

Міністерство освіти і науки України
Вінницький педагогічний університет імені Михайла
Коцюбинського

Сакалова Г.В., Василінич Т.М.

**ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ОЧИЩЕННЯ
СТІЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ З
ВИКОРИСТАННЯМ ПРИРОДНИХ АДСОРБЕНТІВ**

Монографія

Вінниця
"Твори"
2019

УДК 66.021.2.081.3: 546.76

С 15

*Рекомендовано до видання
Вченою радою Вінницького державного педагогічного університету
імені Михайла Коцюбинського
(протокол № 9 від 20.03. 2019р.).*

Рецензенти:

А. П. Ранський, доктор хімічних наук, професор, професор кафедри хімії та методики навчання хімії Вінницького державного педагогічного університету імені Михайла Коцюбинського.

В. Г. Петрук, доктор технічних наук, професор, директор Інституту екології та екологічної кібернетики Вінницького національного технічного університету.

Сакалова Г.В., Василінич Т.М.

С 15 Дослідження ефективності очищення стічних вод від іонів важких металів з використанням природних адсорбентів: монографія. Вінниця.: ТОВ «Твори», 2019. – 92 с.

ISBN 978-617-7742-94-3

Монографія присвячена вирішенню науково – прикладної проблеми раціонального комбінування процесів адсорбційного очищення водних середовищ природними глинистими мінералами, модифікування таких сорбентів, осадження та регенерації відпрацьованих сорбентів в природоохоронних технологіях. Досліджено адсорбційні властивості природних та модифікованих сорбентів щодо іонів важких металів, ідентифіковано експериментальні дані теоретичним моделям процесів адсорбції; обґрунтовано склад екологічно та економічно прийнятних сорбентів для їх використання в процесах очищення стічних та поверхневих забруднених вод.

УДК 66.021.2.081.3: 546.76

ISBN 978-617-7742-94-3

© Сакалова Г.В., Василінич Т.М, 2019.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІ ІЗ ПРОБЛЕМИ ВИКОРИСТАННЯ ГЛИНИСТИХ СОРБЕНТІВ ДЛЯ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЕКОЛОГІЧНО ПРИЙНЯТНОГО СТАНУ ВОДОЙМ	7
1.1. Проблеми забруднення рідинного середовища	7
1.2. Аналіз джерел та видів забруднень водних середовищ.....	10
1.3. Аналіз сировинної бази та фізико– хімічних властивостей природних сорбентів	21
1.4. Осадження і регенерація сорбентів після використання	29
1.5. Вимоги до якості очищеної води	31
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ АДСОРБЦІЙНОЇ ЄМНОСТІ СОРБЕНТІВ ЩОДО ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ	37
2.1. Аналіз відомих ізотерм адсорбції	37
2.2. Моделювання кінетики іонного обміну	41
2.3. Моделювання іонообмінного процесу в умовах ідеального витіснення.....	47
2.4. Аналіз фізико-хімічних властивостей природних сорбентів та їх модифікованих форм	48
2.5. Термогравіметричні дослідження сорбентів	54
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ	60
3.1. Дослідження процесу адсорбції іонів важких металів природними дисперсними сорбентами	60
3.2. Ізотерми сорбції важких металів з водного середовища	66

3.3.	Дослідження процесу флокуляційного осадження відпрацьованих адсорбентів	71
3.4.	Опис технологій очищення стічних вод від іонів важких металів адсорбцією природними дисперсними сорбентами з подальшим їх флокуляційним осадженням.	75
	СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	83
	ДОДАТКИ	88

ВСТУП

Основними передумовами виникнення в країні кризового екологічного стану, пов'язаного із забрудненням поверхневих вод, є нераціональне використання водних ресурсів із порушенням екологічних вимог, скидання у водні об'єкти неочищених та недостатньо очищених промислових та комунальних стічних вод, а також надходження з поверхневим стоком забруднюючих речовин із сільськогосподарських угідь. Весь комплекс розглянутих факторів є причиною виснаження і забруднення поверхневих вод України, зниження їх самоочисної спроможності, деградації, збідніння та розпаду водних екосистем. Очевидною є необхідність проведення заходів, які повинні адаптувати екологічний стан поверхневих вод до зростаючого техногенного впливу людської діяльності. До цих заходів перед усім слід віднести: нормування якості води; вдосконалення технологічних процесів з метою скорочення обсягів скидів забруднюючих речовин у водойми та перехід на замкнені системи промислового водоспоживання; підвищення ефективності очищення стічних вод через розробку нових та удосконалення існуючих технологій водоочищення.

Перевищення вмісту іонів важких металів в поверхневих водах негативно впливає на довкілля, викликає гострі та хронічні захворювання населення, що стало останнім часом поширеним негативним фактором для навколишнього природного середовища України. Потрапляння таких поллютантів в поверхневі води практично повністю обумовлюється антропогенною господарською діяльністю і значну частку цих забруднень складають стоки стічних вод підприємств стратегічних для України промислових напрямків: хімічного, целюлозно-паперового, шкіряно-хутрового, а особливо – чорної та кольорової металургії. Серед різних методів усунення важких металів з водних середовищ, сорбційні видаються одними із найбільш ефективних, переважно завдяки тому, що за порівняно невеликих затрат вдається досягти високого ступеня очищення.

Поряд із адсорбентами, які традиційно застосовуються у цих процесах в останній час проводиться ряд досліджень та практичних впроваджень із використанням як адсорбентів природних дисперсних мінералів. Завдяки пористій структурі та високорозвиненій поверхні такі мінеральні сорбенти, які проявляють високі адсорбційні, каталітичні та іонообмінні властивості, здатні селективно вилучати із водних розчинів різні класи речовин. Економічна доцільність використання цих сорбентів зумовлюється також існуванням ефективних методів регулювання їх геометричної структури та хімічної природи поверхні, існуванням в Україні великих промислових родовищ та невисокою вартістю мінералів. Отже, дослідження процесів адсорбційного очищення водних середовищ із використанням природних адсорбційних мінералів є завданням важливим та актуальним.

Екологічно безпечне водокористування передбачає збалансований вплив господарської діяльності людини на стан водних ресурсів з метою мінімізації втручання в природні процеси розвитку водних екосистем. Тому

проблеми, пов'язані із впровадженням нових технологій з метою раціонального використання водних ресурсів та очищення стічних вод, є без сумніву, надзвичайно актуальними.

В монографії розглянуті основні закономірності використання глинистих мінералів в технологіях водоочищення. Зокрема проаналізовано основні технології очищення стічних вод від іонів важких металів в умовах постійного періодичного переміщення, ідеального витіснення. Досліджено адсорбційні властивості природних та модифікованих сорбентів стосовно іонів важких металів, та ідентифіковано експериментальні дані теоретичним моделям процесів адсорбції; обґрунтовано склад екологічно та економічно прийнятних природних та модифікованих сорбентів для їх використання в процесах очищення стічних та поверхневих забруднених вод.

На основі принципу комбінаторності та дотримання умов оптимізації інтегрованих процесів розроблено методологічний підхід до дослідження та створення економічно ефективних та екологічно безпечних технологій очищення стічних та поверхневих вод із використанням природних глинистих сорбентів. Процеси адсорбції адаптовано до відомих технологічних схем очищення стічних та поверхневих вод, забруднених іонами важких металів; досліджено технологічні аспекти очищення стоків шляхом адсорбції на природних дисперсних сорбентах.

В **першому розділі** детально проаналізовано аспекти застосування ефективних природоохоронних технологій у збалансованому природокористуванні та якісного водозабезпечення. Визначено, що необхідною умовою оптимізації процесів очищення водних середовищ є розгляд інтегрованих процесів, які складаються із стадій підготовки сорбенту, адсорбції та відділення відпрацьованого адсорбенту від очищеної рідинної фази.

В **другому розділі** Проаналізовано фізико-хімічні характеристики об'єктів дослідження (модельних стоків, природних сорбентів). Наведені методики та описані установки, що використовувались для дослідження процесу адсорбції важких металів із стоків. Наведені методики ідентифікації експериментальних ізотерм теоретичним моделям, досліджень кінетики осадження відпрацьованих сорбентів у очищених стоках та способи подальшої регенерації відпрацьованих глинистих мінералів.

У **третьому розділі** представлено аналіз процесів інтегрованих технологій, запропонована класифікація процесів, які включають ці технології, та встановлені їх особливості. Сформульовані умови оптимізації інтегрованих технологій очищення, виділені стадії комбінування досліджуваних процесів інтегрованих технологій очищення стічних вод із використанням природних сорбентів.

Приведені нижче схеми та результати очищення стічних вод різного складу можуть слугувати вихідним матеріалом для вирішення питання що до застосування запропонованих методів як в розглянутих технологіях водоочищення, так і близьких за складом; бути складовими покращення екологічного стану водойм та систем водопостачання.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ З ПРОБЛЕМИ ВИКОРИСТАННЯ ГЛИНИСТИХ СОРБЕНТІВ ДЛЯ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЕКОЛОГІЧНО ПРИЙНЯТНОГО СТАНУ ВОДОЙМ

1.1. Проблеми забруднення рідинного середовища

Збереження і охорона водних ресурсів від виснаження – одна з найважливіших проблем людства, яка значно ускладнюється у зв'язку з урбанізацією людського суспільства, інтенсивним розвитком промисловості та сільського господарства, використанням різних хімічних препаратів у побуті та виробництві, що призводить до значного забруднення води і ґрунтів.

Зріст економічного розвитку потребує значних водних ресурсів. Для подальшого зростання промисловості, сільського господарства, енергетики і добробуту населення потрібна велика кількість води, яка б відповідала діючим вимогам державних стандартів та технічним умовам споживання. Вирішення цих важливих господарських проблем потребує ретельного вибору джерела водопостачання, впровадження високоефективних технологій водоочищення на очисних спорудах, систематичного і планомірного здійснення комплексних заходів щодо охорони і очищення річок та інших водних басейнів.

Водоресурсний потенціал України є основою соціального, екологічного благополуччя та її економічного розвитку. На даний час водогосподарські та гідроекологічні проблеми набули загальнодержавного значення і стали одним з головних факторів національної безпеки. Тому в період загострення водноекологічних проблем та обмеженості коштів у підприємств на водоохоронні заходи, важливе місце при виборі найбільш оптимальної технології очищення стічних вод займає оцінка її ефективності.

Проблема забезпечення належного екологічного стану водноресурсного потенціалу залишається актуальною для всіх регіонів України. Практично всі поверхневі і значна частина підземних водних ресурсів, особливо в районах розміщення потужних промислових і сільськогосподарських комплексів, відчувають антропогенний вплив, що проявляється у забрудненні, виснаженні і деградації цих об'єктів. Значним трансформаціям піддаються господарсько-освоєні водозабірні території, що істотно змінило характер формування стоку і водний режим багатьох водних об'єктів. Це відобразилось, насамперед, у посиленні паводків, які найчастіше призводять до повеней, наслідки яких дуже важкі. Значні обсяги споживання води в економічній діяльності, зростання скидів забруднених вод у поверхневі водойми - основні чинники антропогенного навантаження на поверхневі водні ресурси [1–3].

Україна є однією з найменш забезпечених власними водними ресурсами країн Європи. Недивлячись на те, що можливі ресурси річкових вод України становлять 209,8 км³, з них в межах країни формуються лише 25

% - приблизно 52,4 км³ у середній за водністю рік. Тобто на одного жителя країни припадає лише 1 тис. м³ води. Для порівняння, у Великобританії цей показник становить 5 тис. м³ на особу, у Франції – 3,5 тис. м³, в Німеччині та Швеції – 2,5 тис. м³ [3].

На сьогодні критичного значення набуває проблема порушення балансу водного середовища. Витратні виробничі схеми водокористування, незадовільний стан очисних споруд, застарілі матеріаломісткі технології обробки стоків призводять до загострення екологічної ситуації в країні. У той час як промислово розвинені регіони потерпають від браку прісних вод, в природні об'єкти скидається більш як 500 млн м³ забруднених промислових стоків за рік. Значно забруднюють гідросферу підприємства гальванічного профілю. Із неповністю очищеними гальваностоками в природні води щорічно потрапляють тисячі тонн високотоксичних важких металів: цинк – 3,3 тис. т, нікель – 2,4 тис. т, хром – 0,5 тис. т та ін., значно ускладнюючи екологічне становище в країні [6].

Аналіз галузевої структури водокористування чітко вказує на загальне збільшення водоспоживання. При цьому зміни у структурі водоспоживання за галузями використання незначні. Різні обсяги водоспоживання по рокам у сільському господарстві не мають певної динаміки, і скоріш за все, можливо розглядати у взаємозалежності до середньорічної кількості природних опадів [6,7].

Найбільшими водоспоживачами у територіальному розрізі є Дніпропетровська (1654 млн. м³), Запорізька (972 млн.м³), Київська (1064 млн. м³), Херсонська (1319 млн. м³), Одеська (1699 млн. м³) області, на які припадає 71 % сумарного обсягу забору води.

Скидання зворотних вод. Практично всі поверхневі джерела водопостачання України інтенсивно забруднюються через низьку якість очищення стічних вод [8,9].

Найбільшими забруднювачами водних ресурсів залишаються промислові підприємства (галузі енергетики, чорної металургії та вугільної промисловості) частка яких у загальному обсязі стічних вод становить 58÷62%, та об'єкти житлово-комунального господарства (26÷28%).

Разом із стічними водами до поверхневих водних об'єктів надходить значна кількість забруднювачів. Так, природа та обсяги забруднень представлені на рис 1.1.

У територіальному розрізі найбільше забруднених стічних вод скидалося у Донецькій області (554 млн. м³), що складало 36 % від із загального обсягу скидів в області, Дніпропетровській – 471 (відповідно – 39 %), Луганській – 87 (відповідно – 29 %) та Одеській – 117 млн. м³ (відповідно – 41 %). У зазначених областях скидалося близько 76 % від усіх забруднених стічних вод. Як і у попередні роки значного техногенного навантаження продовжують зазнавати поверхневі водні об'єкти, хоча частка забруднених зворотних вод у загальному водовідведенні зменшується: у Одеській області – з 77 % до 75, Миколаївській з 73 до 40; Кіровоградській з 58 до 51; Вінницькій з 55 до 42; Івано-Франківській з 48 до 35 і лише в

Луганській збільшилась з 66 до 73 %. Українські території за індексом забруднення грабуються наступним чином (рис.1.2).

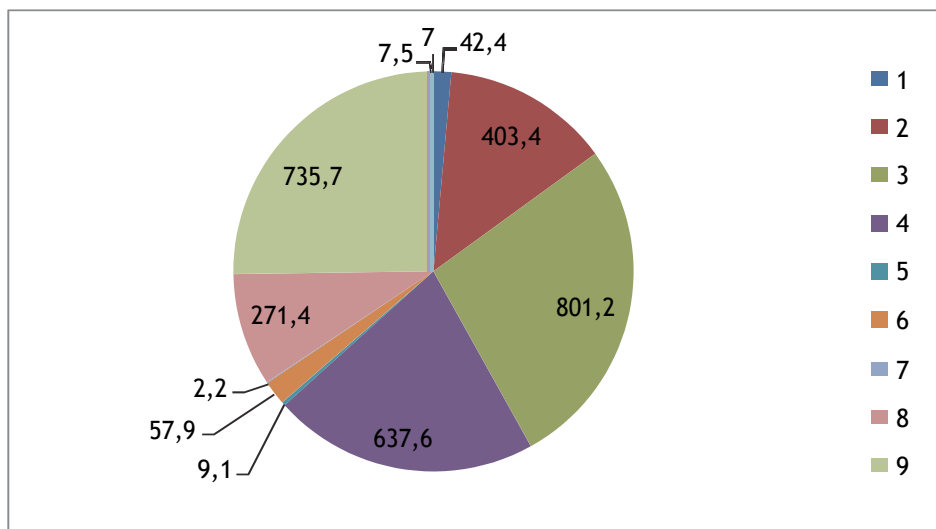


Рисунок 1.1 – Кількість забруднюючих речовин, що потрапляє у водні об’єкти у складі стічних вод: 1 – завислі речовини; 2– нафтопродукти; 3 – сульфати; 4 – хлориди; 5 – азот амонійний; 6 – нітрати; 7 – нітрити; 8 – СПАР; 9 – залізо; 10 – фосфати.

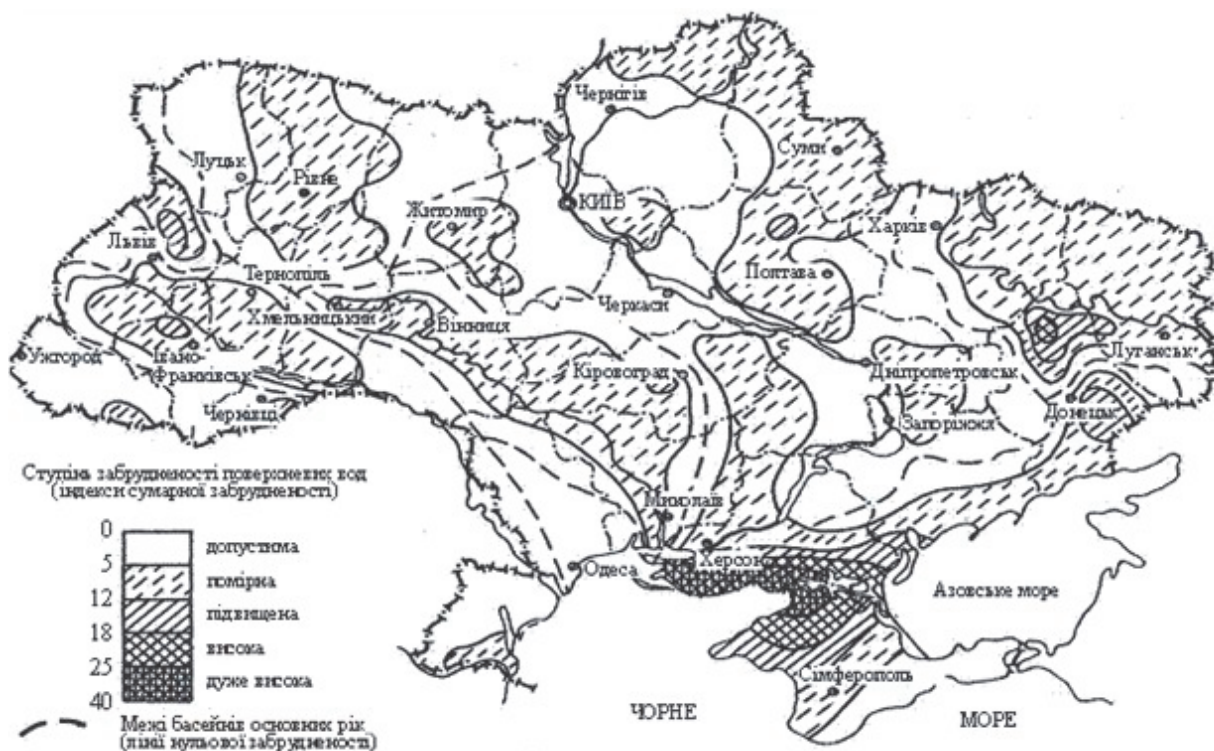


Рисунок 1.2 – Ступінь забрудненості поверхневих вод на території України

За даними гідрометеорологічних організацій [3], більша частина

поверхневих вод України має помірний ступінь забруднення, на цих територіях спостерігається перевищення ГДК азоту амонійного у 2–4 рази, нафтопродуктів – у 1,5–2 рази. Залишаються високими концентрації сполук цинку – від 3 до 5 ГДК, сполук міді і хрому – від 2 до 4, сполук цинку – від 2 до 3 ГДК та сполук заліза 7 ГДК. Ситуація не виглядає оптимістичною, враховуючи, що сполуки важких металів мають найвищий клас небезпеки.

Дослідження якості води водойм свідчать про їх забруднення неочищеними та недостатньо очищеними стоками з перевантажених каналізаційних очисних споруд, які в більшості знаходяться у незадовільному технічному стані, порушення процесів самоочищення водойм внаслідок штучно утворених водосховищ та порушень режиму їх експлуатації. Основні забруднювачі поверхневих водойм – перевантажені каналізаційні очисні споруди та мережі, які перебувають у незадовільному технічному стані та потребують проведення капітальних ремонтів та реконструкції.

Отже, основними передумовами виникнення в країні кризового екологічного стану, пов'язаного із забрудненням поверхневих вод є нераціональне використання водних ресурсів із порушенням екологічних вимог, скидання у водні об'єкти неочищених та недостатньо очищених промислових і комунальних стічних вод. Весь комплекс розглянутих факторів є причиною виснаження і забруднення поверхневих вод України, зниження їх самоочисної спроможності, деградації, збідніння та розпаду водних екосистем.

Очевидною є необхідність проведення заходів, що мають адаптувати екологічний стан поверхневих вод до зростаючого техногенного впливу людської діяльності, до яких перед усім слід віднести: нормування якості води через розробку критеріїв для оцінки її придатності до різних видів водокористування; вдосконалення технологічних процесів з метою скорочення обсягів скидів забруднюючих речовин у водойми та перехід на замкнені системи промислового водоспоживання; підвищення якості очищення стічних вод через розробку нових та удосконалення існуючих технологій водоочищення [9,10].

1.2. Аналіз джерел та видів забруднень водних середовищ

Не зважаючи на зменшення загального водокористування, антропогенне навантаження на водні джерела в Україні знаходиться на загрозливо високому рівні, особливо у регіонах, де зосереджені промислові та сільськогосподарські потужності. Потрапляння у природні води забруднюючих речовин становить загрозу для життєдіяльності гідробіонтів і екосистеми загалом, також робить воду непридатною, а іноді навіть небезпечною, для використання у господарстві, завдаючи шкоди здоров'ю і безпеці населення [9]. Виділяють типи забруднення поверхневих та підземних вод:

- механічне - підвищення вмісту механічних домішок;

- хімічне - надходження у воду органічних і неорганічних речовин токсичної та нетоксичної дії;
- бактеріальне та біологічне - наявність у водоймі великої кількості;
- патогенних бактерій, грибів і водоростей;
- радіоактивне - присутність у воді радіоактивних речовин;
- теплове - скидання у водойми підігрітих вод від теплових і атомних електростанцій.

Забруднення природних водойм небезпечно як для водних екосистем, так і для людини, причому не тільки через зміну якості води, але внаслідок накопичення забруднюючих речовин у рибі та інших продуктах річок та морів. Частина інгредієнтів, зокрема хімічні речовини, радіонукліди тощо, можуть залучатися до трофічних ланцюгів водойм, до вершини трофічної піраміди. Так, якщо вміст поллютанту у воді прийняти за 1, то його у фітопланктоні буде в 5-10 разів більше, в нехижій рибі – ще більше в 10 разів, в хижій рибі – ще в 5-10 разів. Отже, явище біологічного накопичення слід враховувати при встановленні нормативів кількості скидів забруднюючих речовин у природні водойми [11].

Основними джерелами забруднення природних вод є промислові стічні води, комунальні стічні води, сільськогосподарські стоки, нафта і нафтопродукти, поверхневі стоки та атмосферні опади.

1.2.1. Забруднення водного середовища іонами важких металів. Промислові стічні води утворюються в самих різноманітних галузях виробництва, серед яких найбільш активно споживає воду металургія, хімічна, лісохімічна та нафтопереробна промисловості. Так, згідно статистичних звітів [13], за загального скидання стічних вод промисловими підприємствами 910 млн. м³), найбільша частка забруднень припадала на підприємства чорної металургії (518 млн. м³), вугільної промисловості (295 млн. м³) та кольорової металургії (112 млн. м³).

Основними галузями промисловості, стічні води яких містять іони металів, є виробництва, пов'язані з хімічною та електрохімічною обробкою металів, у тому числі з гальванотехнікою: чорна й кольорова металургія, машинобудування, приладобудування, металообробка, верстатобудування, автомобілебудування, електронна та авіаційна промисловість, а також шкіряна промисловість, деякі галузі хімічної, текстильної промисловості й ін. Важкі метали входять до складу добрив і пестицидів і можуть потрапляти у водойми разом зі стоками із сільськогосподарських угідь [11,14].

В групу важких металів та інших токсичних елементів входить велике число елементів, яке у міру накопичення знань про процеси очищення все більше зростає. До токсичних важких металів відносять залізо, нікель, мідь, свинець, цинк, кобальт, кадмій, хром, ртуть; до токсичних елементів, що не є важкими металами, – миш'як, бор, алюміній, олово і т. д. [12,15]. У водних середовищах метали можуть бути присутні в трьох формах: у формі завислих часток, колоїдів та розчинених сполук. Останні представлені вільними іонами та розчинними комплексними сполуками з органічними і неорганічними лігандами. Великий вплив на вміст цих елементів у воді має

гідроліз, який визначає форму знаходження елементу у водних середовищах. Значна частина важких металів переноситься поверхневими водами у завислому стані [15-17].

Багато металів утворюють досить міцні комплекси з органікою; ці комплекси є однією з найважливіших форм міграції елементів у природних водах. Більшість органічних комплексів утворюються за хелатним принципом і є достатньо стійкими. Комплекси, утворені ґрунтовими кислотами із солями заліза, алюмінію, титану, урану, ванадію, міді, молібдену та інших важких металів, відносно добре розчинні в умовах нейтрального, слабо кислого і слабо лужного середовищ. Тому металоорганічні комплекси здатні мігрувати в природних водах на досить значні відстані. Так, хелатні форми Cu, Cd, Hg менш токсичні, ніж вільні іони. Для розуміння факторів, які регулюють концентрацію металу в стічних водах, їх хімічну реакційну здатність, біологічну доступність та токсичність, необхідно знати не тільки вміст, але й частку зв'язаних і вільних форм металів [17].

Основним джерелом забруднень навколишнього середовища іонами важких металів є багатокомпонентні стічні води гальванічного виробництва від операцій промивок та основних технологічних операцій [6,18]. Питомий вихід стоків для великих підприємств, що здійснюють за рік більше ніж 300 тис. м² гальванопокрить, становить 1,9 м³/м², а для дрібних – 6,5 м³/м² гальванічного покриття. Стічні води гальванічного виробництва скидаються до міської каналізаційної мережі або у найбільші річки та водні об'єкти, що ускладнює роботу системи каналізації, забруднює ріки і водоймища. Враховуючи, що загалом гальванічне виробництва експлуатуються в Україні приблизно на 4000 підприємствах машинобудування, приладобудування, металообробки, чорної і кольорової металургії та інших областей промисловості, відсутність на багатьох з них устаткування для знешкодження шкідливих відходів виробництва призводить до загострення екологічної проблеми практично в усіх регіонах України [18,19].

Важкі метали, потрапляючи у водне середовище, протягом довгого часу залишаються у воді, утворюючи квазірівноважні дисперсні системи. Вони вступають у взаємодію з іншими компонентами середовища, утворюючи гідратовані іони, оксигідрати, іонні пари, комплексні неорганічні та органічні сполуки. У поверхневій плівці важкі метали концентруються у 30 – 100 раз за рахунок комплексоутворень з органічними речовинами [16].

Серйозною причиною забруднення поверхневих та підземних вод в Україні є нарощування кількості шламосховищ, териконів, звалищ, в яких щорічно накопичується 1500 т твердих відходів. Потенційно небезпечними є сховища та майданчики для зберігання шламів гальванічного виробництва ряду промислових підприємств м.Суми (АТ Сумське машинобудівне науково-виробниче об'єднання ім. Фрунзе, АТ «Насосенергомаш») та найбільших міст Сумської області (ВАТ Роменський завод «Тракторозапчастина», ВАТ «Конотопський арматурний завод», завод «Імпульс» в м. Шостка), особливо ті, що містять гальванічні шлами. Важкі

метали, що містяться в цих гальваношламах, потрапляють в ґрунтові води, вимиваються зі стічними водами і потрапляють в природні водні об'єкти. Акумуляція цих сполук в організмі негативно позначається на життєво важливих функціях гідробіонтів. Крім того, високий вміст таких металів як хром та цинк унеможлиблює використання води в ряді технологічних процесів [17,18].

Розглянемо властивості, шляхи попадання, гранично допустимі концентрації деяких важких металів. Насамперед становлять інтерес ті метали, які найбільш широко та у значних об'ємах використовуються у виробничій діяльності й у результаті нагромадження в зовнішньому середовищі становлять серйозну небезпеку з погляду їх високої біологічної активності та токсичних властивостей. До них відносять нікель, хром, залізо, свинець, ртуть, кадмій, цинк, мідь та інші (Додаток А).

Хром. У поверхневій воді сполуки три- і шестивалентного хрому надходять внаслідок вилуження з порід (хроміт, крокоїт, уваровіт), деякі кількості - у процесі розкладання тваринних і рослинних організмів, із ґрунтів. Значні його кількості потрапляють у водойми зі стічними водами гальванічних цехів, фарбувальних цехів текстильних підприємств, шкіряних заводів і підприємств хімічної промисловості. Концентрація іонів хрому зменшується в результаті споживання їх водними організмами та перебігу процесів адсорбції.

У поверхневих водах сполуки хрому знаходяться в розчиненому й завислому станах, співвідношення між якими залежить від складу води, значення рН та температури. Завислими сполуками хрому є переважно сорбовані. Сорбентами можуть бути глини, гідроксид заліза, високодисперсний карбонат кальцію, рештки рослинних і тваринних організмів. У розчиненій формі хром міститься у вигляді хроматів і дихроматів. За аеробних умов Cr(VI) переходить у Cr(III), солі якого в нейтральному і лужному середовищах гідролізуються з виділенням гідроксиду.

В останні роки дослідників зацікавила можливість використання рослин, здатних акумулювати або стабілізувати сполуки хрому чи відновлювати токсичний шестивалентний хром до менш шкідливого тривалентного металу для біоремедіації довкілля. Значним рівнем накопичення хрому характеризуються фітопланктонні організми. Високу здатність до відновлення Cr(VI) до Cr(III) виявляє біомаса водоростей, зокрема бурої морської водорості *Ecklonia sp.*, яку деякі автори рекомендують для очищення забруднених хромом стічних вод. ГДК в для Cr (VI) - 0,05, для Cr (III) - 0,5 мг/дм³; ГДК для Cr (VI) -0,001, для Cr (III) - 0,005 мг/дм³ [13].

Залізо. Значні кількості заліза надходять зі стічними водами підприємств металургійної, металообробної, текстильної, лакофарбової промисловості та із сільськогосподарськими стоками [16].

Вміст заліза в поверхневих водах становить десяті частки міліграма, поблизу боліт - одиниці міліграмів. Підвищений вміст заліза в болотяхних

водах, в яких воно знаходиться у формі комплексів із солями гумінових кислот - гуматів.

Найвищі концентрації заліза (до кількох десятків і сотень міліграмів в 1 дм³) у підземних водах із низькими значеннями рН. Вміст заліза у воді вище 1 - 2 мг Fe/дм³ значно погіршує органолептичні властивості, надаючи їй неприємний в'язкий смак, і робить воду малоприсадною для використання в технічних цілях. ГДК заліза становить 0,3 мг Fe/дм³ (лімітуючий показник шкідливості - органолептичний), ГДК для заліза у воді водойми, яка використовується в рибогосподарських цілях, - 0,1 мг/дм³ [13].

Кадмій. Кадмій отримують також як побічний продукт під час рафінування міді, свинцю і цинку. Він використовується для гальванічного покриття, а його сполуки - як барвники (сульфіди, сульфоселеніди кадмію), стабілізатори полівінілхлоридних пластмас (стеарати кадмію) [16].

Сполуки кадмію потрапляють в поверхневі води зі стічними водами свинцево-цинкових заводів, гірничо-збагачувальних комбінатів, ряду хімічних підприємств (виробництво сірчаної кислоти), гальванічного виробництва, а також із шахтними водами. Зниження концентрації розчинених сполук кадмію відбувається за рахунок процесів сорбції, випадання в осад гідроксиду й карбонатів кадмію.

Розчинені форми кадмію в стічних водах являють собою мінеральні комплекси. У річкових незабруднених й слабкозабруднених водах кадмій утримується в субмікрограмових концентраціях, у забруднених і стічних водах концентрація кадмію може досягати десятків мікрограмів в 1 дм³.

Сполуки кадмію відіграють важливу роль у процесах життєдіяльності тварин і людини. У підвищених концентраціях токсичний, особливо в сполученні з іншими токсичними речовинами [13,20]. ГДК становить 0,001 мг/дм³ (лімітуюча ознака шкідливості - токсикологічна).

Мідь. Мідь широко використовується в електропромисловості, теплоенергетиці й будівництві [19-20]. Основним джерелом надходження міді в природні води є стічні води підприємств хімічної, металургійної промисловості, шахтні води, альдегідні реагенти, що використовуються для знищення водоростей. Мідь може з'являтися в результаті корозії мідних трубопроводів та інших споруд, які використовуються в системах водопостачання. У підземних водах вміст міді обумовлений взаємодією води з гірськими породами, що її містять (халькопірит, халькозин, ковелін, борніт, малахіт, азурит, хризокол, бротантин).

Мідь - один з найважливіших мікроелементів. Фізіологічна активність міді пов'язана головним чином із включенням її до складу активних центрів окислювально-відновних ферментів. Недостатній вміст міді в ґрунтах негативно впливає на синтез білків, жирів і вітамінів і сприяє безплідності рослинних організмів. Мідь бере участь у процесі фотосинтезу і впливає на засвоєння азоту рослинами. Разом з тим, надлишкові концентрації міді надають несприятливий вплив на рослинні та тваринні організми.

Вміст міді в природних прісних водах коливається від 2 до 30 мкг/дм³, в морських водах - від 0,5 до 3,5 мкг/дм³. Підвищені концентрації міді (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.

Слабка токсичність міді пояснюється її проміжним положенням між м'якими і сильними кислотами за характером утворення зв'язків. Однак мідь гостротоксична для більшості прісних безхребетних. Тому ГДК питної води (європейський стандарт – 0,05, США і СНД – 1,0, ВОЗ – 2,0 мг/л) вища, ніж рибогосподарська ГДК – 0,01 мг/л [13].

ГДК міді у воді водойм санітарно-побутового водокористування становить 0,1 мг/дм³ (лімітуюча ознака шкідливості - загальносанітарна) [20].

Ефективне знешкодження мідевмісних стічних вод забезпечується комплексними технологіями. На першій стадії застосовують реагентні та флотаційні методи, доочищення здійснюють сорбційними, іонообмінними чи мембранними методами [16-20]. Адсорбцію та іонний обмін застосовують для очищення низькоконцентрованих стічних вод від міді до нормативно встановлених значень. Перспективним напрямом є пошук недорогих адсорбентів з високими ємнісними та експлуатаційними характеристиками.

