

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

На правах рукопису

ЛЕСЬКІВ ГАЛИНА ЗІНОВІЇВНА

УДК 504.064+628.316.12

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

21.06.01 – екологічна безпека

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

**Науковий керівник -доктор
технічних наук, професор
Мальований М.С.**

Львів -2008

З М І С Т

	стор.
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ІНФОРМАЦІЇ ЩОДО СУТІ ДОСЛІДЖУВАНОЇ ПРОБЛЕМИ	11
1.1. Характеристика синтетичних барвників та джерел забруднення ними стічних вод	11
1.2. Стан та перспективи вирішення проблеми забруднення стічних вод органічними сполуками та синтетичними барвниками	17
1.3. Аналіз відомих технологій очищення стічних вод від барвників	18
1.4. Характеристика природних дисперсних сорбентів України	19
1.4.1. Бентоніти	19
1.4.2. Палигорськіти	22
1.4.3. Глауконіт	25
1.5. Аналіз теоретичних моделей адсорбції	26
1.6. Цілі та завдання досліджень	27
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	29
2.1. Характеристика застосовуваних матеріалів	29
2.1.1. Характеристика барвників	29
2.1.1.1. Барвник активний алий 4ЖТ	29
2.1.1.2. Барвник аніонний червоний 8С	30
2.1.2. Характеристика застосовуваних сорбентів	31
2.1.2.1. Глауконіт	31
2.1.2.2. Бентоніт	34
2.1.2.3. Палигорскіт	35
2.2. Методика дослідів процесу адсорбції барвників із стоків	35
2.3. Методики аналізу вмісту барвників у розчині	37
Висновки до другого розділу дисертаційної роботи	40

РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ЕКОЛОГІЧНОЇ НЕБЕЗПЕКИ ВІД ЗАБРУДНЕННЯ СТІЧНИХ ВОД БАРВНИКАМИ	41
3.1. Моніторинг забруднення стічних вод барвниками	41
3.1.1. Підприємства, які виготовляють барвники	41
3.1.2. Підприємства, які застосовують барвники у власному виробництві	42
3.2. Аналіз локалізації та масштабів забруднень стічних вод барвниками	47
3.3. Оцінювання ступеня екологічної небезпеки, яка створюється внаслідок забруднення стоків барвниками	48
Висновки та узагальнення до третього розділу дисертаційної роботи	50
РОЗДІЛ 4. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ КІНЕТИКИ СОРБЦІЇ БАРВНИКІВ НА ПРИРОДНИХ ДИСПЕРСНИХ СОРБЕНТАХ	52
4.1. Фізична модель адсорбції барвників на природних дисперсних сорбентах	52
4.2. Кінетика адсорбційних процесів	53
4.2.1. Етапи кінетики процесу	54
4.3. Моделювання кінетики процесу сорбції барвників на сорбентах	56
4.3.1. Дифузійна модель	57
4.3.1.1. Загальний баланс маси	57
4.3.1.2. Баланс маси в частинці адсорбенту	58
4.3.2.1. На кінетику процесу значною мірою впливає зовнішня та внутрішній масообмін	58
4.3.2.2. Процес масообміну лімітує тільки внутрішня дифузія	62
4.3.2.3. Процес масообміну лімітує тільки зовнішня дифузія	64
4.4. Розроблення методики опрацювання кінетичних рівнянь	67
4.4.1. Рівняння Ленгмюра	67
4.4.2. Рівняння оборотної ізотерми Ленгмюра	69

4.4.3. Рівняння Редліха–Петерсона	69
4.4.4. Рівняння Ленгмюра–Френдліха	71
4.4.5. Рівняння Дубиніна–Радушкевича	71
4.4.6. Рівняння Тоса	72
4.4.7. Модифіковане рівняння Дубиніна–Радушкевича	73
4.4.8. Рівняння бі-Ленгмюра	73
Висновки до четвертого розділу дисертаційної роботи	76
РОЗДІЛ 5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЇ БАРВНИКІВ НА ПРИРОДНИХ ДИСПЕРСНИХ СОРБЕНТАХ ТА ІНТЕРПРЕТАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ	78
5.1. Експериментальні дослідження адсорбції барвників на природних дисперсних сорбентах	78
5.1.1. Дослідження кінетики сорбції барвників активного алого 4ЖТ та аніонного червоного 8С палигорськітом, бентонітом та глауконітом	78
5.1.2. Дослідження кінетики адсорбції барвника аніонного червоного 8С глауконітом	80
5.1.3 Дослідження кінетики адсорбції барвника аніонного червоного 8С палигорськітом	82
5.2. Ідентифікація експериментальних даних відомим теоретичним моделям адсорбції	84
Висновки до п'ятого розділу дисертаційної роботи	94
РОЗДІЛ 6. АСПЕКТИ ПРОМИСЛОВОГО ВПРОВАДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ СТОКІВ ВІД БАРВНИКІВ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ПРИРОДНИХ ДИСПЕРСНИХ СОРБЕНТІВ	95
6.1. Апробація технології адсорбційного очищення стоків у промислових умовах	95
6.2. Розроблення принципової технологічної схеми процесу	96

6.3. Еколого – економічна оцінка впровадження технології очищення стоків від барвників природними сорбентами	99
6.4. Шляхи утилізації відпрацьованих сорбентів	101
Висновки до шостого розділу дисертаційної роботи	103
ВИСНОВКИ	104
ЛІТЕРАТУРА	106
ДОДАТКИ	120

ВСТУП

Актуальність теми. У зв'язку з обмеженою кількістю запасів прісної 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 активного 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 [124, 125, 128, 130], методику спектрофотометричного аналізу стоків, забруднених барвниками [129]; здійснено оцінювання токсикологічного впливу барвників на довкілля [131]; ідентифікацію експериментальних даних теоретичним моделям [126, 133]; проаналізовано екологічні аспекти очищення стоків, забруднених органічними забрудниками [131, 127]; розроблено технологічну схему процесу адсорбційного очищення стоків, забруднених барвниками [127, 132].

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 “Экология 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.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ІНФОРМАЦІЇ ЩОДО СУТІ ДОСЛІДЖУВАНОЇ ПРОБЛЕМИ

1.1. Характеристика синтетичних барвників та джерел забруднення ними стічних вод

Синтетичні барвники – це речовини для фарбування різних матеріалів, які одержують методом органічного синтезу [1–13].

На світовому ринку наявні понад 5000 різних барвників, переважна більшість яких призначена для фарбування волокнистих матеріалів. Необхідність великої кількості барвників визначається не тільки розмаїтістю відтінків кольорів, а властивостями матеріалів, які фарбують методами нанесення фарби, умовами використання пофарбованих виробів, значною різницею у вартості барвників, що зумовлює в деяких випадках практику застосування менш міцних, але дешевших барвників.

За технічними властивостями та галузями застосування барвники поділяють на групи:

- прямі [1, 7–11];
- сірчисті [2, 4, 13];
- водорозчинні, похідні сірчистих барвників [2, 4, 13];
- кубові [3, 12];
- водорозчинні, похідні кубових барвників [3, 12];
- протравні [2, 7, 10–13];
- аніонні [3, 5];
- активні [1–13];
- основні [1, 5, 11–13];
- барвники розчинні в органічних речовинах [3–11];
- барвники для дерева [2, 7, 9–11];
- оптично відбілюючі препарати [4, 6–13];
- пігменти [1–5, 9];
- лаки [9, 11, 13].

У межах кожної групи барвники розрізняють за кольорами одержуваних фарбувань на метали, золотаво-жовті, жовтогарячі, червоні, рожеві, рубінові, бордо, червоно-фіолетові, фіолетові, сині, блакитні, бірюзові, зелені, маслинові, жовто-коричневі, червоно-коричневі, коричневі, сірі, синьо-чорні, чорні [1, 3].

За технічною класифікацією синтетичні барвники можна віднести до таких головних груп: розчинні у воді (кислотні, протравні, основні, прямі та активні); нерозчинні у воді (кубові, сірчані, дисперсні, аніонні, пігменти та лаки); розчинні в органічному середовищі (жироспирто- і ацетонорозчинні, поліефірні).

Майже всі розчинні у воді барвники мають іонний характер; відома лише обмежена кількість фарбованих неполярних сполук, розчинних у воді, рекомендованих для фарбування ацетатного шовку та синтетичних волокон. Солі амонієві, що становлять клас основних чи катіонних барвників, застосовуючи для фарбування натурального шовку, канви, волокна, приготування чорнила, олівців, у поліграфії, косметичі, а також для срібляних виробів [1, 5, 9–11].

Раніше *основні* барвники застосовували для фарбування бавовни, попередньо обробленої речовинами, що утворюють з барвниками на волокні нерозчинні сполуки [2]. Нерозчинні солі основних барвників, утворених з фосфорно–вольфрамовою та фосфорно–молібденовою кислотами, відомі ще під назвою фаналевих лаків, застосовують як яскраві пігменти, головне у поліграфії. Для кращого фарбування поліакрилінітритного волокна виготовляють спеціальні ціанові барвники, гетероциклічні азобарвники, а також заміщені фталоціанини, атрахінони й інші поліциклічні сполуки, що мають характер солей алюмінієвих сполук.

Кислотні барвники містять SO_3H , рідше COOH , їх виготовляють у вигляді натрієвих, амонієвих або калієвих солей, які дисоціюють з утворенням зафарбованих аніонів. Цими барвниками фарбують переважно в кислому середовищі шерсть, а також шовк, шкіру, поліамідні волокна [1, 3, 7, 9]. Деякі кислотні барвники застосовують для фарбування паперу, мила, харчових продуктів, для виготовлення чорнила, штемпельних фарб, паст для кулькових ручок, лаків, косметичних засобів тощо.

