

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

ЛЕСЬКІВ ГАЛИНА ЗІНОВІЇВНА

УДК 504.064+628.316.12

**ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД БАРВНИКІВ
ШЛЯХОМ АДСОРБЦІЇ
НА ПРИРОДНИХ ДИСПЕРСНИХ СОРБЕНТАХ**

Спеціальність 21.06.01 – екологічна безпека

АВТОРЕФЕРАТ

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

Львів – 2008

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному університеті “Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Мальований Мирослав Степанович
 Національний університет “Львівська політехніка”
 Міністерства освіти і науки України, м. Львів
 кафедра екології та охорони навколишнього
 середовища, завідувач кафедри

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Старчевський Володимир Людвігович
 Національний університет “Львівська політехніка”
 Міністерства освіти і науки України, м. Львів
 кафедра загальної хімії, завідувач кафедри

кандидат технічних наук
Радовенчик В’ячеслав Михайлович
 Національний технічний університет
 “Київський політехнічний інститут”
 Міністерства освіти і науки України, м. Київ
 кафедра екології та технології рослинних
 полімерів, доцент

Захист відбудеться 21 березня 2008 року о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 35.052.16 в Національному університеті “Львівська політехніка” за адресою: 79013, м. Львів-13, пл. Св. Юра, 3/4, VIII корпус НУЛП, ауд. 115.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Національного університету “Львівська політехніка” за адресою: 79013, м. Львів-13, вул. Професорська, 1.

Автореферат розісланий “19” лютого 2008 року.

Вчений секретар
 спеціалізованої вченої ради,
 канд. техн. наук, доц.
 ський

О.А. Нагур-

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. У зв'язку з обмеженою кількістю запасів стічної води на Землі (запас доступної прісної води на планеті становить всього 5–6 тис. м³ на душу населення) проблема охорони гідросфери невпинно загострюється, хоча для її вирішення людство прикладає чималих зусиль. Незважаючи на значний поступ у захисті гідросфери (розроблення та впровадження сучасних хімічних та біологічних технологій очищення стоків, чисті води рік Москва, Рейн та багатьох інших, активна пропагандистська кампанія серед населення), життєво важливих завдань ще багато і зволікати з їхнім вирішенням неприпустимо. Зокрема, постала проблема очищення стічних вод від органічних сполук, які особливо небезпечні як забруднювачі навколишнього середовища унаслідок комплексного впливу і непрогнозованості наслідків. Шкідлива дія органічних речовин, що потрапляють у водойми, посилюється за рахунок кумулятивного ефекту (прогресуюче збільшення вмісту шкідливих сполук у кожній наступній ланці трофічного ланцюга). Серед таких забруднювачів чільне місце займають органічні барвники, які широко застосовують у різних галузях економіки та в побуті. На жаль, наявні технології очищення стічних вод від цих речовин досить часто недосконалі, неефективні або ж цілком відсутні. Усе це зумовлює необхідність розроблення та впровадження ефективних і водночас недорогих у виконанні та експлуатації технологій очищення стічних вод від барвників, до яких належить і адсорбційний метод очищення стічних вод від барвників із застосуванням природних дисперсних сорбентів. Розробленню та впровадженню цього методу і присвячено дисертаційну роботу.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана згідно з планом науково-дослідницької роботи кафедри екології та охорони навколишнього середовища Національного університету “Львівська політехніка” з проблеми “Екологічно чиста енергетика та ресурсозберігаючі технології” відповідно до науково-технічної програми Міністерства освіти України, № державної реєстрації 0194 U 029586.

Мета і завдання дослідження. Мета роботи полягає у розробленні технології адсорбційного очищення стічних вод від органічних барвників із застосуванням природних сорбентів.

Для досягнення зазначеної мети необхідно вирішити такі завдання:

- провести моніторинг стоків, забруднених барвниками; оцінити їхню кількість, особливості локалізації, міру токсикологічного впливу на навколишнє середовище;
- проаналізувати існуючий теоретичний апарат опису адсорбційних процесів;
- розробити механізм та методи ідентифікації експериментальних даних теоретичним моделям;

- експериментально дослідити кінетичні особливості адсорбції барвників на природних сорбентах;
- ідентифікувати експериментальні дані теоретичним моделям адсорбції та встановити значення кінетичних констант процесів адсорбції;
- розробити технологічну схему очищення стоків від органічних барвників.

Об’єкт дослідження – стоки, забруднені органічними барвниками (активним алим 4ЖТ та аніонним червоним 8С).

Предмет дослідження – адсорбційна технологія очищення стоків від органічних барвників активного алого 4ЖТ та аніонного червоного 8С природними дисперсними сорбентами.

Методи досліджень: Для аналізу зазначених експериментальних досліджень використовували спектрофотометричну методику. Токсичність барвників визначали, застосовуючи комп’ютерну програму PASS. Обробку експериментальних даних та ідентифікацію виконаних експериментів існуючим теоретичним моделям здійснювали за допомогою комп’ютерної техніки, використовуючи спеціально розроблені програми, що разом зі згаданим методом аналізу дало змогу коректно обґрунтувати основні теоретичні положення та висновки.

Наукова новизна одержаних результатів. Унаслідок досліджень процесу адсорбції органічних барвників активного алого 4ЖТ та аніонного червоного 8С природними дисперсними сорбентами вперше отримано та сформульовано такі результати:

- на основі аналізу даних моніторингу стоків, забруднених барвниками, здійснено оцінку їхньої кількості, особливостей локалізації, міри токсикологічного впливу на навколишнє середовище;
- теоретично проаналізовано наявні моделі адсорбції із рідини, розроблено стратегію ідентифікації експериментальних даних теоретичним моделям;
- експериментально встановлено кінетичні особливості адсорбції барвників активного алого 4ЖТ та аніонного червоного 8С на бентонітах, глауконітах та палигорськітах;
- здійснено ідентифікацію експериментальних даних існуючим теоретичним моделям: завдяки оцінюванню визначених статистичних оцінок ідентифікації з’ясовано міру адекватності ідентифікації, встановлено кінетичні коефіцієнти для кожної із досліджуваних моделей.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено програмне забезпечення для ідентифікації експериментальних даних адсорбції з рідин існуючим теоретичним моделям. Аналіз даних експериментальних і дослідно-промислових випробувань дав змогу розробити та запропонувати для впровадження технологію очищення стоків від органічних барвників актив-

ного алого 4ЖТ та аніонного червоного 8С із використанням як адсорбентів глауконіту та палигорськіту. Апробація технології на дослідному виробництві Сумського державного науково-дослідного інституту мінеральних добрив і пігментів засвідчила отримані теоретично та експериментально технологічні показники. Дані теоретичних та експериментальних досліджень передано в Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив і пігментів для промислового застосування технологій очищення стоків від барвників.