В процесах адсорбційного очищення від іонів міді апробовано велику кількість синтетичних та природних адсорбентів. Зокрема, високу ефективність показали гідрофобні волокнисті матеріали на основі термопластичних полімерів та полімерів, що містять функціональні групи диетилентриамінтетраоцтової кислоти, гідроксиду заліза. Синтетичні сорбенти, як правило, використовують для концентрування металів для аналітичних цілей. Їх застосування у технологіях водоочищення недоцільне через високу вартість і складність операцій їх одержання.

Нікель. Сполуки нікелю у водні об'єкти надходять із стічними водами цехів нікелювання, заводів синтетичного каучуку, нікелевих збагачувальних фабрик. Величезні викиди нікелю супроводжують спалювання вихопного палива [18].

Концентрація його може знижуватися в результаті випадання в осад таких сполук, як ціаніди, сульфіді, карбонати або гідроксиди (при підвищенні значень рН) й процесів адсорбції.

У поверхневих водах сполуки нікелю перебувають у розчиненому, звішеному та колоїдному станах, кількісне співвідношення між якими залежить від властивостей води, температури й значень рН. Сорбентами сполук нікелю можуть бути глини, гідроксид заліза, органічні речовини, високодисперсний карбонат кальцію. Розчинені форми являють комплексні йони, найбільш часто з амінокислотами, гуміновими кислотами, а також у вигляді міцного ціанідного комплексу. Найбільш поширені в природних водах сполуки нікелю, в яких він перебуває в ступені окиснення +2 [19].

Стічні води гальванічних виробництв містять йони важких металів,

серед яких значна кількість припадає на йони Ni^{2+} , які скидаються не до кінця очищеними до міської каналізаційної мережі чи у найближчі річки та водні об'єкти. Сполуки нікелю є канцерогенами. Вважається, що вільні йони нікелю (Ni^{2+}) приблизно в 2 рази більш токсичні, чим його комплексні сполуки [20]. ГДК Ni^{2+} становить 0,1 мг/дм³.

Вплив нікелю на організм у підвищених кількостях може проявлятися у вигляді алергічних реакцій (дерматит, риніт та ін.), анемії. Хронічна інтоксикація нікелем підвищує ризик розвитку новоутворень. Нікель впливає на ДНК і РНК. Всесвітньою організацією охорони здоров'я (ВООЗ) нікель названий одним з найбільш небезпечних забруднювачів довкілля [13].

Ртуть. Значні кількості ртуті надходять у водні об'єкти зі стічними водами підприємств, що виготовляють барвники, пестициди, фармацевтичні препарати, деякі вибухові речовини.

У поверхневих водах сполуки ртуті перебувають у розчиненому й зв'язаному станах. Співвідношення між ними залежить від хімічного складу води та значення рН. Зв'язана ртуть являє собою сорбовані сполуки ртуті. Розчиненими формами є недисоційовані молекули, комплексні органічні й мінеральні сполуки [20].

ГДК ртуті у стічних водах, що надходять на споруди біологічної очистки 0,005 г/м³. Відноситься до 1 класу небезпеки [13].

Сполуки ртуті високотоксичні, вони вражають нервову систему людини, викликають зміни з боку слизової оболонки, порушення рухової функції й секретії шлунково-кишкового тракту, зміни в крові [11].

Свинець. Викиди свинцю пов'язані із стічними водами гірничо-збагчувальних комбінатів, деяких металургійних заводів, хімічних виробництв, шахт. Свинець перебуває в воді у розчиненому й зв'язаному (сорбованому) стані. У розчиненій формі зустрічається у вигляді мінеральних й органо-мінеральних комплексів, а також простих іонів, у нерозчинній – у вигляді сульфідів, сульфатів і карбонатів [20].

У річкових водах концентрація свинцю коливається від десятих часток до одиниць мікрограмів в 1 дм³.

Свинець – промислова отрута, здатний при несприятливих умовах бути причиною отруєння. В організм людини проникає через органи травлення. Виводиться з організму дуже повільно, внаслідок чого накопичується в кістках, печінці та нирках [13]. ГДК свинцю становить 0,03 мг/дм³.

Цинк. Попадає в природні води із стічними водами гірничо-збагчувальних комбінатів та гальванічних цехів, виробництв пергаментного паперу, мінеральних фарб, віскозного волокна.

У воді знаходиться в йонній формі чи у формі мінеральних й органічних комплексів. Іноді зустрічається в нерозчинній формі: у вигляді гідроксида, карбонату, сульфїду й ін. ГДК шкідливих речовин у воді водних об'єктів господарсько - питного водопостачання 1 г/м³, рибогосподарського призначення 0,01 г/м³. Відноситься до 3 класу небезпеки.

Цинк належить до активних мікроелементів, що впливають на ріст і нормальний розвиток організмів. У той же час багатьох сполук цинку токсичні,

насамперед його сульфат і хлорид [11]. ГДК Zn^{2+} у стічних водах, що надходять на споруди біологічної очистки 1 г/м^3 .

Аналітичний огляд методів очищення стічних вод від іонів важких металів.

Існує велика кількість методів вилучення іонів важких металів з стічних вод. Основними методами, що використовуються є: реагентні, біохімічні, електрохімічні, мембранні, сорбційні та комбіновані. Існуючі методи очищення стічних вод [22-25] супроводжуються утворенням великої кількості токсичних шламів, які містять кольорові метали у вигляді малорозчинних сполук. Утилізація металів і знешкодження цих шламів є складними через полікомпонентність останніх. Крім того, за умови знешкодження відпрацьованих лужних та кислих електролітів ванн травлення мідних покриттів та подібних до них технологічних розчинів реагентне очищення не дозволяє досягнути рівня ГДК. Фактичні концентрації іонів металів після осадження можуть досягати десятки мг/дм^3 [23]. Аналіз стану досліджень щодо осадження гідроксидів та гідроксокарбонатів міді та інших металів наведені в роботах [23].

Серед існуючих методів очищення стічних вод від іонів важких металів найбільш поширеним на вітчизняних підприємствах є реагентний метод [21]. Навіть дотепер для нейтралізації стоків використовується традиційний спосіб із застосуванням розчинів вапна. Використання цього методу призводить до утворення значної кількості шламів, що містять здебільшого гідроксиди та карбонати важких металів, а також велику кількість солей кальцію. Але навіть за дотримання оптимальних технологічних параметрів у шлами вдається перевести не більше 70 – 75 % іонів металів (індекс Корте яких становить 135 балів). Ситуація погіршується за наявності в воді, яка очищається, комплексоутворювальних речовин, наприклад солей амонію. Відбувається часткове вимивання іонів кольорових металів, що раніше були осаджені в шламах, та перехід їх у природні води [23]. Традиційна схема очищення стічних вод України наведена на рис. 1.3.

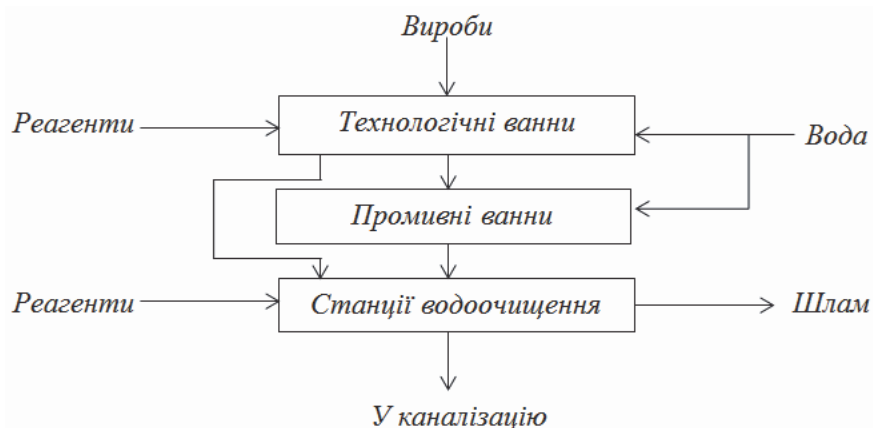


Рисунок 1.3– Традиційна система металовмісних промислових стоків

За такої схеми очищення відбуваються значні втрати сировини та

матеріалів за одночасного утворення значної кількості шламів. Хоча сучасні технології обробки шламів і передбачають стадії ущільнення, зневоднення та захоронення, ці операції потребують значних енергетичних витрат, а за існуючих умов збереження шламів результатом є забруднення навколишнього середовища [20].

У разі потреби обробки великих обсягів стічних вод з відносно невисоким вмістом металів найбільш оптимальною є іонообмінна технологія, що дозволяє очищувати стічні води з високим ступенем вилучення корисних металів. Іонний обмін є одним з основних способів знесолення, опріснення та зм'якшення води, ним можна досягти будь-якого ступеня очищення та утилізувати цінні компоненти [24].

Біохімічне очищення стічних вод промислового виробництва є не досить поширеним у нашій країні, проте деякі наукові установи ведуть активні пошуки у цьому напрямку [22]. У Дніпропетровському університеті запропоновано спосіб очищення стічних вод від важких металів біофільтрами – личинками безхвостих амфібій. Авторами [23] створено універсальні мікробні гранульовані препарати «мікробний біокаталізатор» (МБК) та «змішані мікробні угруповання» (ЗМУ) для очищення промислових стічних вод від широкого спектру металів та радіонуклідів, а також органічних сполук. Препарати дозволяють очищувати стоки від металів у великому концентраційному діапазоні – від 1,0 мкг/л, мг/л до 10000 мг/л.

Бактерії, добуті з дна Тихого океану, можуть бути використані для очистки стічних вод від йонів важких металів, що утворюються при виробництві сталі й кольорових металів. Живі організми в три рази більш ефективні, ніж найсучасніші методи очищення стічних вод, доводять автори дослідження, опублікованого в журналі *Microbiology*. Автори відкриття, професор ГЕ Цзяо Ван (Gejiao Wang) та його колеги з Хуачжунського Сільськогосподарського університету в Китаї працювали з бактеріями з роду *Brachybacterium*, вперше виділеними з осадових порід на дні Тихого океану в кінці минулого століття [15].

Перспективним є використання електрохімічних методів, які не потребують додаткових реагентів та можуть бути повністю автоматизовані. Ці методи дозволяють корегувати якість стічних вод, концентрувати та видаляти з них цінні хімічні продукти та метали, значно спрощують технологічні схеми [24].

На машинобудівному виробництві широко застосовують метод очищення стічних вод коагулюванням в електричному полі. Згідно з методом, воду з додаванням до неї невеликих доз коагулянту пропускають між електродами, підключеними до джерела постійного або перемінного струму, електричне поле здійснює прискорювальні дії на коагуляцію дисперсних домішок води та продуктів гідролізу коагулянтів [22]. Електрохімічні методи дозволяють знизити оптимальну дозу коагулянту, прискорити осадження. Для очищення стічних вод, що містять жири, нафтопродукти, олії, зважені речовини та інші домішки, доцільно

застосовувати електрофлотаційний метод очищення. Найбільш успішне видалення частинок забруднювача методом флотації досягається гідрофобізацією, що здійснюється за допомогою флотореагентів, які мають, як правило, полярну (гідрофільну) і неполярну (гідрофобну) групу. Крім флоторагентів, для флотації можуть застосовуватися піноутворювачі, здатні знижувати поверхневий натяг стічних вод та утворювати стійкі піни [18].

Електроосадження металів зі стічних вод вирішує низку важливих завдань, зокрема, техноекономічну (за рахунок повернення металів у виробництво) та екологічну. Проте використання електрохімічних методів стикається з рядом обмежень. На швидкість очищення стічних вод у електрохімічній обробці впливають фізико-хімічні, електричні та гідродинамічні фактори: сольовий склад стічних вод, температура, склад електроліту, що додається, швидкість руху води в міжелектродному просторі, щільність струму [20]. Збільшення швидкості електродних процесів, як правило, пов'язано з підвищенням щільності струму, а це, в свою чергу, призводить до нерівномірності розподілу потенціалу на електроді. Усунення цих недоліків може бути досягнуто за рахунок збільшення граничної густини струму, тобто зниження дифузійних обмежень. Для вирішення цієї проблеми використання різних матеріалів та конструкцій для виготовлення електродів. Значний інтерес становлять титано – діоксидно – марганцеві аноди (ТДМА), розроблені авторами [23]. ТДМА - це титанова основа з нанесеним на її поверхню електрохімічно активним корозійностійким шаром діоксиду марганцю. Цей електрод стійкий практично в усіх середовищах, є дешевим та доступним, легко регенерується.

Одним із перспективних методів очистки є електрокоагуляційний метод очистки. Він не потребує додаткових реагентів та може бути повністю автоматизованим. Метод дозволяє корегувати фізико-хімічні якості стічних вод, концентрувати та виділяти з них цінні компоненти. Проте широкому впровадженню процесу електрокоагуляції заважає ряд недоліків. На процеси електрокоагуляції впливають фізико-хімічні, електричні і гідродинамічні фактори: відстань між електродами, швидкість руху води, температура та сольовий склад води, склад електроліту, щільність струму. З підвищенням зважених речовин в стічних водах більш ніж 100 мг/л ефективність електрокоагуляції знижується. Ступінь використання металу електродів становить 50 - 90 % і залежить від конструкції коагулятора, матеріалу аноду і складу води, яка очищується [25, 26]. Усунення цих недоліків можна досягти за рахунок удосконалення моделі електрокоагулятора, збільшення граничної густини струму, застосування різних матеріалів та конструкцій для виготовлення електродів.

На сьогодні перспективним є розробки маловідходних технологічних рішень на основі поєднання декількох методів очищення стічних вод, що дозволить очищати стічні води до нульових залишкових концентрацій і повертати їх у технологічний цикл тобто створити замкнуті системи водоспоживання та повністю виключити скидання забруднених вод у

водойми.

Одним з найефективних заходів очищення стічних вод виробництва є використання мембранних технологій. Мембранні методи очищення стічних вод гальванічного виробництва - процес проціджування води через напівпроникні мембрани під тиском. В ході подібного роду очищення стічних вод виробництва з води видаляється до 98 % всіх розчинених речовин, в тому числі і важких металів - основних забруднювачів стічних вод гальванічного виробництва. Процес очистки стічних вод виробництва за допомогою мембранних методів заснований на технології зворотного осмосу, при якому забруднена вода розділяється на дві нерівні частини. Напівпроникна мембрана в ході очистки стічних вод гальванічного виробництва відокремлює менший об'єм води з більшою концентрацією розчинених речовин від чистої води, позбавленої будь-якого роду домішок. Очистка стічних вод виробництва мембранним методом здійснюється на молекулярному рівні, що говорить про високу ефективність цієї технології водоочищення. Більш ефективні сучасні методи: коагуляція, флокуляція, екстракція, іонний обмін, сорбція, абсорбція, адсорбція, хемосорбція.

Коагуляція (лат. - згортання) – це процес злипання дрібних частинок забруднювачів у більш крупні під дією коагулянтів - речовин, що зумовлюють процес, - солі алюмінію, заліза, кальцію, магнію, цинку, вуглекислого газу. Процес залежить від знаку та величини заряду на частинках забруднювача. Флокуляція - процес, подібний на коагуляцію, але зумовлений дією молекул з відносно великими розмірами - кремнієва кислота, ефіри, целюлоза, крохмаль, синтетичні полімери (поліакриламід, поліетиленамін).

Екстракція - процес витягування з стічних вод, як правило, органічних шкідливих речовин (фенолу), з допомогою екстрагентів - речовин, що вилучають (розчиняють в собі) шкідливу домішку. Реагенти не повинні розчинятися у воді, бути нетоксичними, пожежовибухонебезпечними, їх густина має відрізнятися від густини води, мають легко регенеруватися, вивільнюючи поглинуту речовину, наприклад при нагріванні.

Серед методів, що дозволяють проводити глибоке очищення малоконцентрованих відносно кольорових і важких металів стоків, найбільш прості в апаратурному оформленні й економічні іонообмінні й адсорбційні процеси [27]. До переваг цих методів відносяться:

- 1) можливість очищення оброблюваних стічних вод до будь-яких залишкових концентрацій компоненту, що вилучається,
- 2) низькі енергетичні витрати (енергія затрачається тільки на перекачування оброблюваних вод),
- 3) відсутність витрат на дорогі реактиви (потрібні тільки реактиви для готування регенераційних розчинів, які як правило є недорогими легкодоступними речовинами),
- 4) концентрування речовин, що вилучаються, до ступеня, що забезпечує можливість їхньої утилізації.

Як недоліки, що характерні для іонного обміну й обмежують його

застосування для очищення стічних вод, можна вказати:

- 1) ускладнення обробки концентрованих стічних вод,
- 2) складність обробки елюентів та регенерування металів у змішаному потоці,
- 3) недостатність механічної міцності, стійкості стосовно кислот, лугів, окислювачів і відновників,
- 4) можливість отруєння іонів органічними сполуками, ПАР, маслами,
- 5) відсутність іонів, стійких в агресивних середовищах.

Іонний обмін є ідеальним методом видалення малих кількостей домішок з розведених стічних вод. Синтетичні органічні смоли широко використовуються внаслідок можливості їхнього виробництва для різноманітного специфічного застосування. Однак їх вартість за останні роки сильно зросла й досягає в цей час десятків мільйонів гривень за тонну. Внаслідок цього актуальним завданням є пошук та застосування дешевих неорганічних і природних адсорбентів та матеріалів на їхній основі, селективних до хімічних форм існування у водних розчинах важких і кольорових металів[28].

Як природні матеріали, перспективні для вилучення із водних розчинів іонів кольорових та важких металів, досить широко рекомендуються природні цеоліти й глинисті матеріали [25].

Загальними питаннями концептуального характеру, пов'язаними із створенням науково – методичного підходу теорії глинистих мінералів присвячені роботи Тарасевича Ю.И., Когановського. А.М., Челищева Н.Ф. Вирішенню проблем екологізації водокористування присвячені роботи Запольського А.К., Астреліна І.М., Третинника В.Ю., Дульньової, Т.Ю. Чурсина В.Ф., Мальованого М.С., Гомелі М.Д., YukiN. , Hatch. A., Al-Futaisi A., Petrus R., Warchol J, і в роботах багатьох вчених: Мальованого М.С., Гомелі М.Д., Petrus R., Петрушки І.М., Большаніної С.Б. та ін., досліджується можливість використання глинистих мінералів як адсорбентів в природоохоронних технологіях. На жаль, немає в них однозначного підходу до механізму процесів, які відбуваються, процеси очищення (адсорбція та заміна відпрацьованих сорбентів) розглядаються відокремлено, без аналізу їх взаємозв'язку та загального впливу [3].

1.3. Аналіз сировинної бази та фізико-хімічних властивостей природних сорбентів

Природні цеоліти. Цеоліти – це каркасний алюмосилікат, у внутрішньо кристалічному просторі якого розміщені обмінні катіони лужних іонообмінні властивості - хімічна і механічна стійкість, висока кислотостійкість та радіаційна стійкість обумовлюють широку область застосування цеолітів у промисловості, сільському господарстві, охороні природного середовища [29].

Цеоліти мають пористу тривимірну структуру тетраїдів (AlO_4) та (SiO_4), хімічна формула найбільш поширеного природного цеоліту –

клинотилоліту може бути представлена як $(K_2,Na_2,Ca)[Al_2Si_7O_{18}] \cdot 6H_2O$ [40]. В кристалах цеолітів є система каналів і капілярів молекулярного розміру, що обумовлює здатність розділяти суміші речовин з молекулами різних розмірів та вибірково очищати різні молекулярні системи. В об'ємному просторі між кристалами цеолітів (які мають розміри в кілька десятків мікрометрів і утворюють агрегати) є домішки, які утворюють так звану вторинну пористу структуру, яка на відміну від первинної (внутрішкристиалічних пор), не має специфічних властивостей селективної адсорбції [27].

В порожнини цеолітів можуть проникати тільки ті молекули, величини яких не перевищують розміри їх капілярів, тобто від 2 до 9 ангстрем. Саме в капілярах утримуються оксиди кальцію, калію, натрію, магнію, фосфору, мікроелементи, в тому числі радіоактивні і токсичні, а також змінна кількість води. Її можна виділити без руйнування кристалічної ґратки в процесі об'ємного нагрівання до 400°C .

Сокирницьке родовище природних цеолітів (Закарпаття) є одним із найбільших в світі. В результаті детальної розвідки на площі 161 га розвідані і затверджені балансові запаси в кількості 126,1 млн.т. Мінеральний склад цеолітової породи представлений клинотилолітом 60-90%, кварцом і польовим шпатом 6-7%, глинистими мінералами – 2-6%, плагіоклазом – до 2% [30].

Основні фізико-хімічні властивості цеолітів цього родовища:

мольне відношення SiO_2/Al_2O_3 – 9,2;

склад катіонів: $K+Na > Ca+Mg$;

максимальна ємність H_2O у відношенні до пари води, - 5,8 ммоль/г;

те ж після активізації – 5,6 ммоль/г;

границя термостабільності – 800°C.

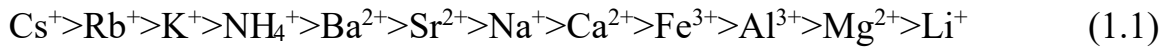
Мінеральний склад цеолітової породи представлений клинотилолітом 60-90%, кварцом і польовим шпатом 6-7%, глинистими мінералами – 2-6%, плагіоклазом - до 2% [31].

Оксидний склад цеоліту Сокирницького родовища (масова частка, %) представлено в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1– Оксидний вміст цеоліту Сокирницького родовища

Оксид	Вміст	Оксид	Вміст
SiO_2	70,21	TiO_2	0,14
Al_2O_3	12,27	MnO	0,073
Fe_2O_3	1,2	P_2O_5	0,033
FeO	0,55	Na_2O	1,77
K_2O	3,05	SO_3	0,10
$CaO+MgO$	10,09		

Хімічна формула клиноптилоліту може бути представлена як $(K_2,Na_2,Ca)[Al_2Si_7O_{18}] \cdot H_2O$ [30], а головні елементи структури клиноптилоліту подані на рис. 1.4. Мінерал відомий своїми селективними іонообмінними властивостями. В процесі іонного обміну для різних катіонів сорбційна здатність клиноптилоліту зменшується у послідовності:



Через положення іону амонію в цій послідовності, він може ефективно затримуватись на клиноптилоліті, тоді як інші катіони, такі як кальцій, магній, залізо, залишаються у рідкій фазі і таким чином не займають центри іонного обміну. Єдиний іон, що є переважно присутнім у воді та стоках і краще адсорбується на клиноптилоліті є K^+ .

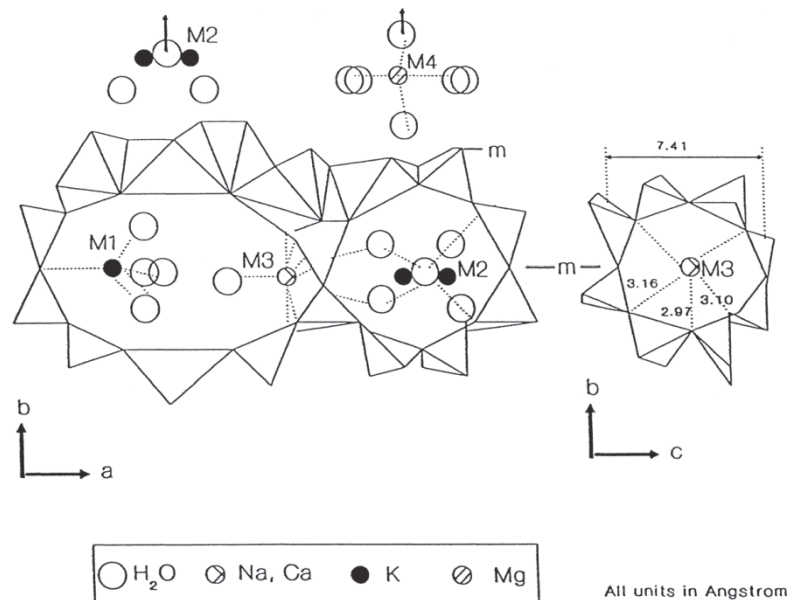


Рисунок 1.4. – Головні елементи структури клиноптилоліту.
M1-M4: молекулярні зв'язки лужноземельних елементів з водою у кристалі цеоліту

Обмінна ємність клиноптилоліту [32] становить 4,2-19,5 мг NH_4^+ /г і в основному залежить від розміру частинок клиноптилоліту, концентрації амонію, родовища, клиноптилоліт якого використовувався. Клиноптилоліт зберігає структуру і не змінює дифрактометричних характеристик після прокалювання до температури 550°C протягом 3-х годин.

Бентоніти і палигорськіти. Черкаське родовище бентонітових і палигорськітових глин знаходиться на території Звенигородського та Жашківського районів Черкаської області. Запаси глин продуктивної товщі було оцінено в 22000 млн.т, а її потужність у 0,5 – 43 м [33].

Бентоніти - корисні копалини, що є тонкодисперсними високопластичними гірськими породами смектинового складу (в основному монтморилоніт та байделіт), яким в різному ступені властиві в'язучі та

сорбційні властивості. Звичайно це густі, в'язкі, масні на дотик породи різних кольорів – від білого до чорного; з водою утворюють гель. Бентоніт – порода, що складається в основному зі смектитових мінералів. У групу смектитів входить кілька мінералів: монтморилоніт, бейделіт, нонтроніт і ін. менш розповсюджені [94]. Кристалічна решітка всіх смектитів складається із шарів. В елементарну комірку входять 3 шари, які утворюють пакети: крайні верхні і нижній шари пакета складаються з тетраедрів Al, SiO₄ і називаються тетраедричними. Між тетраедричними шарами розташований шар, що складається з октаедрів Al і Fe, і називається октаедричним [33]. Для бентоніту характерна структура типу 2:1, в якій кристали монтморилоніту складаються з шарів, що, у свою чергу, складені з двох шарів кремнійкисневих тетраедрів, з'єднаних шаром алюмогідроксилкисневих тетраедрів. Тетраедричні положення заповнені катіонами кремнію. У разі заміщення частини його катіонами алюмінію дефіцит у позитивних зарядах, який виникає, компенсується обмінними катіонами (Ca²⁺, K⁺, Na⁺), розміщеними між шарами (рис. 1.5.).

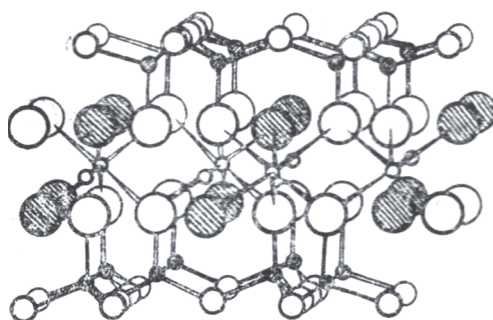


Рисунок 1.5 – Структура бентоніту

Фізико-хімічні характеристики монтморилонітового бентоніту Дашуківського родовища такі:

межа міцності у вологому стані	1,05 МПа
межа міцності у сухому стані	4,7 МПа
колоїдальність	37%
число пластичності	39,7
природна вогкість	35%
об'ємна маса	1840 кг/м ³ .

Як правило, найбільше монтморилоніту міститься у другому горизонті продуктивної товщі глин [34]. В таблиці 1.2 наведено склад глин Дашуківського родовища (Черкаська область).

Бентонітові глини в природному чи активованому вигляді, тобто після хімічної обробки кислотами, мають високі адсорбційні властивості і широко використовуються як природний адсорбент для очищення продуктів нафтопереробної, коксохімічної, та харчової промисловості. Так, за крупності фракції 0,5-1 мм, ємність поглинання катіонів важких металів природного монтморилонітового бентоніту становить 1821 мг екв/100г. Застосовують бентоніт в гірничодобувній промисловості для приготування бурових розчинів, а також як природний адсорбент, наповнювач [30].

Таблиця 1.2 – Усереднений хімічний склад глин Дашуківського кар'єру (мас.%)

Компоненти	1 горизонт	2 горизонт	3 горизонт	4 горизонт	5 горизонт
SiO ₂	48,6	59,92	55,2	58,89	56,05
Al ₂ O ₃	13,73	14,78	11,74	11,05	13,30
TiO ₂	0,72	0,75	0,34	0,55	0,62
Fe ₂ O ₃	5,98	6,95	6,95	6,24	7,46
FeO	0,49	0,07	0,2	0,2	0,42
MnO	0,05	0,08	0,34	0,18	0,04
MgO	2,71	2,26	5,08	1,31	3,49
CaO	8,84	1,73	1,25	4,47	1,18
Na ₂ O	1,53	0,35	0,26	0,44	0,09
K ₂ O	1,16	0,23	1,12	1,14	3,21
SO ₃	0,23	0,15	0,1	0,15	0,24
P ₂ O ₅	0,07	0,05	0,055	0,06	0,06
В. п.п.	12,89	8,42	11,76	11,35	6,32
Сума	97	100	98,85	98,7	101,3
H ₂ O +адсорбція	8,3	10,67	9,97	10,17	8,83
C _{орг.}	0,55	0,08	0,08	0,1	0,2

Примітки:

В. п.п. – втрати в процесі прожарювання. C_{орг.} – вміст органічних речовин.

Палигорськіт – глинистий мінерал, водний силікат магнію ланцюжково-шаруватої будови.

В структурі палигорськіту кремнекисневі тетраедри утворюють нескінченні стрічки, в яких два протилежно повернених один до одного вершинами тетраедрів кремнекисневих елементи з'єднуються в стрічки іонами Mg²⁺ в октаедричній координації. Структура шарувато-стрічкових мінералів складається зі здвоєних або строєних у стрічки одновимірних піроксенових ланцюгів (рис. 1.6).

Структура палигорськіту характеризується «цеолітними» мікропорами розміром 0,37нм з великою спорідненістю до молекул води. У цеолітних каналах палигорськіту знаходяться молекули води двох типів: зв'язані з координаційно ненасиченими іонами на бічних стінках каналів –

координаційно зв'язана вода, і не зв'язані з певними кристалографічними місцями – цеолітна вода. Ідеальна формула цього мінералу має такий вигляд: $Mg_5(H_2O)_4(OH)_2[Si_4O_{10}]x4H_2O$ [34]. В реальному мінералі тетраедричний кремній частково заміщений на алюміній, а октаедричний магній – на залізо та алюміній.

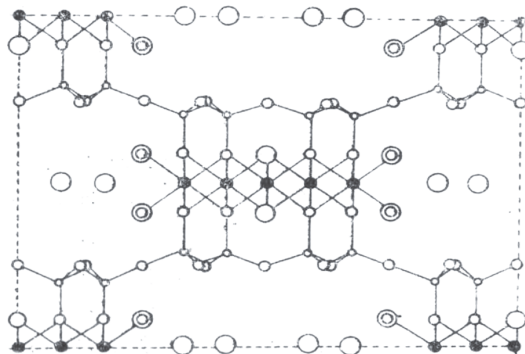


Рисунок 1.6 – Структура палигорськиту

Фізико-хімічні характеристики палигорськиту Дашуківського родовища такі:

твердість	2-3
густина	2100÷2400кг/м ³
число пластичності	20,4
природна вологість (середнє значення)	67,9%
об'ємна маса	1300 кг/м ³ .

В таблиці 1.3 наведений середній оксидний склад мінералу.

Таблиця 1.3 – Оксидний склад палигорськиту

Оксид	Вміст, % масові	Оксид	Вміст, % масові
SiO ₂	55,2	Na ₂ O	0,26
TiO ₂	0,34	K ₂ O	1,12
Al ₂ O ₃	11,74	P ₂ O ₅	0,055
Fe ₂ O ₃	6,95	SO ₃	0,1
FeO	0,2	Сульфіди	0,035
MnO	0,34	п.п.п.	11,76
MgO	5,08	Сума	98,9
CaO	1,25	CO ₂	0,37

Глауконіти. Глауконіти – мінерали класу силікатів (групи гідролуд), представлений формулою $(K, Na, Ca)(Fe^{3+}, Al, Fe^{2+}, Mg)_2[Al_xSi_{4-x}O_{10}](OH)$

$\cdot n\text{H}_2\text{O}$, де $x \leq 1$, $n=1-2$. Високомагnezійний глауконіт називається селадонітом, високоглиноземистий – сколітом. Кристалізується в моноклінній сингонії. Структура шарова. Поширений у вигляді тонкокристалічних, інколи ґрунтоподібних агрегатів [34]. Забарвлення зелене різноманітних відтінків, інколи чорне. Розвідані запаси глауконіту Адамівського родовища (Хмельницька область) складають 12,6 млн.т.

Мінеральний сорбент глауконіт Адамівської групи родовищ Хмельницької області - це природні піски, що містять 50-70% мінералу глауконіту. Глауконітові мікроконкреції мають ефективну питому поверхню, високу ємкість катіонного обміну та ємкість моношару.

Фізико-хімічні характеристики глауконіту Адамівської групи родовищ Хмельницької області такі:

твердість – $1.7 \div 1.8$;

густина – $2200 \div 2900 \text{ кг/м}^3$;

ефективна питома поверхня природного глауконіту – 112 мг/г;

ємкість катіонного обміну природного глауконіту – 15 мг-екв/;

ємкість моношару глауконіту природного – 1,73 ммоль/1г.

Таблиця 1.3 – Оксидний склад глауконіту (%):

Оксид	Вміст, % масові	Оксид	Вміст, % масові
SiO ₂	59.97	CaO	2.71
TiO ₂	0.15	MgO	2.00
Al ₂ O ₃	7.15	K ₂ O	4.63
Fe ₂ O ₃	11.62	Na ₂ O	1.66
FeO	0.50	P ₂ O ₅	2.25
MnO	>0.01	H ₂ O	4.73

Глауконіт застосовується як добриво та меліорант ґрунтів. Унікальною його властивістю є вплив на розвиток та функціонування корисної мікрофлори; інтенсивність розмноження азотобактерій збільшується на 80%, актиноміцетів – на 30%, грибів – на 20%. У свою чергу мікрофлора розкладає нафтопродукти [33].

Застосування глауконіту дозволяє видалити із забруднених вод радіоактивні ізотопи (на 65 – 98%), важкі метали Cu²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺, Pb²⁺, Sb³⁺ (94,8 – 100%), Cr³⁺, As³⁺ (33,6 – 33,8%), ефективно очищувати промислові стоки також від завислих речовин, поверхнево-активних речовин, гербіцидів, пестицидів, фенолів, текстильних фарбників, тощо [31]. Окрім переліченого, вельми привабливою особливістю застосування глауконіту є його пролонгована дія та максимально низький відсоток десорбції (2 – 8%), тобто

відпадає потреба в утилізації продукту очищення.