Розчинні барвники, придатні для безпосереднього фарбування целюлозного волокна, називаються *прямими чи субстантивними*. Першим прямим барвником для бавовни, відкритим 1884 року, є конго червоний. Засобом до целюлозного волокна володіють азобарвники, отримані реакцією діазотованого бензидину з іншими аміно- й оксисполуками ароматичного ряду, а також похідних бензидину, незаміщених у положеннях 2 і 6 дифенілі. Наявність заступників у зазначених положеннях перешкоджає розташуванню молекули в одній площині, і такі барвники мають набагато більший вплив на білкові волокна, ніж на целюлозні. У якості прямих барвників використовують й інші типи діазобарвників і поліазобарвників. З метою одержання прямих барвників з високою світлопроникністю сульфують яскраво фарбовані поліциклічні сполуки [2, 6–10].

Сорбція прямих барвників волокном – процес рівноважний. Для підвищення стійкості фарбувань прямими барвниками до прання зафарбовані вироби обробляє розчинними штучними смолами основного характеру, що утворюють з барвниками нерозчинні чи важкорозчинні сполуки. Підвищення стійкості фарбувань до дії світла за одночасної зміни кольору досягають у разі наявності в молекулі прямого барвника груп, здатних до комплексоутворення, обробкою солями міді чи інших комплексоутворювальних металів, а за наявності вільної первинної аміногрупи – діазотуванням та наступною реакцією на волокні (діазотовані барвники). Особливе значення для міцного фарбування вовни та капронового волокна зі слабокислих і нейтральних ванн створили комплекси двох молекул діоксиазобарвників негативно зарядженим чотиривалетним атомом хрому чи кобальту (I). У цьому випадку молекули азобарвників, які містять звичайно сульфамідні групи, розташовані на взаємно перпендикулярних площинах [10]. Для міцного фарбування вовни з нейтральних та слабокислотних ванн у яскравіші кольори поряд з металокомплексамі використовують антрохінові барвники та азобарвники, що містять аліфатичні ланцюги, які містять до 12 вуглецевих атомів.

З метою сильної фіксації розчинних барвників на волокні в їхню молекулу вводять групи, здатні утворювати міцний ковалентний зв'язок з окситрутами це-

люлози чи аміногрупами білкових волокон. *Активні* барвники – це азо-, антрахінонові чи фтолоціанінові барвники, близькі за будовою до звичайних кислотних барвників, але поряд із сульфогрупою вони містять зв'язані атоми хлору, сульфоефірні, вінілсульфамідні чи інші аналогічні групи, здатні, за умови збільшення лужності середовища в процесі фарбування чи в процесі наступної обробки, взаємодіяти з активними функціональними групами волокон, що фарбуються. Перевагою активних барвників є простота застосування, недоліком – рівнобіжна взаємодія з волокном активних груп, що, крім втрати значної частини барвника для досягнення високого показника міцності до мокрих обробок, потребує ретельного промивання зафарбованих продуктів гідролізу [1–9, 13].

До нерозчинних у воді барвників відносять кубові барвники та сірчисті барвники, використання яких пов'язане з тимчасовим перетворенням у розчинні сполуки. Для *кубових* барвників характерна наявність парних карбонільних груп, з'єднаних системою сполучених зв'язків, здатних відновлюватися в лужному розчині гідросульфїту натрію з утворенням розчинного у воді продукту. Лужний розчин продукту відновлення барвника називається кубом, продукт відновлення з не заміщеними гідроксильними групами (чи лейкосполукою, як прийнято називати в текстильній практиці) – кубовою кислотою. Природні кубові барвники індиго та тирійський пурпур (6,6 – диброміндиго) були відомі в давнину. З'ясування будови індиго, синтез та освоєння виробництва синтетичного індиго вплинули на розвиток органічної хімії і хімічної промисловості. Саме індиго в наш час втратило колишнє значення, однак індигоїдні барвники та тіоіндигоїдні барвники широко застосовують для фарбування бавовняних тканин, хутра та вовни. Особливо високу міцність фарбувань целюлозних волокон досягають застосовуючи антрахінонові та поліциклічні барвники, або як їх не цілком точно називають, поліциклокетонові кубові барвники [2, 4, 12–13].

Перетворення *сірчистих* барвників в розчинну форму пов'язане з відновленням сірчистим натрієм дисульфідних груп у меркаптидні [6]. Сірчисті барвники, незважаючи на тьмяний колір, малу інтенсивність і тільки задовільну міцність фар-

бувань, унаслідок низької вартості і відносної простоти фарбування, все ще застосовують у фарбуванні бавовни, особливо в чорний та темні кольори. Для фарбування віскозного волокна в масі використовують стабільні розчинні форми сірчистих барвників.

Дисперсні барвники застосовують для фарбування гідрофобних ацетатних та синтетичних волокон, які мають підвищений негативний заряд поверхні, що перешкоджає наближенню зафарбованих аніонних груп розчинних барвників. Тому дисперсні барвники не містять SO_3H , COOH та інших кислотних груп, які надають їм властивості розчинятися у воді. Для того, щоб барвники цього типу могли потрапити у волокно і зафарбувати його, їх у процесі виробництва диспергують до розміру частинок 0,2–2 мк. Для фарбування поліефірних волокон використовують переносники, що сприяють набряканню волокна, цей процес проводять за температури вище 100°C і під тиском. З метою підвищення міцності фарбувань поліамідного волокна в молекулу дисперсних барвників вводять активні групи, що звичайно містять етани хлору, здатні взаємодіяти з аміногрупами поліамідного волокна [8, 12].

Нерозчинні органічні пігменти, як і пігменти мінеральні, відрізняються від останніх більшою яскравістю й особливою інтенсивністю фарбувань, використовуються для лакофарбових покриттів, у поліграфії, виробництві олівців, художніх фарб, фарбування пластичних мас, гуми, штучних і синтетичних волокон у масі в процесі їхнього формування. Нанесена фарба після полімеризації міцно втримується на тканині, помітно не змінюючи її властивостей.

Як органічні пігменти використовують нерозчинні азобарвники, похідні антрахінону і поліциклічних хінонів, у тому числі кубових барвників [4]. Особливого значення в якості яскравих блакитних і зелених пігментів набули фталоціанінові барвники. Як червоний пігмент останнім часом з успіхом використовують лінійний хінокридон (II).

Яскравість, інтенсивність, іноді і колір фарбування пігментів залежить від розмірів частинок, а часто і від кристалічної структури. У зв'язку з цим технологія випускних форм на ряді зі стадіями синтезу є найважливішим елементом виробни-

цтва органічних пігментів. Сульфокислоти барвників осаджують звичайно у формі нерозчинних борних, кальцієвих і марганцевих солей, які також назвають *лаками*. Ацетатне волокно фарбують також введенням барвників, розчинних в ацетоні [7].

Розчинний в органічних розчинниках синтетичний барвник застосовують для маркування спеціальних сортів бензину, фарбування пластичних мас, лакових покриттів та в інших галузях техніки. Термічно стійкі синтетичні барвники, які легко сублімуються, використовують для створення кольорових сигнальних димів [2–6].

Джерела забруднення стічних вод синтетичними барвниками як на підприємствах, де їх виготовляють, так і на підприємствах, де їх використовують у технологічних процесах, можна умовно поділити на три групи:

- стічні води, які утворюються на стадіях фільтрування (виділення барвника у технологіях його отримання та відділення пофарбованої субстанції у технологіях фарбування;
- стічні води, які утворюються від промивання технологічного обладнання;
- поверхневі води, забруднення барвником яких відбувається внаслідок промивання забруднених поверхонь.

Перші із цих стічних вод є найбільш забрудненими і потребують найглибшого очищення. Стічні води від промивання технологічного обладнання є менш концентровані за забрудниками. Що ж до поверхневих вод, то концентрація в них барвника великою мірою залежить від культури виробництва і повноти реалізованих заходів щодо захисту навколишнього середовища від шкідливих чинників виробництва.

Фарбопродукуючі та фарбообробні підприємства належать до розряду водоемних і скидають висококонцентровані стічні води. У стічних водах цих підприємств виявлено понад 50 видів органічних та мінеральних сполук, а також текстильні волокна та інші речовини.

У випадку потрапляння у водойми ці речовини знищують живі організми. Фарбуючі речовини та детергенти негативно впливають на органолептичні власти-

вості води і надають їй неприємного смаку та запаху за рахунок стабілізації у воді інших сполук, властивості солюбілізації та емульгування.

1.2. Стан та перспективи вирішення проблеми забруднення стічних вод органічними сполуками та синтетичними барвниками

Зі зростанням виробництва синтетичних продуктів та органічних речовин зростає і рівень забруднення ними стічних та поверхневих вод. Аби запобігти масштабному забрудненню навколишнього середовища цими продуктами, необхідно запроваджувати нові безвідходні технології та замкнені системи водокористування [14], комплексні технології очищення стічних вод підприємств різного профілю: машинобудівних [15], хіміко–фармацевтичних [16], хлорних [17] виробництва барвників [18] та інших виробництв, а також стічних та поверхневих вод населених пунктів [19, 20]. Тому для вирішення проблем очищення цих вод від забруднень розвиваються відповідні технології очищення від пестицидів та отрутохімікатів [21, 22], нафтопродуктів [23], заліза, фтору та марганцю [24, 25], сірковмісних сполук [24, 26], синтетичних барвників [18] та інших забрудників. Дослідниками для цих цілей пропонують технології флокуляції [27, 28], обробки води електричним полем [23, 29], зворотного осмосу [30–34], озонування [35–38], біохімічного очищення [39–44]. На думку Ковалевої Н.Г., Ковалева В.Г. [45, 46] для видалення стічних вод низки органічних речовин перспективним є дво- чи триступеневе біохімічне очищення. Автори вважають, що для очищення стоків від суміші органічних речовин (розчинників) ефективним є метод хроматографічного очищення [47–49].

