом сорбції за певної швидкості пропускання розчину через колонку нами використано модель Томаса, яка є найбільш простою і зручною. Ця модель використана нами у попередньому розділі і вона зі значним ступенем адекватності описує процеси у шарі цеоліту. Рівняння вихідної кривої для шару висотою 2 см описується залежністю (5.1). Нами використано дану залежність для одночасного опису двох вихідних кривих – купруму та хрому. Для купруму вихідна крива одержується із запізненням через різну поглинальну здатність компонентів за їх одночасної присутності.

Значення величин $\frac{C}{C_0}$ для інших довжин шару Z одержується на основі перетворень Лапласа, згідно яких деяка функція N, що відповідає концентрації, змінюється за залежністю:

$$N_n'' = \frac{1}{p} (pN^1)^n, \quad (5.8)$$

де

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

p - параметр Лапласа.

Перехід до оригіналу функції виконується на основі таблиць переходу від зображення до оригіналу. Оригінал наближеного рішення має вид

$$\left(\frac{C}{C_0}\right)_n = 1 - \left[\lambda F_0 + \frac{(\lambda F_0)^2}{2!} + \dots + \frac{(\lambda F_0)^{n-1}}{(n-1)!} \right] e^{-\lambda F_0} \quad (5.9)$$

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. І хоча в лінійну залежність об'ємна швидкість безпосередньо не входить, вона входить неявним чином у час сорбції, який дорівнює об'єму профільтованого розчину, поділеному на об'ємну швидкість. Модель застосовується для діапазону початкових концентрацій $(0,08-0,93) \cdot C_0$ і досить коректно описує процес мономолекулярної адсорбції, для якої справедлива ізотерма Ленгмюра та 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 $C - t$ і 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 в динамічних умовах, що адсорбуються на фільтрувальному матеріалі з адсорбентом при $Z=2\text{см}$ (рис.5.10, рис. 5.11).

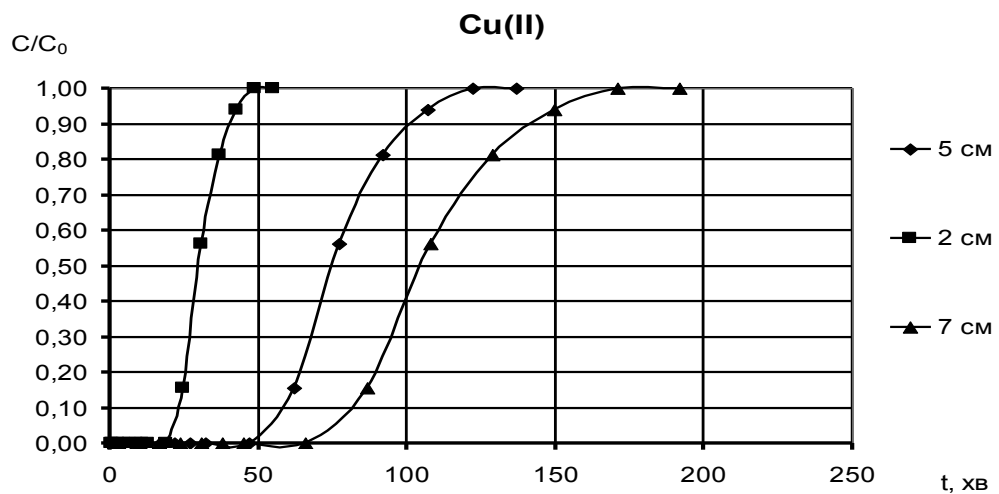


Рисунок 5.10 – Вихідна крива сорбції іонів купруму за різних висот шару сорбенту в присутності іонів хрому

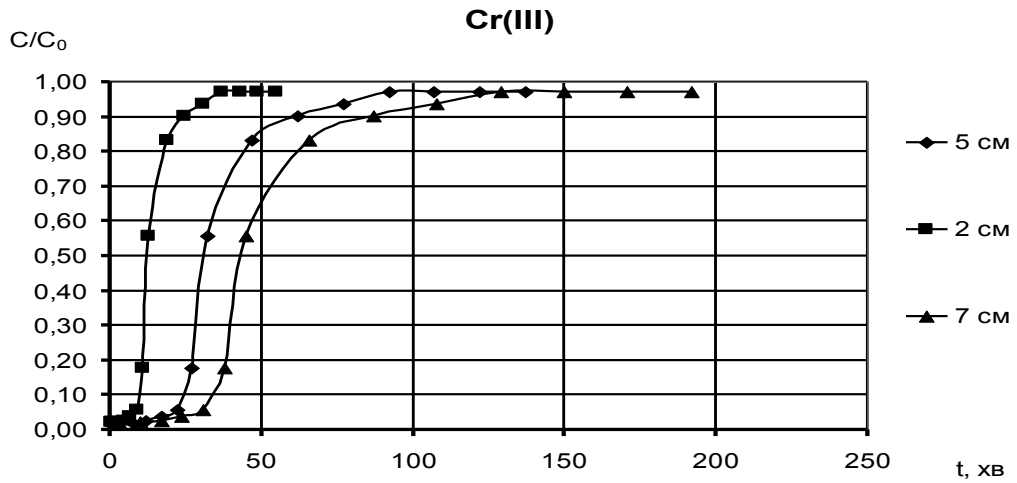


Рисунок 5.11 – Вихідна крива сорбції іонів хрому за різних висот шару сорбенту в присутності іонів купруму

Для визначення коефіцієнтів λ та a прологарифмуємо рівняння (5.1):

$$\ln\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) = \ln(a) - \lambda Fo \tag{5.10}$$

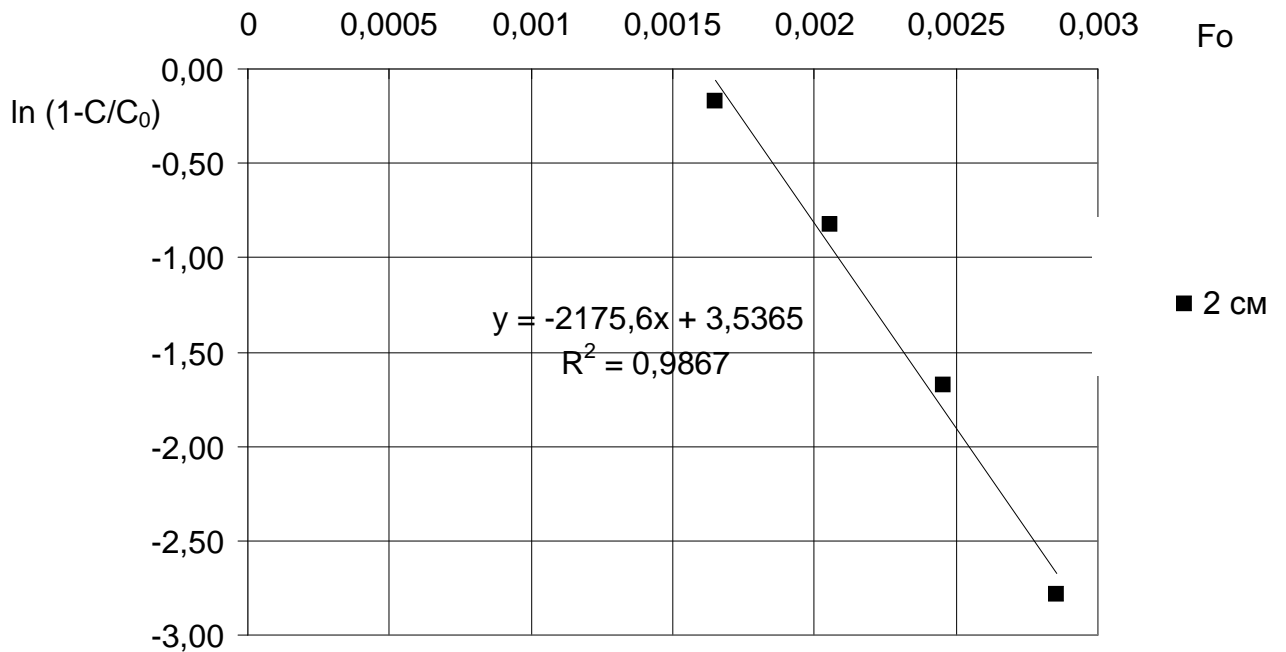


Рисунок 5.12 – Вихідна крива сорбції іонів купруму за $Z=2$ см в лінійних координатах

З графіку 5.12 визначаємо $\ln(a) = 3,5365$, $a = 34,34$, $\lambda = 2175,6$.

Рівняння вихідної кривої для шару при адсорбції іонів купруму матиме вигляд:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - 3,5365e^{-2175,6Fo} \quad (5.11)$$

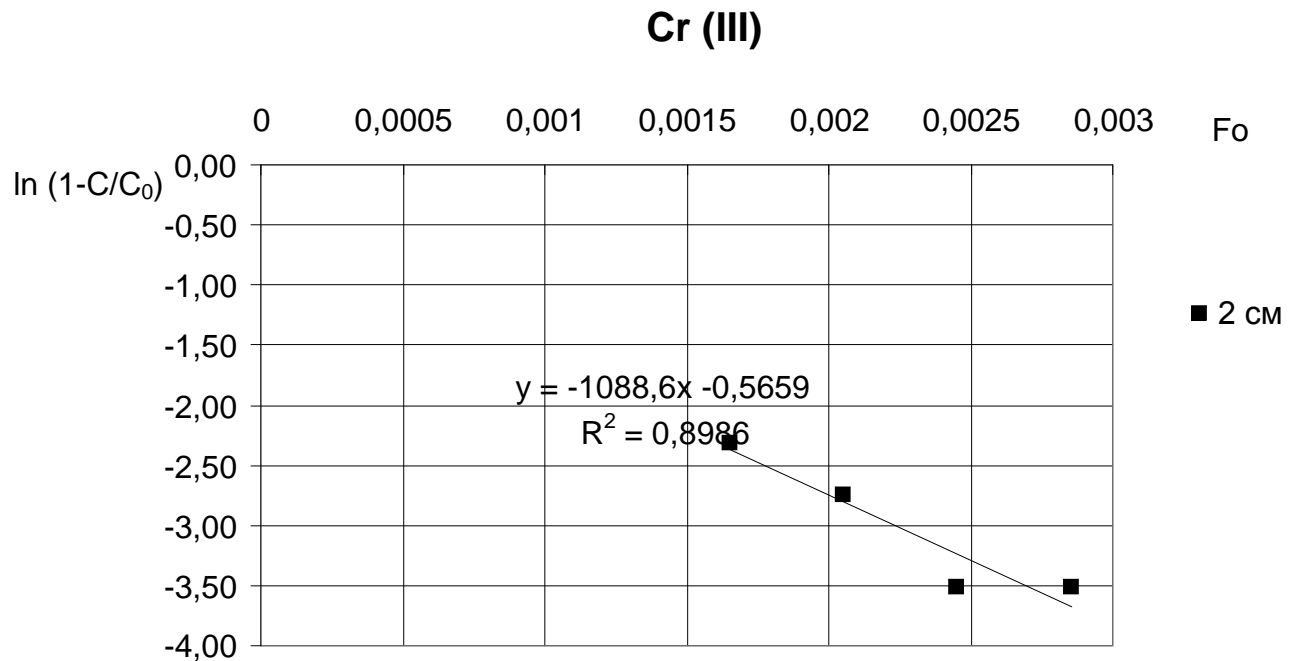


Рисунок 5.13 – Вихідна крива сорбції іонів хрому за $Z=2\text{см}$ в лінійних координатах

З графіку 5.13 визначаємо $\ln(a) = 0,5659$, $a = 0,5678$, $\lambda = 1088,6$.