Модифіковані природні сорбенти. Важливою особливістю природних алюмосилікатів, є можливість модифікувати або активувати їх кристалічну структуру різними методами [32]:

1. Попереднє нагрівання або прокалювання.
2. Попередній іонний обмін.
3. Обробка кислотами.
4. Обробка лугами.

Ці способи дозволяють збільшити питому поверхню та кількість адсорбційних центрів в результаті розчинення чи руйнування неадсорбційних складових мінералів. Крім того, вони дещо розширюють мікроструктуру сорбенту, збільшуючи таким чином його пористість. А з іншого боку, хімічна обробка змінює кристалоструктурні особливості сорбенту, що може сприяти зростанню іонообмінної ємності за рахунок зміни катіонного складу і створення нових активних центрів. Однак в літературі не знайдено даних, які б однозначно свідчили про залежність зміни іонообмінної ємності сорбенту від режиму обробки [31].

Як правило, експерименти ведуться не комплексно, а однобічно. Розглядають способи модифікації лише однієї глини, тому порівняння різних природних матеріалів у модифікованому вигляді, а також способів модифікації не знайдено [35].

Фізична модифікація сапонітів Ташківського родовища проводили шляхом їх термічної активації та обробки ультразвуком [34]. Обробка сапонітової суспензії ультразвуком сприяє збільшенню площі доступної поверхні колоїдних частинок за рахунок зменшення їх розміру (в середньому з 400 до 100–200 нм) та стабілізації суспензії, адже одночасно з диспергуванням проходить сольватація новоутворених часточок, які в подальшому протистоять силам адгезії.

В роботі [33] отримані результати на основі рентгеноструктурного та термогравіметричного аналізу встановлено максимальну температуру, за якої можна проводити сушіння природних адсорбентів без ризику зміни структури сорбенту. Як свідчать отримані результати, природну глину, модифіковану Fe^{3+} необхідно сушити не вище $140^{\circ}C$, оскільки з підвищенням температур вище цього рівня починається процес втрати хімічно зв'язаної вологи та розкладу гідроксиду заліза (III) $Fe(OH)_3$ з утворенням моногідроксиду заліза (III) ($FeO(OH)$), унаслідок чого змінюється структура адсорбенту. Природну глину можна сушити за температур не вище $440^{\circ}C$. На цьому температурному інтервалі не проходить ніяких структурних змін адсорбенту, а з підвищенням температури розпочинається процес розкладу карбонату магнію ($MgCO_3$) [35].

Іонний обмін здійснюють сольногодіролізованими мінеральними солями, гідратами мінеральних солей та комплексними сполуками. Запропоновано обробку цеолітом 1N розчином $NaCl$, з подальшим відмиванням сорбенту від іонів хлору і висушуванням за температури $393K$ [16]. Таке модифікування проводили з метою видалення з

природного цеоліту іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} із заміною їх на іони Na^+ , які надалі легко обмінюються на іони, що містяться у стічних водах. За подальшого прожарювання пористість та динамічна ємність сорбенту покращується.

Модифікування клиноптилоліту комплексоутворювачем Cu^{2+} підвищує спорідненість цього цеоліту до епіхлоргідрину, який міститься в стічних водах виробництва гліцерину і різних епоксидних смол, а також до CO .

У роботах для синтезу модифікованого зразка природного глинистого мінералу (сіра язівська глина) до водної суспензії бентонітової глини повільно за умови перемішування додавали розрахункові кількості водного розчину $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Структурні дослідження отриманого сорбенту показали, що модифікування природної глини розчинами хлоридів заліза (III) призводить до руйнування карбонатної складової з одночасним введенням у її склад відповідних нерозчинних гідролізованих металоформ.

Солі алюмінію також використовують для модифікації. Відомо [18], що для доочистки стічних вод від флуорид-іонів більш ефективні Al-форми природних сорбентів (бурого вугілля, клиноптилоліту, глауконіту). Автори вказують на можливість прямої хімічної взаємодії між іонами флуору та алюмінію з утворенням сорбованих алюмофлуоридних комплексів за загальною схемою



де n – цілі числа від 1 до 6.

Найбільший інтерес представляє катіон амонію, який легко віддає протон в процесі впровадження у алюмосилікатну матрицю. Попередньо оброблена бікарбонатом амонію глина краще сорбує елементи в порівнянні з вихідними пробами та обробленими в порівнянні з хлоридом натрію [16]. В роботі для переведення цеолітів у Na – форму, їх обробляли 0,9N розчином NaCl , а далі породу промивали для зменшення концентрації хлорид-іонів. Автор стверджує, що така підготовка цеоліту значно підвищує його динамічну місткість.

1.4. Осадження і регенерація сорбентів після використання

Обробка води природними сорбентами може здійснюватися двома методами – пропусканням води через шар сорбенту, або змішуванням води із сорбентом із подальшим розділенням [16]. Обидва методи мають свої переваги та недоліки. Пропускання води дозволяє уникнути стадії відділення відпрацьованого сорбенту. Недоліком цього методу є значний гідравлічний опір дрібнопомеленого шару сорбенту. Знизити опір можна використовуючи сорбент грубих фракцій, але тоді суттєво знижується площа активної поглинаючої поверхні. В процесі помелу природних сорбентів, незалежно від величини отриманої фракції, утворюється певна кількість пиловидного продукту, який вимивається водою на початковій стадії обробки. В такому випадку необхідно передбачати стадію очищення води від дрібнодисперсного сорбенту.

Перевагою другого методу є можливість забезпечити максимальну площу контакту між фазами, що дозволить в повній мірі використати поглинальну ємність сорбенту. Недоліком цього методу є необхідність очищення обробленої води від відпрацьованого сорбенту.

Очищення води від механічних домішок шляхом осадження в полі сил земного тяжіння реалізується у відстійниках різних типів. Визначальним параметром ефективності роботи відстійників є швидкість осадження частинок частинок матеріалу, яка описується рівнянням:

$$\omega_o = \frac{1}{18} \cdot \frac{g \cdot d^2 \cdot (\rho_T - \rho_P)}{\mu} \quad (1.3),$$

де: μ – коефіцієнт динамічної в'язкості середовища, Па·с;

d – діаметр частинки сорбенту, м;

g – прискорення вільного падіння, м/с²;

ρ_T – густина матеріалу частинки, кг/м³;

ρ_P – густина рідинного середовища, кг/м³.

Для прискорення осадження нерозчинних речовин використовують флокулянти переважно органічного походження. Так, в роботі [6] попереднє осадження розчинених органічних речовин проводили перед процесом ультрафільтраційного очищення природних вод. Дослідження показали, що ступінь падіння окиснюваності залежить від дози флокулянта та типу мембрани.

Поліакриламід використовують для укрупнення та прискорення механічного осадження забруднень, твердих відпрацьованих сорбентів, а також для інтенсифікації процесу коагуляції [3, 16]. Дослідження показують, що дозування поліакриламиду в кількості 0,005% від загального об'єму розчину дозволяє прискорити осадження у 2-3 рази та підвищити ступінь очищення стічних вод на 1-5% [3].

Коагуляцію використовують для очищення природних та промислових стічних вод в основному від забруднюючих речовин, які знаходяться в колоїдному завислому стані [18]. Але іноді коагулянти мають одночасно і флокуляційний ефект, в такому випадку їх можливо використовувати і для укрупнення завислих частинок. Досліджували ефективність коагуляційної здатності речовин неорганічного походження: хлорид алюмінію, гідроксохлориди алюмінію, та залізоалюмінієвий коагулянт, з оптимальним співвідношенням $FeCl_3 : Al_2(SO_4)_3 = 1:1$ [18]. Серед досліджених коагулянтів найкращі результати для осадження забруднень стічних вод керамічного виробництва, які містять значну кількість завислих часток глини і оксидів важких металів, були отримані з ГОХА 5/6 (коагулянт на основі $Al_2(OH)_5Cl$ з введеними у структуру фосфат – іонів). Осадження цим коагулянтом та подальша фільтрація води дозволяє досягнути ступінь очищення 98-99%.

Осадження можливо прискорити і дією ультразвуку [18]. Уз знезараження води рекомендовано суміщати із стадією седиментації, що

дозволить інтенсифікувати процес осадження. Тривалість УЗ обробки визначається бактеріологічними показниками води.

Методи регенерації умовно можна розділити на три види: [24]

1. Хімічний;
2. Низькотемпературний термічний;
3. Термічний.

Під **хімічною регенерацією** розуміють обробку сорбенту рідким чи газоподібним органічними або неорганічними реагентами за температури, як правило не вище 100°C . Хімічно регенерують як вуглецеві, так і невуглецеві сорбенти.

Останнім часом вивчаються методи регенерації з використанням УФ випромінювання під впливом якого відбувається деструкція сорбату. При цьому осадження сорбентів під впливом УФ – випромінювання є додатковим позитивним моментом його застосування для мікробіологічного очищення [17].

Низькотемпературна термічна регенерація - це обробка сорбенту паром або газом при $100-400^{\circ}\text{C}$. Процедура ця досить проста і в багатьох випадках її ведуть безпосередньо в адсорберах [16].

Водяна пара внаслідок високої ентальпії частіше за інших використовується для низькотемпературної термічної регенерації. Спосіб безпечний і доступний у виробництві.

В процесі карбонізації сорбатом різного типу на вугіллі велика частина домішок розкладається за $200-350^{\circ}\text{C}$, а за 400°C зазвичай руйнується близько половини всього адсорбату. CO , CO_2 , CH_4 - основні продукти розкладання органічного сорбату виділяються в процесі нагрівання до $350-600^{\circ}\text{C}$. Це говорить про необхідність продовження пошуку та розробки нових високоефективних методів регенерації сорбентів [27].

Регенерація відпрацьованих сорбентів можлива у випадку їх використання у інших технологічних схемах, а навіть у інших галузях господарства.

Перспективним є введення до складу твердих комплексних добрив додатків речовин, які служать адсорбентами макро- та мікроелементів, повільно виділяючи їх в ґрунти. Більша частина цих речовин сповільнює дію добрив також внаслідок створення дифузійних обмежень для вивільнення поживних компонентів. [31].

1.5. Вимоги до якості очищеної води

Види забруднень, що підлягають очищенню. Іони важких металів володіють специфічними токсичними властивостями, є стійкими забруднювачами з кумулятивною дією. Більшість полютантів у водних розчинах утворюють синергетичні суміші, токсичні властивості яких перевищують суму аналогічних властивостей окремих компонентів [28].

Максимальна кількість забруднення потрапляє у природні води з промисловими стічними водами, які мають різний склад та великі об'єми.

Комунально-побутові стоки характеризуються з одного боку високим вмістом поживних речовин, необхідних рослинам, але з іншого боку – вмістом миючих засобів, фекалій, хвороботворних мікроорганізмів, яєць гельмінтів тощо. Стоки з сільськогосподарських угідь містять мінеральні та органічні добрива. Поверхневий стік вносить забруднюючі речовини в річки та озера з земель, які піддаються ерозії (великі та дрібні мінеральні частинки), в результаті чого здійснюється обміління річок та замулювання озер та водосховищ. Водойми забруднюються також атмосферними опадами, які вимивають промисловий та побутовий бруд з територій підприємств, гірничих виробок, міських вулиць [8].

Найбільш розповсюдженими забрудненнями водних джерел є нітрити (до 2 ГДК – граничнодопустимих концентрацій), феноли (до 16 ГДК) і нафтопродукти (до 10 ГДК), сполуки міді (до 11 ГДК), цинку (до 10 ГДК), марганцю (до 50 ГДК). Колі-індекс води десятків малих рік України сягає від 2 до 20 тисяч. Вплив антропогенного фактора на вміст азоту в загальному вмісті мінерального азоту в поверхневих водах деяких рік складає 92% [11].

Основними джерелами забруднення підземних вод є басейни побутових і промислових стоків, ділянки складування відходів, забруднені води поверхневих водоймищ, несправна каналізаційна мережа, надмірне застосування добрив та отрутохімікатів [26].

До природних джерел забруднення відносять дуже мінералізовані підземні або морські води, які можуть проникати у продуктивний прісний водоносний горизонт при експлуатації водозабірних споруд [8].

Характеристика стічних вод промислових підприємств. В антропогенному циклі вода з природного водоймища використовується в енергетиці, промисловості, сільському господарстві, для питного водопостачання, комунально-побутових потреб. Значна частина води після її використання повертається у водоймище у вигляді міських та промислових стічних вод [26].

За визначенням, стічні води – це води, використані для побутових чи промислових потреб, а отримані додаткові домішки змінили їх первинний хімічний склад або фізичні властивості, а також води, що стікають з територій населених місць, промислових підприємств і сільськогосподарських полів у результаті випадання атмосферних опадів [13]. Стічні води, що відводяться з території промислових підприємств, за своїм складом поділяються на 3 види: виробничі – утворюються у процесі виробництва; господарчо-побутові – стоки душових, лазень, пралень, їдалень; атмосферні – утворюються у результаті випадання атмосферних опадів і стікають з територій підприємства.

Якість виробничих стічних вод і концентрація забруднюючих речовин визначається наступними факторами: видом промислового виробництва і вихідної сировини, режимами технологічних процесів. Концентрація забруднень стічних вод різних підприємств коливається у досить широких межах і залежить від витрат води на одиницю продукції, досконалості технологічного процесу та промислового обладнання [28]. Найбільш

характерними та небезпечними забрудненнями виробничих стоків є нафтопродукти, феноли, синтетичні поверхнево-активні речовини, важкі метали, органічні речовини, що важко розкладаються, в тому числі різні пестициди [35].

У складі господарчо-побутових вод розрізняють фекальні стічні води та господарські, забруднені різноманітними господарськими відходами, мийними засобами. Основна частина органічних забруднень таких вод представлена білками, жирами, вуглеводами та продуктами їх розкладу. Неорганічні домішки складають частинки кварцового піску, глини, солі, що утворюються у процесі життєдіяльності людини. З загальної маси забруднень побутових стічних вод на частку органічних речовин припадає 45 – 58 % [20].

Атмосферні стічні води забруднені, зазвичай, зваженими речовинами органічного та мінерального походження, нафтопродуктами, біогенними речовинами та важкими металами [35].

Виробничі стічні води поділяються на 2 категорії: забруднені та незабруднені. Забруднені виробничі стічні води підрозділяються на три групи: забруднені переважно мінеральними домішками (підприємства металургійної, гірничодобувної промисловості, хімічні заводи з виробництва мінеральних добрив, кислот, будівельних матеріалів тощо); забруднені переважно органічними домішками (підприємства харчової, целюлозно-паперової, хімічної та мікробіологічної промисловості, заводи з виробництва каучуку, пластмас тощо); забруднені мінеральними та органічними домішками (нафтопереробна, нафтодобувна, нафтохімічна, легка і харчова промисловість, підприємства з органічного синтезу) [28].

Мінеральні забруднення – це кварцовий пісок, глина, луги, мінеральні кислоти та їх солі, мінеральні масла. Органічні забруднення – це домішки рослинного та тваринного походження, які характеризуються досить значним вмістом вуглецю, азоту, водню, фосфору та сірки.

Всі домішки стічних вод, незалежно від їх походження, поділяють на чотири групи відповідно до розміру частинок.

До першої групи домішок відносять нерозчинні у воді грубодисперсні домішки. Нерозчинними можуть бути домішки органічної чи неорганічної природи. Ці домішки утворюють з водою нестійкі системи : за певних умов вони можуть випадати в осад чи спливати на поверхню води. Значна частина забруднень цієї групи може бути виділена з води у результаті гравітаційного осадження.

Другу групу домішок складають речовини колоїдного ступеня дисперсності з розміром частинок меншим 10^{-6} см. Гідрофільні та гідрофобні колоїдні домішки цієї групи утворюють з водою системи з особливими молекулярно-кінетичними властивостями. До цієї групи відносяться і високомолекулярні сполуки, оскільки їх властивості схожі з колоїдними системами. Малий розмір їх частинок ускладнює осадження під дією сил тяжіння. При порушенні агрегатної стійкості домішки випадають в осад.

До третьої групи відносять домішки з розміром частинок меншим 10^{-7}

см. Вони мають молекулярний ступінь дисперсності. При їх взаємодії з водою утворюються розчини. Для очищення стічних вод від домішок третьої групи застосовують біологічні та фізико-хімічні методи.

Домішки четвертої групи мають розмір частинок менший 10^{-8} см, що відповідає іонному ступені дисперсності. Це розчини кислот, солей та основ. Деякі з них, зокрема амонійні солі та фосфати, частково видаляються з води в процесі біологічного очищення. Однак технологія очистки побутових стічних вод (повна біологічна очистка) не дозволяє змінити солевмісні води. Для зниження концентрації солей використовують наступні фізико-хімічні методи очистки: іонний обмін, електродіаліз та інші [11].

За вмістом забруднюючих речовин стічні води поділяються на 4 групи: 1 група – 1 – 500 мг/дм³; 2 група – 500 – 5000 мг/дм³; 3 група – 5000 – 30000 мг/дм³; 4 група – більше 30000 мг/дм³.

За агресивністю стічні води поділяють на: слабоагресивні – слабокислі (рН = 6 – 6,5), слаболужні (рН = 8 – 9); сильноагресивні – сильнокислі (рН < 6), сильнолужні (рН > 9); неагресивні – нейтральні (рН = 6,5 – 8).

Незабруднені виробничі стічні води надходять від холодильних, компресорних, теплообмінних апаратів, утворюються при охолодженні основного виробничого устаткування і продуктів виробництва [28].

Загальні вимоги до складу та властивостей стічних вод, які скидаються у міську каналізацію. До системи каналізації населених пунктів приймаються стічні води Підприємств, які не порушують роботу каналізаційних мереж та споруд, забезпечують безпеку їх експлуатації та можуть бути знешкоджені разом із стічними водами населених пунктів відповідно до вимог і нормативів Правил охорони поверхневих вод від забруднення зворотними водами, затверджених постановою Кабінету Міністрів України від 25.03.99 № 465 [3].

Стічні води, які підлягають прийманню до міської каналізаційної мережі, не повинні: містити горючі домішки та розчинені газоподібні речовини, здатні утворювати вибухонебезпечні суміші; містити речовини, які здатні закольматовувати труби, колодязі, решітки (сміття, ґрунт, абразивні порошки та інші грубодисперсні зависі, гіпс, вапно, пісок, металеву та пластмасову стружку, жири, смоли, мазут, пивну дробину, хлібні дріжджі); містити тільки неорганічні речовини або речовини, які не піддаються біологічному розкладу; містити речовини, для яких не встановлено граничнодопустимих концентрацій для води водойм або токсичних речовин, що перешкоджають біологічній очистці стічних вод, а також речовин, для визначення яких не розроблено методи аналітичного контролю; містити небезпечні бактеріальні, вірусні, токсичні та радіоактивні забруднення; містити біологічно жорсткі синтетичні поверхнево-активні речовини, які важко руйнуються; мати температуру вище 40 °С; мати рН нижче 6,5 або вище 9,0; мати хімічне споживання кисню вище біологічного споживання кисню за 5 діб більше ніж у 2,5 рази; мати БСК, яке перевищує вказане в проекті очисних споруд каналізації даного населеного пункту; містити забруднюючі речовини з перевищенням допустимих концентрацій,

установлених місцевими Правилами приймання [13].

Категорично забороняється скидати в міську каналізаційну мережу: кислоти, розчинники, розчини, які містять або утворюють в процесі змішування зі стічними водами сірководень, сірковуглець, оксид вуглецю, ціаністі сполуки, легколетючі вуглеводні та інші токсичні, горючі та вибухонебезпечні речовини; концентровані регенераційні, маточні та кубові розчини, а також конденсат, нормативно чисті, дренажні, поливально-мийні та дощові води (при повній роздільній системі каналізації); стічні води, у яких містяться радіоактивні, токсичні речовини, солі важких металів і бактеріальні забруднення, у т.ч. стічні води інфекційних лікувальних закладів і відділень; стічні води підприємств, взаємодія яких може призвести до утворення емульсій, токсичних або вибухонебезпечних газів, а також великої кількості нерозчинних у воді речовин [13]. Такі стічні води перед випуском у каналізацію населеного пункту повинні бути знешкоджені та знезаражені на локальних очисних спорудах з обов'язковою утилізацією або похованням утворених осадів.

Вимоги до скидання виробничих стічних вод у водойми. Вимоги до скидання виробничих стічних вод у водойми зумовлені Законом України «Про охорону навколишнього природного середовища» і регламентуються «Правилами охорони поверхневих вод від забруднення стічними водами», та здійснюються відповідно до дозволів, що видають місцеві органи екологічної безпеки [13]. Після скидання стічних вод допускається деяке погіршення якості води у водоймах, однак це не має впливати на їх життєдіяльність і можливість подальшого використання водойми як джерела водопостачання, риборозведення і відпочинку.

За наявності в промислових стічних водах іонів важких металів, необхідно очищувати стічні води в межах максимально допустимих концентрацій [28]. Заходи, спрямовані для запобігання забрудненню водойм стічними водами, стосуються і прибережних районів морів. Нормативи якості морської, які потрібно забезпечити разі скидання стічних, поширюються як на райони водокористування у відведених межах, так і на акваторію на відстані 300м обабіч цих меж.

Сучасні масштаби забруднення водойм внаслідок скидання недостатньо очищених господарсько-побутових та виробничих вод значно перевищують їх спроможність до самоочищення. Неефективна робота очисних споруд населених пунктів щорічно призводить до потрапляння у поверхневі води надмірних кількостей іонів амонію, що провокує незворотні зміни у функціонуванні водних екосистем за рахунок евтрофікаційних процесів.

Очевидною є необхідність проведення заходів, що мають адаптувати екологічний стан поверхневих вод до зростаючого техногенного впливу людської діяльності, до яких перед усім слід віднести: нормування якості води через розробку критеріїв для оцінки її придатності до різних видів водокористування; вдосконалення технологічних процесів з метою скорочення обсягів скидів забруднюючих речовин у водойми та перехід на

замкнені системи промислового водоспоживання; підвищення якості очищення стічних вод через розробку нових та удосконалення існуючих технологій водоочищення.

Виходячи з актуальності окресленої проблеми, дану роботу присвячено підвищенню рівня екологічної безпеки у водокористуванні за рахунок розробки і впровадження технологій адсорбційного очищення вод із наднормовим вмістом іонів важких металів з використанням дешевих і доступних місцевих глинистих сорбентів.

Ряд вітчизняних (Тарасевич І.Ю., Запольський А.К., Астрелін І.М., Третинник В.Ю., Мальований М.С., Гомеля М.Д. та ін.) та зарубіжних вчених (Yuki N., Hatch. A., Al-Futaisi, A., Özcan A., Petrus R., Warchol J., Когановский А.М., Дульнева Т.Ю. Чурсин В.Ф. та ін.) досліджували можливість використання природних глинистих мінералів для очищення водних середовищ. Дослідні роботи із застосуванням природних сорбентів зосереджуються в основному на визначенні іонообмінної ємності, або встановлені умов їх регенерації. На жаль, немає в них однозначного підходу до механізму процесів, які відбуваються; процеси очищення (адсорбція та заміна відпрацьованих сорбентів) розглядаються відокремлено, без аналізу їх взаємозв'язку та загального впливу. Тому необхідною умовою оптимізації процесів очищення водних середовищ є розгляд інтегрованих процесів, які складаються із стадій підготовки сорбенту, адсорбції та відділення відпрацьованого адсорбенту від очищеної рідинної фази.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ АДСОРБЦІЙНОЇ ЄМНОСТІ СОРБЕНТІВ ЩОДО ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

2.1. Аналіз відомих ізотерм адсорбції

В умовах рівноваги для певної температури кількість речовини, що адсорбується адсорбентом, залежить від концентрації розчину в порах, для аналітичного опису адсорбційної ізотерми застосовують різні види рівнянь. Причинами різного характеру ізотерм є природа адсорбційних сил, величина питомої поверхні адсорбенту, структура поверхні, об'єм пор та розподіл їх за розмірами, характер зв'язку пор між собою, фізичні властивості речовини, яка адсорбується [36-40]. Для опису адсорбційної рівноваги використовують цілий ряд теоретичних моделей, над встановленням виду яких і перевірки адекватності цілому ряду досліджуваних систем працювало і працює велика кількість вчених та дослідників. Розрізняють ізотерми, які застосовуються для опису фізичної сорбції та іонного обміну.

Ізотерми для опису фізичної сорбції. Загальні рівняння ізотерм для поверхневої адсорбції однокомпонентних водних розчинів на сорбентах можна поділити на дві основні групи – узагальненого рівняння Ленгмюра а також рівняння типу Дубініна-Астахова. Узагальнене рівняння Ленгмюра має форму:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{(K_L C_e)^\eta}{[1 + (K_L C_e)^\kappa]^{\eta/\kappa}}, \quad \text{або} \quad \frac{q_e}{q_m} = \left(\frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right)^\eta \quad (2.1),$$

де K_L є середньою постійною величиною рівноваги для всієї площі поверхні стаціонарної фази, η і κ є параметрами гетерогенності.

За умови $\eta = \kappa$ отримуємо рівняння Ленгмюра-Фрейндліха, коли $\eta = 1$ воно приймає форму ізотерми Тоха, а за умови $\eta = \kappa = 1$ отримується добре відоме рівняння ізотерми Ленгмюра.

Друга група рівнянь це рівняння Дубініна-Астахова, які базуються на потенційній теорії адсорбції і теорії заповнення мікропор:

$$\frac{q_e}{q_m} = \exp \left\{ - \left[\frac{kT}{E} \ln \left(\frac{C_s}{C_e} \right) \right]^n \right\} \quad (2.2),$$

де E – є енергією адсорбції, k – постійна Больцмана, а також C_s – концентрація насиченості сорбента при температурі T . Рівняння при $n=1$ наближається до ізотерми Фрейндліха, а при $n=2$ до ізотерми Дубініна-Радушкевіча.

Ізотерма Ленгмюра. Швидкість адсорбції визначається за рівнянням:

$r_a = k_a C(1 - \phi)$, швидкість десорбції – за рівнянням $r_d = k_d \phi$.

Стан рівноваги описує рівняння $r_a = r_d$, отже $k_a C(1 - \phi) = k_d \phi$.

Після перетворення цієї залежності отримаємо $\phi = \frac{k_a C}{k_d + k_a C}$.

Приймаючи, що $\phi = \frac{q}{q_m}$ а також $K_L = \frac{k_a}{k_d}$ (2.3)

отримаємо рівняння:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.4)$$

Лінійна ізотерма Ленгмюра:

$$\frac{q_e}{C_e} = \frac{q_m K_L}{1 + K_L C_e} \quad (2.5)$$

Обернений вираз рівняння:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (2.6)$$

носить назву оберненої ізотерми Ленгмюра (reciprocal Langmuir).

Безпосереднє зворотнє вираження цього рівняння характеризує ізотерму Ліневеавера – Бурка, або ізотерму подвійного зворотного вираження:

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m K_L} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (2.7)$$

Множення основного рівняння на знаменник, а надалі ділення на C_e дає вираження коефіцієнта пропорційності (Скачхарда):

$$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_m - K_L q_e \quad (2.8)$$

Ділення в свою чергу основного рівняння на $K_L C_e$ дає можливість отримання залежності, яку називають ізотермою Едіе-Хоффсте:

$$q_e = q_m - \frac{1}{K_L} \frac{q_e}{C_e} \quad (2.9)$$

Ізотерма бі-Ленгмюра:

$$q_e = \frac{q_{m,1} K_{L,1} C_e}{1 + K_{L,1} C_e} + \frac{q_{m,2} K_{L,2} C_e}{1 + K_{L,2} C_e} \quad (2.10)$$

Ізотерма Фрейндліха:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \text{ або } q_e = (K_F C_e)^{1/n_F} \quad (2.11)$$

Лінійна форма ізотерми Фрейндліха:

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n_F} \lg C_e \quad (2.12)$$

Ізотерма Редліха – Петерсона (рівняння емпіричне):

$$q_e = \frac{A C_e}{1 + B C_e^{n_R}} \text{ або } q_e = \frac{A C_e}{1 + (B C_e)^{n_R}} \quad (2.13)$$

З основного рівняння витікає ще одна залежність :

$$q_e = \frac{q_m K_{R1} C_e}{1 + K_{R2} C_e^{n_R}} \quad (2.14)$$

Лінійна ізотерма Редліха – Петерсона:

$$\begin{aligned} \lg \left(A \frac{C_e}{q_e} - 1 \right) &= \lg B + n_R \lg C_e - \text{основне модифіковане рівняння, відносно} \\ \lg \left(q_m K_R \frac{C_e}{q_e} - 1 \right) &= \lg K_R + n_R \lg C_e \quad \text{або} \\ \lg \left(q_m K_R \frac{C_e}{q_e} - 1 \right) &= n_R \lg K_R + n_R \lg C_e \end{aligned} \quad (2.15).$$

Ізотерма Тоха. Ізотерма виражається рівнянням:

$$q_e = \frac{q_m C_e}{\left(\frac{1}{K_T} + C_e^{n_T} \right)^{1/n_T}} \quad (2.16)$$

Може також бути представлена у вигляді:

$$q_e = \frac{q_m C_e}{\left(a_T + C_e^{n_T} \right)^{1/n_T}} \quad (2.17)$$

Існує ще одна модифікація ізотерми Тоха, яка носить назву ізотерми Келлера, Стаудта і Тоха:

$$q_e = \frac{q_m \alpha_m K_T C_e}{\left(1 + (K_T C_e)^{n_T} \right)^{1/n_T}} \quad (2.18)$$

Інша модифікація цієї ізотерми

$$q_e = \frac{q_m (K_T)^{1/n_T} C_e}{\left(1 + K_T C_e^{n_T} \right)^{1/n_T}} \quad (2.19)$$

Ізотерма Марчевського – Яронца:

$$q_e = \frac{q_m (K_M C_e)^{m_M}}{1 + (K_M C_e)^{m_M}}, \quad (2.20),$$

де K_M — константа ізотерми Марчевського – Яронца, $\text{дм}^3/\text{мг}$.

Ізотерма Дубініна-Радущкевича:

$$Q_e = q_m \exp(-Be^2), \quad (2.21),$$

де B — константа ізотерми Дубініна - Радущкевича, $\text{моль}^2/\text{кДж}^2$;
 e — потенціал Поляні кДж/моль , що розраховується за формулою:

$$e = RT \ln(1 + 1/C_e),$$

де R — універсальна газова стала, $\text{Дж/моль}\cdot\text{К}$;
 T — температура, К .

Ізотерми для опису іонообмінної сорбції (іонного обміну). Для опису іонного обміну може бути з успіхом використана описана вище ізотерма Ленгмюра [36-40]. Проте існує і ряд інших спеціальних ізотерм, які можуть бути використані для цієї цілі. Рівняння найбільш поширених із них наведено нижче.

Реакційна ізотерма для іонного обміну. Іонний обмін між двома іонами А (за значення $-v_A$) а також В (за значення $-v_B$) описується стехіометричним рівнянням типу



З врахуванням зміни маси отримуємо

$$K_{ex} = \frac{C_B^{v_A} q_A^{v_B}}{C_A^{v_B} q_B^{v_A}} \quad (2.23).$$

Ізотерма Нікольського[233]:

$$q_e = \frac{q_m K_N C_e}{C_o + (K_N - 1)C_e} \quad (2.24).$$

Ізотерми біосорбційна:

$$q_e = \frac{q_m C_e^{n_B}}{K_B + C_e^{n_B}}, \quad (2.25).$$

Ряд дослідників [38] висловлюють погляди, що у випадку підбору моделі адсорбції, яка б адекватно описувала процес, на першій ітерації доцільно використовувати найбільш відомі і поширені моделі. Тільки у

випадку незадовільних статистичних констант перевірки адекватності необхідно проводити ідентифікацію експериментальних даних більш складним моделям.

Ідентифікація експериментальних ізотерм теоретичним моделям. Програма для ідентифікації експериментальних ізотерм теоретичним моделям, яка працює в середовищі Windows, розроблена кафедрою Інженерії хімічної і процесової Жешувської політехніки імені Ігнація Лукасевича (Польща) [37]. Програма дає можливість змінювати теоретичні моделі, для яких проводилась ідентифікація експериментальних даних. Є можливість вибору для апроксимації алгебраїчних функцій чи сплайнів, а також методу, за яким проводиться апроксимація (Павела чи Маркварта).

У відповідності із цією програмою для проведення такої ідентифікації необхідно реалізувати такі кроки:

Етап 1. Вибір теоретичної моделі, ідентифікація якій

Етап 2. експериментальних даних проводиться. На рис.3.1 показане вікно такого вибору. В даному випадку вибрана ізотерма Ленгмюра, апроксимація реалізується з допомогою алгебраїчних функцій за методом Маркварта.

Встановлення інтервалу зміни параметрів, які використовуються в досліджуваній теоретичній моделі.

Етап 3. Введення експериментальних даних. Експериментальні дані вводяться або безпосередньо в таблицю, або експортуються із програми, де вони попередньо записані (наприклад Excel).

Етап 4. Проведення ідентифікації. В діалоговому вікні представляється можливість виведення експериментальних даних, виведення побудованого за теоретичною моделлю графіку. Окрім того є можливість виведення в окремому файлі в форматі txt обчислених значень кінетичних констант, які входять в рівняння ізотерми адсорбції, а також статистичних оцінок ідентифікації – середнє квадратичне відхилення, критерій Фішера, критерій Стюдента.

Після реалізації 4 етапу ідентифікації експериментальних даних теоретичним моделям, проводиться аналіз значень статистичних критеріїв ідентифікації і за результатами цього аналізу встановлюється, яка модель найбільш коректно описує процес адсорбції. Після вибору такої моделі, обчислені з допомогою програми масообміні константи використовуються для розрахунку реальних процесів.

2.2.Моделювання кінетики іонного обміну

Для математичного опису рівноваги іонного обміну в цій роботі використані рівняння Ленгмюра і Нікольського, які відносяться до моделей, що пояснюють процес фазової рівноваги.

Для цих типів моделей прийняті такі граничні умови:

- для змінної часу : від 0 до t ,
- для змінної концентрації компоненту в рідині: від c_0 до c_t ,

та:- для змінної часу: від 0 до t ,

- для змінної концентрації компонента в твердій фазі: від 0 до c_t .

Використання прийнятих граничних умов залежало від того, чи було розглянуто концентрацію в рідкій фазі чи також і в твердій фазі сорбенту.