Для зниження концентрації органічних речовин у стічних водах локальним очищенням автори [50] пропонують використовувати зворотний осмос, ультрафільтрацію, іонний обмін, електродіаліз, адсорбцію. Так, за даними [51] окиснення стічних вод киснем та озоном дає змогу вилучити до 99% амінів та 75% меркаптанів. Дослідники [52–54] пропонують вилучати зі стічних вод смолисті речовини шляхом фільтрування через активоване вугілля або кокс. Зі стічних вод активованим вугіллям адсорбують такі органічні сполуки, як анілін, нафталін, фенол та інші

[55]. Для бензолу, толуолу, смол, альдегідів та парафінів часто використовують термічні методи очищення [42].

1.3. Аналіз відомих технологій очищення стічних вод від барвників

Усі відомі в літературі методи фізико-хімічного очищення стічних вод [18, 57–84] від барвників можна поділити на три основні групи.

Перша група методів забезпечує вилучення забруднень перетворенням їх в осад шляхом сорбції на частинках гідроксидів металів, які утворюються в процесі реагентної обробки стічних вод [18, 57–62, 64–66, 77, 80]. Методам цієї групи (коагуляція, реагентна напірна флотація, електрокоагуляція та іншим) притаманні такі недоліки:

- невисокий ступінь очищення, особливо щодо знебарвлення;
- необхідність емпіричного підбору реагентів та матеріалу електрода, що ускладнює обробку суміші стоків складом, який часто змінюється;
- труднощі в автоматизації дозування реагентів;
- утворення значної кількості вологих осадів або флотошлаків;
- необхідність в додаткових спорудах для їх обезводнення, складування та захоронення, що не унеможливорює забруднення ґрунту та підземних водоносіїв.

Друга група об'єднує деструктивні методи [18, 57, 67, 84], в основі яких є глибокі перетворення органічних молекул унаслідок редокс-процесів. З деструктивних методів най ширше використовують очищення стічних вод окислювачами, реагентною відновно-окислюючою, електрохімічною та електрокаталітичною деструкцією. Їм притаманні деякі переваги, а саме: висока ефективність і технологічність, компактність і простота автоматизації та управління. Але разом із перевагами в очищенні стічних вод окислювачами існує і низка недоліків: невисокий ступінь окислення хімічно стійких органічних речовин, у результаті чого можливе утворення більш токсичних речовин; складність апаратурного оформлення вузла генерування окислювача. За умови реалізації реагентної відновно-окислювальної деструкції потрібно проводити доочищення стічних вод, а за умови реалізації електрохімічної та електрока-

талітичної деструкції необхідна велика затрата електроенергії та застосування обладнання великих розмірів.

Третя група охоплює сепаративні методи, такі, як сорбція на активованому вугіллі та макропористих іонітах, інших видах сорбентів, у тому числі на природних сорбентах, зворотний осмос, ультрафільтрація, пінна сепарація, електрофлотація [18, 57–63, 68–76, 79–84]. Ці методи, окрім двох останніх, забезпечують високий ступінь очищення стічних вод.

Сорбційний метод – процес, ким легко керувати. Він дає змогу видаляти забруднення надзвичайно широкої природи майже до будь-якої остаточної концентрації, незалежно від їх хімічної стійкості. У цьому процесі відсутні вторинні забруднення. Саме тому ми вибрали його як перспективний для очищення стоків від барвників. На нашу думку найперспективніше застосовувати для очищення природні дисперсні сорбенти, які є порівняно недорогими, а тому не потребують регенерації, широко розповсюдженими в надрах України, ефективними у використанні [70–76]. Проте на відміну від деяких авторів [70–76] вважаємо, що із відомих дисперсних сорбентів як потенційні сорбенти варто розглядати глинисті мінерали, які здатні під впливом гідратації збільшувати розміри адсорбційних ємностей, що створює сприятливі умови для сорбції великих за розміром молекул синтетичних барвників (на відміну від природних цеолітів, які мають жорсткий каркас). Як такі потенційні сорбенти ми розглядали бентоніти, глауконіти та палигорськіти.

1.4. Характеристика природних дисперсних сорбентів України

1.4.1. Бентоніти – це корисні копалини у вигляді дрібнодисперсних високопластичних гірських порід істотно смектитового складу, які мають (у різному ступені) зв’язуючі тиксотропні та сорбційні властивості [85–88]. Звичайно це щільні, грузлі, жирні на дотик породи з осколковим чи напівраковистим зламом найрізноманітніших відтінків — від білого до чорного (звичайно — блакитні, зелені та жовті тони) [89–91]; з водою утворюють гель, у процесі висихання якого на поверхні створюється “зморшкувата” тріщинувата скоринка, що нагадує кольорову капусту.

У воді бентоніти набухають (лужні) чи розпадаються на дрібні частинки (лужноземельні).

Окрім смектитів (головно монтморилоніту), у бентонітах можуть бути гідрослюди, змішано-шарові утворення складу гідрослюда-монтморилоніт, каолініт, палигорськіт, цеоліти, кристобаліт, кальцит, кварц, польові шпати. Залежно від складу обмінного комплексу розрізняють лужні (натрієві і кальці-натрієві) і лужноземельні (кальцієві, магнеєво-кальцієві) бентоніти. Це зумовлено особливостями кристалічної будови смектитів [85, 86]. Їхні кристалічні ґратки побудовані з тришарових пакетів, кожен з яких складається з двох шарів кремнекислотних тетраедрів і зв'язаного між ними кулею чи алюмінокислотних октаедрів.

Завдяки такій будові кристалічних ґраток смектити (а отже, і складені ними глини – бентоніти) мають багато специфічних властивостей, найважливіше з яких – іонообмінна здатність. Усі ці чинники сприяють сорбційній активності бентонітів, що по-різному виявляється в бентонітах різних родовищ, бо вони різні за мінеральним складом.

Характерною особливістю монтморилонітової структури є те, що молекули води та інших полярних рідин, зокрема деяких органічних молекул, можуть входити в міжшарові простори, викликаючи набухання решітки. Міжшарові відстані полярних молекул і монтморилоніту можуть мати товщину в декілька молекулярних шарів. Між силікатними шарами є обмінні катіони, і міжплощинні відстані повністю дегідратованого монтморилоніту деякою мірою залежать від розмірів міжшарових катіонів: чим крупніші катіони, тим ця відстань більша.

Монтморилоніти відносно легко диспергуються у воді аж до частинок надзвичайно дрібного розміру. Це особливо характерно для монтморилоніту, що містить натрій як обмінний катіон. У цьому випадку частинки можуть наближатися до розмірів елементарної комірки.

Дуже рідкісні лужні бентоніти монтморилонітового малозалізного мінерального типу. У колишньому СРСР відоме тільки одне родовище і виявлено окремі прояви (Закарпаття). Цей тип також характеризується високим вмістом натрієвого

монтморилоніту, а головне – мінімальними домішками оксидів заліза. Завдяки останньому, бентоніти цього типу, крім усього іншого, придатні для виробництва каталізаторів.

У пивному виробництві бентоніти застосовують для виготовлення пивних форм, причому для лиття “по-сирому” застосовують лужні бентоніти, “по-сухому” – можна використовувати і лужноземельні.

У буровій техніці бентоніти використовують для готування легких глинистих розчинів – переважно лужні бентоніти, що дають змогу отримати з кожної тонни 8–10 м³ і більше розчини.

У чорній металургії бентоніти застосовують для грудкування тонкодисперсних залізорудних та інших концентратів. Тут цінуються бентоніти з найвищою сполучною здатністю, що зберігається і за високих температур. До таких належать бентоніти вулканогенно-осадового і гідротермічно-метасоматичного генезису.

Велику кількість бентонітів використовували для виробництва керамзиту. Для цієї мети придатні низькоякісні бентоніти: залозисті, з органікою, грубодисперсні.

Помітно зросла частка бентонітів, які використовують у землеробстві, тваринництві як добавки в піщані ґрунти для поліпшення агротехнічних властивостей: діють як розріджувачі, акумулятори мінеральних добрив, наповнювачі отрутохімікатів (гербіцидів, пестицидів і ін.), суспенгатори рідких комплексних добрив, біостимулятори росту тварин та птахів, кормові добавки, поглиначі виділень тварин і птахів, у виробництві комбікормів та кормових сумішей.

І, нарешті, бентоніти застосовують (зазвичай, в активованому виді) як природні сорбенти, каталізатори, інгібітори, наповнювачі в різних галузях промисловості для таких цілей: як сорбенти – у хімічній (очищення продуктів оргсинтезу); нафтохімічній (очищення нафтопродуктів, також як осушувачів); харчовій (обклеювання вин, соків, сиропів); масложировій (рафінація олій); фотожелатиновій (очищення та отримання желатини); легкій (обробка вовни), а також для очищення стічних вод і радіоактивних відходів, медичних препаратів і ліків; як наповнювачі – у целюлозно-паперовій (також у якості відбілювачів та очисників); гумово-технічній; лакофарбо-

вій; парфумерній; фармацевтичній; як каталізатори – крекінг-процесів; синтезі каучуку, спиртів, кетонів та ін.

Тим часом значні сировинні ресурси нашої країни можуть забезпечити всі потреби народного господарства в природних сорбентах.

1.4.2. Палигорськіти (торгова назва – атапульгіти) належать до групи мінералів, що у природному виді мають високі адсорбційні властивості, які зумовлені своєрідною будовою кристалічних ґраток мінералу, що утворюється з породи – палигорськіту.

Палигорськіт – глинистий мінерал з різко вираженою анізотропією, унаслідок чого його кристали мають подовжену голчасту форму. У природних умовах первинні частки палигорськіту – голки упаковуються в субмікроскопічні агрегати, що мають ланцюгову чи овальну будову. Така морфологія визначає високу питому поверхню, що дає змогу використовувати їх як ефективні адсорбенти. З кристалохімічного погляду палигорськіт належить до групи водяних алюмомагнієвих шарувато-стрічкових силікатів, у яких алюміній і магній наявні приблизно в однакових кількостях. Вихідними структурними елементами кристалічних ґраток палигорськіту є тетра- та октаедричні плоскі сітки.