Рівняння вихідної кривої для шару при адсорбції іонів хрому матиме вигляд:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - 0,5659e^{-1088,6Fo} \quad (5.12)$$

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

$$\left(\frac{c}{c_0}\right)_n = 1 - \left[1 + \lambda Fo + \frac{(\lambda Fo)^2}{2!} + \dots + \frac{(\lambda Fo)^{n-1}}{(n-1)!} \right], \quad (5.13)$$

де n - кратна висота шару.

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 в залежності від числа F_0 . Досліджено процес сорбції іонів купруму та хрому цеолітом та обґрунтовано параметри адсорбційної колони.

5.3. Принципова схема поглинання та розділення суміші важких металів за їх різної сорбційної здатності

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. Як відомо, даний метод використовується в основному з аналітичною метою розділення окремих компонентів та їхнього визначення як кількісно, так і якісно. Проведені нами дослідження вказують на можливість хроматографічного розділення суміші іонів купруму та хрому за допомогою природного цеоліту в установках з нерухомим шаром даного сорбенту. Наші дослідження дозволяють запропонувати принципову технологічну схему проведення такого процесу, яка для неперервного очищення стічних вод повинна складатись з двох адсорберів. Інші методи використання даних компонентів можуть базуватись на технологіях, які розроблені та описані у літературі.

Запропонована нами принципова технологічна схема представлена на рис. 5.14.

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 адсорбента 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 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.

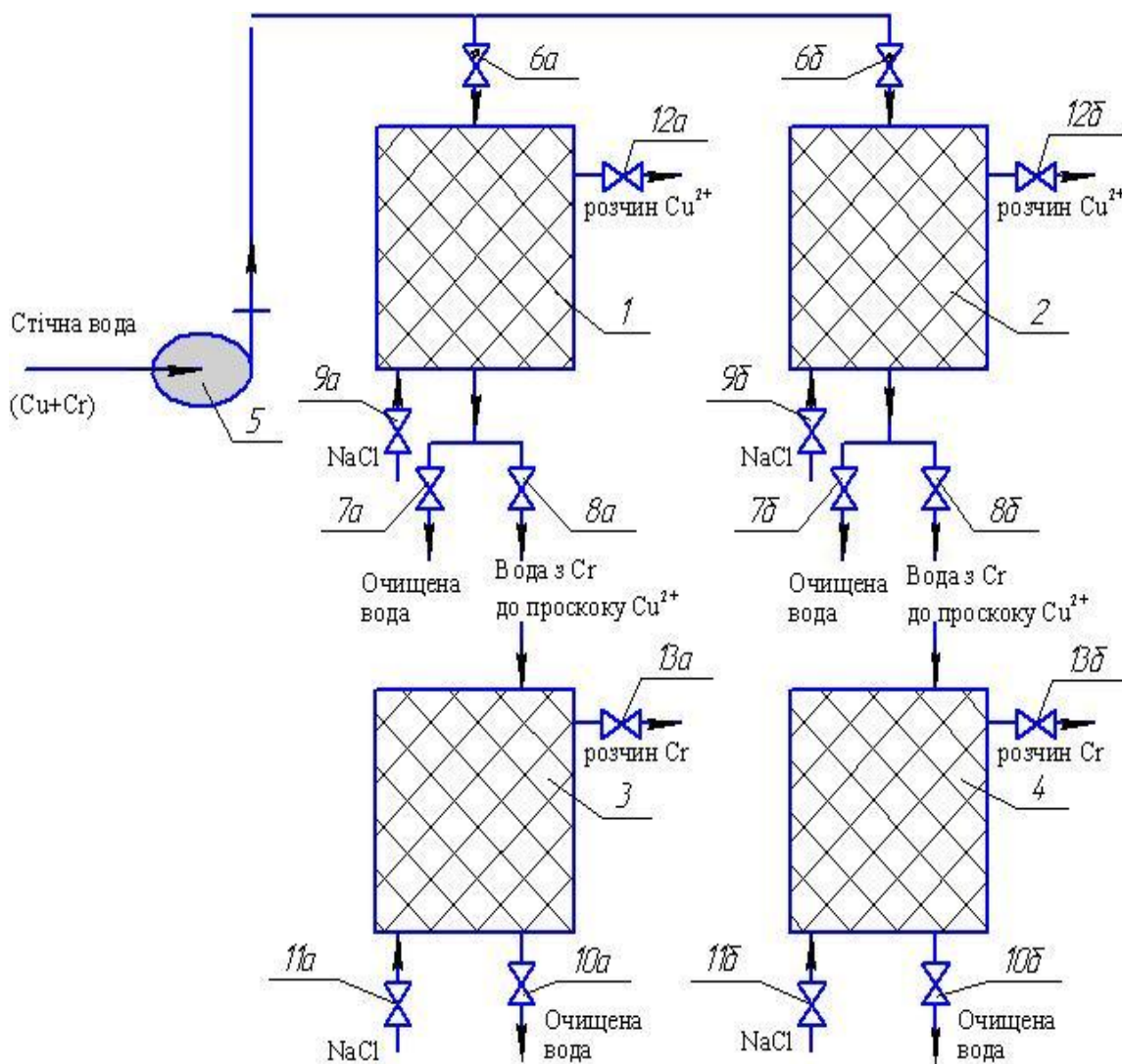


Рисунок 5.14 – Принципова технологічна схема очищення стічних вод від іонів купруму та хрому з хроматографічним їх розділенням: 1 - 4 – колонки з природним цеолітом; 5 – насос подачі стічної води; 6а,б – регулювальні крани попереминої подачі стічної води в апарат; 7а,б; 10а,б - крани виведення очищеної води; 8а,б - крани виведення води після адсорбції з сполуками

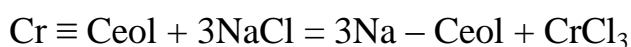
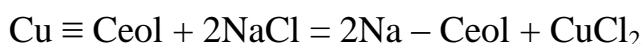
хрому; 9а,б - крани періодичної подачі розчину, що подається для регенерації сорбенту і витісняє з шару цеоліту адсорбовані сполуки купруму; 11а,б – крани періодичної подачі розчину, що подається для регенерації сорбенту і витісняє з шару цеоліту адсорбовані сполуки хрому; 12а,б – крани періодичного виведення заадсорбованих сполук купруму, що утворюються після регенерації сорбенту; 13а,б – крани періодичного виведення заадсорбованих сполук хрому, що утворюються після регенерації сорбенту.

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

Запропонована технологія дозволить виконати не лише екологічну задачу, а саме очистити стічну воду від важких металів, але і застосування цієї технології дозволить регенерувати важкі метали, які можуть бути включені знову і технологічний процес гальванічного виробництва.

5.4 Використання відпрацьованого сорбенту

1. Відпрацьований цеоліт, може бути регенований методом десорбції. У колону може подаватись розчин солі або кислоти, який витіснить купрум, хром з цеоліту, згідно з реакцією:



Вартість природних дисперсних сорбентів невелика, недоцільно планувати регенерацію відпрацьованих сорбентів, оскільки вартість регенерування буде на порядок вищою від вартості нового сорбенту [136].

Оскільки необхідною умовою утилізації відпрацьованих сорбентів є запобігання процесу десорбції, то слід відзначити, що поглинання іонів важких металів клиноптилолітом є незворотнім і тому відсутнє їх вимивання з ґрунту [137]. А також для здійснення процесу десорбції, потрібний концентрований розчин солі чи кислоти, що в природніх умовах є малоймовірним.

2. Тому враховуючи вище сказане, відпрацьований цеоліт, який вичерпав свої сорбційні та іонообмінні властивості та насичений важкими металами, а саме купрумом та хромом, або ж тільки купрумом, чи тільки хромом, може бути використаний як компонентна складова при будівництві доріг та у промисловому будівництві.

3. У крайніх випадках, не категорично, можна застосовувати відпрацьований цеоліт, у якому присутні заадсорбовані іони важких металів, для карстових порожнин.

4. Одним із перспективних напрямків використання відпрацьованого цеоліту є застосування його у послідовній сорбції (рис. 5.15).

Адсорбція купруму являє собою першу стадію послідовного процесу сорбції. Таким чином даний метод не лише забезпечує хроматографічне розділення іонів купруму та хрому і очищення стічних вод від іонів Cu, наприклад, на гальванічних виробництвах, але й дає змогу модифікувати цеолітову структуру.

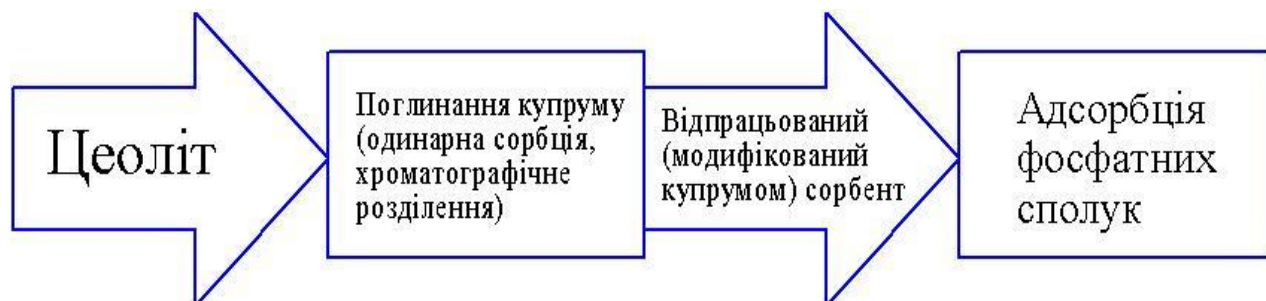
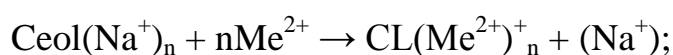


Рисунок 5.15 – Схема послідовної адсорбції

Вдало підібраний модифікатор дозволить послідовно провести другу стадію сорбції, що забезпечує утилізацію сорбенту після I стадії сорбції.

Встановлено, що поглинання фосфатів відбувається за механізмом хемосорбції після співосадження вивільнених за рахунок іонного обміну катіона фосфатної солі на обмінні катіони цеоліту – Ca^{2+} та Mg^{2+} , за схемою:





Для відновлення сорбційних властивостей цеоліту необхідною умовою є регенерація сорбенту. Завантаження адсорбційної колони, що вичерпало обмінну здатність, можна регенерувати 10% розчином NH_4OH . Після цього сорбент можна повторно використовувати для очищення стічних вод гальванічних цехів, а розчинні фосфати можуть утилізуватись, наприклад, для сільськогосподарських потреб [145].

5.5 Технологічна схема очищення стічних вод від фосфатів за допомогою цеоліту, модифікованого купрумом

У розділі 5.3 наведено технологічну схему хроматографічного методу очищення стічних вод від іонів важких металів – купруму та хрому. Згідно експериментальних даних хром виходить з апарату з водним розчином, а іони купруму повністю поглинаються цеолітом.

Відомі у літературі дані вказують на можливість поглинання фосфатів, причому модифікований цеоліт має більшу адсорбційну здатність за природний цеоліт [147].

Для очищення стічних вод від фосфатів необхідний комплексний підхід. Як було сказано в розділі 1, стічні води мають різний фракційний та хімічний склад. Жоден з методів очищення не дозволяє повністю вилучити фосфати зі стічної води. Фосфати складають найбільшу частку забруднень у стічній воді, причому не лише промислових стічних вод, але ще більші їх викиди у побутових стічних водах.

Найбільш прийнятним з точки зору технології та ресурсозбереження є вилучення фосфатів за допомогою природних сорбентів [138].

Основні вимоги, що пред'являються до схем обробки стічних вод із застосуванням фізико-хімічних методів очищення – ефективність очищення і економічність проектів каналізаційних очисних споруд, відповідність сучасним вимогам охорони навколишнього середовища.