Для математичного опису процесу адсорбції іонів амонію на сорбенті у складі комплексу рівнянь, які потребують сумісного вирішення, є рівняння кінетики, яке отримуємо шляхом трансформації основного рівняння масопередачі:

$$M = K_m \Delta C F \quad (2.26),$$

де M – маса речовини що перейшла із однієї фази в іншу;

K_m - коефіцієнт масопередачі, що характеризує швидкість перенесення речовини із ядра потоку однієї фази в ядро потоку іншої фази;

ΔC - рушійна сила масопередачі;

F – поверхня масообміну.

Для досліджуваного випадку (іонного обміну) в рівнянні кінетики необхідно враховувати і десорбцію, яка проходить одночасно із адсорбцією і характеризується своїм кінетичним коефіцієнтом, тому рівняння кінетики буде двохчленним.

Рушійною силою адсорбції є концентрація іонів амонію у розчині на момент часу t , рушійною силою десорбції – концентрація іонів адсорбенту на момент часу t . Поверхня масообміну є величиною, яка змінюється в часі в процесі адсорбції. Прийmemo допущення, що зміна поверхні масообміну пропорційна різниці між максимально можливою концентрацією іонів амонію в сорбенті за умов реалізації процесу і цією ж концентрацією на момент часу t . Враховуючи ці допущення і проводився подальший теоретичний аналіз.

Ізотерма Ленгмюра. Реакції типу: $M + A \rightleftharpoons MA$ описуються кінетичним рівнянням, яке розглядалося, як для рідкої фази, так і для твердої фази:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_a c_t (q_m - q_t) - k_d q_t \quad (2.27).$$

Концентрація в зерні сорбенту визначена з наступного рівняння:

$$q_t = \frac{V(c_o - c_t)}{m} \quad (2.28).$$

Рівняння Ленгмюра :

$$q_e = \frac{q_m K c_e}{1 + K c_e} \quad (2.29).$$

Вводячи в рівняння (2.27) залежність (2.28) та враховуючи, (2.3) після відповідних перетворень отримуємо:

$$-\frac{1}{k_a} \frac{dc_t}{dt} = c_t^2 + (-c_o + \frac{m}{V} q_m + \frac{1}{K}) c_t - \frac{c_o}{K} \quad (2.30).$$

Рівняння (2.30) можна представити у вигляді

$$f(c_t) = c_t^2 + (-c_o + \frac{m}{V} q_m + \frac{1}{K}) c_t - \frac{c_o}{K} \quad (2.31).$$

Розв'язуючи квадратне рівняння (2.31) через визначення дельти, її елементу, дало можливість знайти значення сталих цього рівняння, тобто c_{1L} і c_{2L} , через розкладання на прості члени залежності (2.31). Значення сталих підставляємо в рівняння (2.30), після чого розділивши змінні та проінтегрувавши, остаточно отримуємо:

$$k_a (c_{1L} - c_{2L}) t = \ln \frac{c_o - c_{1L}}{c_t - c_{1L}} \frac{c_t - c_{2L}}{c_o - c_{2L}} \quad (2.32).$$

Для того, щоб знайти залежність, яка описує зміну концентрації компоненту в рідкій фазі, виконуємо такі перетворення:

$$c_t = \frac{c_{2L}(c_{1L} - c_o) - c_{1L}(c_{2L} - c_o) e^{k_a(c_{1L} - c_{2L})t}}{(c_o - c_{2L}) e^{k_a(c_{1L} - c_{2L})t} - (c_o - c_{1L})} \quad (2.33).$$

Рівняння (2.33) може бути використане для прогнозування кінетики іонообмінної сорбції, але для використання його залишається невідомим значення константи швидкості реакції k_a . Для визначення константи швидкості реакції використаємо рівняння (2.32), представивши його у вигляді

$$t = \frac{1}{k_a(c_{1L} - c_{2L})} \ln \frac{c_o - c_{1L}}{c_t - c_{1L}} \frac{c_t - c_{2L}}{c_o - c_{2L}} \quad (2.34).$$

Як видно із рівняння (2.34) між часом t та комплексом $\ln \frac{c_o - c_{1L}}{c_t - c_{1L}} \frac{c_t - c_{2L}}{c_o - c_{2L}}$ повинна існувати лінійна залежність. Використавши експериментальні дані кінетики сорбції цю залежність можна побудувати, а

за тангенсом кута нахилу, який рівний комплексу $\frac{1}{k_a(c_{1L} - c_{2L})}$, встановити значення k_a .

Для визначення концентрації іонів амонію в твердій фазі, в рівняння (2.27) підставляємо залежність концентрації іонів амонію у рідкій фазі, яку визначаємо із балансового рівняння (2.28). Виконавши відповідні математичні перетворення отримуємо:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_a \left[\frac{m}{V} q_t^2 - \left(\frac{1}{K} + c_o + \frac{m}{V} q_m \right) q_t + c_o q_m \right] \quad (2.35).$$

Рівняння (2.35) можна представити у вигляді:

$$f(q_t) = \frac{m}{V} q_t^2 - \left(\frac{1}{K} + c_o + \frac{m}{V} q_m \right) q_t + c_o q_m \quad (2.36).$$

Рівняння (2.36) розв'язуємо через визначення дельти, її елементу та знаходження значень сталих, тобто q_{1L} і q_{2L} , через розкладання на прості відрізки. Визначенні сталі q_{1L} і q_{2L} підставляємо в рівняння (2.35), в результаті остаточно отримуємо:

$$ak_a(q_{1L} - q_{2L})t = \ln \frac{(q_{1L} - q_t)q_{2L}}{(q_{2L} - q_t)q_{1L}} \quad (2.37).$$

Для спрощення введено змінну a : $a = \frac{m}{V}$ (2.38).

Для того щоб визначити концентрацію іону амонію в зерні сорбенту рівняння (2.37) приводимо до вигляду:

$$q_t = \frac{q_{1L}q_{2L}(e^{ak_a(q_{1L}-q_{2L})t} - 1)}{q_{1L}e^{ak_a(q_{1L}-q_{2L})t} - q_{2L}} \quad (2.39).$$

Отримані залежності (2.33) та (2.39) можуть бути використані для прогнозування кінетики адсорбції іонів сорбентами за умови, що рівновага процесу описується ізотермою Ленгмюра [3].

Ізотерма Нікольського. Для ізотерми Нікольського приймаємо, що процес адсорбції іонів проходить згідно реакції $M_2 + AM_1 \Leftrightarrow M_2A + M_1$. Тобто проходить процес подвійного обміну, який описується кінетичним рівнянням:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_a c_t (q_m - q_t) - k_d q_t (c_o - c_t) \quad (2.40).$$

Аналогічно, як це зроблено раніше в процесі аналізу моделі Ленгмюра, розглядаємо рівняння, яке виникає з рівняння балансу:

$$q_t = \frac{V(c_o - c_t)}{m} \quad (2.41),$$

та рівняння ізотерми Нікольського:

$$q_e = \frac{q_m K c_e}{c_o + (K - 1)c_e} \quad (2.42).$$

Спочатку розглядаємо рідку фазу. Підставивши замість q_t у вираз (2.40) залежність, що визначається виразом (2.41), а також виконавши відповідні перетворення, отримуємо:

$$-\frac{1}{k_a} \frac{dc_t}{dt} = \left(1 - \frac{1}{K}\right) c_t^2 - \left(c_o - \frac{2}{K} c_o - \frac{m}{V} q_m\right) c_t - \frac{1}{K} c_o^2 \quad (2.43).$$

Рівняння (2.43) можна представити у вигляді:

$$f(c_t) = \left(1 - \frac{1}{K}\right) c_t^2 - \left(c_o - \frac{2}{K} c_o - \frac{m}{V} q_m\right) c_t - \frac{1}{K} c_o^2 \quad (2.44).$$

Із рівняння (2.44) визначаємо дельту, її похідну та значення сталих c_{1N} і c_{2N} . Рівняння розкладаємо на прості члени. Після визначення їх розділення змінних, отримуємо:

$$k_a \left(1 - \frac{1}{K}\right) (c_{1N} - c_{2N}) t = \ln \frac{c_o - c_{1N}}{c_t - c_{1N}} \frac{c_t - c_{2N}}{c_o - c_{2N}} \quad (2.45).$$

$$\text{Введемо змінну } z_{N1}: k_a \left(1 - \frac{1}{K}\right) (c_{1N} - c_{2N}) = z_{N1} \quad (2.46).$$

Остаточно рівняння, яке представляє залежність концентрації речовини в рідкій фазі як функцію часу, має вигляд:

$$c_t = \frac{c_{1N} (c_o - c_{2N}) e^{z_{N1} t} - c_{2N} (c_o - c_{1N})}{(c_o - c_{2N}) e^{z_{N1} t} - (c_o - c_{1N})} \quad (2.47).$$

Рівняння (2.47) може бути використане для прогнозування кінетики іонообмінної сорбції, але для використання його залишається невідомим значення константи швидкості реакції k_a , яка входить у значення константи z_{N1} (рівняння 2.46). Для визначення константи k_a використаємо рівняння (2.45), представивши його у вигляді

$$t = \frac{1}{k_a \left(1 - \frac{1}{K}\right) (c_{1N} - c_{2N})} \ln \frac{c_o - c_{1N}}{c_t - c_{1N}} \frac{c_t - c_{2N}}{c_o - c_{2N}} \quad (2.48).$$

Як видно із рівняння (2.48) між часом t і комплексом $\ln \frac{c_o - c_{1N}}{c_t - c_{1N}} \frac{c_t - c_{2N}}{c_o - c_{2N}}$ повинна існувати лінійна залежність. Використавши експериментальні дані кінетики сорбції цю залежність можна побудувати і за тангенсом кута нахилу, який рівний комплексу $k \frac{1}{k_a \left(1 - \frac{1}{K}\right) (c_{1N} - c_{2N})}$

встановити значення k_a .

Для встановлення значення середньої концентрації іонів амонію в твердій фазі з рівняння (2.41) визначаємо c_t і підставляємо його значення в рівняння (2.40). Отримаємо:

$$\frac{1}{k_a} \frac{dq_t}{dt} = \frac{m}{V} \left(1 - \frac{1}{K}\right) q_t^2 - \left(\frac{m}{V} q_m + c_o\right) q_t + c_o q_m \quad (2.49),$$

Рівняння (2.49) можна представити у вигляді:

$$f(q_t) = \frac{m}{V} \left(1 - \frac{1}{K}\right) q_t^2 - \left(\frac{m}{V} q_m + c_o\right) q_t + c_o q_m \quad (2.50).$$

Квадратне рівняння (2.50) вирішуємо через обчислення дельти, її похідної та сталих q_{1N} та q_{2N} . Розкладаємо рівняння на прості члени з метою розв'язання підінтегрального рівняння. Знайдені значення сталих цих простих членів підставляємо в рівняння (2.48), розділяємо змінні, інтегруємо в границях, відповідних для цієї моделі. В результаті отримуємо залежність:

$$k_a \frac{m}{V} \left(1 - \frac{1}{K}\right) (q_{1N} - q_{2N}) t = \ln \frac{(q_{2N} - q_t) q_{1N}}{(q_{1N} - q_t) q_{2N}} \quad (2.51).$$

Вводимо змінну z_{N2} з метою спрощення перетворень:

$$k_a \frac{m}{V} \left(1 - \frac{1}{K}\right) (q_{1N} - q_{2N}) = z_{N2} \quad (2.52).$$

Остаточно після перетворення рівняння (2.51) і після введення змінної z_{N2} , отримано залежність у вигляді:

$$q_t = \frac{q_{1N}q_{2N}(e^{z_{N2}t} - 1)}{q_{2N}e^{z_{N2}t} - q_{1N}} \quad (2.53)$$

Отримані залежності (2.47) та (2.53) можуть бути використані для прогнозування кінетики адсорбції іонів сорбентами за умови, що рівновага процесу описується ізотермою Нікольського.

Таким чином, отримані розрахункові формули для прогнозування кінетики іонообмінної адсорбції іонів із розчину та кінетики насичення сорбенту іоном в результаті іонообмінної сорбції представлені у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Розрахункові формули для прогнозування кінетики вилучення іонів із розчину та кінетики насичення сорбенту іонами

	Рівновага описується ізотермою Ленгмюра	Рівновага описується ізотермою Нікольського
Середня концентрація іонів амонію в рідкій фазі	$c_t = \frac{c_{2L}(c_{1L} - c_o) - c_{1L}(c_{2L} - c_o)e^{k_a(c_{1L} - c_{2L})t}}{(c_o - c_{2L})e^{k_a(c_{1L} - c_{2L})t} - (c_o - c_{1L})}$	$c_t = \frac{c_{1N}(c_o - c_{2N})e^{z_{N1}t} - c_{2N}(c_o - c_{1N})}{(c_o - c_{2N})e^{z_{N1}t} - (c_o - c_{1N})}$
Середня концентрація іонів амонію в сорбенті	$q_t = \frac{q_{1L}q_{2L}(e^{a k_a(q_{1L} - q_{2L})t} - 1)}{q_{1L}e^{a k_a(q_{1L} - q_{2L})t} - q_{2L}}$	$q_t = \frac{q_{1N}q_{2N}(e^{z_{N2}t} - 1)}{q_{2N}e^{z_{N2}t} - q_{1N}}$

Для правомірності використання цих рівнянь необхідно на першому етапі встановити якого типу ізотерма найбільш точно описує процес іонообмінної сорбції іону на досліджуваному типі природного сорбенту. Ці дослідження проводились із допомогою розробленої у Жешувській політехніці методики ідентифікації експериментальних даних теоретичним моделям адсорбції. В подальшому використовуючи експериментальні дані кінетики сорбції необхідно із використанням рівнянь (2.44) та (2.48) встановити значення константи швидкості реакції k_a , яка входить у рівняння (2.47)[48].

2.3. Моделювання іонообмінного процесу в умовах ідеального витіснення

Для моделювання процесу насичення іонообмінного матеріалу використовувались моделі Томаса та Адамс-Богарта[41]. Лінеаризована модель Томаса представлена рівнянням:

$$\ln\left(\frac{C_{in}}{C_{eff}} - 1\right) = \frac{k_{Th}q_0X}{Q} - \frac{k_{Th}C_{in}}{Q}V_{eff}, \quad (2.54),$$

де C_{eff} та C_{in} – відповідно концентрація в момент часу t та початкова концентрація, мг/дм³;

q_0 – максимальна концентрація речовини в твердій фазі, мг/г; X – кількість

іонообмінного матеріалу в колоні, г;

Q – об’ємна витрата, $\text{дм}^3/\text{с}$;

V_{eff} – прокачаний об’єм, дм^3 ;

k_{Th} – кінетична константа Томаса, $\text{дм}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$.

Лінеаризована модель Адамса-Богарта має вигляд:

$$\ln \frac{C_{\text{eff}}}{C_{\text{in}}} = k_{AB} C_{\text{in}} t - k_{AB} N_0 \frac{Z}{U_0}, \quad (2.55),$$

де Z – висота шару іонообмінного матеріалу колони, м;

U_0 – приведена швидкість, $\text{см}/\text{хв}$;

N_0 – максимальна концентрація речовини в твердій фазі, $\text{мг}/\text{дм}^3$;

k_{AB} – кінетична константа Адамса-Богарта, $\text{г}/\text{с}$.

2.4. Аналіз фізико-хімічних властивостей природних сорбентів та їх модифікованих форм

Рентгенофазовий аналіз. За даними рентгенофазового аналізу, природна глина Язівського родовища складена монтморилонітом, гідрослюдою, хлоритом та каолінітом. Монтморилоніт і гідрослюда є основними мінералами пелітової фракції, а хлорит і каолініт містяться у незначній кількості (рис.2.1, 2.3).

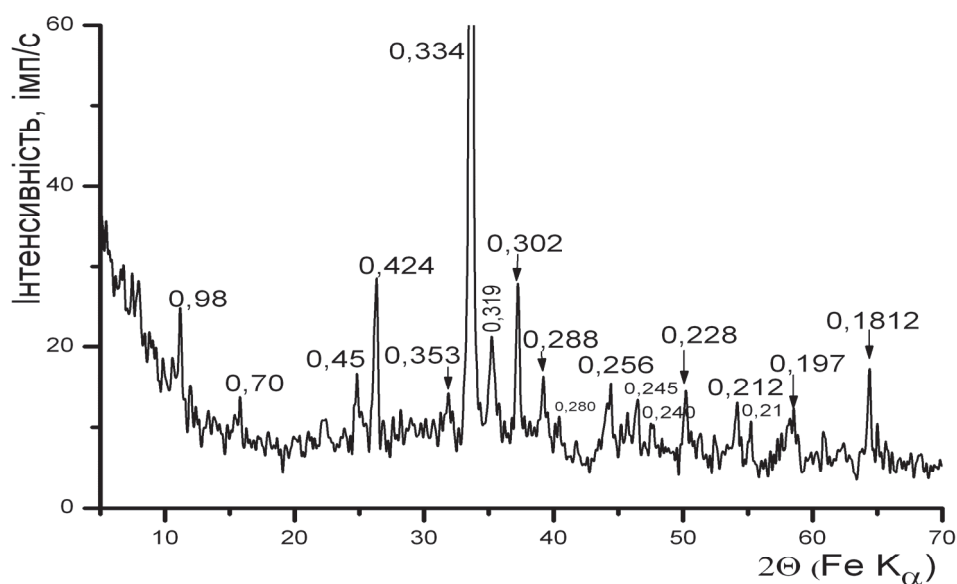


Рисунок 2.1 – Дифрактограма природної глини ($d < 0,25$ мм)

Дифрактометричні дослідження глинистих зразків проводили для двох фракцій: $\leq 0,25$ мм, $\leq 0,4$ мм, оскільки дослідженнями зразків з дрібною фракцією була недостатньо зафіксована зміна глинистої матриці, яка відбулась в процесі модифікування.

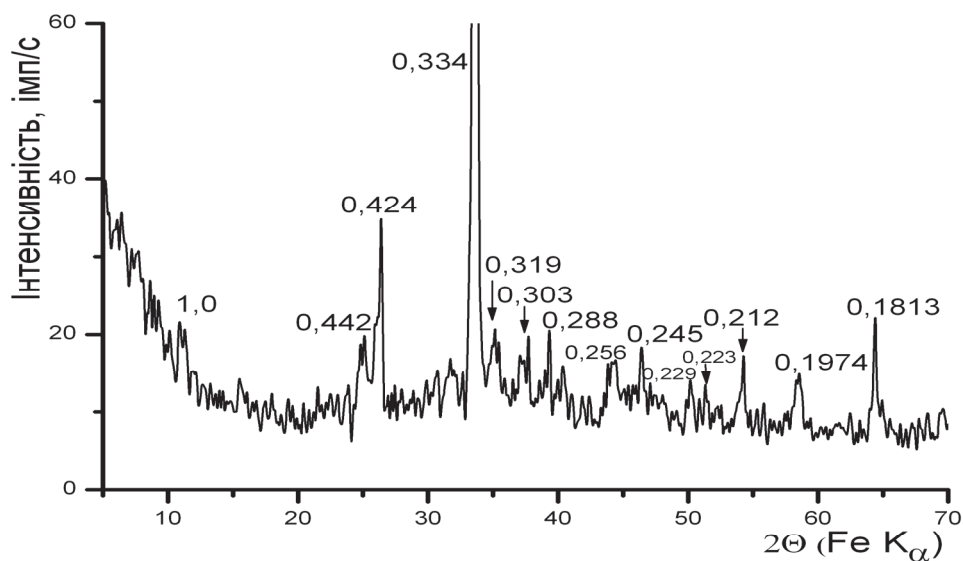


Рисунок 2.2 – Дифрактограма модифікованого зразка ($d < 0,25$ мм)

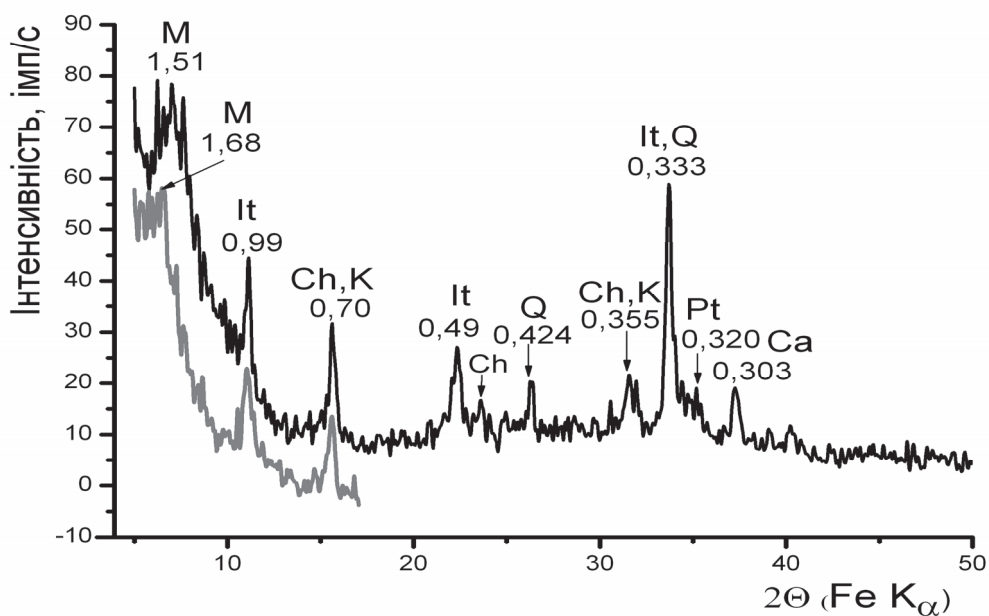


Рисунок 2.3 – Дифрактограма природного зразка ($d < 0,004$ мм):
 М – монтморилоніт; Іт - гідролюда; Ch- хлорит;
 К - каолініт; Q – кварц; Са - кальцит.

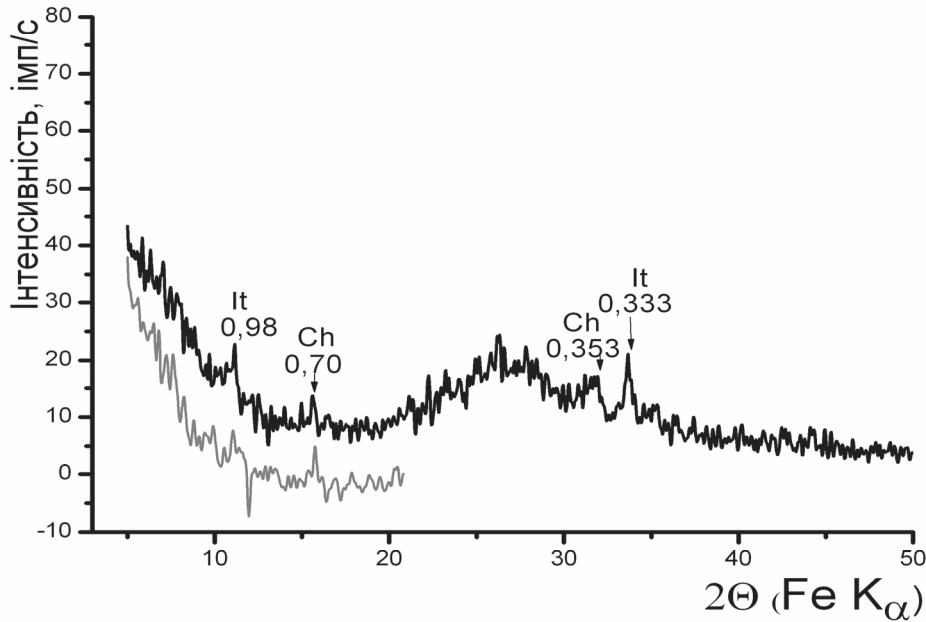


Рисунок 2.4– Дифрактограма модифікованого зразка ($d < 0,004\text{мм}$)

Для природної бентонітової глини *монтморилоніт* виявлено за рефлексом (001), міжплощинна віддаль якого на дифрактограмі вихідного препарату становить 1,51 нм, за умови насичення етиленгліколем зсувається до 1,68 нм, а в термічно оброблених препаратах – до 0,98 нм. Розмита форма цього рефлексу та серія мало інтенсивних ліній поганої роздільної здатності є ознаками вмісту в структурі монтморилоніту хлоритних пакетів.

Гідрослюда ідентифікована на дифрактограмах вихідних препаратів за рефlekсами 0,98; 0,49; 0,331 нм, які не змінюють положення після насичення етиленгліколем та термообробки.

Хлорит діагностований за базальними відбитками 1,38–1,42; 0,70; 0,47; 0,35 нм на дифрактограмах вихідних препаратів, які не зміщуються після насичення етиленгліколем. На дифрактограмах вихідних препаратів базальний рефлекс хлориту 1,38 нм збігається з інтенсивною лінією монтморилоніту.

Для ідентифікації *каолініту*, визначальні рефлекси якого (0,71 і 0,357 нм) збігаються з хлоритовими на дифрактограмі вихідного препарату, проводили відпалювання пелітової фракції за $T=550^\circ\text{C}$ впродовж 1 години. Оскільки за такої температури, каолініт є нестійкий, його рефлекси на дифрактограмі відпаленого препарату відсутні.

У пелітовій та алевро-пелітовій (менше 0,25 мм) фракціях природної глини Язівського родовища присутні і неглинисті мінерали: кварц, визначений за серією рефлексів (0,42; 0,334; 0,245; 0,228; 0,212; 0,1973; 0,1812 нм); кальцит (0,353; 0,302); домішки польового шпату (0,318–0,320 нм) та доломіту (0,289; 0,268; 0,240 нм) (рис. 2.4).

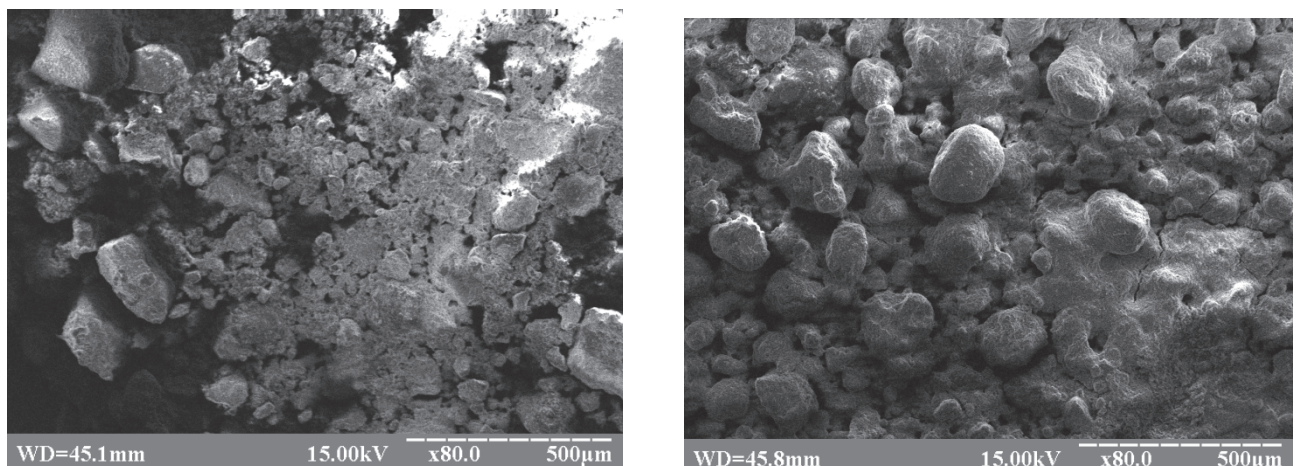
У *модифікованій глині* (після обробки глинистої матриці хлорним залізом) на дифрактограмі фракції 0,25 мм спостерігається малоінтенсивна лінія 0,303 нм, що є визначальною для кальциту. Це можна пояснити значно

пониженим вмістом останнього у залізовмісній глині (в порівнянні із природною).

На дифрактограмметричних кривих (вихідної та насиченої етиленгліколем) пелітової фракції залізовмісної глини спостерігається значне погіршення дифракційної картини глинистих мінералів в області 22–34° кутів дифракції.

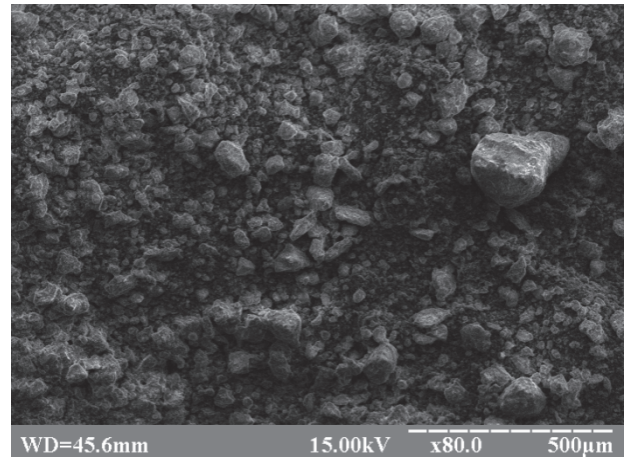
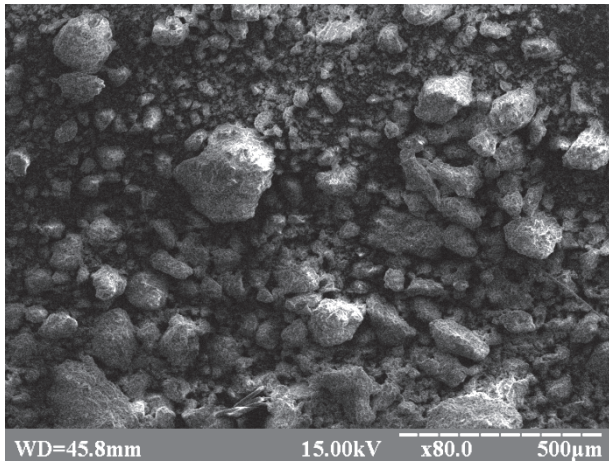
Погіршення рентгенограм глинистої фракції досліджених зразків обумовлене вмістом дисперсних чи колоїдних оксидів та гідроксидів заліза у вільній формі, які сорбуються глинистими частинками і після виділення фракції осаджуються з частинками глинистих мінералів, перешкоджаючи проявленню їх рефлексів на рентгенограмах [34,46].

Аналіз рельєфу поверхні сорбентів. На одержаних мікрофотографіях (рис. 2.6–2.9) чітко проявляється вплив процесу гідрофобізації. Видно, що високодисперсний пірогенний кремнезем, використаний як гідрофобізатор, обволікає кожен частинку мінералу. Проходить, так зване, капсулювання частинок природного мінералу. Також можна сказати, що одночасно відбувається збільшення дисперсності зразка.

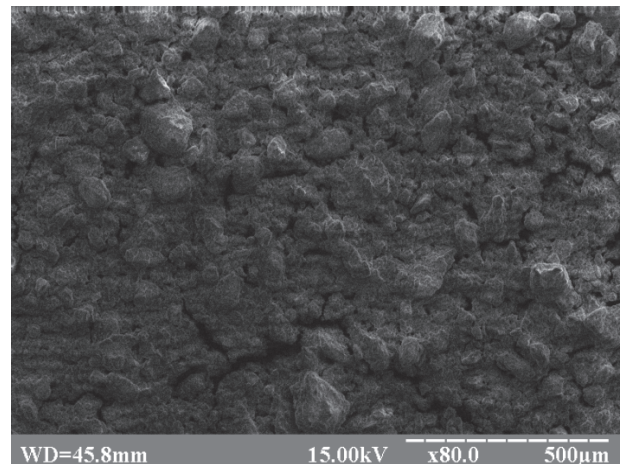
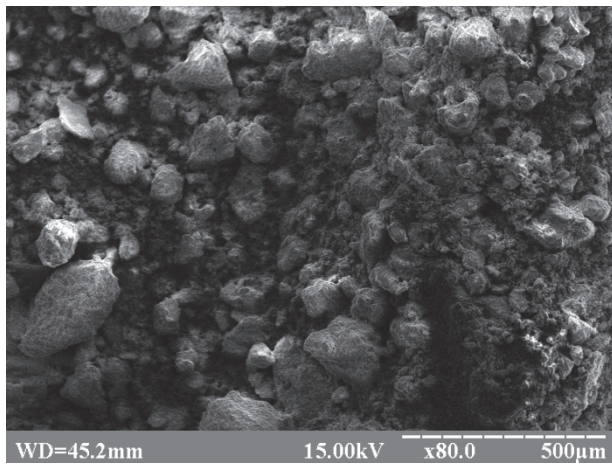


а) б)
Рисунок 2.6 – Мікрофотографії черепашника: а) природна форма;
б) гідрофобізована форма

Структура черепашника є класичною для карбонатів (вміст CaCO_3 становить 97%) зерниста з частинками вапнякового мулу. Згідно з класифікацією Пауерса, черепашник належить до структури калькаренітового вапняку, який містить детритові зерна (обломки древніх порід), а також органогенні зерна, які складаються із залишків водоростей, молюсків та інших залишків організмів. Дуже часто дослідження глинистих матеріалів приводять саме у порівнянні з мінералами карбонатного типу [31,34,35]



а) б)
Рисунок 2.7 – Мікрофотографії природної глини: а) природна форма; б) гідрофобізована форма



а) б)
Рисунок 2.8 – Мікрофотографії глини модифікованої хлоридом заліза(III): а) природна форма; б) гідрофобізована форма

Розглянувши роботи Осіпова [46] і його класифікацію, можна зробити висновок, що зразки карбонатомісної природної та модифікованої форм належать до скелетної мікроструктури. Основними твердими структурними елементами є зерна кварцового складу та польового шпату, які утворюють скелет мінералу, вони покриті глинистими частинками у вигляді «сорочок». Зерна первинних мінералів контактують між собою через глинисті частинки («сорочки»). В місцях контакту нагромаджуються найбільш тонкодисперсні зерна та мікроагрегати глинистих частинок.

На мікрофотографії зразку природної глини спостерігаємо дрібні пластівцеподібні агрегати та лусочки монтморилоніту, а також тонкі пластинки гідролюди.