У тетраедричних сітках центральні положення зайняті кремнієм, іноді частково заміщеним алюмінієм, а вершини – киснем. Октаедричні сітки більш схильні до різноманітних ізоморфних заміщень. У центрі октаедрів ґратки палигорськіту звичайно є магній, частково алюміній, рідше залізо. У вершинах октаедрів, поряд з киснем, розташовуються гідроксильні групи. Відповідно до загальноприйнятої моделі В. Бредлі, основу структури палигорськіту складають подвоєні ланцюжки, кожен з яких складається з двох кремнекислотних тетраедричних і однієї октаедричної сіток. На відміну від інших глинистих мінералів твердий каркас кристалічних ґраток палигорськіту пронизаний подовжніми каналами – порами, які називаються “цеолітними”. Ці порожнини з поперечним перерізом $0,37 \times 0,64$ нм можуть уміщати до чотирьох молекул води на елементарний осередок. Ця вода легко випаровується в процесі нагрівання і знову відновлюється в умовах підвищеної вологості. Так само

поводиться вода, адсорбована агрегатами палигорськіту. Тому підозрюються гігроскопічні властивості палигорськітових глин, що дають змогу застосовувати їх у якості дешевого й ефективного осушувача.

З цеолітними каналами строго визначеного розміру і можливістю дифузії в них низькомолекулярних речовин пов'язана також здатність палигорськіту до селективної вибіркової адсорбції. Молекули безперешкодно проникають у канали, а для великих розмірів сорбція обмежена тільки зовнішньою поверхнею палигорськітових часток. Селективна адсорбція уможливлює застосування палигорськітових глин як молекулярних сит.

Колоїдні властивості глин значною мірою зумовлюють величина та склад катіонообмінного комплексу. Обмежений вплив обмінних іонів на колоїдно-хімічні властивості палигорськіту сприяє широкому застосуванню його як стійкого до коагуляції стабілізуючого компонента комплексних і рідких добрив. Суспензія палигорськіту додає солям стійкості проти випадання в осад за умови зниження температури та тривалого збереження.

У процесах адсорбції важливу роль відіграє внутрішня поверхня палигорськіту, обумовлена наявністю мікропор і каналів. Однак адсорбційна здатність розглянутих глин пов'язана не тільки з великою площею поверхні, але і з її енергетичним станом, тобто насиченістю активними центрами. Активна поверхня палигорськітових глин, на яку можуть адсорбуватися молекули, визначається в основному розірваними зв'язками на ребрах та торцевих частинах кристалів, що не утворюють суцільних двовимірних кисневих шарів.

Центрами адсорбції палигорськіту є обмінні катіони, атоми кисню та гідроксильні групи на базальних гранях кристалів; координаційно ненасичені іони магнію, алюмінію і, можливо, кремнію; обмінні катіони і гідроксильні групи на бічних гранях та ребрах кристалів; геометрична неоднорідність поверхні часток.

У процесі диспергування в воді брусочкоподібні частинки палигорськіту розпадаються на дрібніші пучки вздовж спаяності та вздовж країв у тих місцях, де брусочкоподібні структурні одиниці сполучені разом. Кількість таких розщеплень цих

частинок залежить від затрачених зусиль та енергії роботи в процесі дезагрегації. За умови більших затрат енергії такий мінерал можна дезагрегувати в надзвичайно дрібні частинки.

Палигорськітові глини – це універсальний вид мінеральної сировини. Їх застосовують як селективний та фільтруючий сорбент, осушувач, дезодорант, інгібітор, суспенгатор, наповнювач та в інших цілях.

В Україні інтерес до палигорськітових глин різко посилюється після відкриття Черкаського родовища [43]. Було доведено можливість широкого використання глин у буровій, нафтохімічній і газовій промисловостях для очищення й осушення нафти і природних газів, виготовлення солестійких глинистих розчинів та ін. Поча- то роботи з вивчення можливості застосування палигорськітів у виробництві рідких комплексних і твердих комплексних добрив, хімічних засобів захисту рослин, у виробництві кормів та ін.

Адсорбційне очищення за допомогою палигорськітових глин найефективніше для тих продуктів фракціонування нафти, в яких головні компоненти є парафіновими та ароматичними вуглеводнями та їхніми похідними. До забруднюючих домішок, які можна видалити з цих продуктів, належать сполуки миш'яку, азоту, сірки, ефіри сильних кислот, кислотні та основні сполуки, смолисті речовини, селективні розчинники і полімери.

Палигорськіт ефективний для очищення питної води від колоїдів та інших забруднюючих речовин. Деякі дослідники вважають, що додавання глини зменшує неприємний запах і смак води та пом'якшує її.

Це далеко не повний перелік галузей можливого використання палигорськітових глин у народному господарстві. Помітне збільшення обсягів їхнього споживання в першу чергу гальмує відставання технологічних досліджень, відсутність нормативних документів на якість сировини, що обумовлено також малою популяризацією корисних властивостей розглянутих глин.

1.4.3. Глауконіт – мінерал класу силікатів (групи гідрослюд). Високомагнетичний глауконіт називається селадонітом, високоглиноземистий – сколітом. Кри-

сталізується в моноклинній сингонії. Структура шарова. Поширений у вигляді тонкокристалічних, інколи ґрунтоподібних агрегатів. Забарвлення зелене різноманітних відтінків. Твердість 2–3. Густина 2200–2900 кг/м³. Володіє високими катіонообмінними властивостями (до 50 мг-екв. на 100 г). Утворюється в процесі діагенезу осадових порід, а також в ґрунтах та корі вивітрювання. Характерний для всіх геологічних систем, починаючи з докембрію. Є одним із основних мінералів, що використовуються для визначення віку осадових порід. Глауконіт застосовують для виготовлення мінеральних масел та фарб, відбілюючих речовин, як сорбент, для виробництва декоративного бетону та цементу, в скляній промисловості.

Глауконіт може застосовуватись для рекультивації ґрунтів, є комплексним добривом та меліорантом одночасно. 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.

Мінеральний сорбент глауконіт за ступенем впливу на організм людини належить до 4-го класу небезпеки. Він не виявляє місцевої дії на неушкоджену шкіру. Глауконіт не утворює токсичних сполук у повітряному середовищі, не горить, вибухобезпечний.

Дослідженнями Інституту геологічних наук, Інституту колоїдної хімії та хімії води, Інституту мінеральних ресурсів Львівського національного університету імені Івана Франка, Всесоюзного науково-дослідного інституту неметалевих корисних копалин, Центральної лабораторії ДРГП “Північгеологія” протягом 1970–1999 років з’ясовано високі сорбційні властивості мінералу глауконіт у природному стані, після збагачення та після модифікації.

Сорбент глауконіт використовують для очищення довкілля від нафтопродуктів та пов’язаних з ними токсикантів у процесі експлуатації нафтогазових родовищ для очищення стічних вод.

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.

Застосування глауконіту дає змогу видалити із забруднених вод радіоактивні ізотопи (на 65–98%), важкі метали, ефективно очищувати промислові стоки також від завислих речовин, поверхнево-активних речовин, гербіцидів, пестицидів, фенолів, текстильних барвників тощо.

1.5. Аналіз теоретичних моделей адсорбції

Для моделювання та опису рівноваги процесу фізичної та хімічної сорбції деяко з дослідників [92–118] пропонує шляхом ідентифікації експериментальних даних відомим ізотермам адсорбції встановлювати вид ізотерми, яка найбільш коректно описує процес і пізніше на основі цього синтезує кінетичні криві, що описують адсорбцію. В тому числі для деяких учених об'єктом досліджень є природні дисперсні сорбенти [119–122]. На нашу думку, такий алгоритм досліджень є найперспективнішим.

Для моделювання та опису рівноваги процесу адсорбції можуть бути застосовані такі види рівнянь рівноваги [92–118]:

- Ізотерми, які описують процес хімічної сорбції (іонного обміну):

1. Ізотерма Ленгмюра.
2. Ізотерма Нікольського.
3. Реакційна ізотерма для іонного обміну.
4. Ізотерма Росмунда–Корнфелда.

- Ізотерми, які описують процес фізичної сорбції:

1. Ізотерма Ленгмюра.
2. Ізотерма Ленгмюра–Бурка.
3. Ізотерма Френдліха.
4. Ізотерма Редліха–Петерсона.
5. Ізотерма Тоса.
6. Ізотерма Ленгмюра–Френдліха.
7. Ізотерма Дубиніна–Радущкевича.
8. Модифікована ізотерма Дубиніна–Радущкевича.
9. Ізотерма Радке–Праусніца.

10. Ізотерма Єгера і Ердоса.
11. Ізотерма Непмана.
12. Ізотерма Марчковського і Яроньца.
13. Ізотерма Фріца і Шлюндера.
14. Ізотерма Вуса і Сладека.
15. Ізотерма Темпкіна.
16. Ізотерма Ніти.
17. Ізотерма БЕТ.
18. Ізотерма Мейєрса–Праусніца.
19. Ізотерма Йовановича.
20. Узагальнена ізотерма біосорбційна.

Із поданої тут великої кількості існуючих ізотерм в дисертаційній роботі проведено вибір моделей адсорбції, які адекватно описують досліджуваний процес, а пізніше шляхом ідентифікації експериментальних даних до ізотерм, які описують ці моделі, з'ясовано міру цієї адекватності.

1.6. Цілі та завдання досліджень

Метою досліджень було усунення загрози навколишньому середовищу від забруднення гідросфери барвниками шляхом розроблення технології адсорбційного очищення стоків від барвників із застосуванням природних дисперсних сорбентів, встановлення виду сорбентів, із використанням яких очищення відбувається на ефективніше та з'ясування оптимальних режимних параметрів реалізації процесу адсорбційного очищення стоків від барвників. Для реалізації цієї цілі необхідно виконати такий комплекс завдань:

1. Провести аналітичний огляд фізико-хімічних властивостей природних дисперсних сорбентів.
2. Розробити методику досліджень та методику аналізів, що супроводжують дисертаційні дослідження.
3. Провести моніторинг забруднення гідросфери України барвниками та оцінити ступінь екологічної загрози від цього забруднення.