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробці отриманих результатів та їхньому аналізі; встановленні кінетичних залежностей і теоретичних засад технологій очищення стоків, забруднених органічними барвниками; формулюванні основних положень і висновків. Постановка завдань та їхнє обговорення здійснено під керівництвом доктора технічних наук, професора Мирослава Мальованого, ідентифікація експериментальних даних існуючим теоретичним моделям – під керівництвом доктора технічних наук, професора Романа Петруса (Жешувська політехніка, Польща). Особистий внесок здобувача в науковій роботі: розроблено теоретичні засади використання природних дисперсних сорбентів для очищення стоків шляхом адсорбції органічних розчинників [1, 2, 5, 7], методику спектрофотометричного аналізу стоків, забруднених барвниками [6]; здійснено оцінювання токсикологічного впливу барвників на довкілля [8]; ідентифікацію експериментальних даних теоретичним моделям [3, 10]; проаналізовано екологічні аспекти очищення стоків, забруднених органічними забрудниками [8, 4]; розроблено технологічну схему процесу адсорбційного очищення стоків, забруднених барвниками [4, 9].

Апробація результатів роботи. Матеріали дисертації, що одержали позитивні відгуки, обговорено на таких конференціях:

1. Наукова конференція “Mikrozanieczyszczenia w srodowisku czlowieka”, Ченстохова, 25–27 червня 2003 р.

2. XI науково-технічна конференція “Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов”, Бердянськ, 9–13 червня 2003 р.

3. VIII Міжнародна науково-практична конференція “Проблеми управління якістю підготовки фахівців екологів у світлі інтеграції освіти України в європейський простір та перспективні природоохоронні технології”, Львів, 15–17 жовтня 2003 р.

4. XIII Міжнародна науково-технічна конференція “Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов”, Алушта, 13 червня 2005 р.

5. Міжнародна наукова конференція “Мембранні та сорбційні процеси і технології”, Київ, 5–7 березня 2007 р.

6. XV Міжнародна науково-технічна конференція “Екологія и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов”, Бердянськ, 11 червня 2007 р.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 4 статті у фахових виданнях, 6 тез доповідей на конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаної літератури (137 позицій) і додатків. Матеріали дисертаційної роботи викладено на 123 сторінках машинописного тексту. Дисертація налічує 32 рисунки, 10 таблиць і 2 додатки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У розділі 1 проаналізовано літературні джерела, у яких порушено проблеми забруднення водойм органічними забрудниками. Серед них важливе місце займають синтетичні барвники. Зазначено різні методи очищення стічної води від забруднень, хоча існуючі технології очищення стічних вод від цих речовин досить часто недосконалі, неефективні або ж цілком відсутні. Все це спричинює необхідність розроблення та впровадження ефективних і водночас недорогих у виконанні та експлуатації технологій очищення стічних вод від барвників, до яких зачислено і адсорбційний метод очищення стічних вод від барвників із застосуванням природних дисперсних сорбентів.

У розділі 2 розглянуто основні об'єкти, методи досліджень, технічні вимоги до барвників, а також подано характеристику застосовуваних сорбентів – їхній оксидний та мікроелементний склад. Подано методику дослідження процесу адсорбції барвників (активного алого 4ЖТ та аніонного червоного 8С) зі стоків природними дисперсними сорбентами (палигорськітом, бентонітом та глауконітом) та методику аналізу відібраних проб.

У розділі 3 наведено результати екологічного моніторингу стоків, забруднених барвниками, побудовано карту локалізації джерел стоків на території України. З метою подальшого розрахунку еколого-економічного ефекту від впровадження технології здійснено розрахунок годинного об'єму стоків, забруднених досліджуваними барвниками, для фарбувально-обробних підприємств України. Визначено особливості локалізації джерел утворення стоків, забруднених досліджуваними барвниками, на території України та масштаби забруднення ними стічних вод. Здійснено оцінювання ступеня екологічної небезпеки, яка створюється внаслідок забруднення стоків барвниками. Встановлено міру їхнього негативного впливу на елементи навколишнього середовища. З допомогою програми PASS обчислено токсичність досліджуваних барвників, яка становить:

- активного алого 4ЖТ – 91%;
- аніонного червоного 8С – 85%.

У розділі 4 досліджено особливості процесу адсорбції на природних дисперсних сорбентах. Процес адсорбції розглядається на прикладі аналізу стадійності (трьох стадій) протікання ізотерми рівноваги Ленгмюра (рис. 1), що найчастіше використовують для опису адсорбційних процесів. Окремі ділянки ізотерми Ленгмюра можна апроксимувати різними типами ліній. На стадії 1 простежується лінійна ізотерма (Генрі). Стадія 2 є стадією випуклої криволінійної ізотерми, а стадія 3 слугує прямокутною ізотермою області високої адсорбтивної концентрації (прямолінійна ізотерма, яка прямує до асимптоти).

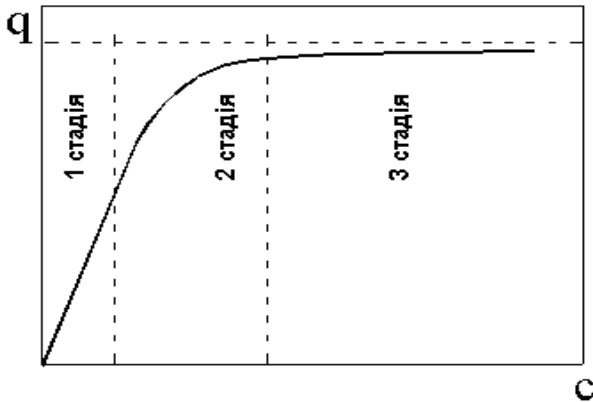


Рис. 1. Стадії перебігу ізотерми рівноваги Ленгмюра

Для інтерпретації експериментальних даних використовувались відомі теоретичні моделі адсорбції:

- рівняння Ленгмюра

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

- рівняння Ленгмюра–Френдліха.

$$q_K = \frac{(K \cdot C_K)^n \cdot \Gamma}{1 + (K \cdot C_K)^n} ; \quad (2)$$

- модифіковане рівняння Дубиніна – Радускевича

$$\log q_K = -n \left(\log^2 \left(\frac{K \cdot C_K}{1 + K \cdot C_K} \right) \right) + \log \Gamma ; \quad (3)$$