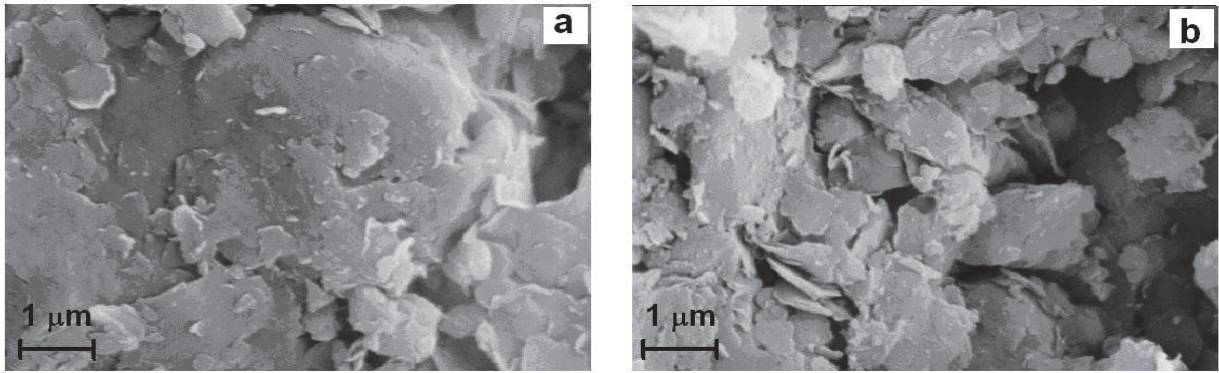


Рисунок 2.9 – Мікрофотографії зразків а) природної глини; б) глини, модифікованої хлоридом заліза(III)

На мікрофотографії зразку модифікованої глини спостерігаємо крупні пластівцеподібні агрегати частинок монтморилоніту, від яких відходять голкоподібні частинки гідрослюди, а також багато дрібних точкових частинок гідроксидівзаліза.

Вміст в зразку аморфних сполук з частинками розміром менше 1μ погіршує діагностику глинистих мінералів, їх присутність сприяє коагуляції частинок. Не закристалізовані або слабо закристалізовані сполуки гідроксиду заліза практично неможливо діагностувати за допомогою електронного мікроскопа, оскільки вони утворюють на пластині туманоподібні безструктурні плями, сіру плівку [240].

Аналіз площі питомої поверхні та насипної густини сорбентів.

Питому поверхню сорбентів визначали методом низькотемпературної адсорбції азотом (метод БЕТ) [34]. Дослідний сорбент покривали шаром чистого азоту за температури рідкого азоту та за різних тисків. За рівнянням БЕТ визначали об'єм азоту, необхідний для покриття поверхні сорбенту мономолекулярним шаром газу. Виходячи з визначеного значення об'єму адсорбованого азоту, визначали поверхню аналізованої проби.

Результати проведених досліджень (таб.2.2) показали, що площа питомої поверхні зразків природної та модифікованої розчином $FeCl_3$ глини суттєво відрізняється. Можна стверджувати, що модифікування глинистої матриці приводить до зміни питомої поверхні сорбційного матеріалу в сторону її зростання.

Важливим показником сорбційного матеріалу є його насипна густина. Згідно методики [48] у попередньо зважений скляний циліндр з листа паперу без струшувань, обережно насипали порошок в циліндр до мітки. Дали йому постояти 10 хв, і в процесі зменшення його об'єму в циліндрі знову добавляли порошок до мітки. Після цього обережно лінійкою знімали надлишок порошкоподібного сорбенту. Циліндр зважували (результати в грамах із точністю до сотих).

Як видно з таблиці 2.2, гідрофобізація високодисперсним пірогенним кремнеземом вже в кількості 10% збільшує питому поверхню. Відповідно із збільшенням частки внесення гідрофобізуючого агента буде збільшуватись питома поверхня, а як наслідок - покращуватись сорбційні властивості.

Насипна густина зразків відповідно зменшується у випадку внесення гідрофобізатора. Значення насипної густини залізовмісного зразка є нижчим від природного. Це свідчить про збільшення дисперсності матеріалу в процесі його модифікування.

Таблиця 2.2 – Площа питомої поверхні та насипна густина природних та модифікованих зразків

Сорбент	Площа питомої поверхні, (м ² /г)		Насипна густина, (г/дм ³)	
	d≤0,25мм	d≤0,125мм	d≤0,25мм	d≤0,125мм
Природна глина	25	28	667	572
Гідрофобізована природна глина	52	55	402	341
Модифікована глина	64	70	563	438
Гідрофобізована глина, модифікована FeCl ₃	85	91	287	248
Черепашник	23	30	882	757
Гідрофобізований черепашник	49	52	690	372
Гідрофобізатор (орісіл АМ1-300)	300		50	

2.5. Термогравіметричні дослідження сорбентів

Термічну стійкість зразків досліджували на приладі DERIVATOGRAPHQ – 1500. Зразки аналізували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 10⁰С/хв до 800⁰С в атмосфері повітря. Маса зразків становила 200 мг. Еталонною речовиною був Al₂O₃.

Згідно даних диференційного термічного аналізу природної глини (крива ДТА) (рис.2.10) в області температур 20 – 140⁰С виділяється фізично зв'язана волога. Цей процес супроводжується появою чіткого ендотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом за температури 75⁰С. Згідно даних термогравіметричного аналізу природної глини (ТГ) втрата маси на цій ділянці складає 0,9%.

В температурному інтервалі 140 – 245⁰С відбувається втрата хімічно зв'язаної адсорбентом води. Цей процес супроводжується появою нечіткого ендоефекту на кривій ДТА. Згідно даних термогравіметричного аналізу втрата маси складає 0,23%.

В температурному інтервалі 245 – 440⁰С згідно даних ДТА втрату маси можна пов'язати з процесами окиснення та згорання органічних залишків, які містяться у зразку. Цей процес супроводжується появою двох екзотермічних ефектів на кривій ДТА з максимумом за температури 285⁰С і 400⁰С. Втрата маси на цій ділянці складає 1,01%.

За даними термогравіметричного аналізу в області температур 440 – 615⁰С відбувається втрата маси зразка, яка супроводжується появою чіткого

ендотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом за температури 540°C, яку можна пов'язати з розкладом $MgCO_3$. Втрата маси складає – 2,6%.

В температурному інтервалі 615 - 840°C за даними ДТА відбувається втрата маси за рахунок розкладу $CaCO_3$, що супроводжувалося появою ендотермічного ефекту з максимумом за температури 810°C. Втрата маси складає – 8,8%.

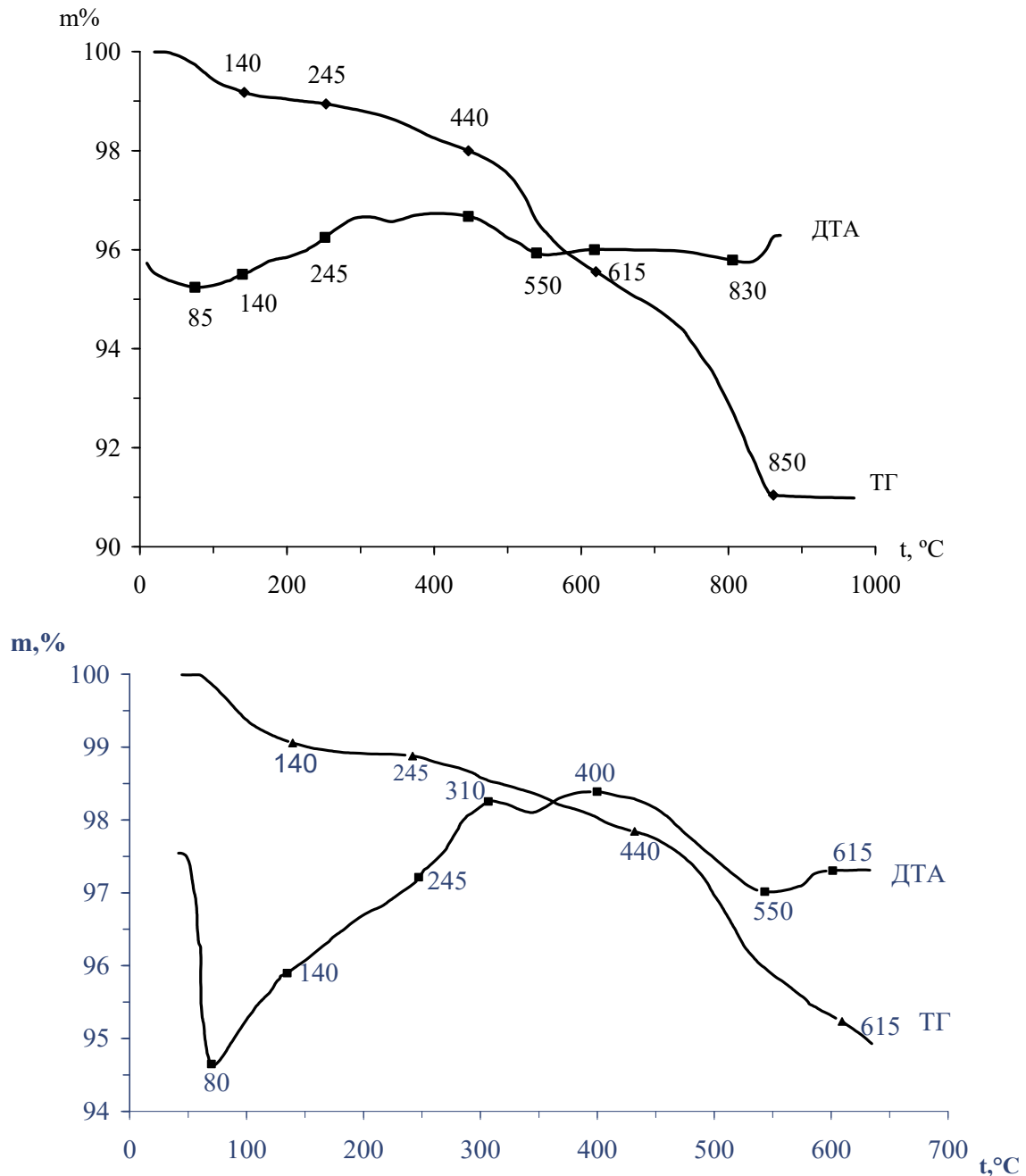


Рисунок 2.10– ТГ та ДТА криві зразка природної глини

В області температур 840 – 1000°C нагрівання зразка не супроводжується втратою маси на кривій ТГ. Однак, цей процес супроводжується появою ендоефекту на кривій ДТА, що відповідає аморфізації, тобто руйнуванню кристалічної ґратки структури.

Результати аналізу зразка глини, модифікованої хлоридом заліза(III), представлені на рис.2.11.

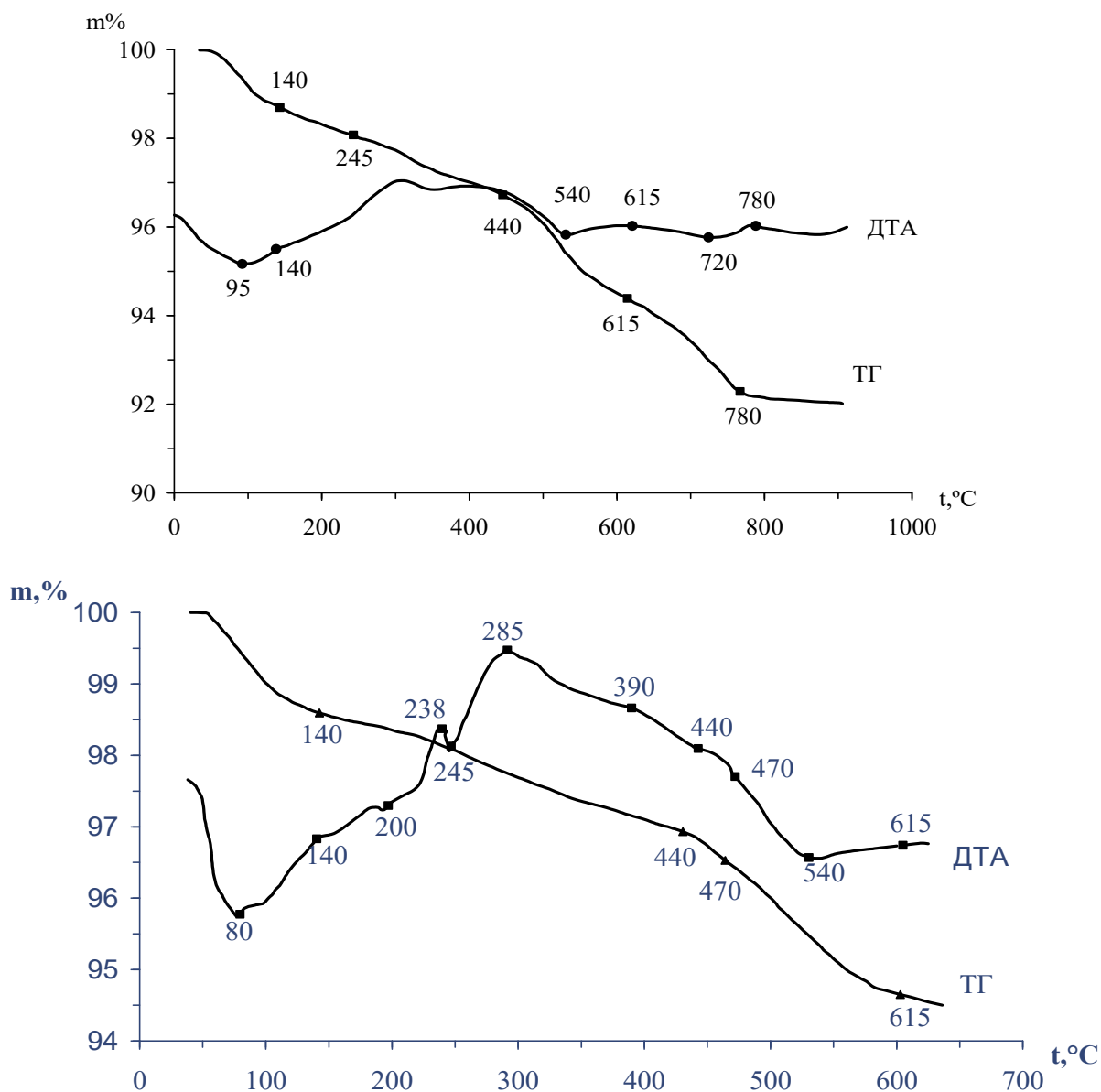


Рисунок 2.11 – ТГ та ДТА криві зразка глини, модифікованого хлоридом заліза(III)

Згідно даних кривої ДТА в області температур 20 – 150°C з'являється ендотермічний ефект з максимумом 80°C, появу якого можна пояснити виділенням фізично зв'язаної води. Втрата маси на цій стадії становить 1,4%. Згідно даних диференційного термогравіметричного аналізу максимальна втрата маси відповідає температурі 90°C.

Вміст сорбованої вологи згідно даних термогравіметричного аналізу в залізовмісному зразку є більшим порівняно із вмістом вологи зразка природної глини, що свідчить про вищу сорбційну здатність модифікованого зразку відносно води.

В температурному інтервалі 150 – 245°C на відміну від зразка

природної глини протікає ряд складних процесів, яким відповідає втрата хімічно зв'язаної води та розклад гідроксиду заліза(III). Ці процеси згідно даних диференційного термічного аналізу супроводжуються появою ряду ефектів на кривій ДТА. Ендотермічний ефект в області температур 150 – 220°C з максимумом за температури 200°C відповідає процесу втрати хімічно зв'язаної вологи та розкладу $\text{Fe}(\text{OH})_3$ з утворенням $\text{FeO}(\text{OH})$. В результаті відбувається процес кристалізації гідроксиду заліза(III) з кубічної структури $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в ромбічну $\text{FeO}(\text{OH})$.

Екзотермічний ефект в області температур 220 – 245°C з максимумом за температури 238°C відповідає процесу утворення моногідроксиду заліза(III) (ромбічна структура кристалів). Втрата маси в області температур 150 – 245°C складає згідно даних ТГ 0,55%.

В температурному інтервалі 245 – 440°C спостерігається втрата маси, пов'язана з окисненням органічних залишків, присутніх в зразку. Про це свідчить поява двох екзотермічних ефектів з максимумами за температури 285°C та 390°C. Втрата маси на цій стадії становить 1,23%.

В температурному інтервалі 440 – 615°C згідно даних ТГ втрата маси складає 2,4% маси зразка, що можна пов'язати з рядом складних процесів, які відсутні у зразку природної глини: розкладом MgCO_3 , деструкції $\text{FeO}(\text{OH})$ та його кристалізації. Ці процеси супроводжуються появою двох ефектів на кривій ДТА. В області температур 440 – 470°C на кривій ДТА з'являється екзотермічний ефект, його появу можна пояснити утворенням кристалів оксиду заліза (III) (Fe_2O_3) (з тригональною структурою). Втрата маси на цій стадії складає 0,4%. В області температур 470 – 615°C з'являється глибокий ендотермічний ефект з максимумом за 540°C, появу якого можна пов'язати з розкладом карбонату магнію. Втрата маси на цій стадії складає 2%.

Втрату маси в температурному інтервалі 615–800°C можна пов'язати з процесом розкладу CaCO_3 та залишків хлористого кальцію (CaCl_2). На відміну від природного зразка максимум ендоефекту цього процесу зсунутий в область нижчих температур і проявляється за температури 720°C, втрата маси при цьому складає 4,2%. Це свідчить про те, що вміст CaCO_3 в зразку залізовмісної глини є значно нижчим в порівнянні з вмістом CaCO_3 в природному зразку (8,8%), що пояснюється умовами технології процесу виготовлення зразку.

В області температур 800–1000°C спостерігається поява ендоефекту, який можна пов'язати з процесами аморфізації та розкладу залишків CaCO_3 , що супроводжується незначною втратою маси на кривій ТГ.

На основі порівняння даних термогравіметричного та диференційного термічного аналізу природної та модифікованої глини можна зробити висновок, що термоліз зразків протікає за подібним механізмом (рис.2.12).

Однак, на кривій ДТА зразка модифікованої глини на певних етапах термолізу з'являються додаткові ефекти, які відсутні на термограмах природної глини. Появу цих ефектів та більш інтенсивну втрату маси зразка на відповідних стадіях деструкції, можна пояснити процесами розкладу та

кристалізації відповідних сполук заліза, якими був збагачений модифікований зразок в процесі модифікування.

Результати аналізу зразка черепашника представлені на рис. 2.13

Згідно даних диференційного термічного аналізу (ДТА) в області температур 20 – 140°C виділяється фізично зв'язана вода. Цей процес супроводжується появою чіткого ендотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом за температури 70°C. Згідно даних термогравіметричного аналізу втрата маси на цій стадії становить 0,2%.

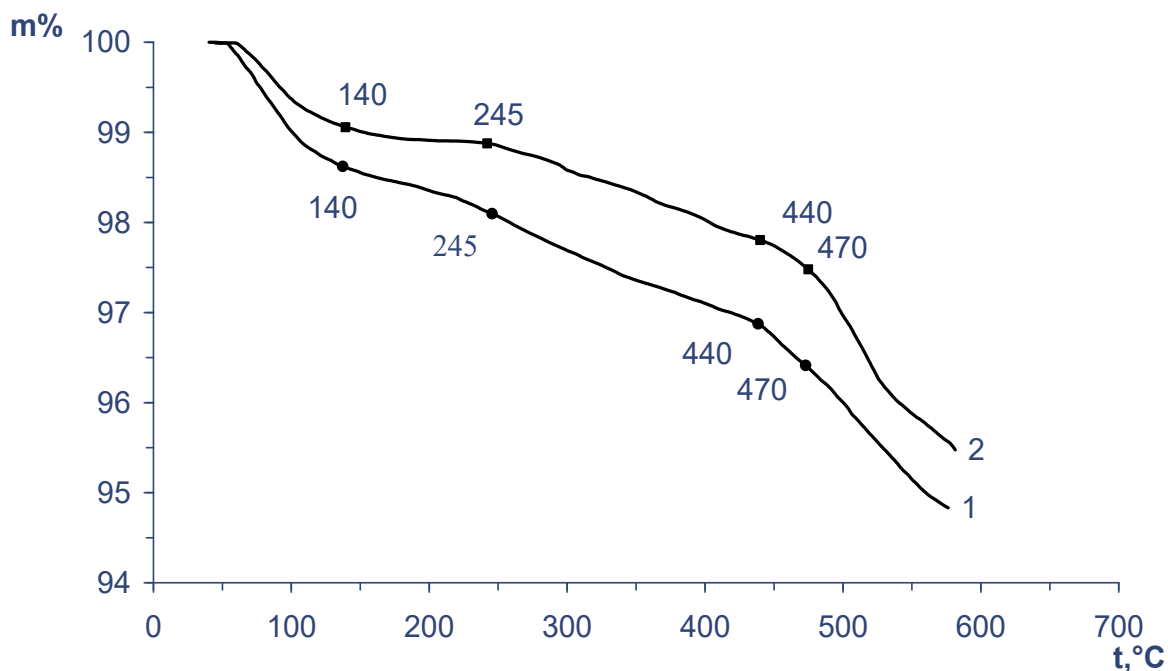


Рисунок 2.12 – ТГ криві зразків: 1- ТГ крива зразка глини, модифікованого хлоридом заліза(III); 2 – ТГ крива зразка природної глини

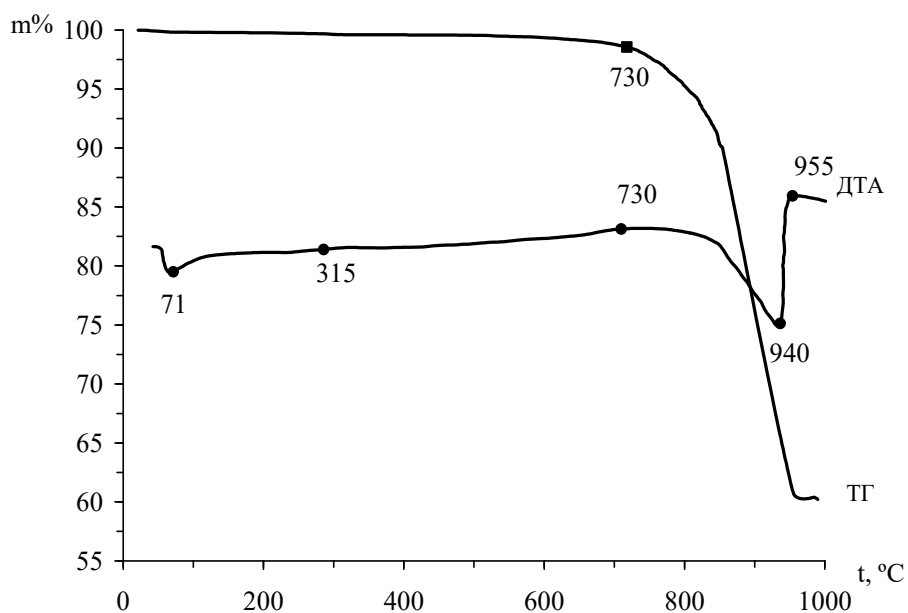


Рисунок 2.13 – ТГ та ДТА криві зразка черепашника

В температурному інтервалі 140 – 315°C на кривій ДТА з'являється нечіткий ендоефект, який можна пов'язати з виділенням хімічно зв'язаної води. Втрата маси на цій стадії становить 0,1%.

В області температур 435 – 730°C втрату маси на кривій ТГ, яка супроводжується появою слабого екзоефекту на кривій ДТА, можна пояснити процесами окислення органічних залишків, які містились в зразку. Втрата маси на цій стадії становить 1,2%.

Втрата маси в температурному інтервалі 730 – 955°C супроводжувалась появою глибокого ендотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом за температури 940°C. Цей процес можна пояснити протіканням процесів розкладу карбонату кальцію [47]. Втрата маси на цій стадії складає 37,6%.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Проводились дослідження адсорбційного очищення забруднених іонами важких металів промислових стоків. Запропонована технологічна складається із двох стадій (двох комбінованих і взаємопов'язаних між собою процесів):

1. Адсорбція іонів важких металів природними сорбентами в апараті з мішалкою.
2. Флокуляційне осадження відпрацьованих сорбентів.

Визначали ступінь поглинання іонів Cr^{3+} , Ni^{2+} і Zn^{2+} природним сорбентом – бентонітовою глиною другого продуктивного шару Дашуківського кар'єру Черкаської області, при дозуванні сорбенту $5 \div 20 \text{ г/дм}^3$. Мінеральний склад глини наступний: другий горизонт представлений в основному, монтморилонітом (70-95%) та домішками високодисперсних кальциту та кварцу. Початкові концентрації іонів важких металів у модельних розчинах становили 250, 500, 1000, 1500 мг/дм^3 . Такі концентрації характерні для відпрацьованих вод гальванічного, протравного-фарбувального та шкіряно-хутрового виробництв [16,27,35,49].

3.1. Дослідження процесу адсорбції іонів важких металів природними дисперсними сорбентами

Дослідження сорбції іонів важких металів на природному сорбенті в статичних умовах і в умовах постійного перемішування. Було визначено залишкову концентрацію іонів важких металів у випадку, якщо на однаковому шарі адсорбенту поглинається стічна вода з різною концентрацією іонів хрому (III), нікелю (II) або ж цинку (II). На представлених графіках концентрація вихідного розчину Me^{X+} становила 500 мг/дм^3 , кількість дозованого сорбенту становила 5 г. Робоча температура дослідів становила 20°C; кількість обертів мішалки – 70-80 обертів за хвилину; тривалість процесу адсорбції змінювалась від 1 год до 12 год. Відбір та аналіз проб здійснювали по годинно. Результати досліджень наведені на рис. 3.1–3.3.

Загалом, результати проведених експериментів свідчать, що максимальна сорбція іонів важких металів відбувається впродовж 24 годин у статичних умовах; а в умовах ідеального перемішування значення залишкових концентрацій практично не змінюється після 6 години перемішування. Максимальне поглинання відбувається впродовж 0,5 – 7 год.; але за концентрацій іонів важких металів у стоках менше ніж 500 мг/дм^3 процес адсорбції відбувається більш рівномірно у часі. У випадку збільшення концентрації іонів металу і однаковому дозуванні сорбенту ефективність адсорбції зменшується, оскільки відбувається насичення (заповнення) поверхні мінералу адсорбатом, що підтверджує поверхневий характер сорбції.

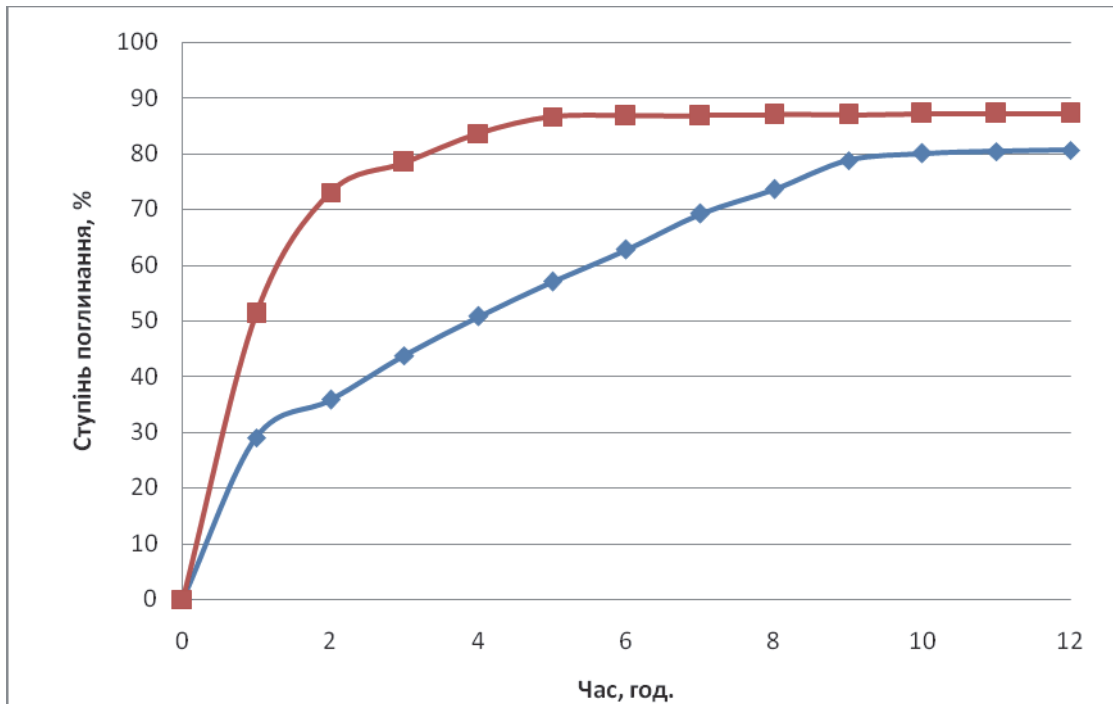


Рисунок 3.1 – Зміна ступеня адсорбції іонів хрому(III) в часовому інтервалі 0–12 годин: —◆— статичні умови; —■— умови ідеального перемішування

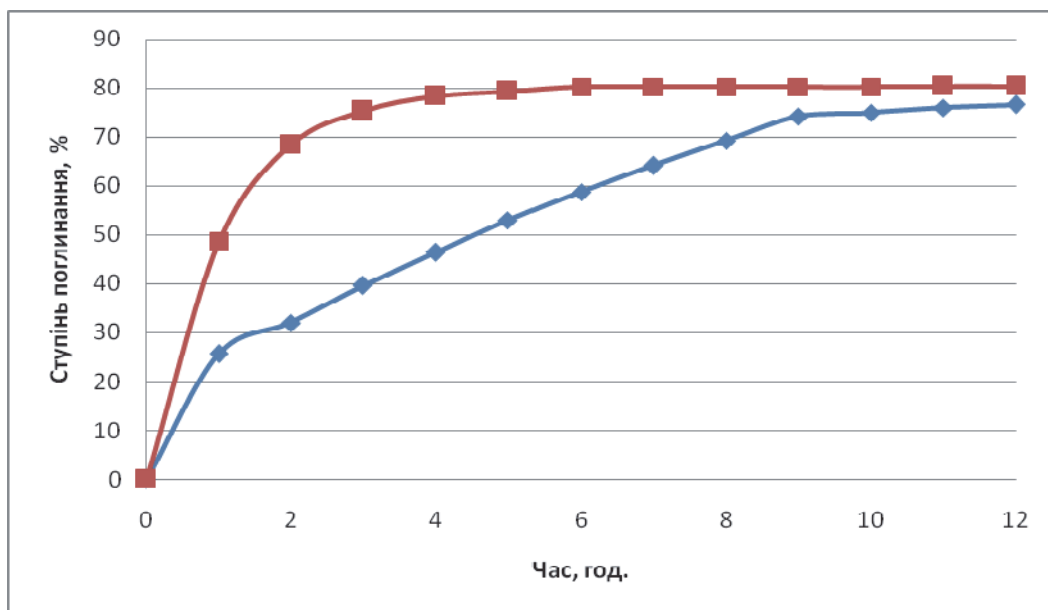


Рисунок 3.2 – Зміна ступеня адсорбції іонів нікелю (II) в часовому інтервалі 0–12 годин: —◆— статичні умови; —■— умови ідеального перемішування

Представлені результати свідчать, що для досліджуваних концентрацій поглинання іонів хрому становить 80,6% і 87,2% коли процес реалізується в умовах перемішування. Максимальна сорбція досягається через 6 годин, тобто процес прискорюється як мінімум вдвічі.

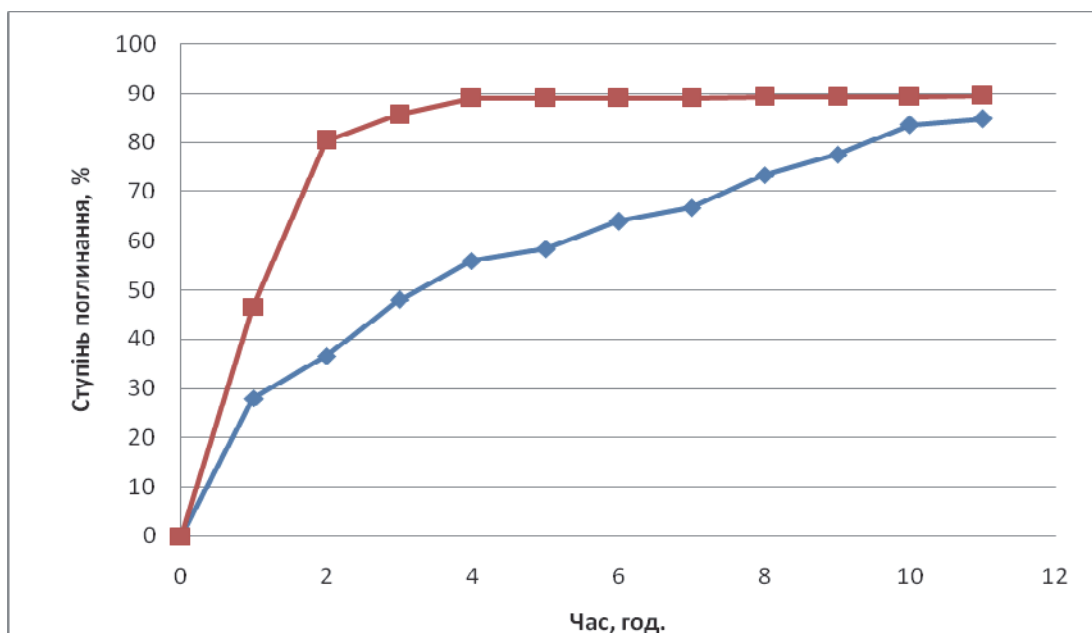


Рисунок 3.3 – Зміна ступеня адсорбції іонів цинку (II) в часовому інтервалі 0–12 годин: : —◆— статичні умови; —■— умови ідеального перемішування

Аналіз експериментальних даних показує що залежність максимального поглинання іонів важких металів впродовж перших двох годин незалежно від природи іону та умов перемішування ідентична. Порівняння результатів дозволяє стверджувати про найбільшу ступінь поглинання сорбентом іонів цинку (89,8 максимальна ступінь очищення), а найменшу - іонів нікелю (80,4%). Крім скорочення тривалості процесу, постійне перемішування збільшує максимальне поглинання іонів важких металів на 5-10% [3].

Наступним етапом дослідження було встановлення впливу кількості (доза) адсорбенту на глибину перебігу сорбції. Як видно з графіків (рис.3.4-3.6) та експоненціальних залежностей, ефективність адсорбції зростає у випадку збільшення дози адсорбенту, що пояснюється збільшенням поверхні, на якій проходить сорбція. Слід відмітити функціональне відставання приросту питомої адсорбції від приросту маси адсорбенту, що вказує на переважно поверхневий характер сорбції [50]. Такий параметр як доза адсорбенту, не може бути універсально визначеним за цими залежностями. У випадку врахування якісного складу забрудненої води, початкової та бажаної кінцевої концентрації поллютанту у водній фазі, кількості глинистого мінералу, що витрачається для очищення, може варіюватися, але в середньому раціональною є норма 5...12,5 г/дм³ за концентрації іонів металу 500 мг/дм³, а збільшення дози понад зазначеної величини є малоефективним.