4. Розробити фізичну модель адсорбції барвників на природних дисперсних сорбентах.

5. Розглянути теоретичні основи моделювання процесу сорбції барвників на природних сорбентах з метою розроблення комп'ютерної програми моделювання сорбційних процесів.

6. Провести аналіз існуючих теоретичних моделей сорбції та вибрати моделі, на яких шляхом ідентифікації цих моделей експериментальних даних за допомогою комп'ютерної програми з'ясувати вид ізотерми, яка найбільш коректно описує процес.

7. Провести експериментальні дослідження адсорбції барвників на природних дисперсних сорбентах.

8. Ідентифікувати експериментальні дані вибраних теоретичних моделей адсорбції та оцінити міру адекватності ідентифікації. Встановити значення кінетичних коефіцієнтів процесу.

9. Отримати розрахунковим шляхом кінетичні криві адсорбції.

10. Розробити принципову технологічну схему процесу очищення стоків від барвників шляхом застосування природних дисперсних сорбентів.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Характеристики застосовуваних матеріалів. У цьому підрозділі подано характеристики барвників, очищення стічних вод від яких досліджено, та характеристики природних дисперсних сорбентів, які застосовували для очищення забруднених барвниками стоків.

2.1.1. Характеристика барвників. Ми досліджували очищення стоків, забруднених барвниками: активним алим 4ЖТ та аніонним червоним 8С. Вибір таких барвників для досліджень зумовлений тим, що обидва барвники широко застосовують тому вони створюють велику кількість стоків, які потребують очищення. З іншого боку, обидва барвники – напівпродукти, тобто не є сумішшю декількох форм. Тому досліджуючи адсорбцію цих барвників на сорбентах можна стверджувати, що відбувається адсорбція монопродукту і процес описується рівняннями фізичної сорбції. У випадку ж суміші барвників неправомірно було б застосовувати рівняння фізичної сорбції для опису процесу, та й застосування адсорбційного очищення для очищення стоків застосовувати було б теж неправомірно. У цьому випадку логічніше було б використовувати для очищення стоків від суміші барвників технологію хроматографії.

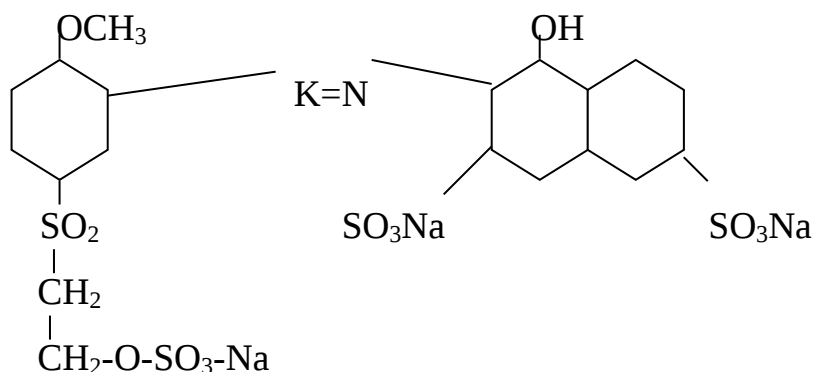
2.1.1.1. Барвник активний алий 4ЖТ. Застосовують для фарбування та друку целюлозних матеріалів (бавовни, віскози, льону), а також натурального шовку, шерсті та поліаміну. Виробництво напівпродукту активного алого 4ЖТ ґрунтується на сполученні діазотування сірчаноокислого ефіру -4-бетаоксиетилсульфоніл-2-аміноанізолу з азотовмісною динатрієвою сіллю 1-настол-3,6-дисульфокислоти, просіювання та сушіння отриманого напівпродукту.

Емпірична формула: $C_{19}H_{15}O_{14}N_2S_4Na_3$.

Молярна маса: 692 кг/моль.

Зовнішній вигляд – однорідний порошок червоного кольору.

Структурна формула напівпродукту активного алого 4ЖТ :



Напівпродукт активний алий 4ЖТ має відповідати вимогам, поданим у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Технічні вимоги до барвника активного алого 4ЖТ

Назва показників	Значення показників
1. Концентрація стосовно стандартного зразка на напівпродукт, %	100
2. Відтінок	Відповідає відтінку стандартного зразка на напівпродукт
3. Показник рН 1%-го водного розчину	5,5–6,5
4. Розчинність барвника у воді, г/л, не менше	90
5. Масова частка води, % , не більше	5
6. ГДК, мг/л	не встановлено

Припустили відхилення у концентрації і відтінку стандартного зразка на напівпродукт, який дає змогу отримати остаточний продукт стандартної якості. Концентрація стандартного зразка на напівпродукт прийнята 105 %.

2.1.1.2. Барвник аніонний червоний 8С. Барвник застосовують для фарбування натуральної шкіри хромового дублення з натуральною поверхнею, велюру, шубної вівці, а також для фарбування шерсті на всіх стадіях її переробки. Напівпродукт аніонний червоний 8С призначений для отримання випускних форм змішаних

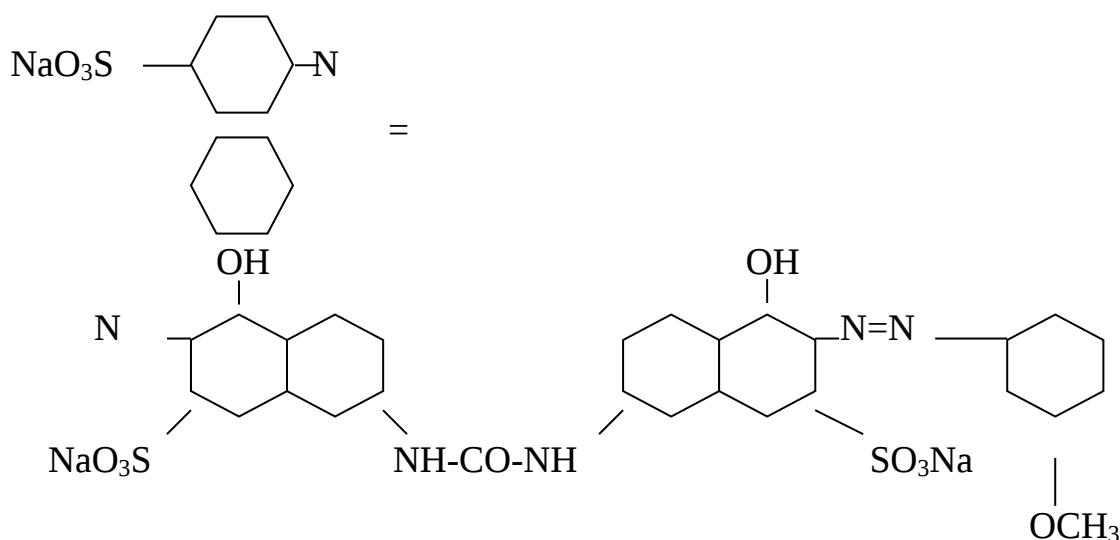
барвників аніонного червоного та аніонного коричневого. Напівпродукт аніонний червоний 8С повинен відповідати вимогам, поданим у таблиці 2.2.

Таблиця 2.2

Технічні вимоги до барвника аніонного червоний 8С

Назва показників	Значення показників
1. Концентрація стосовно стандартного зразка на напівпродукт, %	100
2. Відтінок щодо стандартного зразка на напівпродукт	Відповідає відтінку стандартного зразка на напівпродукт
3. Масова частка води, % не більше	5
4. ГДК, мг/л	не встановлено

Структурна формула (умовна):



Емпірична формула (умовна): $C_{38}H_{25}O_{13}N_6S_3Na_3$.

Молярна маса: 938,8 кг/моль.

Зовнішній вигляд – порошок темно-червоного кольору.

2.1.2. Характеристика застосовуваних сорбентів. Як сорбент, який можна використовувати для очищення стоків від барвників, ми застосовували глауконіт, бентоніт та палигорськіт.

2.1.2.1. Глауконіт. Ми досліджували Адамівську групу родовищ Хмельницької області. Мінерал представляє собою природні піски, що містять 50–70% мінералу глауконіту. Глауконітові мікроконкреції мають ефективну питому поверхню, високу ємність катіонного обміну та ємність моношару.

За фізико-хімічними показниками сорбент відповідає вимогам, зазначеним у таблиці 2.3.

Таблиця 2.3

Вимоги до мінерального сорбенту “Глауконіт”

№ за/п	Найменування показника	Нормативи
1	2	3
1	Ефективна питома поверхня, м ² /г	112–183
2	Ємність катіонного обміну, мг-екв/100 г	106
3	Ємність моношару, ммоль/г	1,73–2,84
4	Масова частка калію (загального) в перерахунку на K ₂ O, %	4,0–6,4
5	Масова частка магнію в перерахунку на MgO, %	1,77–6,22
6	Масова частка фосфору (загального) в перерахунку на P ₂ O ₅ , %	1,3–2,4
7	Масова доля води, % не більше	10
8	Масова частка кальцію в перерахунку на CaO, %	0,25–5,43
9	Масова частка кремнію SiO ₂ , %	45,0–58,65
10	Гранулометричний склад: Більше 1мм, % 1,0–0,5мм, % 0,5–0,25мм, % 0,25–0,10мм, % 0,10–0,01мм, %	2,0 1,5 9,0 16,0 17,6

1	2	3
	менше 0,01мм, %	54,1
11	Розсипчастість, %	100,0

Ми визначили оксидний склад глауконіту, що використовували для дослідів. Результати відображено в таблиці 2.4:

Таблиця 2.4

Оксидний склад глауконіту

Оксид	Вміст, %	Оксид	Вміст, %
SiO ₂	59,97	Fe ₂ O ₃	11,62
Al ₂ O ₃	7,15	K ₂ O	4,63
CaO	2,71	P ₂ O ₅	4,87
MgO	2,00	Na ₂ O	1,66
FeO	0,50	TiO ₂	0,15
MnO	>0,01	H ₂ O	4,73

Важливе значення має також мікроелементний склад глауконіту, який використовували для дослідів. Дані визначення мікроелементного складу атомно-адсорбційним методом подано у таблиці 2.5.