- рівняння “оберненого Ленгмюра”

$$q_K = \frac{C_K}{\frac{C_K}{\Gamma} + \frac{1}{K \cdot \Gamma}} ; \quad (4)$$

- рівняння Редліха – Петерсона

$$q_K = \frac{K \cdot C_K \cdot \Gamma}{1 + (K \cdot C_K)^n} ; \quad (5)$$

- рівняння Дубиніна – Радущкевича

$$\log q_K = -n \left(\log^2 (K \cdot C_K) \right) + \log \Gamma ; \quad (6)$$

- рівняння Тоса

$$q_K = \frac{K \cdot C_K \cdot \Gamma}{\left(1 + (K \cdot C_K)^n \right)^{1/n}} ; \quad (7)$$

- рівняння бі-Ленгмюра

$$q_K = \frac{K_1 \cdot C_K \cdot \Gamma_1}{1 + K_1 \cdot C_K} + \frac{K_2 C_K \Gamma_2}{1 + K_2 C_K} . \quad (8)$$

У дисертації детально розглянуто структуру кінетичного та балансового рівняння сорбції. Методика ідентифікації експериментальних даних цим моделям полягала в сумісному чисельному рішенні кінетичного та балансового рівнянь сумісно з відповідним рівнянням ізотерми, на відповідність якому досліджувались експериментальні дані. Рішення цієї задачі представлено прикладною програмою, розробленою сумісно з Жешівською політехнікою під керівництвом професора Романа Петруса, яка працює в середовищі WINDOWS. Порядок ідентифікації експериментальних даних відомим теоретичним моделям з використанням цієї програми наступний:

1. У базу даних програми заносять експериментальні дані, що відображають кінетику адсорбції барвника на досліджуваному виді природних сорбентів. На першому етапі встановлено формат числових значень (рис. 2), на другому – занесено самі дані у пропонуваному форматі (рис. 3).

2. Обрано тип ізотерми, на відповідність якій здійснено ідентифікацію експериментальних даних (рис. 2).

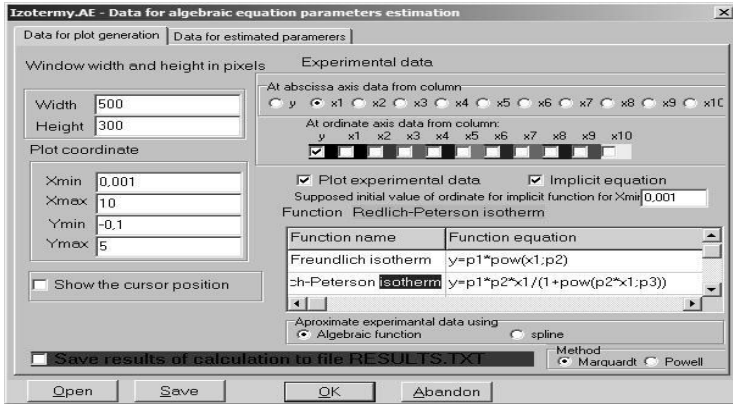


Рис. 2. Вибір формату експериментальних даних та виду ізотерми

3. Виконано приведення виду експериментальних даних до формату, прийнятого для обчислень (рис. 3).

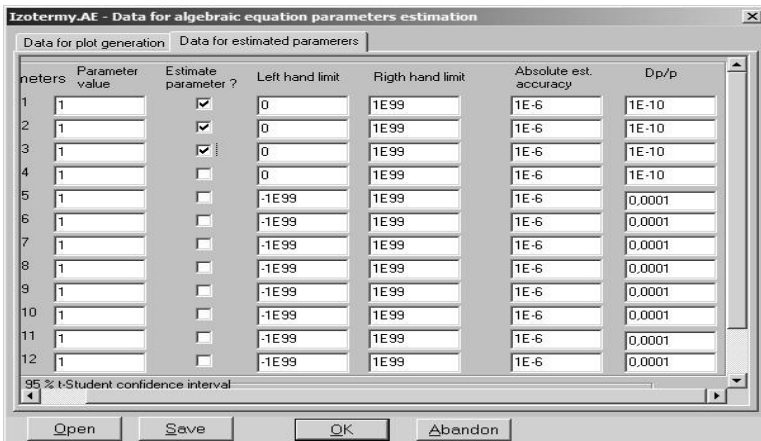


Рис. 3. Вид панелі форматування бази експериментальних даних для здійснення ідентифікації їх теоретичним ізотермам адсорбції

4. Із використанням даних експериментів побудовано ізотерму адсорбції, що відповідала досліджуваній теоретичній моделі адсорбції (рис. 4).

5. Розраховано програмою значення статистичних оцінок адекватності побудованої ізотерми експериментальним даним (сума квадратів відхилень, дисперсія, критерій Фішера, коефіцієнт детермінації). Розраховані значення виведено на дисплей.

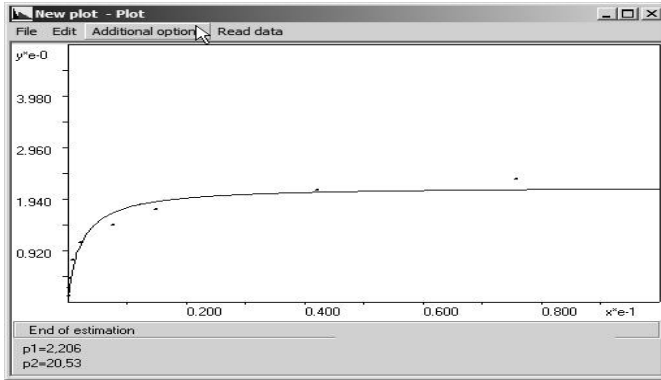


Рис. 4. Побудова ізотерми адсорбції згідно з досліджуваною теоретичною моделлю

6. Розраховано програмою і виведено на дисплей значення кінетичних констант побудованих ізотерм.

7. Побудовано кінетичні криві, що відповідали вибраній для досліджень теоретичній моделі адсорбції.

У розділі 5 викладено експериментальні дослідження адсорбції барвників на природних дисперсних сорбентах. Встановлено ефективність очищення досліджуваних барвників на природних сорбентах: глауконіті, палигорськіті та бентоніті (рис. 5–6).