Було розроблено комплекси очисних споруд продуктивністю 10 тис. м³ за добу із застосуванням фізико-хімічних методів глибокого очищення побутових і близьких за складом забруднень промислових стічних вод, включаючи очищення від фосфорних сполук, при наступних вихідних даних і вимогах:

1. концентрація забруднень, що поступають на очищення стічних вод за БСК_{повн} – до 500мг/л, за ХСК - 700мг/л, за завислими речовинами - 500 мг/л, за загальним фосфором - 20мг/л, за загальним азотом -50мг/л;

2. концентрація забруднень очищених стоків не повинна перевищувати за БСК_{повн} і завислими речовинами - 8мг/л, ХСК - 50мг/л, загальним фосфором - 20мг/л, загальним азотом - 25мг/л[146].

5.5.1. Опис технологічної схеми

Стічна вода поступає на грати (1), де відбувається очищення від грубодисперсних частинок розмірами $1 \cdot 10^{-2}$ м. У цілях захисту тонкошарових відстійників та завантаження фільтрів від кольматації крупними частинками грати запроектовані в два послідовні ступені. На першому ступені встановлені вертикальні грати з прозорами 16мм, на другому ступені - самоскидаючі струнні грати з прозорами 10мм. Потім у тангенціальному пісковловлювачі (2) вода очищається від дрібнодисперсних частинок розмірами $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ м. Після попереднього видалення частинок, які осідають в полі сил гравітації передбачається флотація у флотаційному апараті (3) Даний метод дає змогу очистити стічну воду від частинок розмірами $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-7}$ м, що здійснюється за допомогою повітря, яке подається із повітродувки (6). Штучно створений в рідкому середовищі висхідний потік газових пухирців захоплює і відносить з собою до поверхні рідини частинки жиру, суспензії, утворюючи шар піни. Піна видаляється з поверхні рідини на подальшу обробку.

Проведені дослідження показали, що цей метод дає ефект очищення від жирів 90-95%, від завислих речовин 90-96%.

Стічні води в процесі освітлення звільнюються не тільки від осідаючих

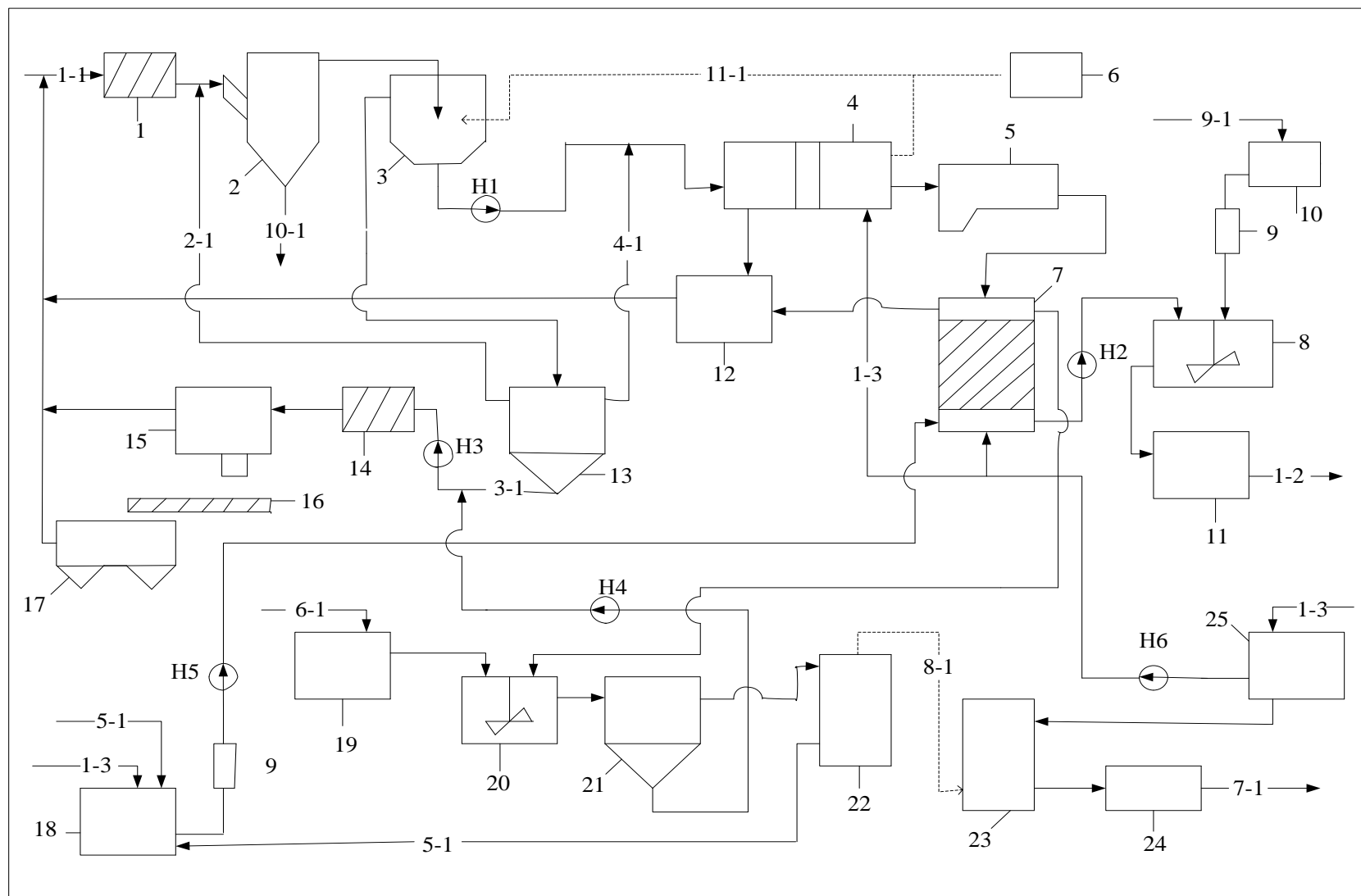


Рисунок 5.16 – Технологічна схема очищення побутових і близьких за складом забруднень промислових стічних вод від фосфатів: (Н1...6 – насоси; 1, 14 – ґрати; 2 – пісковловлювач; 3 – флотатор; 4 – фільтр з піщаним і керамзитовим завантаженням; 5 – резервуар фільтрованої води; 6 – повітродувка; 7 – адсорбер з цеолітовим завантаженням; 8, 20 – змішувачі; 9 – витратні баки

реагентів; 10 – резервуар з рідким хлором; 11 – контактний резервуар; 12 – резервуар для збору промивної води фільтрів; 13 – осадоушільнувач; 15 – центрифуга; 16 – транспортер; 17 – бункер осаду; 18 – резервуар для NH_4OH ; 19 – бак їдкою натрію; 21 – відстійник; 22 – гладильня; 23 – абсорбер; 24 – бункер зводою. Середовища в трубопроводі: 1-1 – вихідна вода на очищення; 1-2 – вода після очищення на скидання або повторне використання; 1-3 – вода; 2-1 – мулова вода; 3-1 – ущільнений осад; 4-1 – не ущільнений осад; 5-1 – NH_4OH ; 6-1 – NaOH ; 7-1 – аміачна вода; 9-1 – Cl ; 10-1 – осад; 11-1 – повітря)

завислих частинок, але і від колоїдних забруднень, а також від частини розчинених органічних забруднень.

З флотатора вода за допомогою насоса H_1 подається на фільтри з піщаним завантаженням, які призначені для затримання пластівців і залишкових забруднень. Напрямок фільтрації - з низу до верху, промивка фільтрів - водоповітряна. Очищення стоків від розчинених органічних сполук передбачене на фільтрах з керамзитовим завантаженням (4). Для створення в завантаженні аеробних умов і стійкої біологічної плівки стічну воду насичують повітря за допомогою повітродувки (6) шляхом аерації верхнього шару води над завантаженням. Система аерації виконана з поліетиленових труб з отворами, направленими вгору. Після фільтрів з пористим завантаженням вода самопливом поступає в резервуар фільтрованої води (5).

Для зниження концентрації фосфатів до $\text{ГДК} = 4 \text{ мг/л}$ вода самопливом поступає в адсорбер (7), завантажений модифікованим купрумом клиноптилолітом. Модифікацію здійснюють перед технологічним процесом очищення купрум сульфатом або під час хроматографічного розділення суміші купрум – хром. В нашому випадку пропонується застосовувати відпрацьований сорбент після очищення води від іонів важких металів, наприклад, стічних вод гальванічних цехів. Розмір фракції роздробленого цеоліту повинен бути 1-2 мм. Швидкість фільтрування – $5 \text{ м}^3/\text{год.}$; висота шару завантаження – 1,5 м. Тривалість роботи фільтрів до виведення на регенерацію рівна 5 – 7 діб. Фільтрація здійснюється зверху вниз.

Дезінфекція очищеної води передбачена рідким хлором. Розрахункова доза активного хлору – 3 г/м³. Хлорна вода подається з резервуару (10) і через витратні резервуари (9) в змішувач (8). Знезараження проходить 20хв. Вода самоплином поступає в контактний резервуар і може бути скинута у водоймище або повторно використана для промислових цілей.

В процесі роботи адсорбційної установки, що входить до технологічної схеми відбувається насичення активних центрів цеоліту фосфатами, що призводить до проскоку забруднюючих речовин. Для відновлення сорбційних властивостей цеоліту необхідною умовою є регенерація сорбенту.

Завантаження іонообмінних фільтрів, що вичерпало обмінну здатність, регенерують 10% розчином NH₄OH, двічі пропускаючи його через шар завантаження за допомогою насоса Н₅, після того сорбент може повторно використовуватися для очищення стічних вод гальванічних цехів, а розчинні фосфати можуть утилізуватися, наприклад, для с/г потреб.

Приготування розчину NH₄OH здійснюється в резервуарі (18).



Перед регенерацією завантаження фільтрів розпушують зворотним потоком води, а після регенерації відмивають її фільтрованою водою, яка подається із резервуара (25) насосом Н₆. Для відновлення і повторного використання відпрацьованого регенераційного розчину його підлучнюють каустичною содою (NaOH), яка надходить із баку (19) в змішувач (20) для перемішування та подають у відстійник регенераційного осаду (21). Із змішувача розчин NH₄OH за допомогою Н₄ поступає на грати (14), де від нього відділяється осад карбонату кальцію, Mg(OH)₂ і Cu(OH)₂ та який подають на центрифуги (15) для обробки разом з осадом з осадоущільнювача (13). Пісок з піскоущільнювача ерліфтами подається в бункер для піску. Осад з осадоущільнювача зневоднюється на центрифугах та подається в бункер(16).

Відстояний розчин солі подається на вентиляторну градирню (22), де з нього видаляється аміак. Вільний від аміаку розчин повторно використовується для регенерації клиноптилолітового завантаження, а аміак поглинається водою

в абсорбері (23). Аміачна вода збирається в бункері (24) і при потребі подається у (18) для приготування регенераційного розчину.

Мулова вода від осадощільнювача, зливна вода від бункерів, фугат від центрифуг і вода після промивки фільтрів з бака (12) подаються в голову споруд.

Таким чином, запропоновано розроблену нами технологічну схему очищення побутових стічних вод, та близьких за хімічним складом промислових вод від фосфатів, яка складається із наступних стадій:

- очищення стічних вод від грубо- та дрібнодисперсних частинок;
- флотація з подальшим фільтруванням колоїдних розчинів і адсорбція йонів фосфору;
- знезараження очищеної води;
- переробка осаду, що є побічним продуктом даного технологічного процесу [145].

Крім того, в технологічному процесі передбачено стадії регенерації відпрацьованих сорбентів.