Таблиця 2.5

Мікроелементний склад глауконіту

Елемент	Вміст, %	Елемент	Вміст, %	Елемент	Вміст, %
1	2	3	4	5	6
Zr	$7,9 \cdot 10^{-3}$	Co	$1,3 \cdot 10^{-3}$	Mn	$7,2 \cdot 10^{-3}$
Pb	$1,8 \cdot 10^{-4}$	Cr	$4,3 \cdot 10^{-3}$	Ga	$6,5 \cdot 10^{-4}$
Be	$2,7 \cdot 10^{-4}$	As	$4,3 \cdot 10^{-4}$	Ni	$3,1 \cdot 10^{-3}$
Mo	$6,2 \cdot 10^{-4}$	V	$7,9 \cdot 10^{-3}$	La	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Cu	$4,3 \cdot 10^{-3}$	Ag	$6,7 \cdot 10^{-5}$	Y	$3,9 \cdot 10^{-3}$
1	2	3	4	5	6

Sn	$3,5 \cdot 10^{-4}$	Yb	$4,2 \cdot 10^{-4}$	Zn	$3,6 \cdot 10^{-3}$
Ti	$6,4 \cdot 10^{-2}$	Ba	$2,9 \cdot 10^{-2}$	Sr	$2,7 \cdot 10^{-2}$
B	$2,1 \cdot 10^{-3}$	Cd	$9,2 \cdot 10^{-5}$	Sc	$2,6 \cdot 10^{-3}$
Ge	$4,9 \cdot 10^{-4}$				

Властивості глауконіту:

- Твердість 2–3;
- Густина 2200–2900 кг/м³;
- Ефективна питома поверхня природного глауконіту – 112 мг/г;
- Ємність катіонного обміну природного глауконіту – 15 мг-екв/л, активовано го H₂SO₄ (5–20%) – 17,0–6,6 мг-екв/л;
- Ємність моношару глауконіту природного – 1,73 ммоль/1 г, активованого 5–25% H₂SO₄ – 1,85–2,84 ммоль/1 г.

2.1.2.2. Бентоніт. Для дослідів використано бентоніт Дашуківського родовища. Фізико-хімічні характеристики бентоніту Дашуківського родовища такі:

Межа міцності у вологому стані	1,05 МПа
Межа міцності у сухому стані	4,7 МПа
Колоїдність	37%
Число пластичності	39,7
Природна вогкість	35%
Об'ємна маса	1840 кг/м ³
Ефективна питома поверхня	110-175 м ² /г
Ємність катіонного обміну	104 мг-екв/100 г

Оксидний склад бентоніту Дашуківського родовища, який використано для досліджень, подано в таблиці 2.6.

Оксидний склад бентоніту

Оксид	Вміст, % мас.	Оксид	Вміст, % мас.
SiO ₂	59,92	K ₂ O	0,23
TiO ₂	0,75	P ₂ O ₅	0,05
Al ₂ O ₃	14,78	SO ₃	0,15
Fe ₂ O ₃	6,95	Сульфіди	0,07
FeO	0,07	п.п.п.	8,42
MnO	0,08	Сума	100,07
MgO	2,26	CO ₂	0,44
CaO	1,73	H ₂ O	10,67
Na ₂ O	0,35		

2.1.2.3. Палигорськіт. Для дослідів ми використовували палигорськіт Дашуківського родовища. Число пластичності палигорськітової глини коливається від 10,5 до 30,2. Середнє значення числа пластичності становить 20,4.

Природна вологість залежно від часу видобутку та умов зберігання коливається від 59,8% до 75,9% (середнє значення природної вологості палигорськіту – 67,9%).

Середня об'ємна маса палигорськіту становить 1300 кг/м³, ефективна питома поверхня палигорськіту – 90-180 м²/г, ємність катіонного обміну – 100 мг-екв/100 г.

У таблиці 2.7 зазначено середній оксидний склад мінералу.

Таблиця 2.7

Оксидний склад палигорськіту

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

1	2	3	4
Fe_2O_3	6,95	SO_3	0,1
FeO	0,2	Сульфід	0,035
MnO	0,34	п.п.п.	11,76
MgO	5,08	Сума	98,9
CaO	1,25	CO_2	0,37

2.2. Методика дослідів процесу адсорбції барвників стоків

Процес адсорбції барвників стоків природними дисперсними сорбентами досліджено в умовах взаємодії в термостатованому апараті з мішалкою. Метою дослідів в апараті з мішалкою було з'ясування впливу режимних параметрів (температури та початкової концентрації барвника в водному розчині) на кінетику процесу.

Досліди в апараті з мішалкою відбувалися на установці, схему якої зображено на рис. 2.1.

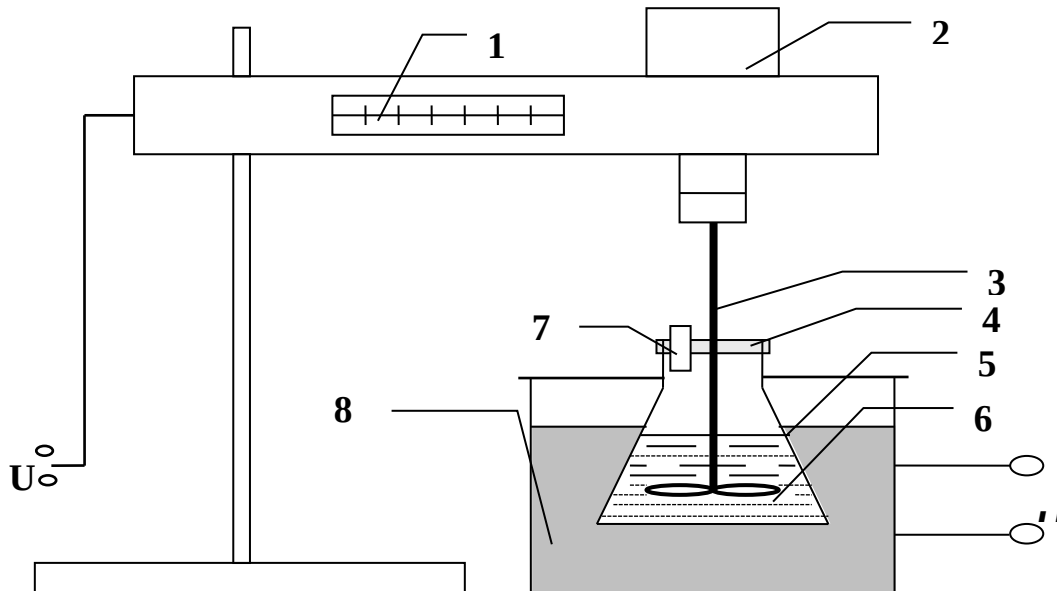


Рис. 2.1. Схема експериментальної установки з апаратом та мішалкою:

- 1 – регулятор обертів мішалки; 2 – електродвигун; 3 – вал мішалки; 4 – ущільнювач;
 5 – колба; 6 – досліджуване середовище; 7 – пристрій для відбору проб;
 8 – термостат.

2.3. Методики аналізу вмісту барвників у розчині

Для визначення концентрації барвників у воді використано спектрофотометричну методику. Для проведення спектрофотометричного дослідження застосовуємо спектрофотометр SPECOL – 10 (Німеччина) з кюветами товщиною оптичного шару 4,995 см, на відміну від розчину порівняння, та мірні колби згідно ГОСТом 1770-74 ємністю 100 см³.

Для проведення дослідження вмісту барвників у стоках готували розчин, який містив 0,025 г барвника в 500 мл розчинника (тобто води). Розчин нагрівали до температури 80–90⁰С, у процесі нагрівання розчин перемішували до повного розчинення барвників.

У мірні колби ємністю 100 см³ поміщали 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0; та 20,0 см³ приготованого розчину барвника, об'єм розчину в кожній колбі доводили розчинником до позначки та ретельно перемішували.

Оптичну густину приготованих розчинів вимірювали на спектрофотометрі, за довжини хвилі 540 нм, яка відповідає максимуму світлопоглинання. Дані вимірювань подано в таблиці 2.8. За балансовим методом визначено кількість адсорбованих у природними дисперсними сорбентами барвників.

За результатами дослідів ми будували калібрувальні графіки, які в надалі використовували в експериментах для визначення концентрації барвників у відібраних пробах.

Для побудованих калібрувальних графіків проведено статистичне оцінювання – визначено значення коефіцієнта детермінації за допомогою програми EXCEL. Значення коефіцієнта детермінації становить:

- для активного алого 4ЖТ – $R^2 = 0,9926$, $R = 0,9963$.
- для аніонного червоного – $R^2 = 0,9860$, $R = 0,9929$.

Оскільки допустиме значення коефіцієнта детермінації для ступеня свободи 4 і ймовірності 95% становить $R = 0,9834$ [123], то апроксимацію можна вважати коректною, а отримані градувальні графіки можна використовувати для досліджень.

Таблиця 2.8

Залежність оптичної густини від концентрації барвника в розчині

№ за/п	Барвник	Концентрація С, мг/л	Довжина хвилі, нм	Кювети	Оптична густина D, нм
1	2	3	4	5	6
1	Активний алий 4ЖТ	0,125	540	5,025	0,046
		0,25			0,1
		0,325			0,14
		0,5			0,185
		0,625			0,24
		0,75			0,28
		1,00			0,365
2	Аніонний червоний 8С	0,125	540	10	0,17
		0,25			0,33
		0,325			0,48
		0,5			0,62
		0,625			0,78
		0,75			0,86
		1,00			1,7

Побудовані для обох досліджуваних барвників калібрувальні графіки представлені на рис. 2.3 та рис. 2.4.