Порівняння наведених вище залежностей свідчить, що найбільше збільшення ступеня адсорбції залежно від кількості сорбенту спостерігають у випадку адсорбції іонів цинку, одночасно в цьому варіанті відмічається найбільше зменшення приросту питомої адсорбції у випадку дозування

сорбенту більш ніж 10 г/дм³.

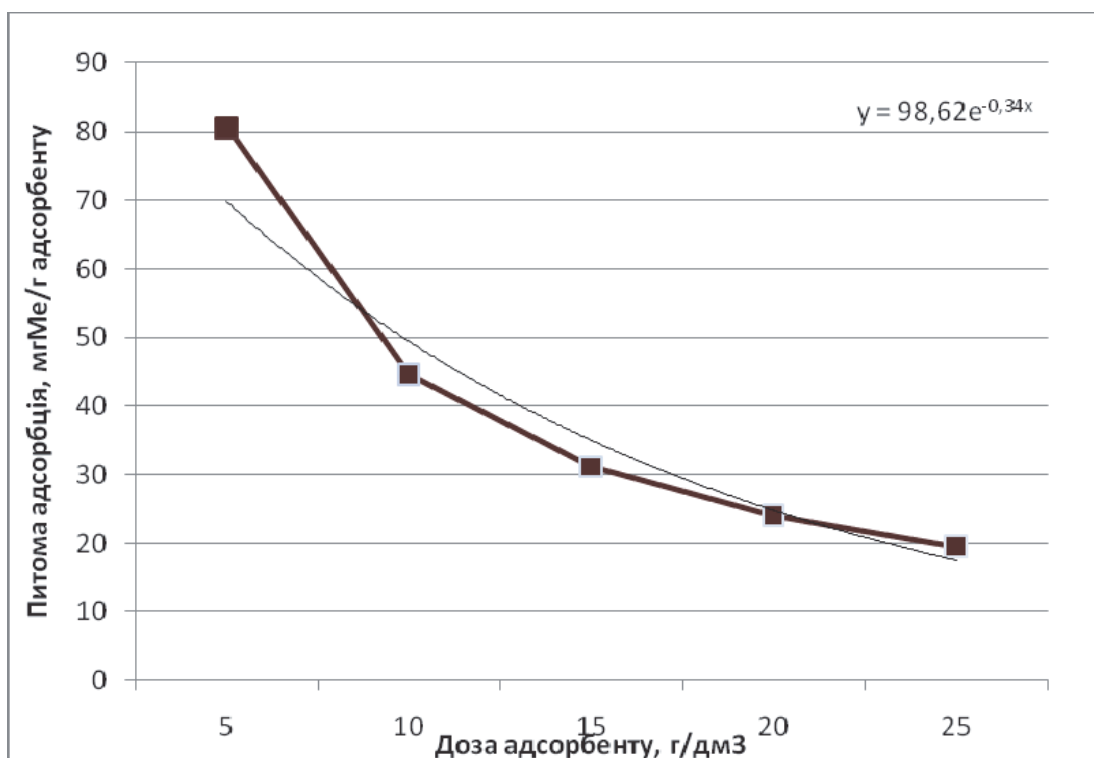


Рисунок 3.4– Залежність питомої адсорбції іонів хрому від дози сорбенту

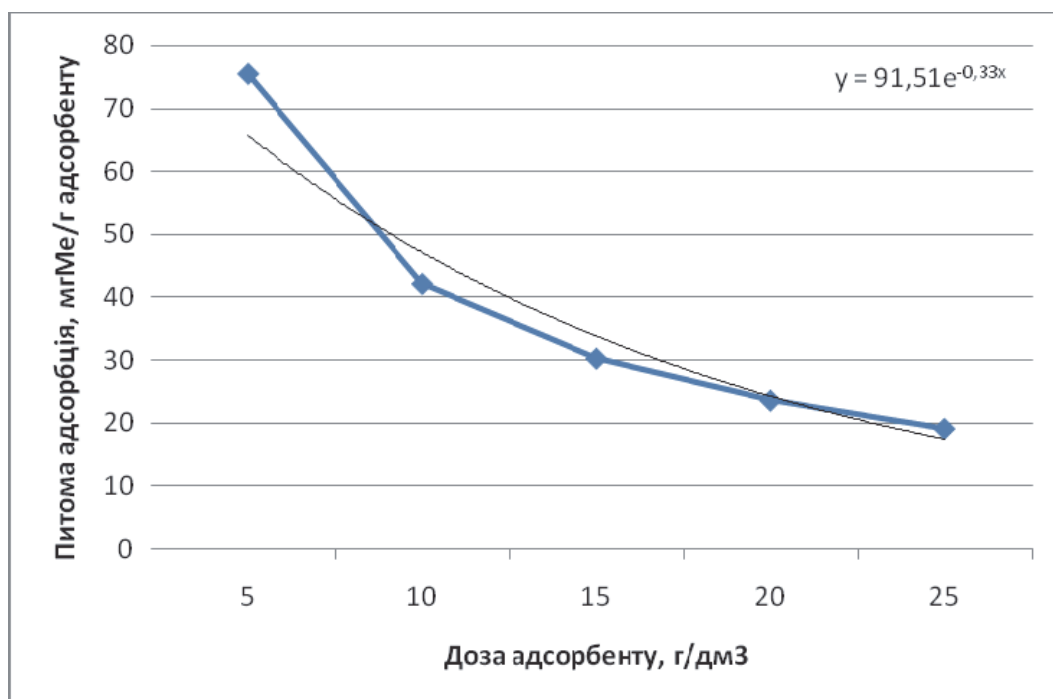


Рисунок 3.5 – Залежність питомої адсорбції іонів нікелю від дози сорбенту

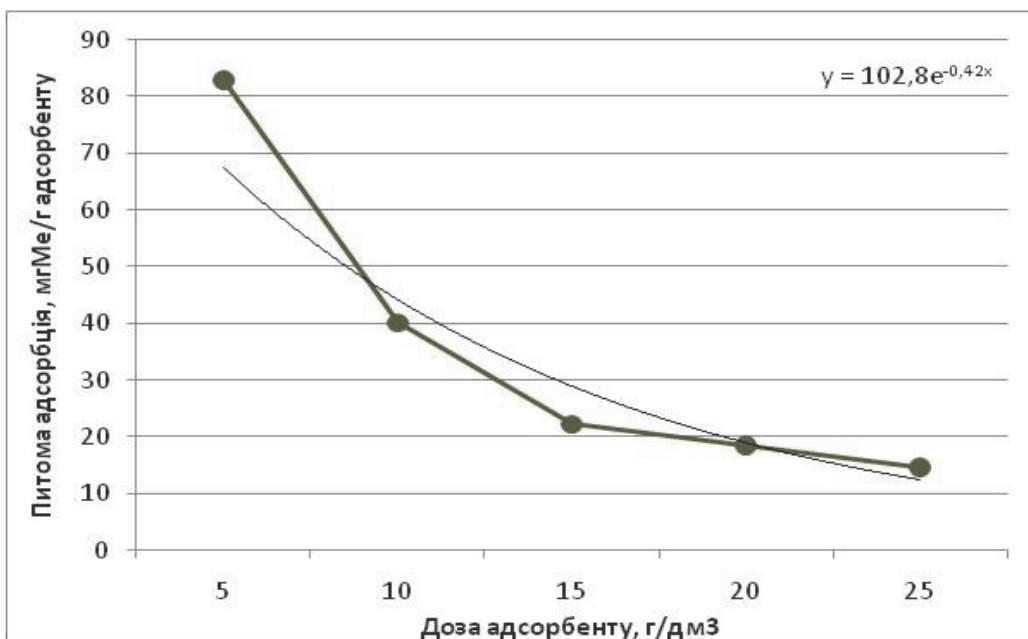


Рисунок 3.6– Залежність питомої адсорбції іонів цинку від дози сорбенту

Для встановлення технологічно раціональних величин такого параметру, як доза порошкоподібного сорбенту, нами об'єднана залежність питомої адсорбції та ефективності очищення від кількості адсорбента. Перетин цих кривих і дасть раціональну величину кількості дозованого сорбенту.

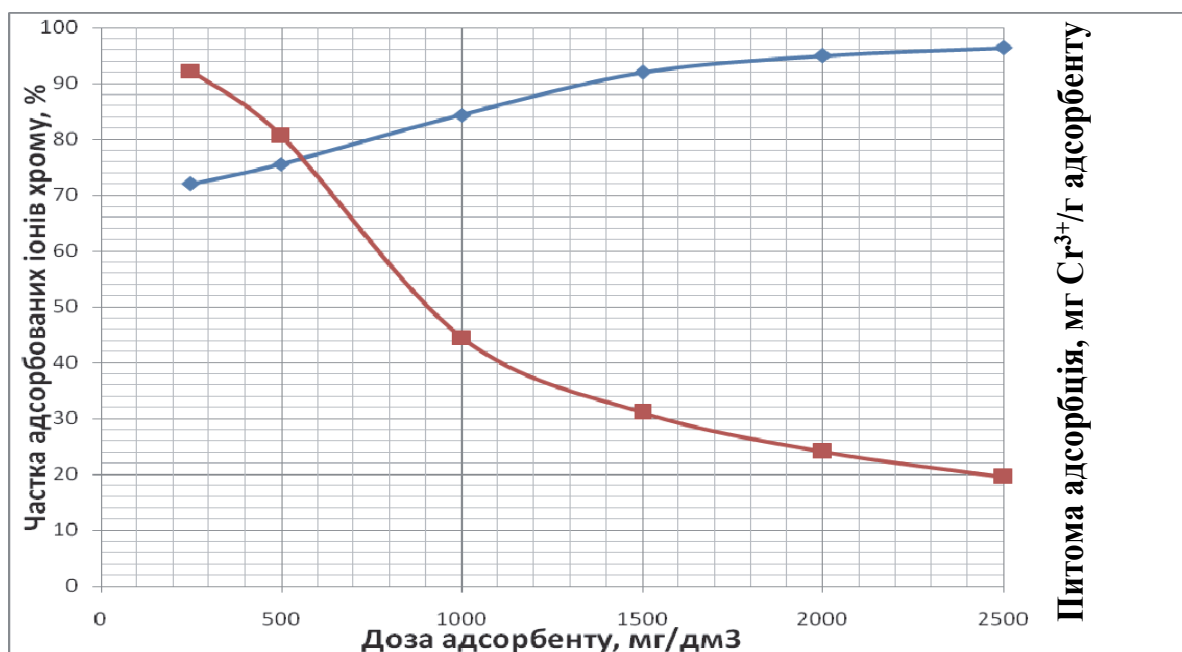


Рисунок 3.7– Раціональна доза адсорбенту для поглинання іонів хрому з водного середовища: —■— питома адсорбція ; —◆— ефективність адсорбції

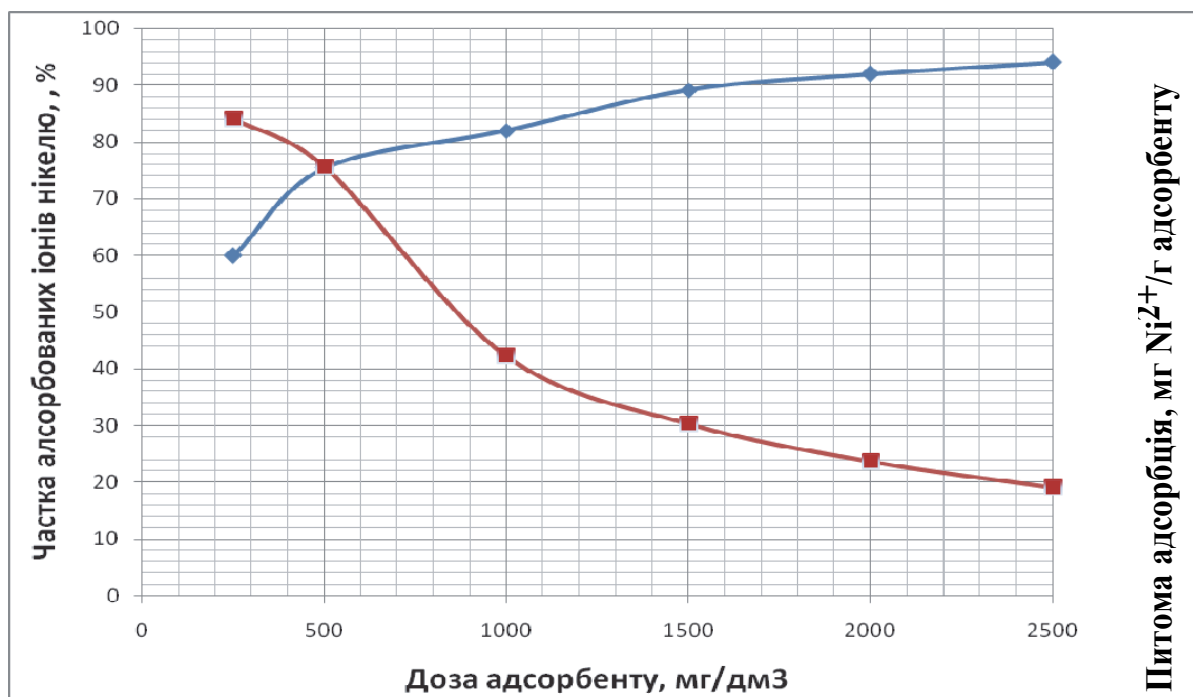


Рисунок 3.8– Раціональна доза адсорбенту для поглинання іонів нікелю з водного середовища (—■— питома адсорбція ; —◆— ефективність адсорбції)

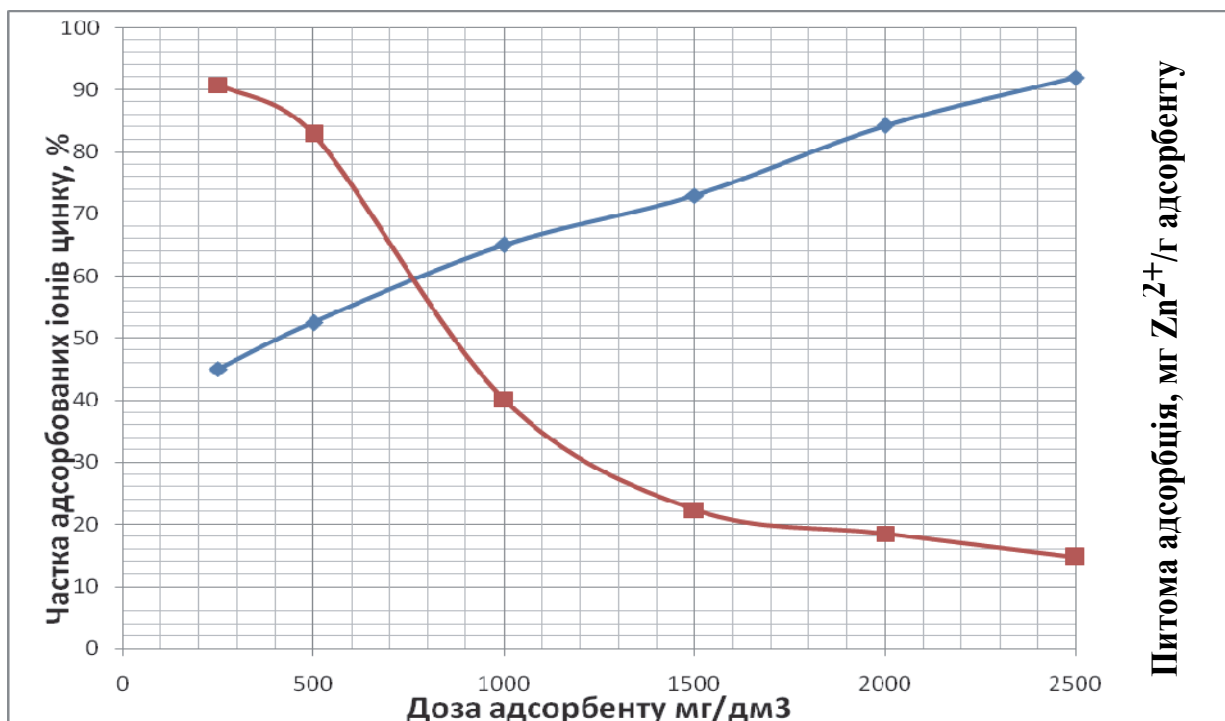


Рисунок 3.9– Раціональна доза адсорбенту для поглинання іонів цинку з водного середовища (—■— питома адсорбція ; —◆— ефективність адсорбції)

Як видно з наведених графіків, раціональним є дозування 5-8 г

сорбенту на 1 дм³ забрудненої води (за умови, що вихідна концентрація політванту не перевищує 1000 мг/дм³). За вищих концентрацій іонів важких металів, доцільно збільшити дозування сорбенту до 10 г. В результаті порівняння графіків 3.7-3.9 можна зробити висновок про незначне зміщення точки перетину вправо у ряду іонів хром→нікель→цинк, від значення 5,5 г до 7,5 г, що найбільш імовірно пояснюється збільшенням приросту значення питомої адсорбції.

3.2. Ізотерми сорбції важких металів з водного середовища

Для побудови ізотерм сорбції важких металів використовували дані, отримані в процесі визначення впливу концентрації політванту на ефективність його сорбційного вилучення з водного середовища. На основі експериментальних даних побудовані ізотерми, що представлені на рис. 3.10.

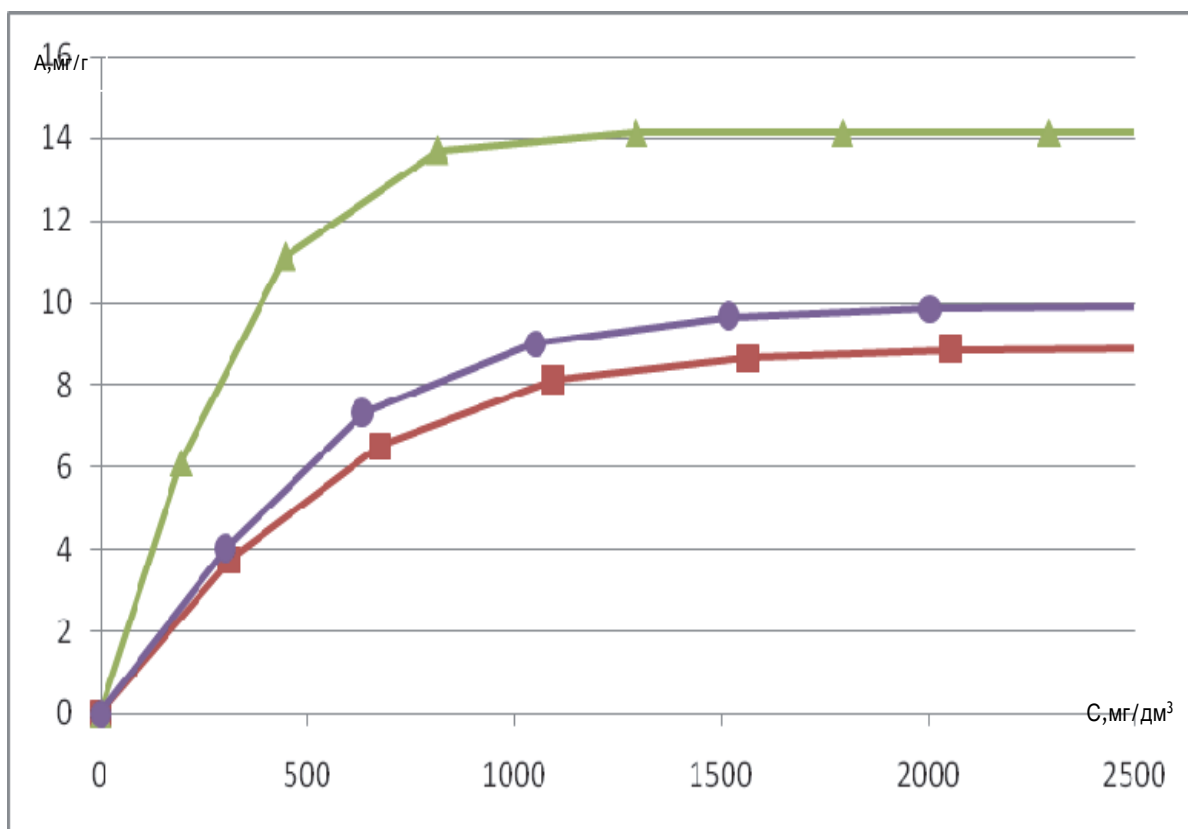


Рисунок 3.10– Ізотерми адсорбції іонів важких металів глинистими сорбентами: —▲— іони цинку; —■— іони нікелю; —●— іони хрому.

Побудовані ізотерми належать до С-класу (постійного розподілення), мають лінійну початкову ділянку (ізотерма Генрі), що вказує на постійне розподілення речовини між розчином та адсорбентом, що характерно для мікропористих сорбентів [62]. Ізотерми за класифікацією Брунауера відносяться до першого типу (сприятливого); і з цієї позиції форма ізотерми є характерною для мікропористих сорбентів. Також наочно такі ізотерми схожі до ізотерм, що описують як мономолекулярну адсорбцію; так і більш

складні процеси (ізотерми L-типу). Тому ідентифікацію експериментальних даних проводили для найбільш поширених теоретичних моделей, що використовуються для системи вода-твердий сорбент.

1. Відповідають теорії мономолекулярної адсорбції: Ленгмюра, бі-Ленгмюра, Ленгмюра – Фрейндліха, Тоха, Радке-Праузнітца, Марчевського- Яронца.
2. Відповідають теорії заповнення мікропор: Фрейндліха, Дубініна – Радушкевича, Редліха – Петерсона.

Ідентифікація проводилась із допомогою програми “Kolumna Chromatograficzna v2.03”[39]. Дана програма передбачає виведення експериментальних даних, виведення побудованого за теоретичною моделлю графіку. Окрім того є можливість виведення в окремому файлі в форматі txt обчислених значень кінетичних констант, які входять в рівняння ізотерми адсорбції, а також статистичних оцінок ідентифікації – середнє квадратичне відхилення, критерій Фішера, критерій Стьюдента.

Для кожної ізотерми будували лінію тренду та встановлювали вид рівняння, що відповідає графіку, а також знаходили середньоквадратичне відхилення (дисперсію) експериментальних значень та значень теоретичної моделі. За лінією тренду визначено, що візуально ізотерми адсорбції подібні до ізотерм L-типу, що дозволяє обрати в першу чергу моделі, що описують мономолекулярну адсорбцію моно-або багаточарового типу, як найбільш коректні для опису процесу (Додатки Б, В, Г) [51].

Критерієм вибору теоретичної моделі служило мінімальне значення $\sqrt{\sigma^2}$ та значення критерію Фішера (F)- для оцінки збіжності 2 дисперсій (експериментальних даних і розрахункової моделі), яке для адекватної моделі повинно бути вище теоретичного значення $F=3,75$. t – критерій Стьюдента визначали для оцінки значущості обчислених коефіцієнтів масообміну, які порівняні із стандартними значеннями критерію t – Стьюдента з довірчим інтервалом 95%. [50-52]. Отримані результати приведені в таблиці 3.1.

Як видно із наведених в таблиці результатів, сорбцію кожного адсорбату найкраще описує індивідуальна ізотерма. Так, сорбція іонів нікелю найкраще описується ізотермою Дубініна – Радушкевича, іонів хрому – ізотермою бі – Ленгмюра, а іонів цинку – ізотермою Ленгмюра. Для всіх трьох видів іонів важких металів обрано дві ізотерми, що описують три різних процеси із заданою достовірністю: Редліха – Петерсона та Ленгмюра.

Аналіз графічних залежностей (рис.3.11–3.13) візуально, а також розраховані значення коефіцієнтів кореляції (R) вказують, що ізотерма Ленгмюра описує процеси сорбції всіх аналізованих іонів важких металів глинистим сорбентом із заданою достовірністю.

Таблиця 3.1 – Порівняння статистичних оцінок ідентифікації експериментальних даних теоретичним моделям

Критерії статистичної оцінки	Сорбція іонів важких металів		
	Ni ²⁺	Gr ³⁺	Zn ²⁺
1	2	3	4
Ізотерми Ленгмюра			
$\sqrt{\sigma^2}$	1,469	1,448	0,4594
F	4,562	5,878	44,69
Ізотерми бі-Ленгмюра			
$\sqrt{\sigma^2}$	1,854	0,561	10,96
F	2,868	39,18	0,1835
Ізотерми Ленгмюра – Фрейдліха			
$\sqrt{\sigma^2}$	1,47	12,14	7,796
F	4,559	0,834	0,3724
Ізотерми Тоха			
$\sqrt{\sigma^2}$	12,88	1,445	7,955
F	0,0593	5,905	0,3486
Ізотерми Радке-Праузнітца			
$\sqrt{\sigma^2}$	1,469	12,14	1,248
F	4,561	0,836	14,16
Ізотерми Марчевського – Яронца			
$\sqrt{\sigma^2}$	1,47	12,147	7,699
F	4,560	0,837	0,3725
Ізотерма Дубініна –Радушкевича			
$\sqrt{\sigma^2}$	0,4388	8,812	12,57
F	51,13	0,1588	0,1396
Ізотерми Фрейдліха			
$\sqrt{\sigma^2}$	4,074	9,522	4,675
F	0,5934	0,136	1,01
Ізотерми Редліха-Петерсона			
$\sqrt{\sigma^2}$	1,4569	1,447	1,244
F	4,569	5,879	14,15

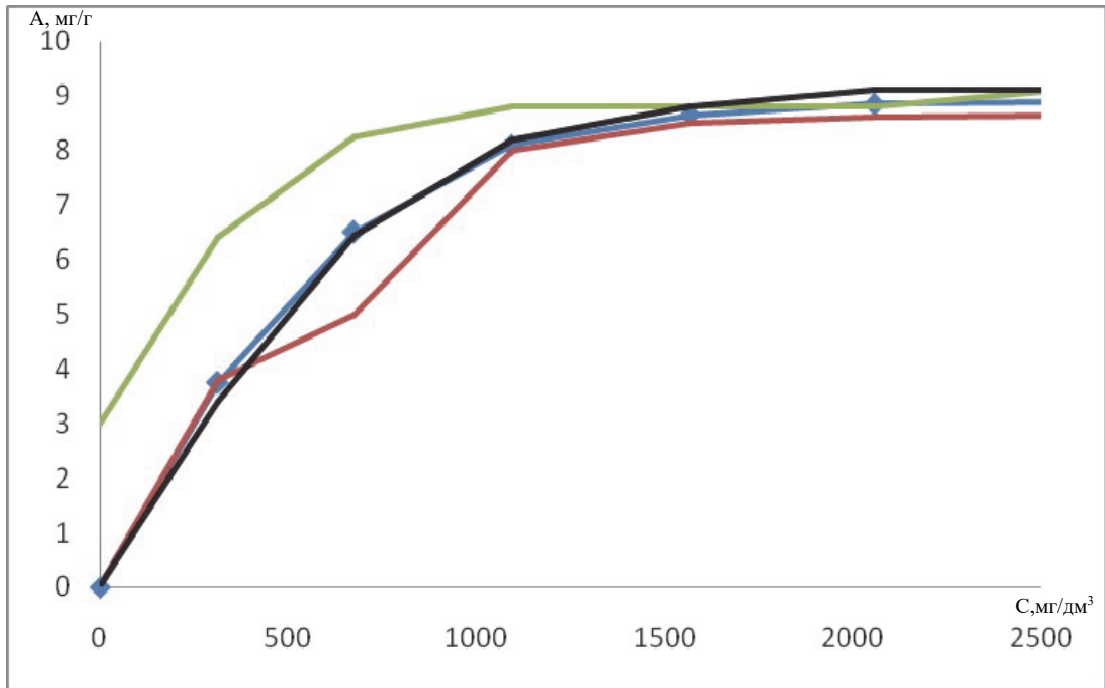


Рисунок 3.11 – Теоретичні та експериментальні ізотерми сорбції іонів нікелю глинистим сорбентом: —◆— експериментальні значення; ізотерми — Ленгмюра; — Редліха–Петерсона; — Дубініна – Радушкевича

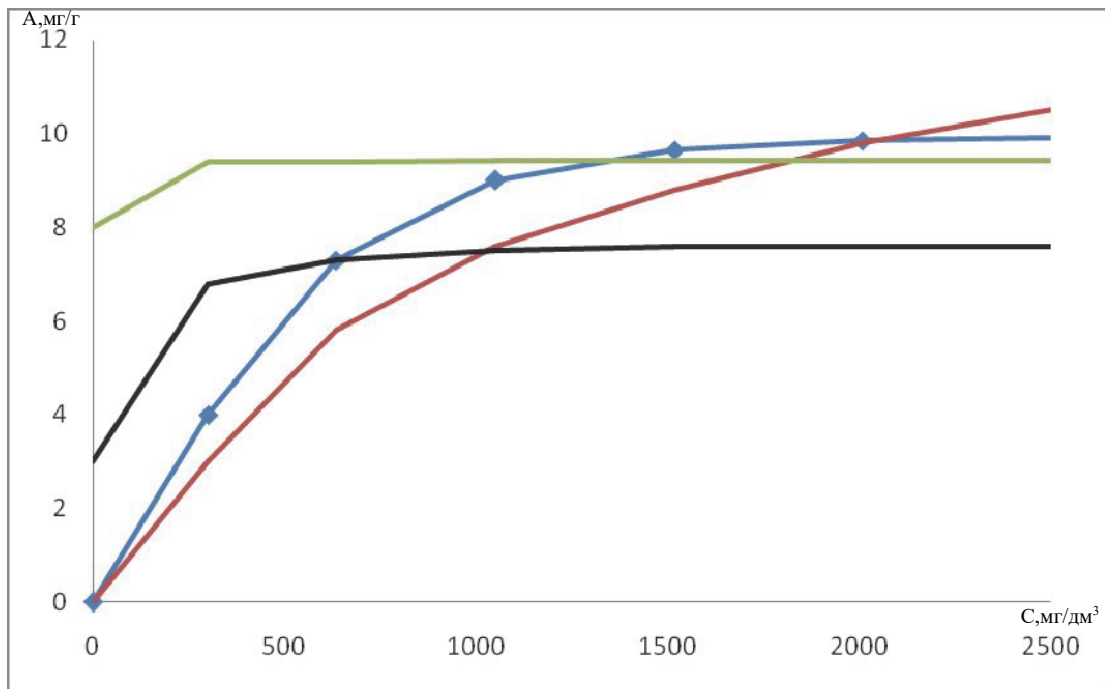


Рисунок 3.12– Теоретичні та експериментальні ізотерми сорбції іонів хрому глинистим сорбентом: —◆— експериментальні значення; ізотерми — Ленгмюра; — Редліха–Петерсона; — бі – Ленгмюра

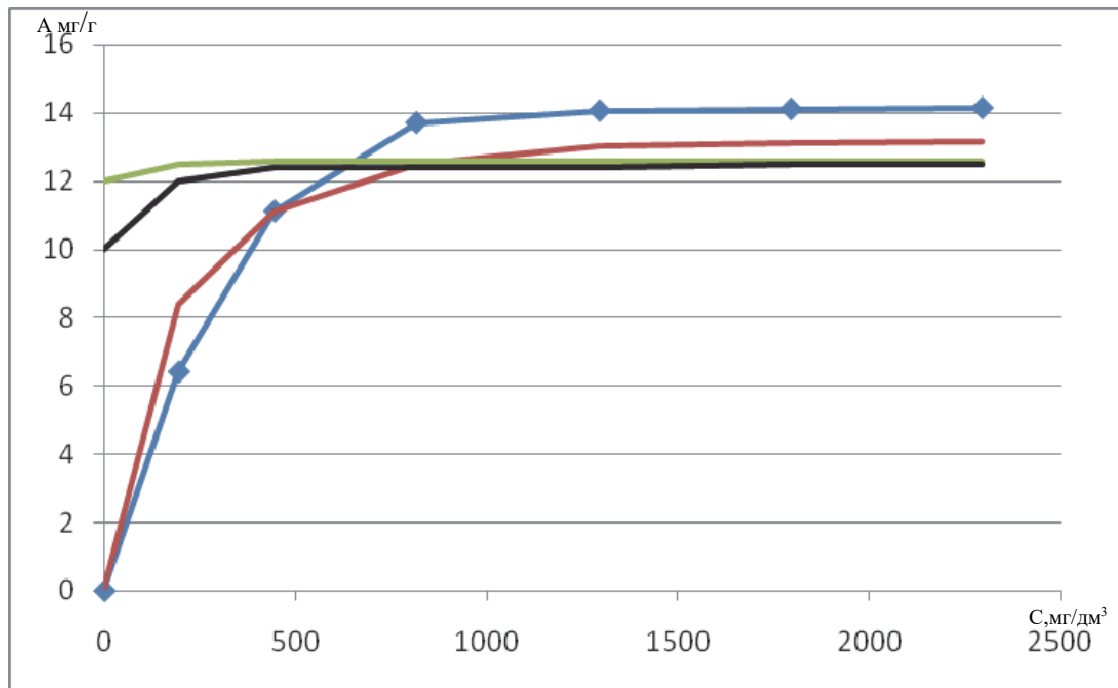


Рисунок 3.13 – Теоретичні та експериментальні ізоТЕРМИ сорбції іонів цинку глинистим сорбентом: —◆— експериментальні значення; ізоТЕРМИ — Ленгмюра; — Редліха–Петерсона; — Радке – Праузнітца

В таблиці 3.2 також представлені параметри обраних моделей та середньоквадратичні відхилення (σ^2) параметрів від експериментальних значень

Таким чином універсальною моделлю, що описує сорбцію іонів важких металів глинистим сорбентом обрано ізоТЕРМУ Ленгмюра. В координатах Ленгмюра рівняння мають такий вигляд:

$$Y=0,014X_1/(1+0,00013X_1) \quad \text{нікель} \quad (3.1),$$

$$Y=0,063X_1/(1+0,00012X_1) \quad \text{хром} \quad (3.2),$$

$$Y=0,036X_1/(1+0,0002X_1) \quad \text{цинк} \quad (3.3).$$

Сорбційну ємність досліджуваних бентонітових глин в діапазоні досліджуваних концентрацій іонів важких металів у розчинах визначалася на основі коефіцієнту A_{\max} рівняння Ленгмюра. Її значення становили 9,178 , 11,7 та 13,67 відповідно для поглинання іонів нікелю, хрому та цинку.