Висновки до п'ятого розділу

1. У промислових масштабах процес адсорбції відбувається у апаратах колонного типу, у яких зміна концентрації є функцією висоти апарату і часу адсорбції. 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.

2. Для опису динаміки адсорбції використано наближену модель Томаса, за допомогою якої описується процес у короткому шарі експоненціальною залежністю (5.1). Експериментально визначено постійні константи рівняння (5.1) та процес у короткому шарі описано залежностями (5.5) для купруму та (5.6) для хрому.

3. Запропоновано метод переходу від значень короткого шару до шарів адсорбенту різної висоти на основі використання залежності (5.2), яка

після оберненого перетворення Лапласа приймає вид (5.7) і для якої використовуються значення коефіцієнтів, визначених для короткого шару.

4. Вперше проведено експериментальне дослідження динаміки адсорбції двокомпонентної системи на природному цеоліті і встановлено хроматографічне розділення двокомпонентної системи купрум – хром у водному розчині, причому купрум витісняє хром, який також може бути адсорбований. Наглядність хроматографії видно з рис. 5.7 і 5.8, а їх графічна інтерпретація подана на рис. 5.9.

5. Вихідні криві для обох компонентів описано також моделлю Томаса для короткого шару (5.11) і (5.12) з можливістю їх перенесення на кратні висоти інших шарів.

6. Запропоновано принципову технологічну схему хроматографічного розділення двокомпонентної системи купрум – хром у водному розчині та показано можливості їх за господарювання (рис.5.14).

7. Одержав подальший розвиток метод послідовної адсорбції, згідно якої на першій стадії відбувається поглинання купруму (одинарна сорбція чи хроматографічне розділення), а на другій послідовно адсорбція фосфорних сполук (рис. 5.16).

Матеріали даного розділу опубліковано у [141, 142, 145, 147, 148, 156, 157].

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розв'язано актуальне наукове завдання, яке полягає у дослідженні процесу очищення стічних вод від важких металів за умови їх сумісної присутності з метою забезпечення екологічної безпеки водних об'єктів України, зокрема:

1. 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.

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 характерна 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+} , а на другій послідовно адсорбція фосфорних сполук.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2014 році. – К.: Міністерство екології та природних ресурсів України, ФООП Грінь Д.С. – 2016. – 350 с.
2. Мальований А.М. Законодавчі та технологічні аспекти вилучення біогенних елементів із побутових стоків в Україні та Європейському Союзі / А.М. Мальований, Й.Й. Ятчишин, М.С. Мальований // Вісник КДУ імені Михайла Остроградського «Екологічна безпека». – 2010. – Випуск 5(64). – Част.1. – С. 152 – 158.
3. Єфремов А.Б. Вдосконалена технологія очистки стічних вод гальванічних виробництв: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.23.04 „Водопостачання, каналізація” / А. Б. Єфремов. – Х., 2008. – 20 с.
4. Guéguen M., Amiard J. C., Arnich N. et al. Shellfish and residual chemical contaminants: hazards, monitoring, and health risk assessment along French coasts. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 2011, vol. 213, pp. 55–111.
5. Колесник Н. Л. Важкі метали в екосистемі ставів та їх вплив на рибопродуктивність і харчову цінність риби в умовах інтенсивного вирощування : дис. ... кандидата с.-г. наук : 06.02.03 / Колесник Наталія Леонідівна. — К., 2012. — 191 с.
6. Колесник Н. Л. Розподіл важких металів серед компонентів прісноводних екосистем (огляд) / Н. Л. Колесник // *Рибогосподарська наука України*. – 2014. – №3(29). - С. 35-54.
7. Naser H. A. Assessment and management of heavy metal pollution in the marine environment of the Arabian Gulf: A review. *Mar. Pollut. Bull.*, 2013, vol. 72, pp. 6–13.
8. Бедункова О.О. Міграція важких металів у водних екосистемах (на прикладі річки Замчисько) : дис. канд. с.-г. наук: 03.00.16 / Бедункова Ольга Олександрівна - Рівне, 2006. – 223с.

9. Пляцук Л.Д. Аналіз технологій очистки гальванічних стоків в Україні / Л.Д. Пляцук, О.С. Мельник // Вісник СумДУ. – 2008. – № 2. – С. 116 – 121.
10. Дудник С.В. Водна токсикологія: основні теоретичні положення та їхнє практичне застосування [Монографія] / С.В. Дудник, М.Ю. Євтушенко. – К.: Вид-во Українського фіто-соціологічного центру, 2013. – 297 с.
11. Малаш Ю.С. Дослідження сорбційного вилучення іонів важких металів зі стічних вод природними адсорбентами/ Ю.С. Малаш// Актуальні проблеми сучасної науки та наукових досліджень: зб. наук. пр. – Вип.3 (6); Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського. – Вінниця: ТОВ фірма «Планер», 2014. – С. 420-424.
12. Сакалова Г. В. Науково – теоретичні основи комбінованих процесів очищення водних середовищ із використанням природних сорбентів: дис. докт. техн. наук : 21.06.01 / Сакалова Галина Володимирівна – Львів, 2016. – 329 с.
13. Дикань В.В. Проблеми та перспективи інноваційного розвитку машинобудівного комплексу України / В.В. Дикань// Вісник транспорту і промисловості. – 2013. – №41. – С. 20–22.
14. Кочетов Г. М. Комплексная очистка сточных вод промышленных предприятий с регенерацией тяжелых металлов / Г.М. Кочетов // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2000. – С. 41–43.
15. Мовчан С.И. Совершенствование методов обработки и контроля качества сточных вод гальванического производства (применительно к предприятиям по ремонту сельскохозяйственной техники): автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05. 23. 04 «Водоснабжение, канализация» / С.И. Мовчан. - Мелитополь, 2002. - 22 с.
16. Корчик Н.М. Накопичення та формування стоку при очищенні стічних вод гальванічного виробництва / Н.М. Корчик, А.А. Нестер, С.В. Белікова // Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. – 2012. – № 1. – С. 152 – 156.

17. Предзимірска Л. М. Кавітаційне очищення природних і стічних вод від органічних та біологічних забруднень : дис. канд. техн. наук : 21.06.01/ Предзимірска Леся Михайлівна – Львів, 2015. – 200 с.
18. Запольський А.К. Основи екології / А.К. Запольський, А.І. Салюк. – К.:Вища школа, 2003. – 358 с.
19. Запольський А. К. Водопостачання, водовідведення та якість води / А. К. Запольський. – К.: Вища школа, 2005. – 671 с.
20. Крайнюков О.М. Вплив хімічних речовин токсичної дії на представників біотичної складової водних екосистем / О.М. Крайнюков, В.Д. Тімченко // Збірник наукових праць “Проблеми охорони навколишнього природного середовища та екологічної безпеки” УКРНДІЕП. — Х.: Райдер, 2016. — Вип.38. – С.111-120.
21. Горелов Е.М. Сточные воды или жидкие отходы / Е.М. Горелов // Экология и охрана труда. – 2013. - №4. – С. 37-39.
22. Мельник О.С. Обґрунтування вибору методу очищення хромовмісних гальваностоків / О. С. Мельник // « Наукові записки», - 2013. - №3(44). – С. 129-132.
23. Петрушка І.М. Безвідходні технології промислового очищення стічних вод від багатокомпонентних органічних сумішей / Петрушка І.М., Стокалюк О., Чайка О.Г. // Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2007. - №590. – С. 256-260.
24. Гивлюд А. М. Знешкодження забруднень стічних вод молокопереробних комплексів сорбційними методами : дис. канд. техн. наук : 21.06.01 / Гивлюд Анна Миколаївна – Львів, 2016. – 147 с.
25. Мальований М.С. Очищення стоків від сумішей органічних розчинників/ Мальований М.С., Петрушка І.М., Антос Д., Стокалюк О.В. // Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2005. - №529. – С. 167-170.
26. Самохвалова А.И. Общие сведения о системе очистки сточных вод/ А.И. Самохвалова // Науковий вісник будівництва. – 2009. – №51. – С. 121 – 125.

27. Штепа В.М. Обґрунтування алгоритму експериментально-аналітичних досліджень режимів електротехнічної очистки стічних вод агропромислових об'єктів з метою побудови енергоефективних систем управління/В.М. Штепа// Енергетика і автоматика. – 2014. – №2. – С. 61–71.

28. Шандрович В. Т. Підвищення рівня екологічної безпеки шляхом удосконалення роботи міських очисних споруд : дис. канд. техн. наук : 21.06.0 / Шандрович Віра Тарасівна – Львів, 2015. – 178 с.

29. Гивлюд А.М. Обґрунтування можливості використання природного цеоліту для очищення стічних вод молокозаводів / А.М. Гивлюд, В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький // Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності. – 2015, - №12. – С. 185-190.

30. Люта О.В. Удосконалення методів зменшення техногенного забруднення ґрунтового середовища: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 21.06.01 « Екологічна безпека»/ О.В. Люта. – Івано-Франківськ, 2009. -20с.

31. Петрів О. В. Вилучення тетраетил свинцю зі стічних вод нафтохімічних виробництв / О.В. Петрів, К.В. Степова, І.О. Мовчан // Збірник тез доповідей I Всеукраїнської науково-технічної конференції “Хімічна технологія наука і виробництво”, 7-9 листопада 2011року, м. Шостка.- Суми:СумДУ.-2011.-С.52

32. Довгалюк А.І. Забруднення довкілля токсичними металами та його індикація за допомогою рослинних тестових систем/ А.І. Довгалюк// Біологічні студії. – 2013. – Том№7/№1. – С. 197–204.

33. Примаченко С. В. Очищення хромвмісних стічних вод різної концентрації целюлозою / С. В. Примаченко, Т. І. Кирик. Шістнадцята Всеукраїнська науково-практична конференція “Інноваційний потенціал Української науки – XXI сторіччя” – Запоріжжя, 2012.

34. Целень Б. Я. Нейтралізація кислих водних розчинів методом дискретно-імпульсного введення енергії / Б. Я. Целень, С. М. Яроцький //Наук. праці ОНАХТ. – Вип. 45. – Т. 3. – Одеса. -2014. – С.34-39.

35. Мельник О. С. Утилізація стічних вод гальванічного виробництва та їх нейтралізація: дис. канд. техн. наук : 21. 06. 01 / Мельник О. С. – Суми, 2011. – 156 с.
36. Смирнов В. О. Флотаційні методи збагачення корисних копалин / В. О. Смирнов, В. С. Білецький. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2010. – 492 с.
37. Кроїк Г.А. Знешкодження стоків гальванічного виробництва: техніко-екологічний аналіз / Г.А.Кроїк, О.А.Толкач // Вісник ДНУ. Сер. «Геологія. Географія».- Вип.. 10, 2008 .- Т. 16.- № 3/2. – С.149-154.
38. Дичко А.О. Науково-методологічні основи підвищення рівня екологічної безпеки моніторингу та біотрансформації поллютантів стічних вод: докт. техн. наук: 21.06.01 / Дичко Аліна Олегівна – Київ, 2017. – 314с.
39. Таширев О. Б. Антарктида — мікробні ценози, екосистеми та біорозвідка: наукове повідомлення на засіданні Президії НАН України 01 лютого 2012 року / О. Б. Таширев // Вісник Національної академії наук України. - 2012. - № 3. - С. 40-47.
40. Пестриков С. В. Обоснование эффективности эколого-геохимического барьера с высшими водными растениями для доочистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / С. В.Пестриков, О. Ю. Исаева, А. Г. Мустафин, Я. Т. Суюндуков, С. В. Ковтуненко, Н. Н. Красногорская // Инженерная экология. – 2007. – № 2. – С. 21-28.
41. Макаров В.Н. Применение кальцита и доломита для очистки технологических растворов от тяжелых металлов и железа / В. Н. Макаров, С. И. Мазухина, Д. В. Макаров [Та ін.] // Журнал неорганической химии.-2001. – Т. 46, № 11. – С. 1813-1821.
42. Мазурак О. Т. Біогеотехнології доочищування шахтних вод від важких металів / О. Т. Мазурак, Т. М. Лозовицька, Г. А. Лисак. // Науковий вісник НЛТУ. “Екологія довкілля”. – 2009. – №19.3 – С. 53–58.
43. Мельник Е.С. Оптимизация процессов электрокоагуляции сточных вод / Е.С. Мельник, Л.Д. Пляцук // Вісник СумДУ. - 2009. - №1. - С.200-204.
44. Кулик Д. М. Удосконалення методів очистки стічних вод гальванічних виробництв / Д.М. Кулик, В.І. Аверченко Матеріали ІХ

Міжнародної науково-практичної студентської конференції магістрантів у 4-х ч. – Ч. 4,07–09 квітня 2015 року, м. Харків. - Харків : НТУ «ХП». – 2015. С.38-39.