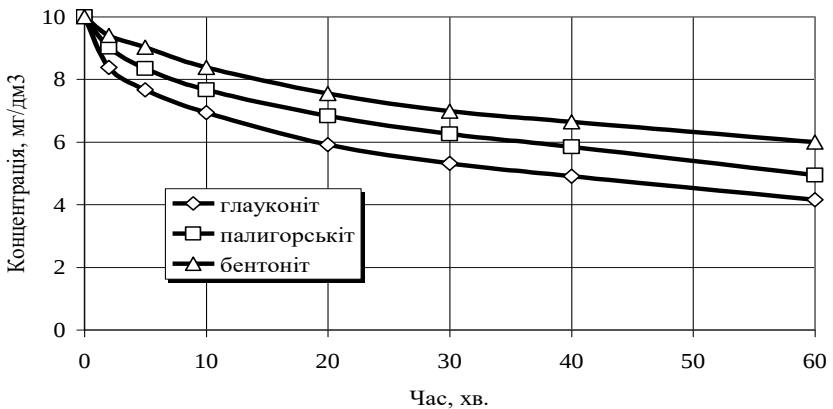


Рис. 5. Кінетика сорбції активного алого 4 ЖТ на природних сорбентах

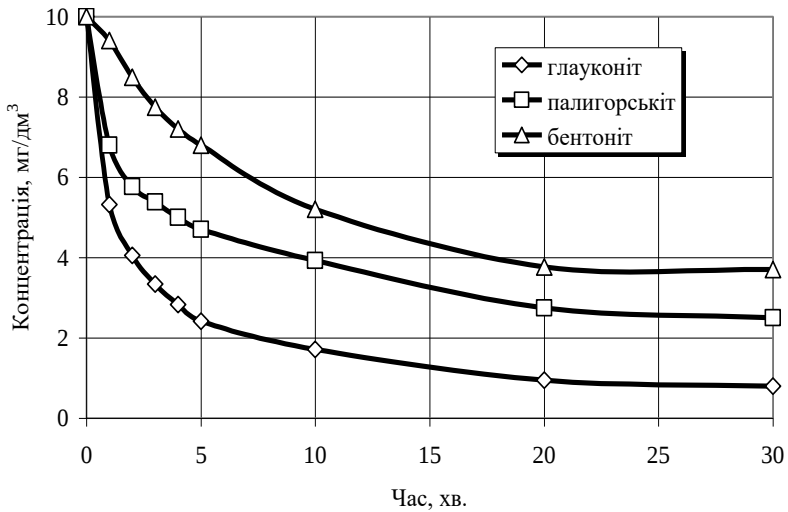


Рис. 6. Кінетика сорбції аніонного червоного 8С на природних сорбентах

Приведені експериментальні дані свідчать, що усі види сорбентів можна використовувати для очищення стоків від обох досліджуваних барвників. Мета досліджень на першому етапі – встановити барвники, очищення стоків від яких можна проводити сорбентами в нативній формі без будь-якої активації. Як засвідчують результати досліджень, таким барвником є аніонний червоний 8С. Для очищення стоків від барвника активного алого 4ЖТ необхідно здійснити активацію чи модифікування сорбентів, оскільки з сорбентами у нативній формі цей процес протікає надто повільно і малоефективно. Експериментальні дані засвідчили, що найефективнішим для очищення стоків від барвника аніонного червоного 8С є глауконіт та палигорський кіт. Саме ці сорбенти обрано в подальшому для досліджень очищення стоків від барвника аніонного червоного 8С.

Метою експериментальних досліджень було встановлення залежності кінетики сорбції барвника аніонного червоного 8С сорбентами від початкової концентрації його в забрудненому розчині та від температури – тобто дані, необхідні для подальшої побудови ізотерми сорбції. Досліджено кінетику адсорбції барвника аніонного червоного на глауконіті та палигорськіті із модельного розчину за умов початкової концентрації барвника 1, 5 та 10 мг/л. Експериментальні дані для умов початкової концентрації барвника 1, 5 та 10 мг/л проілюстровано на рисунках 7–8.

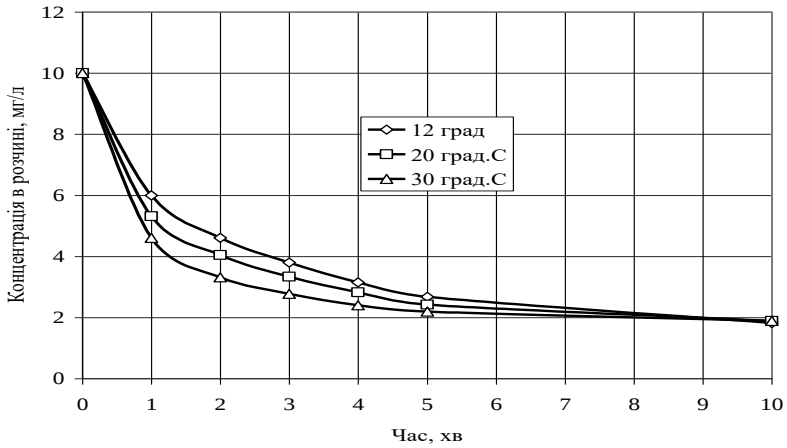


Рис. 7. Кінетика адсорбції барвника аніонного червоного 8С глауконітом за умови початкової концентрації барвника в розчині 10 мг/л

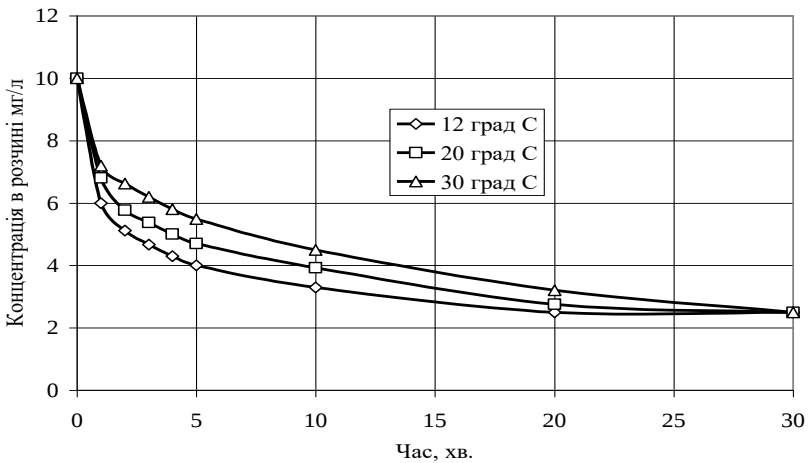


Рис. 8. Кінетика адсорбції барвника аніонного червоного 8С палигорськітом за умови початкової концентрації барвника в розчині 10 мг/л

Отримані експериментальні дані засвідчують, що адсорбція барвника у досліджуваному інтервалі температур проходить досить ефективно і закін-

чується протягом часу, що не перевищує 30 хвилин за причиною вичерпання адсорбційної ємності сорбенту. За відповідного дозування адсорбенту, який забезпечить достатню адсорбційну ємність, можливе очищення стоків від барвника до ступеня, за якого їхнє скидання у водойми відбуватиметься без нанесення шкоди для навколишнього середовища (практично до нульових концентрацій барвника у стоках).