Таблиця 3.2 – Параметри моделей адсорбції іонів важких металів та їх статистична оцінка

Параметр	Сорбція іонів важких металів		
	Ni ²⁺	Gr ³⁺	Zn ²⁺
Ізотерми Ленгмюра			
K	346,15	226,8	210,1,7
σ^2	25,49	1,14	0,78
A _m	9,178	11,7	13,67
σ^2	0,79	2,94	2,65
R	0,9852	0,9463	0,9376
Ізотерми Редліха – Петерсена			
K	360,4	374,5	378,9
σ^2	7,46	21,8	0,96
A _m	9,92	11,2	14,62
σ^2	0,79	1,25	0,67
R	0,8038	0,9287	0,7278
	Ізотерма Дубініна – Радущкевича	Ізотерма бі– Ленгмюра	Ізотерма Радке – Праузнітца
K	-96,7	368,4	193,4
σ^2	0,18	0,0256	1,75
A _m	9,964	9,72	14,57
σ^2	1,97	0,27	0,63
R	0,9906	0,989	0,985

Таким чином, дослідженнями процесів адсорбції іонів важких металів на зразках бентонітової глини доведено, що:

- відповідність експериментальних даних ізотермам мономолекулярної адсорбції Ленгмюра свідчить про те, що сорбція іонів важких металів відбувається з утворенням молекулярних шарів з найвищою активністю верхнього шару;
- розраховані коефіцієнти моделі Ленгмюра вказують, що поглинаюча ємність сорбенту збільшується в ряду сорбції іонів важких металів наступним чином Ni²⁺ → Gr³⁺ → Zn²⁺.

3.3. Дослідження процесу флокуляційного осадження відпрацьованих адсорбентів

Обраний метод адсорбції іонів важких металів шляхом дозування сорбенту у розчин і періодичного перемішування забезпечує максимальну площу контакту між фазами, що дозволяє в повній мірі використати

поглинальну ємність сорбенту. Недоліком цього методу є необхідність очищення обробленої води від відпрацьованого сорбенту. Найбільш доцільним в даному випадку є розділення сорбенту і води під дією сили тяжіння.

Природні сорбенти мають розвинуту пористу структуру, що проявляється у значній розбіжності у густині різних частинок. В зв'язку з цим процес осадження сорбенту у воді під дією сили тяжіння досить тривалий [58]. Нами запропоновано підвищити інтенсивність осадження відпрацьованого сорбенту шляхом укрупнення частинок внаслідок їх агломеризації в результаті введення в систему флокулянта. Добре зарекомендував себе поліакриламід (ПАА) – полімерний коагулянт, хімічно інертний до бентоніту із досить високими флокуляційними властивостями.

Для проведення флокуляції адсорбенту рекомендовано використовувати 2% робочі розчини коагулянтів. Для приготування цих розчинів 15%-ий розчин полімеру дозували в об'ємі 13,3см³ і доводили у мірній колбі до мітки 100см³ дистильованою водою.

В ході експерименту також визначали вплив флокулянту, а саме поліакриламід (ПАА) на ступінь адсорбції. Для дослідження впливу флокулянту на ступінь адсорбції у модельні розчини, що містили іони важких металів та адсорбент, дозували ПАА в різні часові проміжки проведення процесу. Дослідження проводили для модельних розчинів з досліджуваними іонами важких металів (Ni, Cr; Zn) та для їх різних початкових концентрацій. Для того, щоб флокуляція відбувалась швидко і в усьому об'ємі розчину, систему інтенсивно перемішували за визначеним режимом у електромагнітних змішувачах.

На рис.3.14 представлено результати досліджень для модельних розчинів, з концентрацією іонів нікелю 250 мг/дм³ дозування розчину ПАА становило 2мл. Розчин ПАА відповідно дозували на початку процесу (1), через 5(2) і 10 (3) годин.

Наведені дані свідчать, що введення в систему розчину ПАА сприяло сповільненню процесу сорбції. Це могло бути викликане агломеризацією глинистих частинок в процесі флокуляції, внаслідок чого зменшувалась поверхня масообміну та їх поглинальна здатність. Також не виключений процес десорбції поліютантів внаслідок катіонного обміну, однак основною причиною сповільнення варто вважати колоїдним захистом глинистих частинок. Тому доцільно дозувати розчин ПАА наприкінці процесу. Дослідження кінетики адсорбції інших поліютантів такої ж концентрації привело до аналогічних залежностей [35,58].

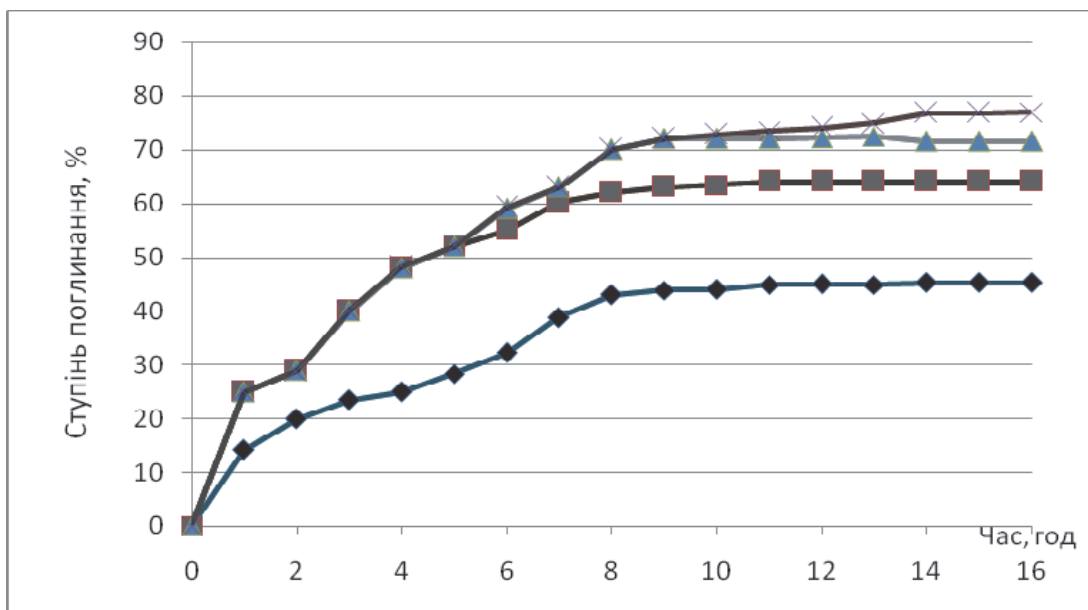


Рисунок 3.14– Залежність ступеня адсорбції іонів нікелю (II) залежно від варіанту дозування ПАА: -◆- 1; -■-2; -▲-3; -×-4 (без ПАА).

Оцінити кінетику осадження процесу найбільш точно можна лише за допомогою експериментальних досліджень. Дослідження кінетики осадження проводили таким чином. Після останнього перемішування дослідних зразків в систему додавали розчин ПАА. Впродовж певного часового проміжку визначали мутність розчину – пробу відбирали у верхній частині розчину. Досліди проводили на фотоелектроколориметрі з зеленим світлофільтром ($\lambda=530\text{nm}$). Для отримання стандартних розчинів, на основі яких будували калібрувальну криву, визначену кількість сорбенту змішували з водою і розчином ПАА до отримання однорідної суспензії. Оскільки доза ПАА в розчині незначна (2-5мл 2%-го розчину), його концентрацією нехтували. Питомий показник поглинання визначали експериментальним методом [27] і отримали відповідні значення (таблиця 3.3):

Таблиця 3.3 – Значення питомого показника поглинання E

Характеристика адсорбенту	Наявні іони важких металів в розчині			
	-	Cr^{3+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
Бентоніт	0,0193	0,0219	0,0221	0,0224
Бентоніт + ПАА	0,0208	0,0223	0,0225	0,0225

Результати експериментальних досліджень кінетики осадження сорбентів у водному середовищі, яке очищалося в умовах різного їх початкового вмісту представлені у вигляді графічних залежностей концентрації сорбенту у воді від часу процесу (рис. 3.15, 3.16).

Результати досліджень свідчать, що у початковий момент часу проходить найбільш інтенсивне осадження частинок крупних фракцій (40 хвилин). Цей період відповідає стрімкому зниженню концентрації сорбенту у воді. Далі інтенсивність очищення значно знижується і визначається швидкістю осадження частинок найдрібнішої фракції.

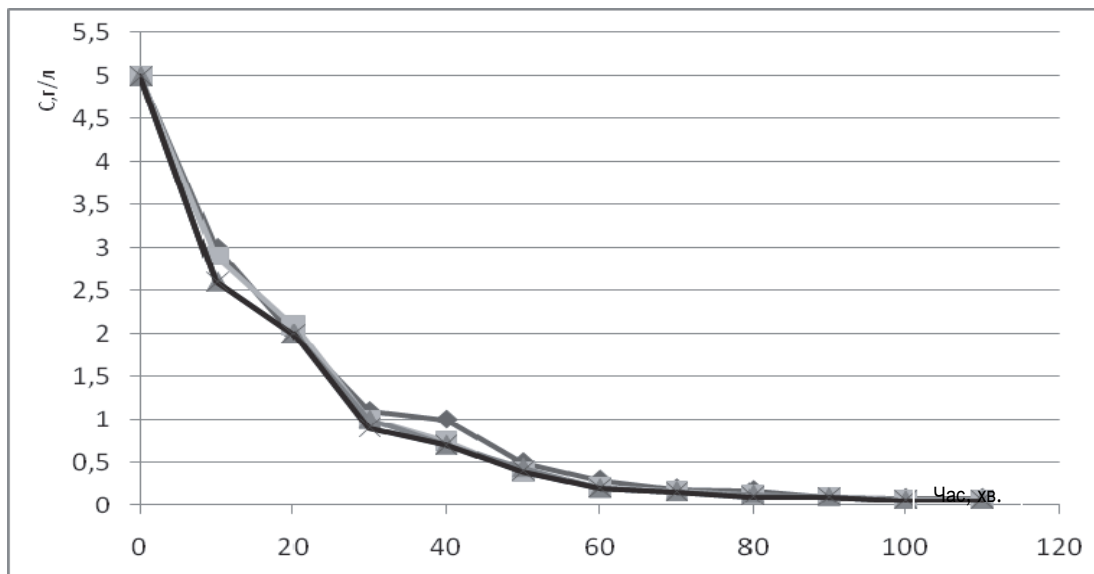


Рисунок 3.15– Кінетика осадження бентоніту, г/л, без дозування ПАА (Наявні іони в розчині: - \times - Zn^{2+} ; - \blacktriangle - Cr^{3+} ; - \blacksquare - Ni^{2+} ; - \blacklozenge - без іонів важких металів)

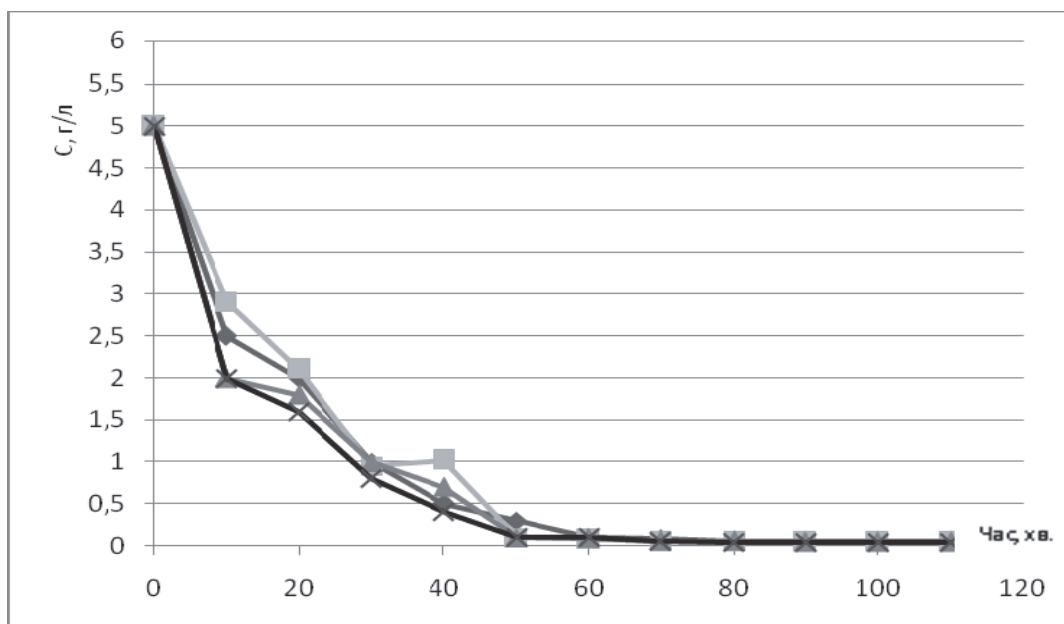


Рисунок 3.16– Кінетика осадження бентоніту, г/л, з дозуванням ПАА (наявні іони в розчині: - \times - Zn^{2+} ; - \blacktriangle - Cr^{3+} ; - \blacksquare - Ni^{2+} ; - \blacklozenge - без іонів важких металів)

Порівняння приведених вище графічних залежностей дає можливість стверджувати, що дозування розчину ПАА дозволяє знизити час осадження на 20 хвилин та збільшити ступінь осадження в середньому на 30%. В межах кожного графіку спостерігається краще осадження адсорбента, насиченого іонами важких металів в порівнянні з системою глина-вода, що найбільш імовірно пов'язано зі збільшенням розмірів насичених глинистих частинок. Однак природа іону металу не впливає у значній мірі на швидкість осадження

Для реалізації практичних задач очищення води від завислих речовин важливим є визначення швидкості осадження частинок сорбенту. Тому нами для досліджуваних систем розраховані такі показники, як середня та фіктивна швидкості, а також відносна кількість осаду, що утворюється [62].

Експериментальні дані свідчать, що лімітуючою стадією процесу очищення є осідання найдрібніших фракцій, тому оцінку швидкості осадження частинок адсорбенту проводили саме для цього періоду. За значення початого масового вмісту сорбенту у воді приймали його значення для моменту переходу процесу постійної низької інтенсивності осадження. Для бентоніту цей період наступив приблизно в межах 25÷ 30 хвилин. Починаючи із вказаного часу процес осадження характеризується лінійною залежністю. Результати розрахунків наведені у таблиці 3.4.

Отримані величини можна використовувати для розрахунку та вибору очисного обладнання [59]. Узагальнюючи отримані результати можна стверджувати, що дозування ПАА збільшує середню та відсоткову швидкість осадження. Це в свою чергу дозволяє рекомендувати флокуляційне осадження для інтенсифікації інтегрованої технології очищення стоків від важких металів адсорбцією природними дисперсними сорбентами в цілому.

Таблиця 3.4 – Результати розрахунків фіктивної швидкості осадження сорбентів у воді

Сорбент	R	u_{cp} , см/с	u_f , см/с
Бентоніт	0,52	0,0014	0,0027
Бентоніт +ПАА	0,81	0,0043	0,0053

3.4. Опис технологій очищення стічних вод від іонів важких металів адсорбцією природними дисперсними сорбентами з подальшим їх флокуляційним осадженням

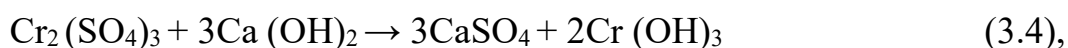
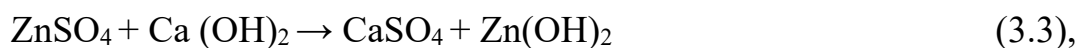
Для гальванічного виробництва властиве утворення великої кількості рідких відходів – 0,5–1,0 м³ на 1 м² гальванічних покриттів. Це промивні води та відпрацьовані концентровані розчини. В стічних промислових водах знаходяться в розчинному вигляді іони хрому, кадмію, нікелю, цинку, міді та

різних хімічних сполук, для яких властиві високий токсичний, канцерогенний та мутагенний вплив на живі організми.

Промивні та концентровані води від гальванічних ванн металообробних цехів перед випуском в міську каналізацію проходять попереднє очищення. Концентровані кислотолужні стоки періодично раз в місяць поступають на очисні споруди в усереднювачі. Тривалість усереднення 5-6 діб. Розбавляння відпрацьованих концентрованих стоків промивними проводиться у змішувачі.

Промивні кислотолужні стоки від промивних гальванічних ванн поступають в нейтралізатори. Сюди також підведені усереднені розбавлені концентровані кислотолужні стоки, знешкоджені хромовмісні стоки. Нейтралізація забезпечується введенням розчинних у воді лужних компонентів CaO, NaOH, Ca(OH)₂ або Na₂CO₃. Осади, які утворюються під час обробки содою або їдким натром, згущуються значно гірше, аніж під час обробки вапном, тому що коагулюючі властивості содопродуктів виражені набагато слабкіше.

У типовій технологічній схемі для нейтралізації стоків в нейтралізатор подають розчин 4 % вапняного молока:



Після нейтралізації знешкоджені кислотолужні та хромовмісні стоки поступають у відстійники. Для більш швидкого осадження металів у відстійники подається синтетичний флокулянт.

Осад після відстійників подається на фільтр - прес і в шламозбірник, а очищені стоки поступають в каналізацію.

Недоліком проведення такого очищення є те, що утворені після нейтралізації гідроксиди металів і нерозчинні солі зазвичай не можуть перевести в осадову форму всі іони важких металів. Тому таке очищення не забезпечує досягнення допустимих норм забруднень у воді перед скидом у міську каналізацію. Безумовно, доцільність того, чи іншого методу і схеми очищення стоків гальванічної лінії залежить від складу, концентрації, режиму подачі та об'єму стоків, медико-біологічних вимог до очищеної води, необхідності або можливості регенерації, утилізації та повторного використання води і цінних компонентів.

На нашу думку, користуючись теоретичними розробками та даними експериментів, доцільніше використовувати технологічну схему очищення, що передбачає додаткове очищення води після реагентного осадження та видалення осаду. У випадку концентрації іонів важких металів у воді до 0,3÷0,5 г/л, адсорбційне очищення проводять без додаткового реагентного осадження (цикл 1-6). Спрощена схему можна використовувати для очищення стічних вод хутового виробництва і протравного фарбування

[56,57].

Використовуючи результати наших досліджень, можна запропонувати технологічну схему очищення стічної води на базі природного сорбенту – бентоніту за повним циклом (1-10). Така принципова схема очищення рідких відходів гальванічної лінії, або стічних вод після дублення шкіряного виробництва наводиться на рис. 3.17.

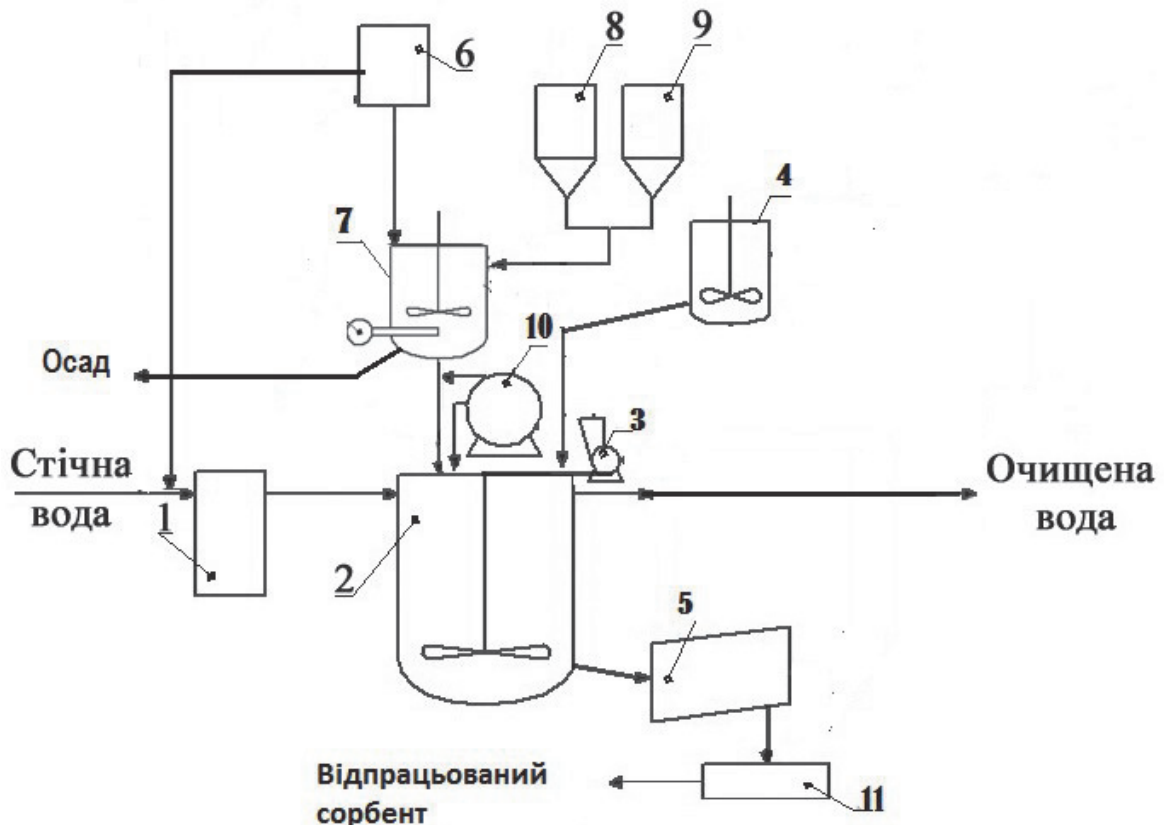


Рисунок 3.18 – Принципова технологічна схема очищення гальванічних стоків від іонів важких металів із застосуванням природних дисперсних сорбентів:

1 – колектор, 2 – реактор для адсорбційного очищення, 2 – відстійник, 3- двигун для обертання мішалки, 4 – ємність з мішалкою для приготування розчину ПАА, 7- реактор для хімічного осадження, 8,9 – ємності для зберігання розчинів вапна і флокулянту, 5 – барабанна сушарка, 10 – вакуум-фільтр, 11 – бункер для відпрацьованого бентоніту

Стічні води через колектор (1), де відбувається вирівнювання складу СВ з різних технологічних операцій подаються у відстійник (6). У реактор (7) для хімічного осадження подають стічну воду з відстійника (6), розчин кальцій гідроксиду (8), а через годину інтенсивного перемішування - синтетичний флокулянт (9). Суміш відстоюють до повного відділення осаду. Стоки після реагентного очищення (7) відділяють від осаду за допомогою вакуум - фільтра (10), та направляють в реактор з мішалкою (2), одночасно проводять контрольне вимірювання концентрацій забрудненої води після

осадження. В реактор з мішалкою (2) попередньо завантажено бентоніт у кількості 5г/дм³ води. Реактор (2) представляє циліндричну ємність, можливо, із з'ємною кришкою із встановленим на ній пристроєм для перемішування. Привід мішалки здійснюється від вертикального електродвигуна з редуктором (3). Апарат виконано із кислотостійкої сталі марки 08X18H10T, він має емалезахисне покриття [35,57]. По закінченню перемішування в апарат дозують розчин ПАА в кількості 0,2% від маси бентоніту для прискорення осадження забруднювачів (4). Після повного осадження (до 1 год) продуктів обміну суспензію розділяють. Очищену воду можна повторно використовувати у виробничому циклі.

Вологий відпрацьований сорбент подається у сушарку барабанного типу (5), де зневоднюється і розмелюється до фракції менше 0,5 мм, після чого направляється в ємність для зберігання (11). Температуру сушіння можна прийняти рівною 120⁰С. Бентоніт, насичений катіонами важких металів можна використовувати як каталізатор. Метал лише тоді є хорошим каталізатором, коли він знаходиться в дрібнодисперсному стані. Дуже високу дисперсність металу можна отримати шляхом насичення інертного носія відповідними іонами металу із наступним відновленням металу.

При випробуванні запропонованого процесу очищення стічних вод в умовах реально діючого підприємства були визначені переваги такої технології:

- вилучається із промислової води цінного компоненту – іонів важких металів.
- можливість використання дешевого адсорбенту – природного бентоніту з подальшою можливою його реалізацією в народному господарстві;
- здійснення процесу оборотного водопостачання, що сприяє економії ресурсів підприємства та покращання екологічної обстановки регіону.

Відпрацьований бентоніт, може бути регенерований 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. Одним із перспективних напрямків використання відпрацьованого цеоліту є застосування його у послідовній сорбції (рис. 3.19) [57].

Адсорбція Cr³⁺ є першою стадією послідовного процесу сорбції. Таким чином даний метод не лише забезпечує очищення стічних вод від іонів важкого металу, наприклад, на гальванічних виробництвах, але й дає змогу модифікувати бентонітову структуру.

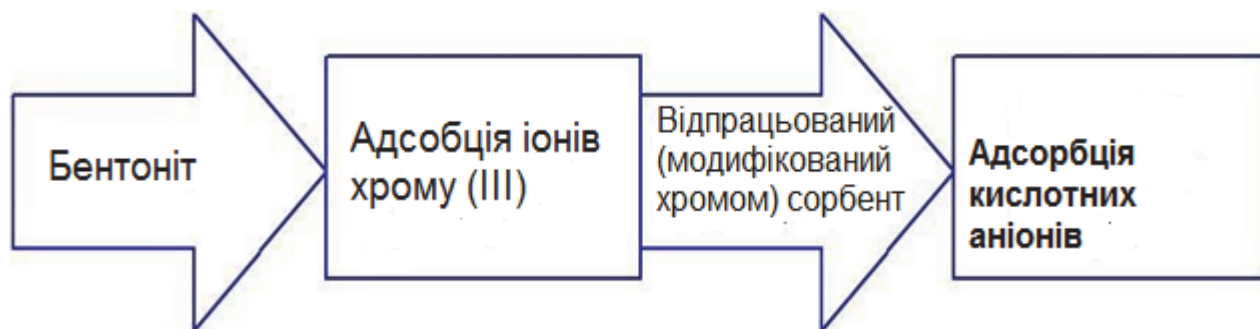
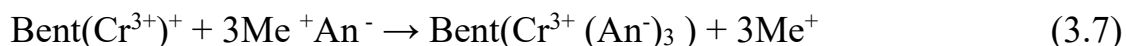


Рисунок 3.19 – Схема послідовної адсорбції

Вдало підібраний модифікатор дозволить послідовно провести другу стадію сорбції, що забезпечує утилізацію сорбенту після I стадії сорбції. Очевидно, що відпрацьований сорбент можливо використати для очищення стічних вод, що мають кислу реакцію, а таких рідин близько 10 % від загального обсягу стічних вод виробництва. Наприклад, адсорбційне очищення можливо провести для відпрацьованих пікельних розчинів, у випадку, коли на них не проводять подальше дублення, як це можливо в технологічних схемах [58,59].

Встановлено, що поглинання ацетатів, хлоридів і формиатів відбувається за механізмом хемосорбції після співосадження вивільнених за рахунок іонного обміну катіону відповідної солі на обмінні катіони, що містить бентоніт. Це може відбуватись за схемою:



При цьому необхідно врахувати наступні особливості складу та способів очищення стічних вод шкіряно-хутрового виробництва:

- відпрацьовані пікельні розчини містять значну кількість завислих речовин, що сприяють «злипання» глинистих частинок та значно зменшують ефективність очищення. Тому перед адсорбцією потрібно провести попереднє механічне очищення відпрацьованої рідини.
- за умови повторного використання адсорбенту, на стадії осадження сорбенту, розчин ППА з метою прискорення осадження дозувати не рекомендовано, оскільки зменшується поверхня масообміну та поглинальна здатність сорбенту.
- нами також розглянута можливість повторного використання сорбенту для очищення відмочувально – зольних і знезолувальних рідин від завислих білкових речовин.

Встановлено, що поглинання фосфатів відбувається за механізмом хемосорбції після співосадження вивільнених за рахунок іонного обміну катіону відповідної солі на обмінні катіони, що містить бентоніт. Зокрема, поглинання фосфатів може відбуватись за механізмом хемосорбції після співосадження вивільнених за рахунок іонного обміну катіона фосфатної солі на обмінні катіони, що вже містяться в бентоніті – Cr^{3+} , за схемою:

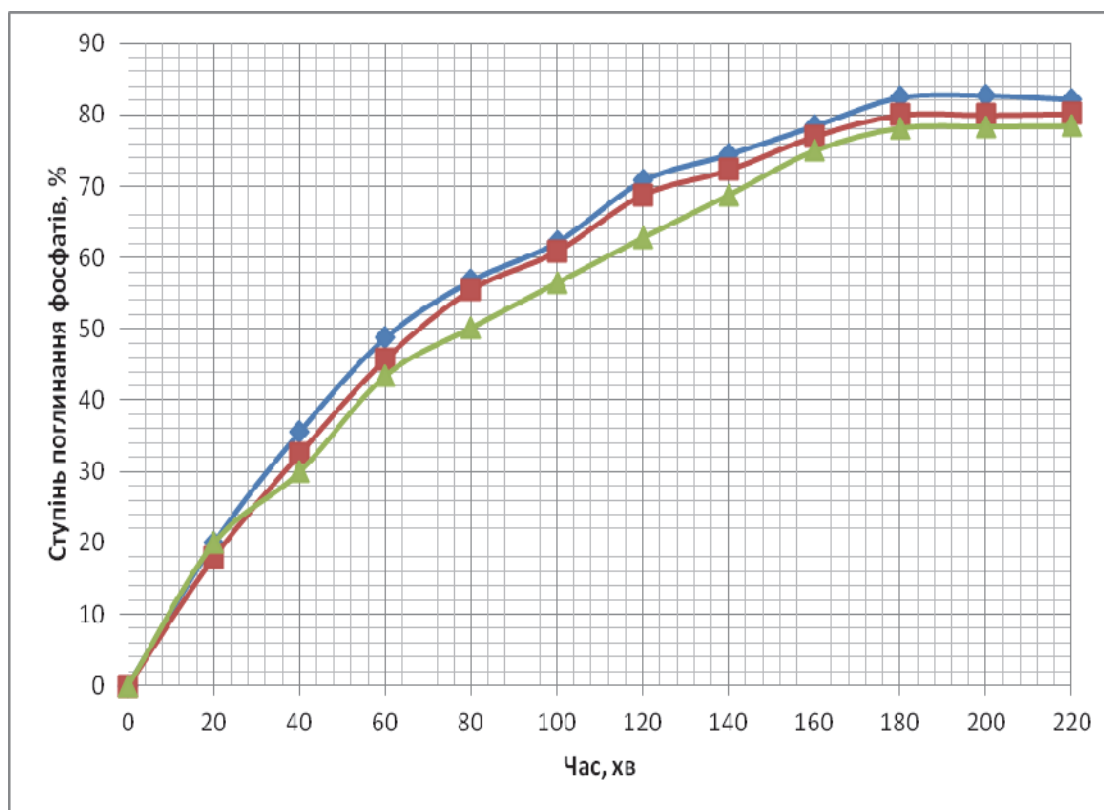
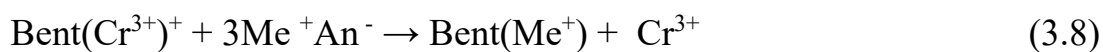


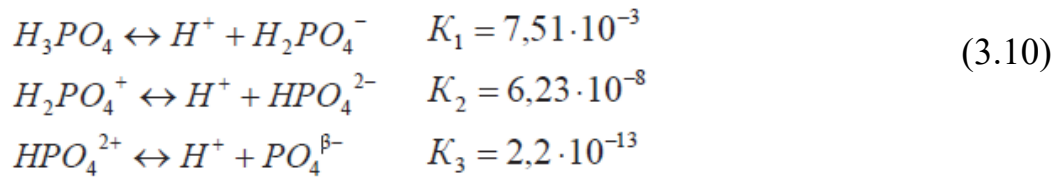
Рис. 3.20. – Залежність ступеня поглинання фосфат-іонів від часу проведення (Концентрація PO_4^{3-} : 1-250 мг\дм³, 2-500мг\дм³, 3- 750мг\дм³)

Аналізуючи рис. 3.20, можна стверджувати, що протягом перших 120 хв. поглинання фосфатів відбувалося інтенсивно, що склало 70,8 %. Надалі, протягом ще однієї години, поглинання досягло $82,5 \pm 0,3$ %, після чого результати не змінювалися.

Наведені результати показали, що процес сорбції суттєво залежить від ступеня заміщення ортофосфатів іонами лужних металів. Аналізуючи результати дослідження, можна стверджувати, що фосфати краще сорбуються у кислому середовищі[55].

У структуру бентоніту входять наступні обмінні катіони (протійони): Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , тощо. Очевидно, що в процесі іонного обміну буде відбуватися поглинання катіонів з досліджуваних розчинів фосфатів, а в розчин повинні надійти обмінні катіони.

Різне зростання обмінної активності бентоніту пов'язано з наявністю обмінних катіонів у бентоніті Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} та перебігом іонообмінних реакцій. Кількість поглинутого бентонітом P_2O_5 залежить від ступеня дисоціації фосфатів, що характеризується константою дисоціації K . Під час розчинення ортофосфорної кислоти її дисоціація відбувається за наступною схемою у декілька стадій:



З найбільшою імовірністю дисоціація проходить за першою стадією.

Значення рН розчину ортофосфатної кислоти коливається в межах 1,57...2,15, калій дигідрофосфату – 4,04, калій гідрофосфату – 9,75, калій фосфату – 12,6.

Отже, під час дисоціації H_3PO_4 та KH_2PO_4 рН розчинів буде мати кислу реакцію, а рН розчинів K_2HPO_4 та K_3PO_4 - лужну.

Іони K^+ та H^+ заміщуються на Na^+ за механізмом іонного обміну. Найбільша кількість натрію обмінюється у середовищі ортофосфатної кислоти, що пояснюється взаємодією кислоти з каркасом бентоніту. У випадку сорбції калій фосфатів – відбувається заміщення іону K^+ на обмінні катіони. Оскільки фосфати кальцію та магнію нерозчинні, то в розчині можна виявити тільки натрій. У розчині KH_2PO_4 обмінними катіонами є іони K^+ та H^+ , а у розчинах K_2HPO_4 та K_3PO_4 тільки K^+ . Тому кількість іонів натрію в розчинах KH_2PO_4 та K_3PO_4 є близькою, а в розчині K_2HPO_4 спостерігається слабша іонообмінна взаємодія через менший вміст калію, ніж у K_3PO_4 та значно більше значення рН, ніж у розчинах H_3PO_4 та KH_2PO_4 [55-58].

У відповідності до ряду селективності іонів калій в результаті іонного обміну дуже добре поглинається бентонітом і в досліджуваній розчин вивільняються обмінні катіони, в тому числі натрій.

Для з'ясування кількостей поглинутих фосфатів за механізмом фізичної сорбції було проведено дослідження десорбції P_2O_5 [59,60].

В результаті експерименту було встановлено, що кількість десорбованого фосфат-іону є меншою за поріг чутливості методу. Крім того відсутність фосфатів у досліджуваному розчині після десорбції свідчить про зв'язування фосфатів бентонітом за механізмом хімічної сорбції з утворенням нерозчинних сполук.