45. Филипчук В. Л. Безпека експлуатації установок для електрохімічного очищення стічних вод промислових підприємств / В. Л. Филипчук, О. С. Шаталов // Вісник Національного університету водного господарства та природокористування. Серія “ Технічні науки”. – 2014. – Випуск 1(65). – С.436-445.

46. Гіроль М.М. Технології водовідведення промислових підприємств / М. М. Гіроль, А. М. Гіроль, А. М. Гіроль // Національний університет водного господарства та природокористування. – Рівне: НУВГП, 2013. – 625 с.

47. Лаптев А.Г. Гидромеханические процессы в нефтехимии и энергетике: монографія / А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов. – Казань: Изд-во Казанск. гос. ун-та, 2008. – 729 с.

48. Гомеля М.Д. Вибір оптимальних умов електрофлотаційної очистки нафтовмісних стічних вод/ М. Д. Гомеля, Л. В. Калабіна, О. П. Хохотова // Экологические технологии и ресурсосбережение.- 2000, №5.-с.44-46.

49. Hirol M., Kowalski D., Krawchenko W., Rosinski R. Elektrochemiczna metoda usuwania i odzyskiwania metali ciężkich z kopalnianych wód dołowych. w: Mono rafi komitetu inżynierii środowiska Polskiej akademii nauk. Vol.32. II Konferencja inżynierii środowiska. Materiały. Tom 1. (Redakcja – Pawłowski L., Dudziński M. R., Pawłowski A.), Lublin, Wydawnictwo Drukarnia LIBER. 2005. – 743-752 s.

50. Весельська М.В. Сучасні методи в сфері очистки стічних вод / М. В. Весельська, М. О. Бовсуновська // Збірник матеріалів VI Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених, аспірантів і студентів.- Одеса: ОНАХТ, 2015. – 51-52 с.

51. Буртна І. А. Огляд мембранних технологій очистки води у водопостачанні та водопідготовці / І. А. Буртна, Д. В. Литвиненко // Восточно-Европейский журнал передових технологий. “Экология” – 2012. – №6/10(60). – С. 4–6.

52. Wasterwater Engineering. Treatment and Reuse./Inc. Metcalf & Eddy; George Tchobanoglous; Franklin L. Burton; Franklin Burton; H. David Stensel. McGraw-Hill Science Engineering, 2002. – 1820p.

53. Одноріг З.С. Дослідження процесу сорбції міді на клиноптилоліті / З.С. Одноріг, М.С. Мальований, О.О. Мацієвська// Науковий вісник Українського державного лісотехнічного ун-ту. – Розробка сучасних технологій деревообробки. – Львів. - Випуск 11.2. – 2000. – С. 138 – 140.

54. Петрус Р., Мальований М., Варчол Й., Одноріг З., Петрушка І., Леськів Г. Технології очищення стоків із застосуванням природних дисперсних сорбентів // Хімічна промисловість України, №2 (55), 2003 – С.20-22.

55. Мальований М.С. Адсорбційні технології забезпечення техногенної безпеки шляхом використання природних дисперсних сорбентів / М.С. Мальований, З.С. Одноріг, М.І. Санніков, І.М.Петрушка та ін.// Проблеми економії енергії: III міжнар. наук-практ. конф, 10-14жовтня 2001 р.: зб. мат. - 2001 – С.246-247.

56. Пат. 95723 Україна, МПК C02F 1/00. Спосіб очищення стічних вод від іонів нікелю (II) / Г. М. Кочетов, Д. М. Самченко, В. О. Костигін. – u201404431; заявл. 25.04.2014; опубл. 12.01.2015, Бюл. №1. – 4.

57. Пат. № 93545 на корисну модель України МПК C02F 3/00, C02F 3/34 (2006.01), C02F 9/00. Спосіб очищення стічних вод / Мальований М.С., Корбут М.Б., Гуглич С.І., Мальований А.М., Шандрович В.Т.; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». – № u 2014 03474; заявл. 04.04.2014; опубл. 10.10.2014, Бюл. №19, 2014 р

58. Пат. 70051 Україна, МПК C02F 1/62. Спосіб очищення багатокомпонентних стічних вод від важких металів / Филипчук Л. В., Мудрик О. С., Филипчук В. Л., Мудрик С. М.; № u 2011 13362; заявл. 14.11.2011; опубл. 25. 05.2012, Бюл. №10 2012

59. Пат. 86838 Україна, МПК C02F 1/24. Біофлокуляційний спосіб глибокого очищення води від іонів цинку/ Гудзенко Т. В., Баранов О. О., Горшкова О. Г., Конуп І. П., Волювач О. В., Іваниця В. О., Беляєва Т. О.;

патентовласник Одеський національний університет імені І. І. Мечникова. - № u 2013 09294; заявл. 24.07.2013; опубл. 10. 01.2014, Бюл. №1 2014

60. Пат. 71512 Україна, МПК C02F 1/46, C02F 1/28.Спосіб очищення води від іонів методом електрохімічної адсорбції/десорбції /Яцьків Є. В., Яцьків В. І., Іванець В. Г.; № u 2012 02661; заявл. 05.03.2012; опубл. 10. 07.2012, Бюл. №13 2012

61. Пат. 94243 Україна, МПК C02F 1/46.Спосіб каскадного очищення стічних вод / Мовчан С. І., патентовласник Таврійський державний агротехнологічний університет. - № u 2014 03882; заявл. 14.04.2014; опубл. 10. 11.2014, Бюл. №21 2014

62. Дзязько Ю. С. Метод електродейонізації та його застосування для очищення природних та стічних вод від йонів важких металів / Ю. С. Дзязько, В. Ю. Атаманюк // Наукові записки Хімічні науки і технології Національний університет “Києво-Могилянська академія” – 2004.- Т. 28. – С.50-62.

63. Тобілко В. Ю. Розробка сорбційних технологій захисту вод від забруднення важкими металами та радіонуклідами: дис. канд. техн. наук : 21.06.01 / Тобілко Вікторія Юріївна – Київ, 2016. – 184 с.

64. Кичкирук О.Ю. Застосування реакції амінометилування для хемосорбції комплексотвірних аналітичних реагентів на поверхні коемнеземів: автореферат дисертації / О. Ю. Кичкирук, канд.хім.наук: 01.04.18. – Фіз.-хім. ін.-т НАН України. – Київ, 2007. – 15 с.

65. Квасніков В.П. Хімічні технології й інженерна біотехнологія/ В.П. Квасніков, С.П. Ярмоленко// Вісник інженерної академії наук. – 2010. – №3-4.– С. 258 – 262.

66. Гумницький Я.М. Інженерна екологія. Частина 2 / Я.М., Гумницький, І.М. Петрушка – Львів: Видав. Львівської політехніки, 2016. – 348с.

67. Новак В. Адсорбція діоксиду вуглецю природним цеолітом / В. Новак, І. Майхжак-Куцемба, Я. М. Гумницький // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2004. – № 497. – С. 113-115.

68. Степова К. В. Математична модель адсорбції H_2S з промислових відхідних газів на Fe-модифікованому бентоніті// Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності. – 2015.- №12. – С. 92-99.
69. Petrus R. Kierunki zastosowań naturalnego zeolitu – klinoptylolitu / R. Petrus, J. Warchoł // Chem. Inż. Ekolog. - 2000. - 7(4). - s. 327-337.
70. Petrus R. Tanie sorbenty stosowane w procesie usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych / R. Petrus, J. Warchoł, P. Koszelnik // Chem. Inż. Ekolog. – 2001. - 8(7). - s. 667-678.
71. Srivastava V.C. Competitive adsorption of cadmium (II) and nickel (II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash / V.C. Srivastava, I.D. Mali, I.M. Mishra // Chem. Eng. Proc: Proc. Intensific. – 2009. – 48. - s. 370-379.
72. Foo K.Y. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems / K.Y. Foo // Chem. Eng. J. – 2010. – 156. – s. 2-10.
73. Petrus R. Ion exchange equilibrium of Cr^{3+} ions for H^+ on Amberlite IR-120 resin / R. Petrus, J. Rodriguez, J. Warchoł // OgólnopolskaKonf. Inż. Chem. Proces. - Rzeszów, Poland. – 2007. – s. 271-274.
74. Kumar D. Mono-component versus binary isotherm models for Cu(II) and Pb(II) sorption from binary metal solution by the green alga Pithophoraedogonia // D. Kumar, A. Singh, J.P. Gaur // Biores. Technol. – 2008. - 99. – s. 8280-8287.
75. Papageorgiou S.K. Prediction of binary adsorption isotherms of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} on calcium alginate beads from single adsorption data // S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, E.P. Kouvelos, , N.K. Kanellopoulos // J. Hazard. Mat. -2009. - 162(2-3). – s. 1347-1354.
76. Porter J.F. The prediction of sorption from a binary mixture of acidic dyes using single- and mixed-isotherm variants of the ideal adsorbed solute theory / J.F. Porter, G. McKay, K.H. Choy // Chem. Eng. Sci. – 1999. – 54. – s. 5863-5885.
77. Wang S., Gong W., Liu X., Gao B., Yue Q. Removal of fulvic acids using the surfactant modified zeolite in a fixed-bed reactor. Separat. Purific. Technol. 51 (2006) 367-373.

78. Choplin A. Surface organometallic chemistry on zeolites: A tool for modifying the sorption properties of zeolites. *J. Molec. Catalys.* 86 (1994) 501-512.
79. Sullivan EJ. Thermodynamics of cationic surfactant sorption onto natural clinoptilolite / EJ. Sullivan, J.W. Carey, R.S. Bowman // *J. Colloid. Interf. Sci.* – 1998. – 206. – s. 369-380.
80. Li Z. Counterion Effects on the Sorption of Cationic Surfactant and Chromate on Natural Clinoptilolite / Z. Li, R. Bowman // *Environ. Sci. Technol.* - 1997. - 31. – s. 2407-2412.
81. Warchoń J. Preparation and application of organo modified zeolitic material in removal of chromates and iodides / J. Warchoń, P. Misaelides, R. Petrus, D. Zamboulis // *Hazard. Mat.* – 2006. - B137. – s. 1410-1416.
82. Al-Shaybe M. Adsorption of thorium (IV) and uranium (VI) by tuff al-Shabbazeolitic tuff / M. Al-Shaybe, F. Khalili // *Jordan J. Earth Environ. Sci.* – 2009. – 2. – s. 108-119.
83. Camacho L.M. Uranium removal from groundwater by natural clinoptilolite zeolite: Effects of pH and initial feed concentration // L.M. Camacho, S. Denga, R.R. Parrab // *Hazard. Mat.* – 2010. – 175. – s. 393-398.
84. Prikryl J.D. Sorption of uranium (6+) and neptunium (5+) by surfactant-modified natural zeolites / J.D. Prikryl, R.T. Pabalan // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1999. – 556. – s. 1035-1042.
85. Gotz C. The influence of the temperature on the carbonate complexation of uranium (VI): a spectroscopic study / C. Gotz , G. Geipel, G. Bernhard // *Radioanal. Nuci. Chem.* – 2011. – 287. – s. 961-969.
86. Nikashina V.A. Uranium sorption by organozeolites and ferromagnetic organozeolites from waste water of special laundry / V.A. Nikashina , E.M. Kats, I.B. Serova // Gembitski P.A. Springer. J.M. Loureiro and M.T. Kartel (eds.), *Comb. Hyb. Adsorbents.* – 2006. – s. 85-92.
87. Msaky J.J. Adsorption behaviour of copper and zinc in soils: Influence of pH on adsorption characteristics / J.J. Msaky, R. Calvet // *Soil Sci.* – 1990. – 150. – s. 513-522.