Отримані експериментальні дані використано для ідентифікації процесу відомим теоретичним моделям за описаною вище методикою. Побудовані з використанням розробленого програмного забезпечення ізотерми, що відповідають моделі Ленгмюра, для адсорбції барвника аніонного червоного 8С глауконітом та палигорськітом, подано на рис. 9.

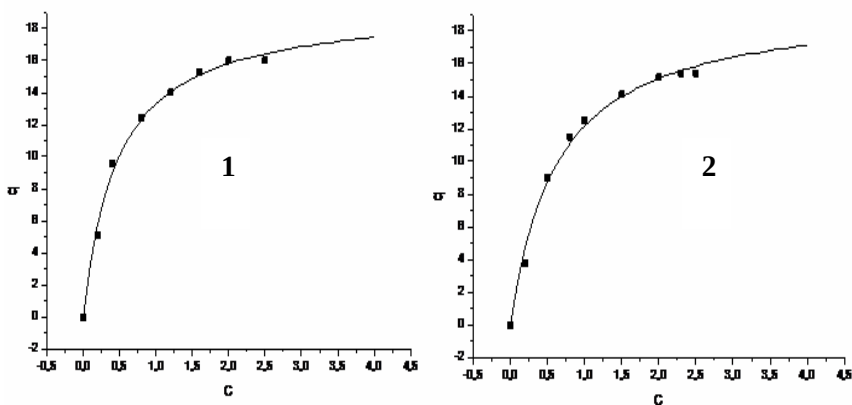


Рис. 9. Ідентифікація експериментальних ізотерм з адсорбції барвника аніонного червоного 8С глауконітом (1) та палигорськітом (2) теоретичній моделі Ленгмюра

У дисертаційній роботі проведена ідентифікація експериментальних даних і щодо інших моделей адсорбції (рівняння 1–8). Для оцінки міри відповідності експериментальних даних одній із досліджуваних теоретичних моделей використано такі критерії статистичної оцінки ідентифікації: сума квадратів відхилень, дисперсія, критерій Фішера, коефіцієнт детермінації. Розраховані оцінки ідентифікації експериментальних даних теоретичним моделям подано у таблиці 1. У процесі ідентифікації із використанням розробленого програмного забезпечення встановлено також значення кінетичних констант для досліджуваних теоретичних моделей. Обчислені значення констант подано в таблиці 2.

Таблиця 1. Статистична оцінка ідентифікації експериментальних даних з відомими моделями адсорбції

Модель	Статистичні параметри			
	Сума квадратів відхилень	Дисперсія	Критерій Фішера	Коефіцієнт детермінації
Глауконіт				
Ленгмюра	1,207976	0,4486973	168,33214	0,9975037
Редліха–Петерсона	0,824299	0,4060295	205,56959	0,9982695
Оберненого Ленгмюра	1,208017	0,4487050	168,32639	0,9975059
Ленгмюра–Френдліха	0,619605	0,3520242	273,48218	0,9986953
Тоса	0,740439	0,3848218	228,85202	0,9984426
Дубиніна–Радушкевича	0,789828	0,3974490	214,54143	0,9983376
Модифікованого Дубиніна–Радушкевича	0,599518	0,5590598	282,64526	0,9987365
бі–Ленгмюра	1,250191	0,5590598	108,43202	0,9973670
Палигорський				
Ленгмюра	1,693538	0,4918679	128,36912	0,9967499
Редліха–Петерсона	2,329703	0,6231243	79,984946	0,9957150
Оберненого Ленгмюра	1,692824	0,4917641	128,42331	0,9967520
Ленгмюра–Френдліха	0,097052	0,1271825	1920,0060	0,9998028
Тоса	0,274315	0,2138206	679,29482	0,9994626
Дубиніна–Радушкевича	0,238631	0,1994291	780,87318	0,9995175
Модифікованого Дубиніна–Радушкевича	0,072815	0,5871847	2559,0981	0,9998519
бі–Ленгмюра	1,723929	0,5871847	90,075814	0,9966671

Таблиця 2. Результати визначення кінетичних констант у досліджуваних рівняннях адсорбції

Модель	Кінетичні константи		
	k	Г	n
1	3	3	4
Глауконіт			
Ленгмюра	2,155	19,480	-
Редліха–Петерсона	1,457	23,690	1,140
Оберненого Ленгмюра	2,158	19,470	-
Ленгмюра–Френдліха	2,655	17,510	1,292

Закінчення таблиці 2

1	2		3		4	
Дубиніна–Радушкевича	0,350		16,080		0,349	
Модифікованого Ду- биніна–Радушкевича	0,596		17,110		0,535	
	k ₁	Г ₁	k ₂	Г ₂	Г ₁ +Г ₂	
бі–Ленгмюра	2,059	19,73	0,628	8,6E-07	19,73	
Палигорськіт						
Ленгмюра	1,591		19,820		-	
Редліха–Петерсона	2,060		17,500		0,945	
Оберненого Ленгмюра	1,592		19,800		-	
Ленгмюра–Френдліха	2,137		16,850		1,445	
Тоса	1,295		16,360		1,865	
Дубиніна–Радушкевича	0,370		15,390		0,461	
Модифікованого Ду- биніна–Радушкевича	0,630		16,690		0,712	
	k ₁	Г ₁	k ₂	Г ₂	Г ₁ +Г ₂	
бі–Ленгмюра	1,694	15,10	1,239	4,787	19,88	

У розділі 6 подано результати апробації технології очищення стоків від барвників у напівпромислових умовах, яка підтвердила ефективність запропонованої технології. Це в свою чергу дало змогу запропонувати технологічну схему адсорбційного очищення стоків від барвників із застосуванням як адсорбентів глауконіту чи палигорського.

Проведений комплекс досліджень дав можливість запропонувати принципovu технологічну схему періодичного процесу промислового очищення стоків, яка представлена на рис. 10. Відповідно до технологічної схеми, забруднені стоки попередньо очищають у відстійнику В-1, звідки частково освітлену воду від твердих домішок перекачують насосом Н-1 в реактор з мішалкою (М). Туди ж завантажуються через шнековий транспортер ШТ-1 та ваговий дозатор ВД певна порція сорбенту, маса якого визначається із використанням даних описаних вище досліджень виходячи з концентрації барвників у стоках, які надходять на очищення. Для регулювання співвідношення між сорбентом і забрудненою водою використовують регулюючий вентиль ВР2.