Процес в такій послідовності можливо здійснити і при використанні сорбенту в нерухомому шарі. Однак при цьому варто очікувати нижчу ефективність очищення, оскільки ступінь вилучення іону важкого металу при здійсненні адсорбції природним бентонітом в умовах витіснення набагато нижча [62, 63]. Так, як свідчать результати експерименту, максимальне поглинання іонів нікелю(II) відбувається при шарі сорбенту 15 г впродовж 3 год. та становить 58,1 %, при шарі сорбенту 20 г впродовж 3 – 5,5 год. - 53,3 % [62].

Таким чином в роботі проаналізовано існуючі методи алсорбційного очищення стічних вод від йонів нікелю(II), цинку (II) та хрому(III). Встановлено, що для очищення стічних вод гальванічного, целюлозно-

паперового та шкіряно-хутрового виробництв перспективним є застосування адсорбційних методів з використанням природних дисперсних мінералів як адсорбентів.

Експериментально встановлено кінетичні особливості адсорбції йонів нікелю(II) та хрому(III) на бентонітових і палигорськітових глинах Черкаського родовища та здійснено ідентифікацію експериментальних даних за існуючими теоретичними моделями. Експериментальні дані можливо описати ізотермою Ленгмюра з мінімальними їх відхиленнями відносно обраної теоретичної моделі.

У результаті проведених досліджень встановлено, що найвищий ступінь адсорбції йонів важких металів глинами Черкаського родовища спостерігається в умовах постійного перемішування.

Досліджені глинисті сорбети є достатньо ефективними щодо вилучення фосфатів і можуть застосовуватися для очищення промислових стічних вод, які мають підвищену кислотність.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Мальований М.С., Петрушка І.М. Очищення стічних вод природними дисперсними сорбентами: монографія. Львів: В-во Львівської політехніки, 2012. 164с.
2. Мальований М.С. Одноріг З.С., Санніков М.І., Петрушка І.М. та ін. Адсорбційні технології забезпечення техногенної безпеки шляхом використання природних дисперсних сорбентів. *Проблеми економії енергії*: матеріали III міжнар. наук-практ. конф (м. Київ, 10-14 жовтня 2001 р.) Київ, 2001. С.246-247.
3. Сакалова Г.В. Науково-теоретичні основи комбінованих процесів очищення водних середовищ із використанням природних сорбентів: дис. доктора техн. наук: 21.06.01 / Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Івано-Франківськ: 2017, 375 с.
4. Гаркавий В.К. Статистика: підручник / Київ: Вища школа, 1995. 415с.
5. Мармоза А.Т. Теорія статистики: навчальний посібник / К.: Ельга Ніка – Центр, 2003. 390 с.
6. Запольський А.К. Войцицький А.П., Пількевич І.А. та ін. Моніторинг довкілля: підручник. Кам'янець – Подільський: ПП «Медобори - 2006», Т.2. 360 с.
7. Співак В.В. Сорбція поллютантів різного генезису природними та модифікованими сапонітовими глинами: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.17.21/ Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Київ: 2013. 25с.
8. Алексеев М.И., Курганов А.М. Организация отведения поверхностного и талого стока с урбанизированных территорий. М.: Изд. АСВ, 2000. 352 с.
9. Запольський А.К., Салюк А.І. Основи екології: підручник. Київ: Вища школа, 2010. 399 с.
10. Яковлев С.В. Карюхина Т.А., Рыбаков С.А. и др. Очистка сточных вод предприятий химико - фармацевтической промышленности. Москва: Стройиздат, 1985. 250с.
11. Тинсли И. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде. М.: Мир, 1982. – 280с.
12. Алексин О.А. Ляхин Ю.И. Химия океана. Л.: Гидрометеиздат, 1984. 343с.
13. Мальований А. М., Ятчишин Й. Й., Мальований М. С. Законодавчі та технологічні аспекти вилучення біогенних елементів із побутових стоків в Україні та Європейському союзу. *Вісник КДУ ім. Михайла Остроградського*. 2010. № 64(5). С. 151–158.
14. Р.Петрус, М. Мальований, Г.Сакалова, В. Бунько. Застосування природних сорбентів у природоохоронних цілях. *Науковий вісник національного університету біоресурсів та природокористування України*. 2012. №171, Ч.І. С.139-144.

15. Себастьян А. Герлах. Загрязнение морей. Л.: Гидрометеиздат, 1985. 185с.
16. Мальований М.С., Петрушка І.М., Сакалова Г.В., Василінич Т.М. Розвиток і відтворення ресурсного потенціалу суб'єктів еколого – економічних, туристичних та екоінформаційних систем: монографія / за ред. Мальованого М.С. Львів: В-во Львівської політехніки, 2015. – 340с.
17. М.С. Мальований, Н.Ю. Вронська, І.З. Коваль, Г.В. Сакалова Порівняльні дослідження перспективних методів очищення природних вод. *Вісник НУ “Львівська політехніка. Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2013. №761. С.280-284.
18. Запольський А.К. Мішкова – Клименко Н.А., Астрелін І.М. та ін. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод. Київ: Лібра, 2000. 552 с.
19. Корчик Н.М., Нестер А.А., Белікова С.В. Накопичення та формування стоку при очищенні стічних вод гальванічного виробництва. *Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах*. 2012. № 1. – С. 152 – 156.
20. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод М.: Хи-мия. 1984. 448 с.
21. Яновська Е.С., Затовський І.В., Слободяник М.С. Наукові основи безвідходної технології доочищення промислових стічних вод від сумішей іонів важких металів. *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*. 2008. №5. С. 50 – 54.
22. Запольский А.К., Образцов В.В. Комплексная переработка сточных вод гальванического производств. К: Техника, 1989. 167 с.
23. Кочетов Г.М. Комплексная очистка сточных вод промышленных предприятий с регенерацией тяжелых металлов. *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2000. № 4. С. 41- 43.
24. Пляцук Л.Д., Мельник О.С. Аналіз технологій очистки гальванічних стоків в Україні. *Вісник СумДУ*. 2008. № 2. С. 116 – 121.
25. Тимофеева С.С. Современное состояние технологии регенерации и утилизации металлов сточных вод гальванических производств. *Химия и технология воды (ХиТВ)*. 1990. № 3, Т. 12. С. 237 - 245.
26. Тимофеева С.С. Состояние и перспективы развития методов очищения сточных вод красильно-отделочных производств. *Химия и технология воды*. 1991. № 6, Т.13. С.555 - 569.
27. Одноріг З.С. Сорбція іонів міді хімічно модифікованим природним кліноптилолітом: дис. канд. техн. наук: 05.17.08 / Національний університет «Львівська політехніка», Львів: 2002.–118 с.
28. Запольський А. К. Водопостачання, водовідведення та якість води. Київ: Вища школа. 2005. 671с.
29. Дрий В.А., Косовская А.Г. Глинистые минералы. М.: Мир, 1980. 204 с.
30. Do D.D. Adsorption analysis: Equilibria and kinetics. London: Imperial College Press, 1998. 347p.

31. Третинник В.Ю. Природные дисперсные минералы Украины и перспективы их использования в технологии водоочистки. *Химия и технология воды*. 1998. №2, Т.20. С.181-190.
32. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. К.: Наукова думка. 1981. 302 с.
33. Овчаренко Ф.Д., Кириченко Н.Г., Островская А.Б., Довгий М.Г. Черкасское месторождение бентонитовых и палеогорскитовых глин. К.: Наукова думка. 1996. 124 с.
34. Кириченко О.В., Кочубей В.В., Мальований М.С. Дослідження структурних особливостей карбонатомісних природних і модифікованих бентонітових глин. *Екологічна безпека*. 2009. №2(6). С.64-69.
35. Мальований М. С., Сакалова Г. В., Василінич Т. М., Братущак А. О. Дослідження здатності глинистих сорбентів до адсорбції іонів важких металів. *Сталый розвиток XXI століття: управління, технології, моделі. Дискусії 2016: колективна монографія / ред. Хлобистова Є. В. Черкаси: видавець Чабаненко Ю., 2016. С.575–585.*
36. Salamatinia V.A., Kamaruddin A.H., Abdullah A.Z. Modeling of the continuous copper and zinc removal by sorption onto sodium hydroxide-modified oil palm frond in a fixed-bed column. *Chemical Engineering Journal*. 2008. № 145(2). p. 259–266.
37. Petrus Roman, Grigorij Aksielrud, Jaroslav Gumnicki, Wojciech Piatkowski. Wymiana masy w układzie ciałj stale – ciecz. Rzeszow: Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej. 1998. 365p.
38. Toth J. Calculation of the BET-compatible surface area from any type I isotherms measured above the critical temperature. *Colloid Interface Sci*. 2000. P.181-190.
39. Krzysztof Kaczmarek. Program do symulacji procesów chromatograficznych [Електронний ресурс]. Режим доступу до прогр.: <http://KrzysztofKaczmarek.sd.prz.edu.pl>.
40. Мальований М.С., Сакалова Г.В., Черномаз Н.Ю. Ідентифікація експериментальних даних адсорбції іонів амонію із води теоретичним моделям. *Вісник КНУ імені Михайла Остроградського*. - Випуск 1/2011 (66), Частина 1. - 2011. - С.138-140.
41. Malovanyu Myroslav, Galina Sakalova, Natalia Chornomaz and other. Water Sorption Purification from Ammonium pollution. *Chemistry & Chemical Technology*. 2013. Volume 7, Number 3. P.355-358.
42. Унифицированные методы анализа вод. / ред. Лурье Ю.Ю. М.: Химия. 1973. 376 с.
43. Луцевич Д.Д. Аналітична хімія: підручник /Д.Д.Луцевич, А.С.Мороз, О.В.Грибальська. - К.: Медицина, 2009. – 416с.
44. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974. 335 с.
45. Шалбуев Д.В. Практикум по оценке качества сточных вод на кожевенно-меховых предприятиях. Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ. 2006. –

77 с.

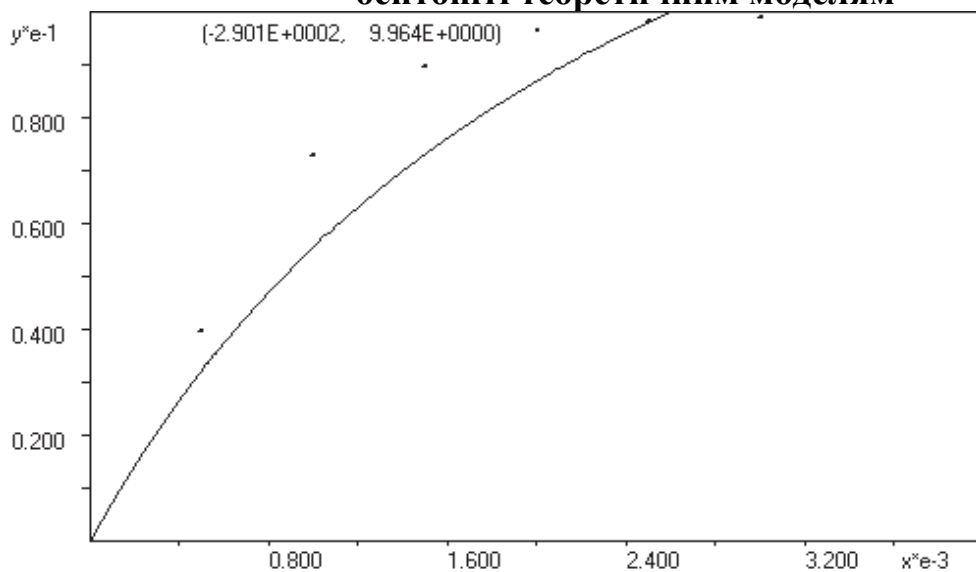
46. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: ГИФМЛ, 1961. 437 с.
47. Шестак Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства неорганических веществ. Москва: Мир, 1987. 456с.
48. Myroslav Malovanyu, Halyna Sakalova, Tamara Vasylynych, Rostyslav Kryklyvyi. The Research on the Ammonium Concentrations in City Stocks and Further Sedimentation of Ion-Exchange Concentrate. *Journal of Ecological Engineering*. 2019. No1, Vol.20, January. P.158-164.
49. Мальований М.С., Одноріг З.С., Сакалова Г.В., Скрипник В.С. Дослідження сорбційного вилучення іонів купруму (II) з води природним кліноприлолітом. *Хімічна промисловість України*. 2012. №6. С.53-55.
50. Сакалова Г.В. Дослідження сорбційного вилучення іонів купрум(II) з води глинами Черкаського родовища. *Вісник ХНУ*. 2013. №1. С.269-272.
51. Василінич Т.М., Сакалова Г.В. Дослідження ефективності очищення стічних вод від іонів купруму (III) на природних адсорбентах. *Вісник ХНУ*. 2012. №4. С.233-235.
52. Запольский А.К., Образцов В.В. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Свойства. Получение. Применение. Киев: Техника, 1989. 199 с.
53. Sakalova G.V., Vasylynych T.M., Koval N.O., Kashchei V.A. Investigation of the metod of chemical desorption for extraction of nikel ions (II) from bentonite clays. *Enviromental problems*. 2017. No. 4, Vol. 2. P.187-190.
54. G. Sakalova, T. Vasylynych, O. Shevchuk, O. Tkachuk. Perspectives of integration the technology of ion-exchanging ammonium extraction from the system of municipal drain water purification. *Ukrainian Journal of Ecology*. 2018. 8(1). P.568-571.
55. Kaczmarek K., Zhou D., Gubernak M., Guiochon G. Equivalent models of indol isomers adsorption on cellulose tribenzoate. *Biotechnol. Prog.* 2003. V.19. P.455-463.
56. Сакалова Г.В. Очищення стічних від іонів хрому природними дисперсними сорбентами. Технологічні аспекти. *Вісник ХНУ*, 2018, №6(267), Ч.2. С.109-115.
57. Малеваный Мирослав, Сакалова Галина, Василюныч Тамара. Исследование эффективности очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов палигорскитом. *Международный журнал «Устойчивое развитие»*. 2014. №19, июль. С.151-159.
58. Сакалова Г.В., Свергузова С.В., Мальований М.С., Василюныч Т.М. Эффективность очистки сточных вод гальванического производства адсорбционным методом. *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2014. №4. С.153-156.
59. Спосіб очищення стічних вод від іонів важких металів: патент на

- корисну модель UA 92512; МПК C02F 1/28 (2006.01) / Сакалова Г.В., Василінич Т.М., Мальований М.С. №92512; заявл.29.01.14; опубл. 26.08.14, Бюл. №16. 3с.
60. Мальований М.С., Ярема О.Р., Сакалова Г.В., Василінич Т.М. Очищення стічних вод шкіряного виробництва від іонів хрому на природних цеолітах. *Вісник КНУТД*. №6. 2011. С.81-85.
 61. Т.М. Василінич, Г.В. Сакалова, А.Ю. Курлянцева Дослідження ефективності очищення стічних вод від іонів хрому(III) палигорськітом. *Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування: Збірник матеріалів 2-го Міжнародного конгресу (Львів, 19-22 вересня 2012 р.)* Львів, 2012. С.113.
 62. Онофрійчук Н.В. Мальований М.С., Василінич Т.М., Сакалова Г.В., Перспективи застосування бентонітових глин при очищенні стічних вод від іонів важких металів. *Збірник матеріалів V Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю (Екологія /Ecology – 2017)*, Вінниця: ВНТУ, 2017. С.78.
 63. Милянник О.В. Екологічно безпечне адсорбційне очищення промислових стоків від іонів купруму та хрому: дис. канд. техн. наук: 21.06.01/Національний університет «Львівська політехніка», Львів, 2018, 167с.

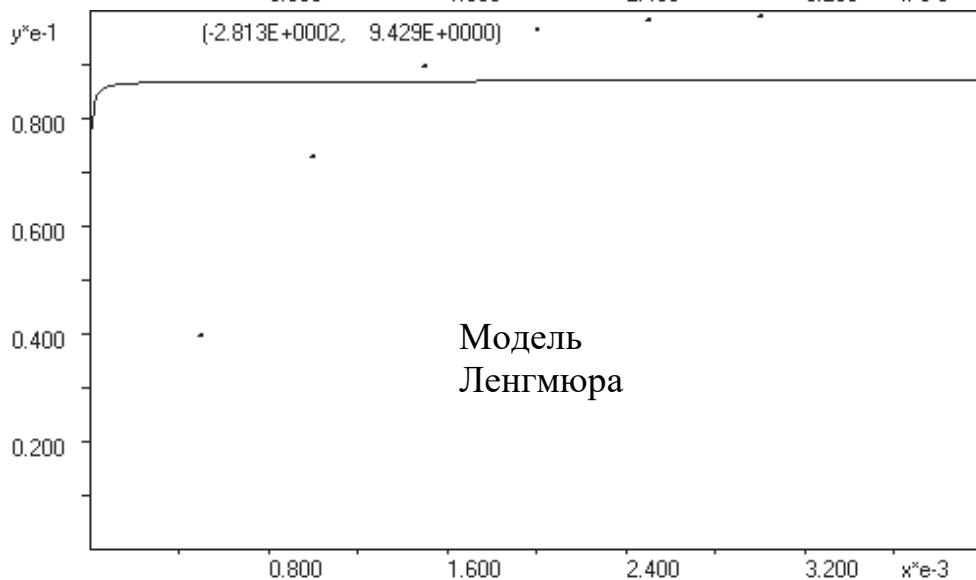
**Результати токсикологічних досліджень дії розчинних у воді
важких металів на організм людей і тварин**

Показник	Токсична характеристика дії важких металів
Алюміній	Має невелику токсикологічну дію. Більшість його розчинних у воді органічних сполук можуть проявляти шкідливу дію на людину і теплокровних тварин через питну воду.
Берилій	При підвищеному вмісті у воді виявляє гостру і кумулятивну дію.
Залізо	Сполуки заліза для людей і теплокровних тварин при попаданні всередину малотоксичні.
Марганець	Для водних організмів він малотоксичний. Більш токсичний хлорид марганцю.
Мідь	Смертельна доза для людини складає 10 г/кг, доза 60 – 100 мк/кг викликає тошноту, рвоту, гастроентерит.
Молібден	При високих концентраціях шкідливий. З цим пов'язане, частково, захворювання подагрою. При надлишку молібдену порушується обмін речовин.
Миш'як	Сполуки відрізняються значною токсичністю для людини при тривалому надходженні в організм, небезпечною є концентрація 0,05 мг/л. Миш'як здатний до кумуляції в організмі, його відносять до канцерогенних речовин.
Свинець	Являється синергістом і збільшує токсичність інших металів, при концентрації 0,042 – 1,0 мг/л спостерігались випадки хронічного отруєння людей.
Селен	Відрізняється високою токсичністю для людей і теплокровних тварин, він здатний акумулюватись в організмі. Мінімальна смертельна доза для людини – 2 – 4 мг/кг маси. При дії на шкіру викликає дерматит і опік. Селен токсичний для теплокровних тварин при концентраціях в питній воді 0,05 мг/л.
Стронцій	При надходженні в організм у великих дозах виявляє загальнотоксичну дію, головним чином як нервовий і м'язовий яд. Нешкідливою вважається концентрація стронцію 2,8 мг/л.
Цинк	Малотоксичний. Нешкідливою вважається концентрація цинку 11,2 – 26,6 мг/л.
Хром	Сполуки хрому виявляють на організм загальнотоксичну, дратівну, кумулятивну, алергічну, канцерогенну і мутагенну дію.
Нікель	Сполуки нікелю малотоксичні. Смертельна доза для теплокровних – 34 мг/кг маси. Нікель здатний визвати алергічні реакції, всмоктуватися шкірою і виявляти загальнотоксичну дію.

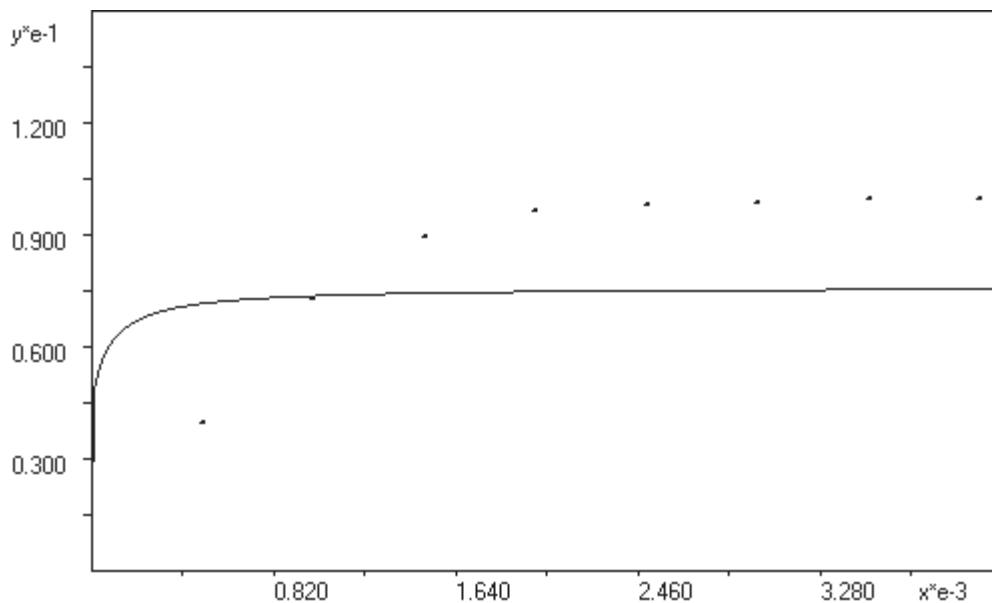
Ідентифікація експериментальних даних адсорбції іонів нікелю на бентоніті теоретичним моделям



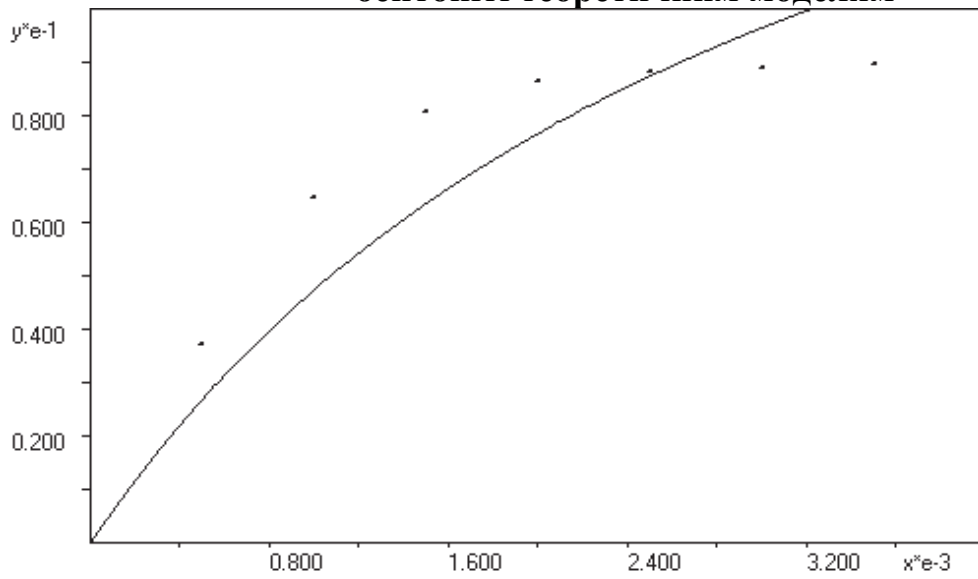
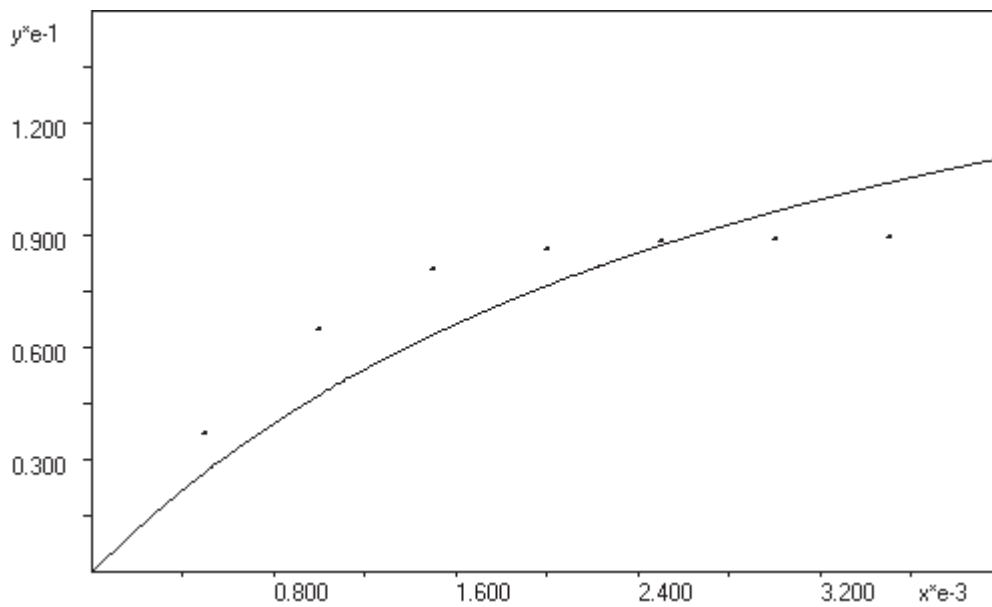
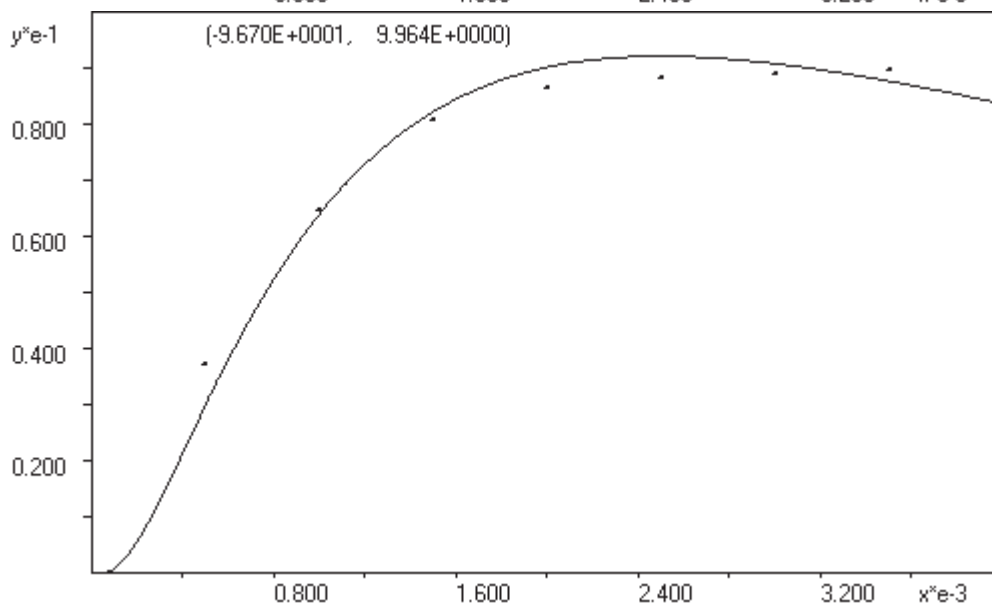
Модель
Ленгмюра



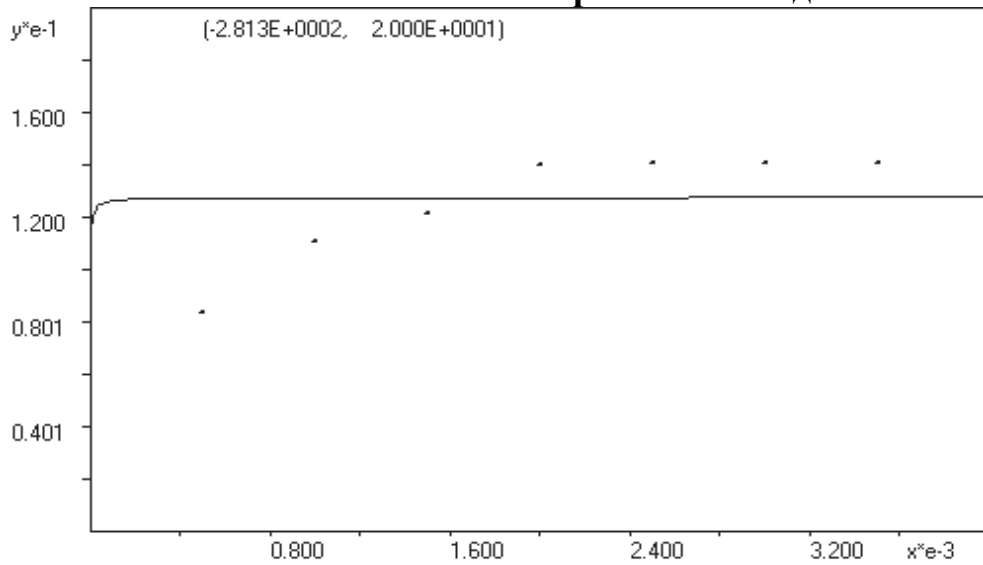
Модель
Редліха -
Петерсена



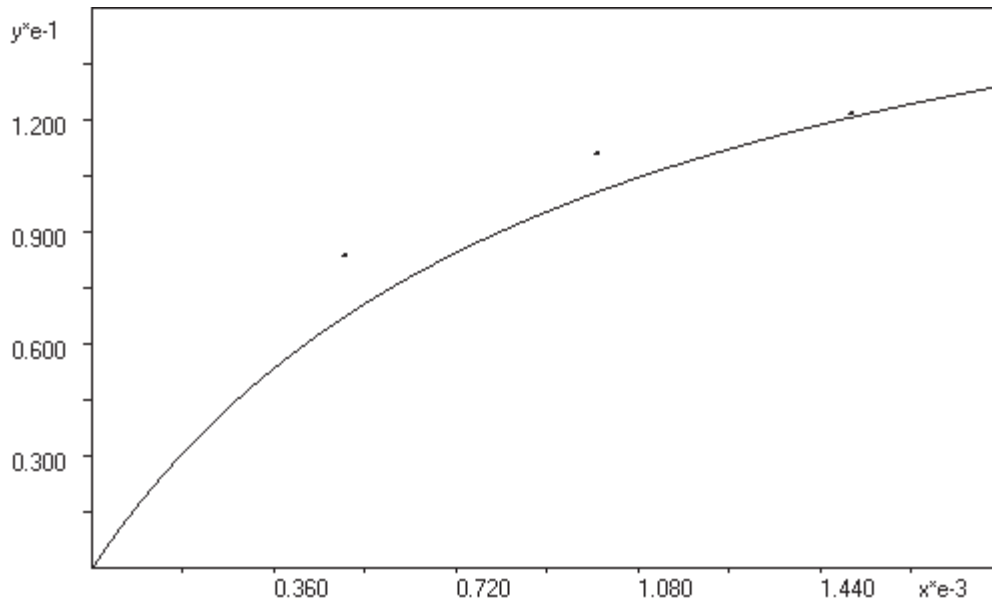
Модель бі-
Ленгмюра

**Ідентифікація експериментальних даних адсорбції іонів хрому на
бентоніті теоретичним моделям**Модель
ЛенгмюраМодель
Редліха -
ПетерсенаМодель
Дубініна-
Радушкевича

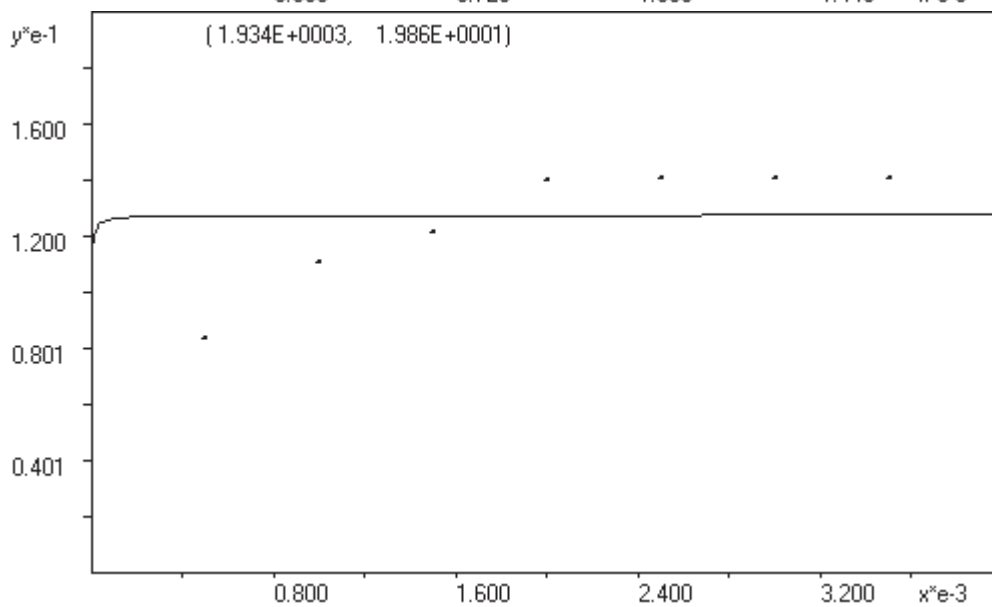
Ідентифікація експериментальних даних адсорбції іонів цинку на бентоніті теоретичним моделям



Модель
Ленгмюра



Модель
Редліха -
Петерсена



Модель
Радке -
Праузнїца

Сакалова Г.В., Василінич Т.М.

**ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ОЧИЩЕННЯ
СТІЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ
З ВИКОРИСТАННЯМ ПРИРОДНИХ АДСОРБЕНТІВ**

Монографія

Підписано до друку 10.04.19.
Формат 64х90/16. Папір офсетний.
Друк цифровий. Гарнітура Times New Roman.
Умов. друк. арк. 5,75. Обл.-вид. арк. 5,34.
Наклад за замовленням. Зам. № 2845.

Віддруковано з оригіналів замовника.
ФОП Корзун Д.Ю.
21027, а/с 8825, м. Вінниця, вул. 600-річчя, 21.
Тел.: (0432) 69-67-69, 603-000.
E-mail: info@tvoru.com.ua, <http://www.tvoru.com.ua>

Видавець ТОВ «Твори»
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до
Державного реєстру видавців, виготовлювачів і розповсюджувачів
видавничої продукції серія ДК № 6188 від 18.05.2018 р.
21027, а/с 8825, м. Вінниця, вул. Келецька, 51а.
Тел.: (0432) 69-67-69, 603-000.