88. Jal P.K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions / P.K. Jal, S. Patel, B.K. Mishra // *Talanta*62. – 2004. – s. 1005-1028.
89. Pereira F.V. Removal of Zn²⁺ from aqueous single metal solutions and electroplating wastewater with wood sawdust and sugarcane bagasse modified with EDTA diahydride (EDTAD) / F.V. Pereira, L.V.A. Gurgul, L.F. Gil // *Hazard. Mater.* – 2010. – 176. – s. 856-863.
90. Zhao X. Adsorption investigation of MA-DTPA chelating resin for Ni(II) and Cu(II) using experimental and DFT methods / X. Zhao, L. Song, Z. Zhang, R. Wang J. Fu // *J. Molec. Struct.* – 2011. – 986. – s. 68-74
91. Repo E. Removal of Co(II) and Ni(II) ions from contaminated water using silica gel functionalized with EDTA and/or DTPA as chelating agents / E. Repo, T.A. Kurniawan, J.K. Warchol, M.E. Sillanpaa // *Hazard. Mater.* – 2009. - 171(1-3). – s. 1071-1080.
92. Vieira R. S. Adsorption and desorption of binary mixtures of copper and mercury on natural and crosslinked membranes / R.S. Vieira, E. Guibal, E.A. Silva, M.M. Beppu // *Adsorption.* – 2007. – 13. – s. 603-611.
93. Zhao X. Adsorption investigation of MA-DTPA chelating resin for Ni(II) and Cu(II) using experimental and DFT methods / X. Zhao, L. Song, Z. Zhang, R. Wang, J. Fu // *J. Molec. Stmct.* – 2011. - 986. – s. 68-74
94. Misaelides P. Separation of uranium from aqueous solutions using Al³⁺ and Fe³⁺ modified titanium- and zirconium phosphates / P. Misaelides, G. Gallios, S. Sarri, D. Zamboulis, E. Pavlidou, N. Kantiranis, I. Anousis // *Sep. Sci. Technol.* – 2006. – 41. – s. 97-110.
95. Carmona M. Ion-exchange equilibria of Pb²⁺, Ni²⁺, and Cr³⁺ ions for H⁺ on Amberlite IR-120 resin / M. Carmona, J. Warchoł, A. de Lucas, J.F. Rodriguez // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. - 53(6). – s. 1325-1331.
96. Demirbas A. Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), and Cd(II) /A. Demirbas, E. Pehlivan, F. Gode, T. Atun, G. Arslan. - 2005. – s. 20-25.

97. Edebali S. Evaluation of Amberlite IRA96 and Dowex 1><8 ion-exchange resins for the removal of Cr(VI) from aqueous solution / S. Edebali, E. Pehlivan // *Chem. Eng. J.* -2010. – 161. – s. 161-166.
98. Misaelides P. Chromium (VI) uptake by polyhexamethyleneguanidine - modified natural zeolitic materials / P. Misaelides, D. Zamboulis, Pr. Sarridis, J. Warchoł, A. Godelitsas // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2008. - 108(1-3). – s. 162-167.
99. Repo E. Equilibrium studies on the adsorption of Co(II) and Ni(II) by modified silica gels: one-component and binary systems / E. Repo, R. Petrus, M. Sillanpaa, J.K. Warchoł // *Chem. Eng. J.* -2011. - 172(1). – s. 376-385.
100. Chutkowski M. Równowaga sorpcji w procesach usuwania jonów metali ciężkich ze środowiska wodnego. Weryfikacja statystyczna modeli matematycznych / M. Chutkowski, R. Petrus, J. Warchoł, P. Koszelmk // *Przemysl. Chem.* – 2008. - 87(5). – s. 436.
101. Petrus R. Heavy metal removal by clinoptilolite. An equilibrium study in multicomponent systems / R. Petrus, J. Warchoł // *Wat. Res.* – 2005. – 39. - s. 819-830.
102. Chobarkar H.O. Zeolites — from kitchen to space /H. O.Chobarkar, Schaf and U, Guth// *Progress Solid State Chemistry.*— 27.— 1999. —p. 29—73.
103. Василечко В.О. Адсорбція іонів кадмію на закарпатському морденіті / В. О. Василечко, Л. Лебединець, Ю. Кузьма, Г. Гришук, В. Закордонський, О. Карпюк // *Вісник Львів, ун-ту, сер. хім.*— 39.— 2000.— с. 222—230
104. Wasylechko V.O. Adsorption of cadmium on acid-modified Transcarpathian clinoptilolite / V.O.Wasylechko, G.V. Gryshchouk, Yu.B. Kuz'ma, V.R. Zakordonskiy, L.O. Vasylechko, L.O. Lebedynets, M.B. Kalytotovs'ka// *Microporous and Mesoporous Materials.*— 60.— 2003.— p. 183—196;
105. Vasylechko V.O. Adsorption of Copper on Transcarpathian Mordenite / V.O. Vasylechko, L.O. Lebedynets, G.V. Gryshchouk, Yu.B. Kuz'ma, L.O. Vasylechko, T.M. Bernats'ka // *Adsorption Science and Technology.* - 14(5).— 1996.— p. 267—277;

106. Vasylechko V.O. Adsorption of Cadmium on Transcarpathian Clinoptilolite / V. O. Vasylechko, G. V. Gryshchouk, Yu. Kuz'ma, L. Lebedynets, O. Ya. Oliyarnyk // Materials IV Polish-Ukrainian Symposium „Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application” - Lublin. - 1999.— p. 1-9;
107. Vasylechko V.O. Adsorption of Copper on Transcarpathian Clinoptilolite / V.O. Vasylechko, G.V. Gryshchouk, L.O. Lebedynets, Yu.B. Kuz'ma, L.O. Vasylechko, V.P. Zakordonskiy // Adsorption Science and Technology — 17(2).— 1999.— p. 125—134;
108. Vasylechko V.O., Gryshchouk G.V., Kuz'ma Yu.B., Lebedynets L.O., Oliyarnyk O.Ya. Adsorption of Cadmium on Transcarpathian Clinoptilolite // Adsorption Science and Tehnology— 18(7).— 2000.— p. 621—630;
109. Василечко В.О. Застосування модифікованих закарпатських цеолітів для концентрування слідових кількостей важких металів та хлорорганічних речовин / В.О. Василечко, Г.Б. Гринщук, К.В. Кузьма, Л.О. Лебединець, Л.О. Василечко, В.П. Закордонський // Збірник тез міжнародної конференції „Функціоналізовані матеріали: синтез, властивості та застосування”. - Київ. - 2002.— с. 246—248;
110. Василечко В.О. Адсорбція мангану на закарпатському клиноптилоліті // В.О. Василечко, Г. Грищук, Ю. Сулим, К. Кузьма // Вісник Львів, ун-ту. Сер, хім.—43.—2003.— с. 100—107;
111. Василечко В.О. Адсорбційні особливості кислотно-модифікованого закарпатського клиноптилоліту / В.О. Василечко, Г.В. Грищук, Ю.Б. Кузьма, В.П. Закордонський, Л.О. Василечко, Л.О. Лебединець // 36. праць Західноукраїнського симпозіуму з адсорбції та хроматографії 25—28 травня. — Львів. - 2003.— с. 62—67;
112. Vasylechko V.O. Adsorption of lanthanides on Transcarpathian clinoptilolite / V.O. Vasylechko, G.V. Gryschouk, Yu.B. Kuz'ma // Proceeding VII Polisch-Ukrainian Symposium of Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their technological Application.— Odesa. – 2004. — p. 369—372;

113. Vasylechko V.O. Luminescent determination of terbium on the basis on Tb-clinoptilolite composition / V.O. Vasylechko, A.S. Voloshinovskii, G.V. Gryshchouk, Yu.B. Kuz'ma // IX Polish-Ukrainian symposium. - Sandomierz. - 2005.— p. 312—314;
114. Василечко В. Адсорбція Сг(III) на закарпатському клиноптилоліті / В. Василечко, Г. Грищук, А. Белікова, Ю. Кузьма // Вісник Львів, ун-ту. Сер. Хім.— 2005.— с. 148—156;
115. Василечко В. Адсорбція хрому на закарпатському морденіті / В. Василечко, Г. Грищук, Г.О. Кузьма, О. Галько // Вісник Львів, ун-ту. Сер. хім.— 47.— 2006.— с. 126—133;
116. Vasylechko V.O. Adsorption of Mn(II) on Transcarpathian Mordenite / V.O. Vasylechko, G.V. Gryshchouk, I.I. Polyans'ka, Yu.B. Kuz'ma // Polish J.Chem.— 82(1).—2008.— 2.— p. 443—451;
117. Василечко В. Адсорбція РЬ(II) на закарпатському клиноптилоліті / В. Василечко, П. Грищук, І. Нерода // Вісник Львів, ун-ту. Серія хім. - 50.— 2009.— с. 177—187;
118. Василечко В. Адсорбція ТЬ(III) на кислотномодифікованому закарпатському клиноптилоліті / В. Василечко, О. Вивгарська, Г. Грищук, Я. Каличак // Вісник Львів, ун-ту. — 51. — 2010—с. 151—160;
119. Василечко В.О. Концентрування та визначення Церію з використанням закарпатського клиноптилоліту / В. О. Василечко, Г. В. Грищук, А. М. Мельник, Я. М. Каличак // Наукові записки. На-УКМА. Хімічні науки і технології. — 11.— 2011.— с. 10—16;
120. Vasylechko V.O. Sorption of terbium on Transcarpathian clinoptilolite / V.O. Vasylechko, G.V. Gryschouk, V.P. Zakordonskiy, I.C. Patsay, N.N. Len', O.A. Vyviurska// Microporous and Mesoporous Materials — 167.— 2013.—p. 155—160;
121. Vasylechko V.O. Sorption of Scandium on Acid-Modified Transcarpathian Clinoptilolite / V.O.Vasylechko, Ch.B.Korpalo, G.V. Gryshchouk // Proceedings of the International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering-fabrication, properties and applications (OMEE-2014)— Lviv. - 2014.— p. 28—29;

122. Vasylechko V.X. A solid-phase extraction method using Transcarpathian clinoptilolite for preconcentration of trace amounts of terbium in water samples V.X. Vasylechko, G.V. Gryshchouk, V.P. Zakordonskiy, O. Vyviurska, A. Pashuk, // *Chemistry Central Journal*. — 2015.— p. 7;
123. Василечко В. Концентрування Cr(III) на закарпатському кліноптилоліті В. Василечко, Г. Гришук, М. Вітер, Я. Каличак // *Вісник Львів, ун-ту. Серія хім.*— 57(1).— 2016.— с. 232—241
124. Заграй Я.М. Використання природних мінералів (цеоліт) як етапів комплексної технології регулювання складу водних розбавлених розчинів до природно сформованої якості. / Я.М. Заграй, А.В. Ребреньук // *Науково практичний журнал «Екологічні науки»*. – 2014. – №2(6). – С.82 – 87.
125. Микитюк О.М. Екологія людини / О.М. Микитюк, О.З. Злотін, В.М. Бровдій. – Х.: ХДПУ «ОВС». 2000. – 207с.
126. Наказ Дуржбуду України від 19 лютого 2002 року №37. Додаток 2. Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України «Допустимі величини показників якості стічних вод і води водойм»
127. Мицук О. Сорбція хрому (III) на модифікованому кліноптилоліті / О. Мицук, С. Мідяний // *Вісник Львівського університету Серія хімічна*. – 2016. – Випуск №57. – Ч. 1. – С. 242 – 248.
128. Горшкова О.Г. Спосіб очищення води від хрому (VI) за присутністю мікроорганізмів / О.Г. Горшкова, Т.В. Гудзенко, В.О. Іваниця, О.В. Волювач // *Science Rise*. – 2015. - №9(4). – С.57 – 60.
129. Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21ST Century: In Book of Proceedings-Stud. Surf. Sci. Catal., Vol.135 / Ed. by A. Galarneau, F.Di Renzo, F. Fajula, J. Viedrine. Amsterdam; London; New York; Oxford; Paris; Shannon; Tokyo, 2001.
130. Zorpas A.A., Constantinides T., Vlyssides A.G., Haralambous I., Loizidou M. Heavy metals uptake by natural zeolite and metals partitioning in sewage sludge compost // *Bioresource Technol*. 2000. Vol.72. P.113-119.