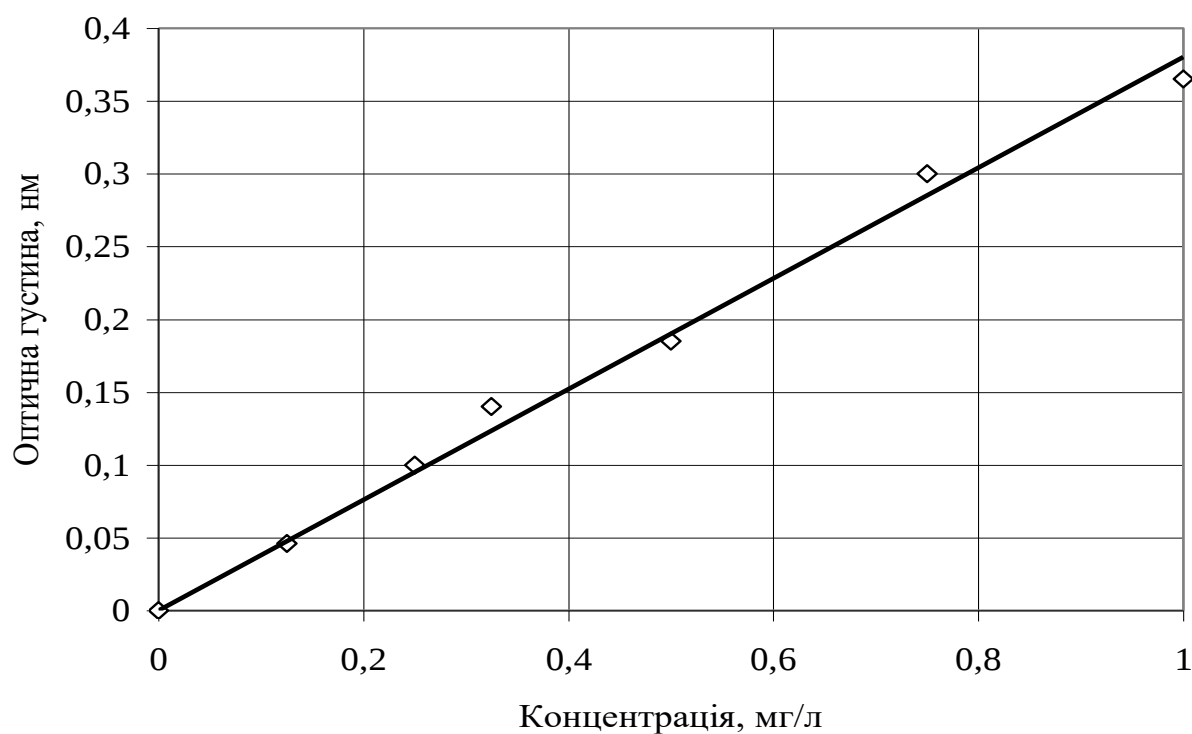


Рис. 2.3. Градувальний графік для активного алого 4ЖТ

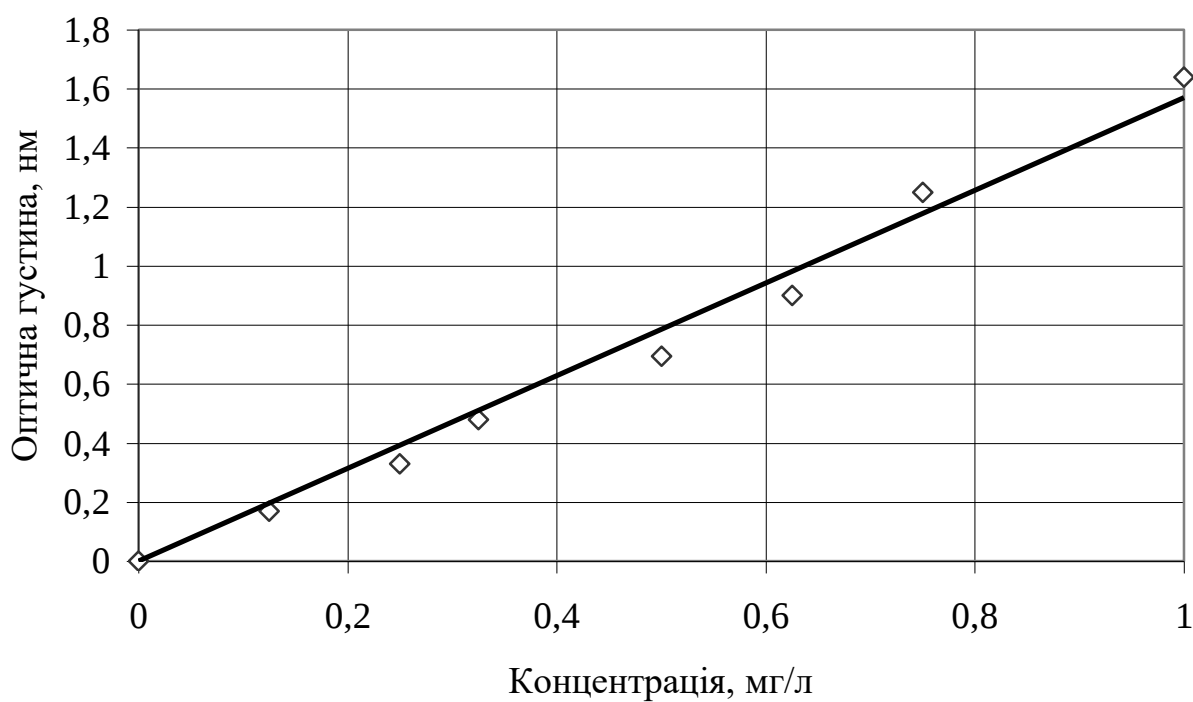


Рис. 2.4. Градувальний графік для аніонного червоного 8С

Надалі проведено ідентифікацію отриманих експериментальних даних теоретичним кривим, що відповідають різним адсорбційним моделям, рівняння яких подано в розділі 1.4.

Висновки до другого розділу дисертаційної роботи

Отож, ми детально проаналізували фізико-хімічні властивості барвників – забруднювачів, очищення від яких стічних вод досліджено в дисертаційній роботі (активного алого 4ЖТ та аніонного червоного 8 С), а також природних дисперсних сорбентів, які використано як сорбенти для дослідження технології очищення стоків від цих барвників (бентоніт, палигорськіт та глауконіт). Розроблено схему експериментальної установки, на якій проведено дослідження кінетики очищення стоків від барвників шляхом адсорбції на природних дисперсних сорбентах. Розроблено методику спектрофотометричного визначення концентрації барвника у стоках та побудовано калібрувальні криві для визначення концентрації барвника в стоках. Коректність розробленої методики аналізу доведено задовільними статистичними оцінками побудованої лінії тренду для калібрувальних графіків, що дають змогу визначати концентрацію барвників у стоках.

Основні результати досліджень, описані у другому розділі дисертаційної роботи, відображено в публікаціях [124, 127, 129].

РОЗДІЛ 3

АНАЛІЗ ЕКОЛОГІЧНОЇ НЕБЕЗПЕКИ ВІД ЗАБРУДНЕННЯ СТІЧНИХ ВОД БАРВНИКАМИ

3.1. Моніторинг забруднення стічних вод барвниками

У більшості технологічних процесів синтезу органічних барвників та в процесах з їх використанням, що потребують води, утворюються зафарбовані стічні води.

Із багатьох джерел утворення стічних вод, які містять барвники, ми розглядали як найбільш водомісткі, з високим ступенем забруднення промислових стоків підприємства анілінобарвникової, легкої промисловості та побутової хімії.

Багато уваги приділено процесам, унаслідок яких утворюються стічні води, що містять переважно розчинні у воді органічні барвники, – вони створюють найбільше перешкод у технології очищення зафарбованих стоків. Нерозчинні барвники ми не розглядали в контексті небезпечних забруднювачів, оскільки їх можна видалити зі стічних вод доволі простими методами фізико-хімічного очищення (коагуляцією, напірною реагентною флотацією, електрофлотокоагуляцією та ін.) з попереднім корегуванням рН та сольового складу. Для створення карти, що відображає потенційне забруднення барвниками стічних вод, розглянуто розміщення підприємств, які виготовляють барвники, та підприємств, які їх використовують (дані 2006 року).

3.1.1. Підприємства, які виготовляють барвники. Технологічний процес виробництва органічних барвників на підприємствах складається з двох стадій: отримання проміжних продуктів та отримання власне барвників. Основною вихідною сировиною у виробництві синтетичних барвників служать ароматичні вуглеводи: бензол, толуол, ксилол, нафталін, антроцен, з меншою мірою псевдокумон, ацинофен, пирен, гетероциклічні сполуки – передин та карбозол. Велика розмаїтість барвників та багатостадійність їхнього синтезу з продуктів коксохімічної промисловості визначили необхідність організації виробництва товарних проміжних продуктів: сульфокислот, нітро-, галогено-, аміно-, окиснопохідних вуглеводів, карбо-

нових кислот, складніші сполук, що містять різні групи в ароматичному ядрі антрахінону та його заміщених. Деякі проміжні продукти – анілін, фенол і тощо широко застосовують в інших галузях хімічного виробництва: пластичних мас, синтетичних смол, хімікатів для виробництва гуми, гербіцидів, вибухових, лікарських, запашних та текстильно допоміжних речовин.

У процесі синтезу барвників до 90 % неорганічної і до 30 % органічної сировини переходить у стоки, які утворюються на стадії фільтрування проміжних та цільових продуктів, а також у процесі миття технологічного обладнання, комунікацій і т. п. У цих стоках міститься близько 10 % всієї кількості барвників, які випускаються, що зумовлює їхнє яскраве забарвлення, яке оцінюють, зазвичай показником ІК – інтенсивністю (кратністю) розчинення стічних вод дистильованою водою до зникнення забарвлення.