Оскільки в результаті проведених досліджень встановлено, що для очищення стоків від барвників може застосовуватись як глауконіт, так і палигорський, то, на нашу думку, вибір конкретного сорбенту для кожного конкретного випадку повинен визначатись низкою чинників, а саме:

1. концентрація барвників у стоках;
2. об'єм стоків, який підлягає очищенню;
3. вартість сорбенту і вартість його перевезення до місця встановлення установки очищення стоків;
4. можливість утилізації відпрацьованих сорбентів.

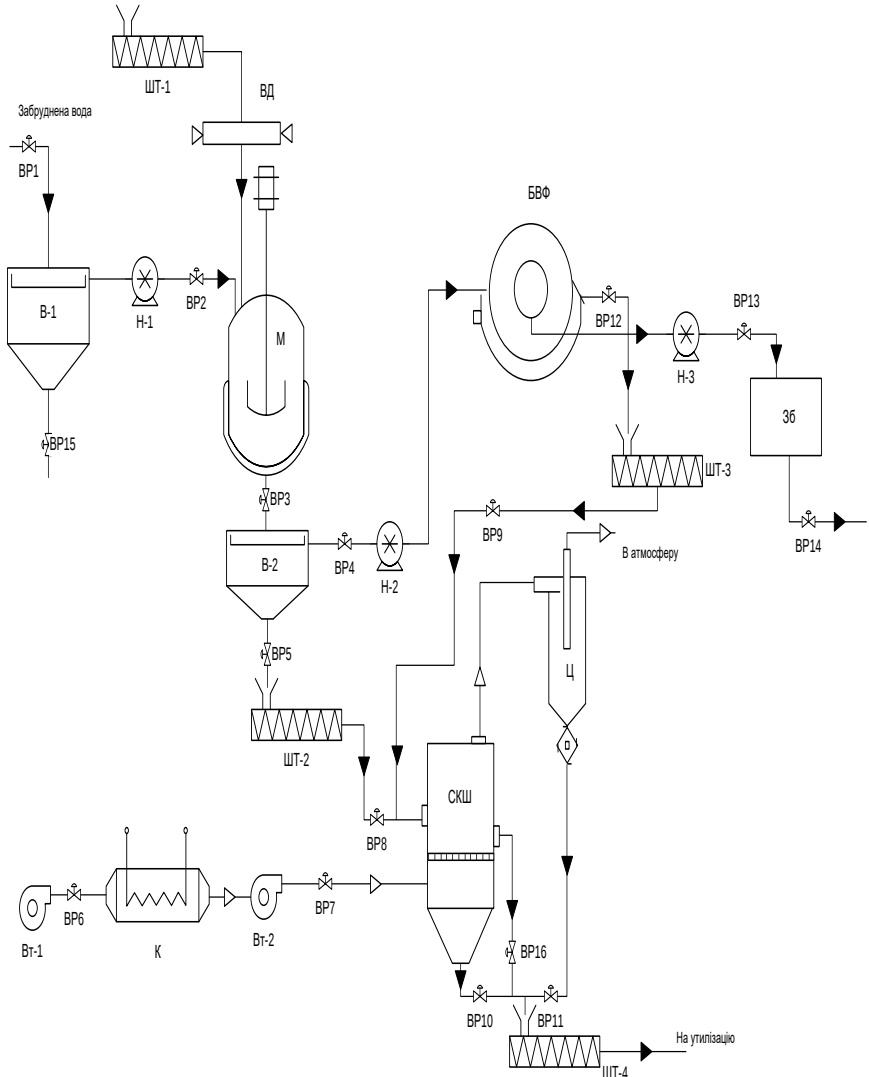


Рис.10. Принципова технологічна схема очищення стоків від барвників із застосуванням природних дисперсних сорбентів: В-1, В-2 – відстійники; ШТ-1, ШТ-2, ШТ-3, ШТ-4 – шнековий транспортер; ВД – ваговий дозатор; М – реактор з мішалкою; БВФ – барабанний вакуум-фільтр; Н-1-3 – насос; 36 –збірник; Вт-1,2 – вентилятор; К – калорифер; СКШ – сушарка киплячого шару; Ц – циклон; ВР-1-16 – вентиль регулюючий

Після завантаження реагентів включається мішалка і протягом певного часу, який визначається із використанням даних досліджень, проходить процес сорбції барвника сорбентом. Після закінчення стадії очищення стоків (тривалість якої визначається виходячи із отриманих нами кінетичних залежностей), пульпа через регулюючий вентиль ВР3 надходить у відстійник В-2 у якому проходить освітлення суспензії. Освітлена рідина насосом Н-2 перекачується в барабанний вакуум-фільтр БВФ. Проїшовши через фільтр очищена вода транспортується насосом Н-3 в збірник (ЗБ), з якого може зливатись в каналізацію, або повертатись в технологічний процес через вентиль ВР14.

Осад з використаним сорбентом з відстійника В-2 поступає на шнековий транспортер ШТ-2, а з барабанного вакуум-фільтра на шнековий транспортер ШТ-3.

Для можливості подальшого використання відпрацьованого сорбенту, наприклад при дорожньому будівництві, облаштуванні захисних екранів та в інших цілях необхідне зменшення його вологості. Нами запропоновано висушувати сорбент в сушарці з киплячим шаром (СКШ) гарячим повітрям, яке нагрівається в калорифері (К). Подача повітря з швидкістю достатньою для створення псевдозрідженого шару відбувається вентиляторами Вт-1 та Вт-2 і регулюється вентилем ВР7. Вологий відпрацьований сорбент з шнекових транспортерів ШТ-2 і ШТ-3 подається з певною продуктивністю, яка підтримується вентилями ВР8, ВР9. Висушений сорбент з решітки і з кінцевої частини сушарки поступає через шнековий транспортер ШТ-4 на склад для подальшого його використання. Унаслідок сушіння відбувається часткове винесення сорбенту в атмосферу, тому ми запропонували доочищати дане повітря в циклоні, а відділений сорбент через вентиль ВР11 подавати в шнековий транспортер ШТ-4.

Окрім цього, обчислено еколого-економічний ефект, якого можна досягти у випадку впровадження розробленої технології для очищення стоків фарбувально-обробних підприємств України, що становить 449 100 грн/рік. Запропоновано стратегію утилізації відпрацьованих сорбентів і зазначено конкретні шляхи реалізації цієї стратегії – застосування відпрацьованих сорбентів для облаштування протифільтраційних екранів та у виробництві керамзиту.