131. Одноріг З. С. Сорбція йонів міді хімічно модифікованим природним клиноптилолітом : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 21.06.01. "Екологічна безпека" / Одноріг Зоряна Степанівна – Львів, 2002. – 15 с.

132. S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming and E. Teller, "On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 62, 1940, pp. 1723-1732.

133. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии/ Б.Д. Сумм. – 2-е узд., стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2007. – 240с.

134. Sabadash V. Mechanism of phosphates sorption by zeolites depending on degree of their substitution for potassium ions / V. Sabadash, J. Gumnitski, A. Nywluyd // *Chemistry & Chemical Technology*. - 2016, V. 10. - №2. – P.235-240.

135. Шейко Т.В. Дослідження кінетики адсорбції пектинових речовин шунгітом із соку столового буряка/ Т.В. Шейко, Л.М. Мельник, О.С.Марценюк//Харч. пром.-сть. – 2011. – №10/11. – С. 203 – 207.

136. Петрушка І.М. Використання відпрацьованих природних сорбентів, насичених барвниками у будівельній галузі/ І.М. Петрушка, Я.М. Захарко, С.В. Королько // Вісник НУ "Львівська політехніка" Хімія, технологія речовин та їх застосування.- 2009.-№ 644.- С.189-191

137. Басараба Ю.Б. Перспективи застосування цеолітів Сокирницького родовища для очищення природної води / Ю.Б. Басараба, Т.М. Засадний // Науково-технічний журнал «Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування». – 2015. - №1(11). – С.46-51.

138. Акулова А.В. Адсорбційне очищення стічних вод від сполук фосфору/ А.В. Акулова, В.В. Сабадаш// Матер. І Міжнар. наук. – практ. конф. «Екологічна безпека як основа сталого розвитку суспільства». – Львів: ЛДУ БЖД. 2012. – С. 194 – 196.

139. 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.

140. 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.

141. 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.

142. 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.

143. 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.

144. Сидорчук О.В. Зовнішньодифузійна область адсорбції важких металів зі стічних вод / О.В. Сидорчук, Я.М. Гумницький // Восточно-Европейский журнал передових технологій. - 4/10 (64) 2013. – С. 19-22.

145. 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.

146. 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.

147. 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 передовых технологий -6/6 (72)2014. – С. 56-60.

148. 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”. Серія "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2016. – № 841. – С. 330–334.

149. 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.

150. 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.

151. 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.

152. 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.

153. 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.

154. 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.

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

156. 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.

157. Гумницький Я.М., Хроматографічне розділення іонів важких металів/ Я.М. Гумницький,В.В. Сабадаш, О.В. Милянник// Семінар «Сталий розвиток – погляд у майбутнє», Збірник матеріалів. – Львів: Видав. Львівської політехніки,2017. – С.27.

158. 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

Додатки

Додаток А

Джерела надходження важких металів у природні води

Важкі метали	Основні джерела природного надходження ВМ	Основні джерела антропогенного надходження ВМ
Ванадій	Залізні руди, нафта, горючий сланець, вугілля та ін.	Нафтопереробні підприємства
Вісмут	Процеси вилуговування вісмутувмісних мінералів	Фармацевтичні та парфумерні виробництва, деякі підприємства скляної промисловості
Залізо	Процеси хімічного вивітрювання гірських порід, що супроводжуються їх механічним руйнуванням і розчиненням	підприємства металургійної, металообробної, текстильної, лакофарбової промисловості та сільськогосподарські стоки
Кадмій	Процеси вилуговування ґрунтів, поліметалевих і мідних руд, в результаті розкладання водних організмів, здатних його накопичувати.	Свинцево-цинкові заводи, рудозбагачувальні фабрики, ряд хімічних підприємств, гальванічні виробництва, а також шахтні води
Кобальт	Вилуговування з мідноколчеданових та інших руд, з ґрунтів при розкладанні організмів і рослин	Металургійні, металообробні та хімічні заводи
Марганець	Вилуговування залізомарганцевих руд та інших мінералів, що містять марганець, процес розкладання водних тваринних і рослинних організмів	Марганцеві збагачувальні фабрики, металургійні заводи, підприємства хімічної промисловості та шахтні води
Купрум	Процес взаємодії води з гірськими породами, що містять купрум	Хімічна та металургійна промисловості, гальванічні виробництва, шахтні води, збагачувальні фабрики, системи водопостачання
Молібден	Процес вилуговування з екзогенних мінералів, що містять молібден	Збагачувальні фабрики, підприємства кольорової металургії
Миш'як	Мінеральні джерела, районів миш'яковистих покладів, а також із зон окислення порід поліметалевого, мідно-кобальтового і вольфрамового типів, з ґрунтів, а також в результаті	Збагачувальні фабрики, відходи виробництва барвників, шкіряні заводи і підприємства, що виробляють пестициди, а також з сільськогосподарських угідь

	розкладання рослинних і тваринних організмів.	
Нікель	Родовища сульфідних мідно-нікелевих руд і залізо-нікелевих руд, з ґрунтів і з рослинних та тваринних організмів при їх розпаді.	Цехи нікелювання, заводи синтетичного каучуку, нікелеві збагачувальні фабрики, спалювання викопного палива
Олово	Вилуговування олововмісних мінералів (каситерит, станін)	Різні виробництва: фарбування тканин, синтез органічних фарб, виробництво сплавів з добавкою олова
Ртуть	Вилуговування порід у районі ртутних родовищ, в процесі розкладання водних організмів, що накопичують ртуть	Підприємства, що виробляють барвники, пестициди, фармацевтичні препарати, деякі вибухові речовини, ТЕС
Свинець	процеси розчинення ендегенних (галеніт) і екзогенних (англезит, церусит та ін.) мінералів	Спалювання вугілля, застосування тетраетил свинцю, рудозбагачувальні фабрики, деякі металургійні заводи, хімічні виробництва, шахти
Тetraетилсвинець		Використання в якості антидетонатора в моторному паливі водних транспортних засобів, а також з поверхневими стоками з міських територій.
Срібло	Процес омивання підземними водами копалень	Копальні, збагачувальні фабрики, фото підприємства
Сурма	Вилуговування мінералів сурми (стибніт, сенармонтит, валентиніт, сервантит, стибіоканіт)	Гумові, скляні, фарбувальні, сірникові підприємств
Хром	Вилуговування з порід (хроміт, крокоїт, уваровіт та ін.), процес розкладання організмів і рослин, з ґрунтів.	Гальванічні цехи, фарбувальні цехи, текстильні підприємства, шкіряні заводи і підприємства хімічної промисловості
Цинк	Природні процеси руйнування і розчинення гірських порід та мінералів (сфалерит, цинкіт, глосларит, смітсоніт)	Рудозбагачувальні фабрики і гальванічні цехи, виробництва пергаментного паперу, мінеральних фарб, віскозного волокна

Додаток Б

Забруднення важкими металами поверхневих вод окремих річкових басейнів

Басейни річок, річки, водосховища	Сполуки міді	Сполуки цинку	Сполуки мангану	Сполуки хрому(VI)	Сполуки заліза загального
Басейни річок					
Західний Буг	3-4/ 4-8	<1/ <1-1	1/2	3-5/ 4-8	1-2/ 3-5
Полтва	4/10	2/3	4/8	6-8/ 12-13	3/5
Раса, Солокія, Луга (оз. Світязь)	2-3/ 2-7	<1-2/ <1-7	1/ 3-6	2-3/ 3-6	1-3/ 3-6
Дунай	4/7-11	1/2-3	1-3/ 3-17	4-7/ 8-15	5-8/ 9-23
Притоки Дунаю	1-14/ 1-28	<1-3/ <1-6	<1-2/ <1-7	1-11/ 1-27	1-13/ <1-21
Дністер	2-7/ 5-28	<1-1/ 1-3	<1/ <1-1	1-5/ 3-13	2-4/ 3-11
Притоки Дністра, Водосх.	1-21/ 3-31	<1-3/ <1-6	3-8/ 6-48	1-5/ 2-9	<1-5/ <1-9
Південний Буг	2-4 /3-5	1-4/ 1-7	1-7/ 2-9	4-9/ 5-23	1-5/ 1-16
Притоки Південного Бугу	2-14/ 2-34	<1-8/ 1-18	2-12/ 3-16	3-11/ 4-24	<1-5/ <1-11
Дніпро	2-13/ 4-23	1-3/ 2-8	1-3/ 3-7	3-5/ 3-17	1-2/ 1-6
Притоки Дніпра	1-13/ 2-26	<1-4/ <1-9	1-13/ 2-28	1-9/ 2-21	<1-8/ 1-11
Сіверський Донець	2-3/ 4	1/2	2-4/ 5-12	2-7/ 4-7	<1-2/ 1-8
Притоки Сіверського Дінця, Водосховища	2-34/ 4-34	1-6/ 2-6	1-8/ 1-30	2-10/ 2-11	<1-2/ <1-9
Річки Приазов'я	2-39/ 2-39	1-11/ 1-12	1-11/ 1-16	1-9/ 1-9	<1-2/ <1-3
Водосховища					
Київське, Канівське вдсх.	3-5/ 4-19	2-5/ 3-8	3-7/ 4-31	4-10/ 6-19	1-4/ 1-10
Кременчуцьке, Дніпродзержинське вдсх.	3-26/ 6-68	1-4/ 2-11	1-3/ 3-9	2-5/ 2-7	<1-1/ <1-2
Дніпровське вдсх.	3-11/ 6-28	2-3/ 3-7	4-13/ 9-25	2-3/ 3-4	1/ 1-2
Каховське вдсх.	2-3/ 3-4	1-2/ 2-3	<1-1/ 1-2	2-3/ 3-4	<1/ <1-2