ВИСНОВКИ

1. Впровадження розробленої технології адсорбційного очищення стічних вод від органічних барвників із застосуванням природних сорбентів (глауконіту та палигорськиту) дає змогу вирішити актуальну проблему захисту гідросфери від особливо небезпечних забруднювачів через їхній комплексний вплив та непередбачувані наслідки.
2. На основі проведеного моніторингу стоків, забруднених досліджуваними барвниками активним алим 4ЖТ та аніонним червоним 8С, встановлено, що тільки для фарбувально-обробних підприємств України їхній щого-

динний обсяг становить 4800 м³. Передусім небезпека забруднення поверхневих вод України стічними водами, що містять синтетичні барвники, стосується басейну ріки Дніпро.

3. За допомогою програми PASS з'ясовано токсичність досліджуваних барвників, яка становить:
 - для активного алого 4ЖТ – 91%;
 - для аніонного червоного 8С – 85%.
4. На основі теоретичного аналізу розроблено методику опрацювання кінетичних рівнянь, яка ґрунтується на використанні інтегрального методу. Для аналізу досліджуваних процесів запропоновано найбільш використовувані теоретичні моделі адсорбції: Ленгмюра, оберненого Ленгмюра, Редліха–Петерсона, Ленгмюра–Френдліха, Дубиніна–Радушкевича, Тоса, модифікованого Дубиніна–Радушкевича, бі-Ленгмюра. Отримані залежності використано для створення програми, що допомогла в подальшому ідентифікувати експериментальні дані поданим вище ізотермам, розрахувати статистичні оцінки апроксимацій, встановити значення кінетичних констант, а також побудувати криві кінетики із використанням отриманих кінетичних констант.
5. Експериментально встановлено кінетику адсорбції органічного барвника аніонного червоного 8С на природних дисперсних сорбентах – глауконіті та палигорськіті за умов різних температур та різних початкових концентрацій барвника у модельному розчині.
6. За допомогою розробленого програмного забезпечення проведено ідентифікацію експериментальних даних з відомими теоретичними моделями. Розраховано статистичні оцінки адекватності ідентифікації, аналіз яких дає змогу стверджувати, що у випадку застосування як сорбенту глауконіту найкраще описують процес моделі Редліха–Петерсона, Тоса, Дубиніна–Радушкевича, модифікованого Дубиніна–Радушкевича та Ленгмюра–Френдліха, а у випадку застосування палигорськіту – модифікованого Дубиніна–Радушкевича та Ленгмюра–Френдліха.
7. Обчислено значення кінетичних констант адсорбції барвника аніонного червоного 8С на глауконіті та палигорськіті, які надалі можна використовувати для розрахунку промислових процесів адсорбційного очищення та промислової адсорбційної апаратури.
8. Розроблено принципову технологічну схему процесу очищення стічних вод від барвників шляхом застосування природних дисперсних сорбентів. Розроблену технологію передано в Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив і пігментів з метою використання в технологіях очищення стоків від барвників.
9. Розраховано еколого-економічний ефект, який досягається у випадку впровадження розробленої технології для очищення стоків фарбувально-обробних підприємств України, що становить 449 100 грн/рік.

Основний зміст дисертації викладено у публікаціях:

1. *Леськів Г.З., Мальований М.С.* Очищення стічних вод від барвників природними сорбентами // *Хімія, технологія речовин та їх застосування: Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”*. – Львів, 2003. – №426. – С. 142–144. (Особистий внесок – участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка експериментальних даних).
2. *Петрусь Р., Мальований М., Варчол Й., Одноріг З., Петрушка І., Леськів Г.* Технології очищення стоків із застосуванням природних дисперсних сорбентів // *Хімічна промисловість України*. – 2003. – №2 (55). – С. 20–22. (Особистий внесок – участь у проведенні експериментальних досліджень, підготовка публікації до друку).
3. *Мальований М., Петрушка І., Петрус Р., Леськів Г.* Моделювання процесів очищення стоків від синтетичних барвників природними сорбентами // *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*. – 2007. – №2. – С. 41–47. (Особистий внесок – участь у проведенні експериментальних досліджень, комп’ютерна обробка результатів).
4. *Мальований М.С., Леськів Г.З., Петрушка І.М., Одноріг З.С.* Адсорбційне очищення стоків від синтетичних барвників. Технологічні аспекти // *Хімічна промисловість України*. – 2007. – №3 (80). – С. 49–51. (Особистий внесок – участь у проведенні експериментальних досліджень, розробка принципової технологічної схеми).
5. *Maliovsky Miroslav, Gumnitsky Yaroslav, Petrushka Igor, Leskiv Galina.* National University “Lviv Polytechnica”, Lviv, Ukraine. Cleaning water environment from organic compounds using the montmorillonit and palygorskite. *Politechnika Czestochowska // Konferencje “Mikrozanieczyszczenia w srodowisku czlowieka” pod redakcja Marty Janosz-Rajczyk, Czestochowa, 25–27 czerwca 2003 r.* – P. 43–44. (Особистий внесок – участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка експериментальних даних).
6. *Мальований М.С., Петрушка І.М., Чайка О.Г., Леськів Г.З., Канюк О.Г.* Застосування природних дисперсних сорбентів в технологіях запобігання органічними забрудненням середовищ // *Праці XI наук.-техн. конф. “Екологія и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов” (м. Бердянськ 9–13 червня 2003 р.)*. – Бердянськ, 2003. – Т. 3. – С. 910–912. (Особистий внесок – участь у проведенні експериментальних досліджень, розроблення методики спектрофотометричного аналізу стоків).
7. *Петрушка І., Леськів Г.* Застосування глинистих матеріалів в очисних технологіях //VIII Міжнар. наук.-практ. конференція “Проблеми управління якістю підготовки фахівців екологів у світлі інтеграції освіти України в європейський простір та перспективні природоохоронні технології”: Тези доповідей 15–17 жовтня. – Львів, 2003. – С. 63. (Особистий внесок – участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка експериментальних даних).
8. *Мальований М.С., Леськів Г., Петрушка І.М.* Очищення стічних вод від барвників // XIII Междунар. научно-техн. конф. “Екологія и здоровье человека.

Охрана водного и воздушного бассейнов, утилизация отходов”: Сборник научных трудов 13.06 2005 г. – Алушта, 2005. – С. 900–901. (Особистий внесок – оцінювання токсикологічного впливу барвників на довкілля).

9. *Мальований Мирослав, Петрушка Ігор, Петрус Роман, Леськів Галина.* Токсикологічні та технологічні проблеми очищення стічних вод від органічних барвників // XV Междунар. научно-техн. конф. “Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов, утилизация отходов”: Сборник научных трудов 11.06.2007 г. – Бердянск, 2007. – Т. 2 – С. 156–161. (Особистий внесок – участь у проведенні експериментальних досліджень, розробка принципової технологічної схеми).