Додаток В

Хімічний склад порошку цеоліту до та після адсорбції іонів купрум та хрому

Последовательные измерения

Спектры измерены 30-03-17

Обработка от 30-03-17, ПОИСКОВЫЙ

Комментарий: 100 чистий цеоліт

Элемент	Масс. доля, %
11Na	0.781±0.385
12Mg	1.329±0.210
13Al	6.873±0.122
14Si	63.207±0.302
16S	0.389±0.047
19K	9.238±0.051
20Ca	11.438±0.064
22Ti	0.572±0.022
25Mn	0.075±0.005
26Fe	5.475±0.033
29Cu	0.004±0.001
30Zn	0.025±0.001
31Ga	0.008±0.001
37Rb	0.067±0.001
38Sr	0.188±0.002
39Y	0.011±0.001
40Zr	0.044±0.001
41Nb	0.005±0.001
46Pd	0.007±0.001
52Te	0.033±0.006
56Ba	0.216±0.018
82Pb	0.015±0.002

Последовательные измерения

Спектры измерены 05-04-17

Обработка от 05-04-17, ИЗВЕСТНЫЙ СОСТАВ

Комментарий: 1(1) 0,005г

Элемент	Масс. доля, %
14Si	64.486±0.154
15P	0.754±0.186
16S	0.707±0.072
19K	8.637±0.033
20Ca	9.998±0.041
22Ti	2.684±0.044
23V	0.052±0.022
24Cr	0.034±0.008
25Mn	0.674±0.013
26Fe	11.310±0.045
29Cu	0.023±0.002
30Zn	0.067±0.002
37Rb	0.061±0.002
38Sr	0.076±0.002
40Zr	0.262±0.003
47Ag	0.015±0.003

50Sn	0.027±0.005
51Sb	0.035±0.006
53I	0.055±0.012
82Pb	0.042±0.004

Последовательные измерения
Спектры измерены 30-03-17
Обработка от 30-03-17, ПОИСКОВЫЙ
Комментарий: 2 0,01г

Элемент	Масс. доля, %
13Al	6.255±0.128
14Si	63.876±0.123
16S	0.164±0.050
19K	9.538±0.032
20Ca	11.759±0.042
21Sc	0.089±0.035
22Ti	0.596±0.022
23V	0.049±0.013
24Cr	0.494±0.011
25Mn	0.125±0.007
26Fe	5.787±0.024
29Cu	0.658±0.005
30Zn	0.023±0.001
37Rb	0.075±0.001
38Sr	0.182±0.002
39Y	0.014±0.001
40Zr	0.045±0.001
41Nb	0.007±0.001
44Ru	0.008±0.002
48Cd	0.016±0.003
50Sn	0.020±0.003
53I	0.032±0.008
56Ba	0.171±0.019
82Pb	0.018±0.002

Последовательные измерения
Спектры измерены 30-03-17
Обработка от 30-03-17, ПОИСКОВЫЙ
Комментарий: 10 0,05г

Элемент	Масс. доля, %
11Na	0.865±0.390
13Al	5.436±0.125
14Si	62.533±0.271
16S	0.221±0.045
19K	9.096±0.046
20Ca	11.551±0.059
22Ti	0.517±0.023
23V	0.050±0.013
24Cr	0.686±0.013
25Mn	0.759±0.012
26Fe	5.579±0.032
29Cu	2.006±0.012

30Zn	0.024±0.002
37Rb	0.076±0.002
38Sr	0.196±0.002
39Y	0.013±0.002
40Zr	0.043±0.002
41Nb	0.008±0.001
50Sn	0.023±0.003
56Ba	0.264±0.022
79Au	0.025±0.002
82Pb	0.031±0.002

Последовательные измерения

Спектры измерены 30-03-17

Обработка от 30-03-17, ПОИСКОВЫЙ

Комментарий: 40 0,2г

Элемент	Масс. доля, %
13Al	6.101±0.235
14Si	61.200±0.221
16S	0.433±0.121
19K	8.694±0.053
20Ca	10.522±0.067
21Sc	0.100±0.036
22Ti	0.579±0.025
23V	0.037±0.014
24Cr	0.672±0.013
25Mn	0.080±0.008
26Fe	6.405±0.036
29Cu	4.694±0.025
30Zn	0.020±0.003
33As	0.010±0.001
37Rb	0.069±0.002
38Sr	0.177±0.002
39Y	0.009±0.002
40Zr	0.044±0.002
41Nb	0.014±0.002
42Mo	0.006±0.002
51Sb	0.024±0.005
73Ta	0.100±0.007
79Au	0.009±0.002

Последовательные измерения

Спектры измерены 30-03-17

Обработка от 30-03-17, ПОИСКОВЫЙ

Комментарий: 80 0,4г

Элемент	Масс. доля, %
13Al	6.244±0.201
14Si	61.939±0.186
16S	0.209±0.080
19K	8.813±0.046
20Ca	10.429±0.058
22Ti	0.604±0.030
24Cr	0.583±0.015

25Mn	0.031±0.008
26Fe	5.139±0.031
29Cu	5.495±0.026
30Zn	0.017±0.003
32Ge	0.006±0.002
37Rb	0.076±0.002
38Sr	0.198±0.003
39Y	0.013±0.002
40Zr	0.055±0.002
41Nb	0.010±0.002
79Au	0.112±0.003
82Pb	0.026±0.003

Последовательные измерения

Спектры измерены 30-03-17

Обработка от 30-03-17, ПОИСКОВЫЙ

Комментарий: 120 0,6г

Элемент	Масс. доля, %
13Al	5.861±0.157
14Si	61.358±0.144
16S	0.411±0.055
19K	8.503±0.034
20Ca	10.040±0.043
22Ti	0.624±0.024
24Cr	0.606±0.013
25Mn	0.111±0.008
26Fe	5.405±0.026
29Cu	6.207±0.023
30Zn	0.025±0.003
37Rb	0.079±0.002
38Sr	0.204±0.002
39Y	0.011±0.002
40Zr	0.050±0.002
48Cd	0.022±0.004
50Sn	0.028±0.004
56Ba	0.256±0.025
58Ce	0.174±0.032
82Pb	0.026±0.003

Последовательные измерения

Спектры измерены 30-03-17

Обработка от 30-03-17, ПОИСКОВЫЙ

Комментарий: 200 1г

Элемент	Масс. доля, %
11Na	1.328±0.600
12Mg	1.715±0.351
13Al	6.633±0.202
14Si	59.912±0.458
19K	7.804±0.069
20Ca	9.195±0.082
21Sc	0.090±0.041
22Ti	0.458±0.026

24Cr	0.520±0.014
25Mn	0.095±0.008
26Fe	4.809±0.044
29Cu	6.071±0.051
30Zn	0.027±0.004
32Ge	0.015±0.004
37Rb	0.056±0.002
38Sr	0.181±0.003
39Y	0.019±0.002
40Zr	0.040±0.002
41Nb	0.010±0.002
44Ru	0.010±0.003
47Ag	0.039±0.003
50Sn	0.020±0.004
52Te	0.059±0.010
53I	0.067±0.012
79Au	0.801±0.008
82Pb	0.027±0.003

«Затверджую»

Генеральний директор

ПрАТ «Львівський електроламповий завод «Іскра»

Костів М. А.

10.06.17р.

Акт

передачі результатів дисертаційної роботи Милянник О.В.

Ми, які нижче підписалися від Національного університету «Львівська політехніка» д.т.н., проф. Гумницький Я.М., к.т.н., доц. Сабадаш В.В. та аспірант Милянник О.В., від ПрАТ «Львівський електроламповий завод «Іскра» заступник директора з виробництва БО ВП МБЗ Черкас Ю.Р. підтверджуємо, що результати дисертаційної роботи Милянник О.В. щодо адсорбції важких металів природнім цеолітом передані для впровадження у виробництво на ПрАТ «Львівський електроламповий завод «Іскра».

На основі аналізу отриманих матеріалів встановлено:

1. отримані Милянник О.В. теоретичні та експериментальні залежності свідчать, що природній цеоліт Сокирницького родовища може використовуватись і є ефективним сорбентом для даного методу очищення стічних вод від іонів купруму та хрому.
2. аналіз результатів експериментів свідчить, про те, що використання цього способу дозволить забезпечити задовільне знешкодження забруднюючих компонентів стічних вод гальванічної ділянки.
3. результати дисертаційної роботи Милянник О.В. будуть застосовані ПрАТ «Львівський електроламповий завод «Іскра» для очищення стічних вод від іонів купруму та хрому.

Від ПрАТ «Львівського електролампового заводу «Іскра»

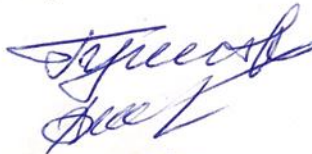
Заступник директора з виробництва БО ВП МБЗ



Черкас Ю.Р.

Від Національного університету «Львівська політехніка»

Д.т.н., проф. каф. ЕЗП



Я.М. Гумницький

К.т.н. доц. каф. ЕЗП



В.В. Сабадаш

Аспірант каф. ЕЗП



О.В. Милянник



ПІДТВЕРДЖУЮ”

Проректор з
науково-педагогічної роботи
Національного університету
«Львівська політехніка»

Давидчак О.Р.

2018 р.

А К Т

про використання у навчальному процесі
Національного університету «Львівська політехніка»
результатів досліджень та розробок, одержаних
при виконанні дисертаційної роботи

**“Екологічно безпечне адсорбційне очищення промислових стоків від іонів
купруму та хрому”**

Милян Оксани Вікторівни

Комісія у складі: голови науково-методичної ради ІСТР ім. В'ячеслава Чорновола д.т.н. проф. Петрушки І.М, зав. каф. ЕЗП д.т.н. проф. Мальований М.С., д.т.н. проф. Гумницький Я.М., д.т.н. проф. Дячок В.В. цим актом підтверджують, що основні положення та результати дисертаційної роботи **“Екологічно безпечне адсорбційне очищення промислових стоків від іонів купруму та хрому”** Милян Оксани Вікторівни на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 Екологічна безпека будуть використані:

1. У програму лекційного курсу «Інженерна екологія» ч. II, а саме у розділі «Загальні закономірності дифузійних процесів», «Сорбційні процеси за участі твердої фази (адсорбція, іонний обмін)» та «Хімічні процеси очищення середовища», оскільки наведені результати стосуються очищення від іонів важких металів і представляють статику, кінетику та динаміку даних процесів, що викладаються у курсі.
2. Встановлені закономірності та методи очищення стічних вод від іонів важких металів (купруму та хрому) під час їх адсорбції як окремих елементів, так і сумісної присутності будуть використані у курсі «Основи промислової екології» та включено до програми денного курсу. Важливим є використання одержаних у дисертації матеріалів щодо динаміки адсорбції двокомпонентних

систем та їх хроматографічного розділення, а також наведених технологічних схем.

3. Рекомендується за результатами дисертаційної роботи виконати лабораторну роботу щодо дослідження динаміки адсорбції двокомпонентної системи на апараті колонного типу та підготувати методичну розробку для виконання даної роботи.

Голова НМР ІСТР

д.т.н. проф.



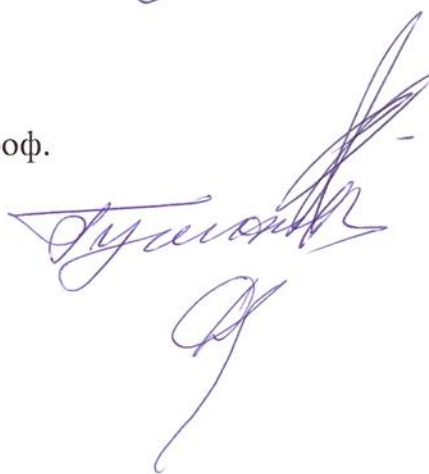
Петрушка І.М.

Члени комісії:

зав. каф. ЕЗП д.т.н. проф.

д.т.н. проф.

д.т.н. проф.



Мальований М.С.

Гумницький Я.М.

Дячок В.В.