10. *Мальований Мирослав, Петрус Роман, Петрушка Ігор, Леськів Галина.* Очищення стічних вод від синтетичних барвників природними дисперсними сорбентами // Міжнар. наук. конференція “Мембранні та сорбційні процеси і технології”: Тези доповідей 5–7 березня. – Київ, 2007. – С. 68. (Особистий внесок – ідентифікація експериментальних даних теоретичним моделям).

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

q_K – рівноважна концентрація забрудника в адсорбенті, мг/г; K – константа рівноваги, м³/мг; C_K – рівноважна концентрація забрудника в рідині, мг/м³; Γ – сорбційна ємність, мг/г; p – константа, що враховує гетерогенність поверхні сорбенту.

АНОТАЦІЯ

Леськів Г.З. Очищення стічних вод від барвників шляхом адсорбції на природних дисперсних сорбентах. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. Національний університет “Львівська політехніка”. – Львів, 2008.

Дисертацію присвячено розробленню технології очищення стічних вод від органічних барвників шляхом їхньої адсорбції на природних дисперсних сорбентах – глауконіті та палигорськіті. Здійснено моніторинг забруднень поверхневих вод України органічними барвниками зважаючи на локалізацію підприємств, які виробляють і застосовують барвники у своїх технологіях. Виконано токсикологічну оцінку барвників, від яких досліджено очищення стоків, а саме – активного алого 4ЖТ та аніонного червоного 8С. На основі теоретичного аналізу розроблено методику опрацювання кінетичних рівнянь, яка ґрунтується на використанні інтегрального методу. Для аналізу досліджуваних процесів запропоновано найбільш використовувані теоретичні моделі адсорбції. Розроблено принципову технологічну схему процесу очищення стічних вод від барвників шляхом застосування природних дисперсних сорбентів. Здійснено розрахунок еколого-економічного ефекту, який досягається у випадку впровадження розробленої технології для очищення стоків фарбувально-обробних підприємств України.

Ключові слова: моніторинг, барвники, природні дисперсні сорбенти, стоки, адсорбція, глауконіт, палигорськіт.

АННОТАЦІЯ

Леськів Г.З. Очистка сточных вод от красителей путем адсорбции на природных дисперсных сорбентах. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 21.06.01 – экологическая безопасность. Национальный университет “Львовская политехника”. – Львов, 2008.

Диссертацию посвящено разработке технологии очистки сточных вод от органических красителей путем адсорбции их на природных дисперсных сорбентах – глауконите и палигорските. Проведен мониторинг загрязнений поверхностных вод Украины органическими красителями, исходя из локализации предприятий, которые производят и используют красители в своих технологиях. На основании анализа данных мониторинга установлено, что только для покрасочно-обрабатывающих предприятий Украины часовой расход стоков, загрязненных исследуемыми красителями активным алым 4ЖТ и анионным красным 8С, составляет 4800 м³. В основном опасность загрязнения поверхностных вод Украины сточными водами, содержащими органические красители, относится к бассейну реки Днепр. С помощью программы PASS определена токсичность исследуемых красителей, которая составляет: для активного алого 4ЖТ – 91%, для анионного красного 8С – 85%. На основании теоретического анализа разработана методика обработки кинетических уравнений, которая базируется на использовании интегрального метода. Для анализа исследуемых процессов предложены наиболее часто используемые теоретические модели адсорбции: Ленгмюра, обратного Ленгмюра, Редриха – Петерсона, Ленгмюра-Френдлиха, Дубинина-Радушкевича, Тоса, модифицированного Дубинина-Радушкевича, би-Ленгмюра. Полученные зависимости использованы для создания программы, которая использовалась в дальнейшем с целью идентификации экспериментальных данных с указанными выше изотермами, расчета статистических оценок аппроксимаций, установления значения кинетических констант, а также построения кривых кинетики с использованием полученных кинетических констант. Экспериментально установлено кинетику адсорбции органического красителя анионного красного 8С на природных дисперсных сорбентах – глауконите и палигорските при разных температурах и начальных концентрациях красителя в модельном растворе. С помощью разработанного программного обеспечения проведено идентификацию экспериментальных данных с известными теоретическими моделями. Рассчитаны статистические оценки адекватности идентификации, анализ которых дал возможность утверждать, что в случае использования в качестве сорбента глауконита наиболее удачно описывают процесс модели Редриха-Петерсона, Тоса, Дубинина – Радушкевича, модифицированного Дубинина-Радушкевича и Ленгмюра-Френдлиха, а в случае использования пали-

горскита – модели модифицированного Дубинина-Радущкевича и Ленгмюра-Френдлиха. Рассчитанные значения кинетических констант адсорбции красителя анионного красного 8С на глауконите и палигорските, которые в дальнейшем можно использовать для расчета промышленных процессов адсорбционной очистки и промышленной адсорбционной аппаратуры. Разработана принципиальная технологическая схема процесса очистки сточных вод от красителей путем применения природных дисперсных сорбентов, которая предоставлена для использования в Сумской государственной научно-исследовательский институт минеральных удобрений и пигментов с целью очистки стоков от красителей. Проведен расчет эколого-экономического эффекта, достигаемого в случае внедрения разработанной технологии для очистки стоков покрасочно-обрабатывающих предприятий Украины, который составит 449 100 гривен в год.

Ключевые слова: мониторинг, красители, природные дисперсные сорбенты, стоки, адсорбция, глауконит, палигорскит.

SUMMARY

Leskiv G.Z. Wastewater cleanout from pigments by adsorption on natural dispersive sorbents. – Manuscript.

The dissertation for gaining a science – degree of candidate of Technical Sciences in specialty 21.06.01 – Ecologic Safety. National University “L’viv Politeknika”. – L’viv, 2008.

The dissertation is devoted to developing of the technology of wastewater cleanout from organic pigments by adsorption them on the natural dispersive sorbents: glauconite and palygorskit.

The monitoring the pollution of surface waters of Ukraine with organic pigments according to the location of the enterprises which produce pigments and which use them in their technologies was carried out.

Toxicological evaluation of the pigments, wastewater cleanout from which is being researched: active scarlet 4GT and anion red 8C, was carried out. The methods of working-out kinetic equations which is grounded on using of the integral method was developed on the base of the theoretical models of adsorption were offered for analysis of the researched process.

The principle technological scheme of the process of wastewater cleanout from pigments by applying natural dispersive sorbents was developed. The calculation of ecologic and economic effect which could be reached in case of inculcation of the developed technology for cleanout of wastewaters of dyeing and manufacturing enterprises of Ukraine.

Key words: monitoring, pigments, natural dispersive sorbents, drain adsorption, glauconite, palygorskit.