Питомий об'єм стічних вод, які утворюються на стадії фільтрування, залежно від марки барвника становить 8–40 м³ на 1 т готового продукту. Характерною особливістю цих стоків є високий вміст мінеральних солей – 150–300 г/л (переважно хлоридів натрію або калію) та забарвлюючих речовин – до 15 г/л; їхній показник ІК доходить до 1:10⁶, фільтрати деяких марок барвників містять ще й іони тяжких металів.

Стічні води від промивання технологічного обладнання та миття підлог менш забруднені, але вони також інтенсивно зафарбовані (ІК до 1:16*10³), містять 0,3–2,5 г/л органічних речовин, основну частину яких складають напівпродукти та барвники, і до 4 г/л неорганічних солей. Їх утворюється значно більше, ніж фільтратів – 160 м³/т. З використанням даних про найбільші підприємства України, які виробляють барвники, побудована карта розміщень цих підприємств (рис. 3.1). Оскільки у всіх цих підприємств спостерігається забруднення стічних вод, можна вважати що карта корелюється з локалізацією стоків, забруднених барвниками, на території України.

3.1.2. Підприємства, які застосовують барвники у власному виробництві. Перелік підприємств легкої промисловості, які використовують у своїх технологіях барвники, охоплює 483 виробничі підприємства. На сьогоднішній день підприємства легкої

промисловості працюють у складних умовах: недопоставки сировини за міждержавними угодами з країнами СНД; майже припинені імпорتنі поставки, які щорічно становили понад 500 млн. дол. США; праця на давальницькій сировині збіднює український ринок товарів. Для успішного розвитку легка промисловість має вирішити низку таких завдань: формування та розміщення державних замовлень і контрактів; координація діяльності підприємств; розроблення цільових програм перспективного впровадження нових видів сировини; збалансування розвитку підгалузей; розширення сировинної бази; ліквідація диспропорції в окремих підгалузях; розвиток машинобудування для легкої промисловості. Текстильна промисловість сконцентрована у Києві, Полтаві, Одесі, Житомирі, Херсоні, Тернополі, Чернігові, Рівному, Львові, Чернівцях та інших містах. Бавовняна промисловість виробляє 50,1% усіх тканин. До неї структурно входять прядильне, ткацьке, крутильно-ниткове та фарбувально-обробні виробництва. Розташування підприємств є таким: Херсон, Тернопіль – бавовняні комбінати; Донецьк – бавовняно-прядильний комбінат; Нововолинськ – бавовняна фабрика; Полтава – прядильна фабрика; Київ – ватно-ткацька фабрика; Чернівці, Івано-Франківськ, Коломия, Коростишів, Радомишль – ткацькі фабрики. Вовняна промисловість виробляє 7% усіх тканин держави. У вовняному виробництві використовують хімічні та синтетичні волокна у вигляді домішок. Виробництво включає оброблювання вовни, виготовлення пряжі, тканин та виробів з неї (Харків, Київ, Одеса, Суми, Кременчук, Донецьк, Луганськ – тонкосуконні фабрики, Чернігів – камвольно-суконний комбінат, Кривий Ріг – вовно-прядильна фабрика). У Києві, Черкасах, містах Чернівецької області та на Закарпатті виготовляють килими та килимові вироби. Шовкова промисловість виробляє хімічні волокна, які майже витіснили природний шовк. Льняна промисловість випускає 7,3% усіх тканин (Рівненський та Житомирський льонокомбінат, Коростенська та Марчихіно – Будська фабрика у Житомирській області). Конопляно – джутова промисловість, окрім привізного джуту та волокон коноплі, використовує коротке волокно льону, бавовняну пряжу, хімічні волокна (Одеська джутова фабрика та Харківський котатний завод). Трикотажна промисловість має власну сировинну базу і представлена підприємствами Києва, Харкова, Львова, Одеси, Житомира, Миколаєва, Сімферополя, Чернівців, Донецька, Дніпропетровська, Луганська та ін. Панчішні фабрики розташовані у Харкові, Житомирі, Чернівцях, Львові та ін.

Швейна промисловість розміщена у місцях споживання: Київське виробниче об'єднання швейної промисловості “Україна”, Львівська фірма “Маяк”, Харківська швейна фабрика ім. Ю. Р. Синякова, ін. Сировиною для шкіряно-взуттєвої промисловості є природна шкіра свійських, диких та морських тварин, синтетичні матеріали, парусина, вовна. Основні підприємства розміщені у Харкові, Києві, Львові, Миколаєві та ін. Це велика механізована галузь. Хутрова підгалузь займається переробкою хутрової, овечої сировини та штучного хутра (Харків, Балта Одеської області, Красноград Харківської області, Львів, Одеса, Жмеринка та ін.). Хутровими промисловими звірами є лисиця, куниця, видра, норка та ін.

Основне обладнання, що потребує води, на підприємствах легкої промисловості, розміщується в фарбувально-обробних виробництвах, де текстильні, трикотажні, шкіряні та хутрові вироби проходять послідовно механічну та хімічну підготовку до фарбування, закріплення кольорів та кінцеву обробку. Це виробництво звичайно виділяють у самостійний цех, а іноді створюють спеціалізовану фабрику, яка обслуговує декілька підприємств.

Сировиною для виготовлення текстильних та трикотажних виробів є пряжа, яка виробляється із натуральних (рослинних та білкових), штучних та синтетичних волокон, а для виробництва шкіряних виробів та хутра – шкіри різних тварин.

Головна мета підготовки пряжі або готових тканин до фарбування є видалення сторонніх предметів та надання волокнам пом'якшеності потрібного ступеня, високого та рівномірного сприйняття до барвників. Для цього сировина зазнає деяких хімічних операцій. Велика кількість стічних вод утворюється в процесі фарбування після спускання в каналізацію відпрацьованих розчинів та промивних вод, в яких, окрім застосовуваних барвників, можуть міститися сірчана та оцтова кислоти, ПАР, ацетат та сульфат натрію, закріплювачі, алізаринове масло, сіль, формалін та інші реагенти.

У процесі кінцевої обробки речовини, які використовують як супутні компоненти, а саме: латекси, метазин, гліказин, карбомоли, стеарокс, хромала, пом'якшувачі, надають тканинам товарного вигляду та певних властивостей, формують характерний склад стічних вод на цій стадії обробки.

Процеси хімічної технології обробки та фарбування шкіряних та хутрових виробів мають багато спільного з аналогічними процесами, що супроводжують виготовлення текстильних та трикотажних виробів.

Характеризуючи загалом водне господарство фарбувально-обробних виробництв, відзначило, що в технологічних процесах підприємств легкої промисловості воду застосовують переважно як:

- розчинник реагентів та барвників;
- середовище для проведення хімічних процесів обробки виробів;
- засіб для видалення забруднень та продуктів, які не вступили в реакцію.

Кількісною характеристикою утворених у цих процесах стічних вод служать технологічні норми та режими водовідведення від відповідних процесів обробки та фарбування виробів. Головне значення у формування складу стічних вод мають різноманітні сторонні суміші та складники волокна, пряжі і пуху, відходи застосованих реактивів, допоміжні речовини та барвники.

Питомі об'єми стічних вод в різноманітних технологічних операціях фарбувально-обробних виробництв сильно коливаються (коефіцієнт часової нерівномірності знаходиться в межах 1,2–3,0) і становлять від 50 м³/т до 480 м³/т. Ці стічні води є складними гетерогенними системами, які містять суміші в різному фазово-дисперсному стані. Вони мають специфічний колір, ІК досягає $1:13 \cdot 10^3$ і більше для відпрацьованих зафарбованих розчинів. Як і у випадку з підприємствами-виробниками барвників, дані щодо розміщення підприємств, які застосовують у своїй технології барвники, використовувались для побудови карти (див. рис. 3.1), локалізація об'єктів виробництва та застосування барвників на якій корелюється з локалізацією на території України поверхневих вод, забруднених барвниками.

Рис. 3.1.

Проведемо орієнтовний розрахунок кількості стоків, які утворюються на фарбувально-обробних підприємствах України. Для розрахунку приймемо 10% продукції фарбувально-обробних підприємств випускається із застосуванням в якості барвників досліджуваних в дисертаційній роботі барвників – активного алого 4ЖТ та аніонного червоного 8 С. Оскільки за результатами статистичної звітності 2005 року загальний річний обсяг продукції фарбувально-обробних підприємств України становив 4 200 тис. т, то обсяг продукції, виготовленої із застосуванням досліджуваних барвників становить 420 000 т. Годинна продуктивність фарбувально-обробних підприємств України за умов їх безперервного робочого циклу становить:

$$G = \frac{420000}{365 \cdot 24} = 47,94 \text{ т / год.}$$

Приймемо для розрахунків годинну продуктивність фарбувально-обробних підприємств України 48 т/год, а питомий об'єм стічних вод цих підприємств (за умов впровадження передових технологій, які мінімізують об'єм технологічних стічних вод) – 100 м³/т. Тоді годинна витрата забруднених досліджуваними барвниками стічних вод фарбувально-обробних підприємств України дорівнює

$$V = 48 \cdot 100 = 4800 \text{ м}^3 / \text{год.}$$

Саме таку годинну продуктивність стоків фарбувально-обробних підприємств України приймаємо надалі для розрахунку еколого-економічного ефекту (див. розділ 6). Варто зауважити, що забруднення навколишнього середовища барвниками буде значно більшим, оскільки в розрахунку стоків не враховано стоки від підприємств, де виробляють барвники, а також від інших підприємств окрім фарбувально-обробної галузі промисловості, де їх також використовують.

3.2. Аналіз локалізації та масштабів забруднень стічних вод барвниками

Аналізуючи дані моніторингу щодо розміщення підприємств-виробників та підприємств-споживачів барвників можна відзначити дві тенденції щодо їх локалізації:

1. Концентрування підприємств-виробників близько до запасів води та рай-

онів розвинутої хімічної промисловості.

2. Концентрування підприємств-споживачів до промислово розвинених районів.

Першу тенденцію можна пояснити значною потребою в технічній воді у виробництві барвників, а також розміщенням підприємств з їх виготовлення у місцях наявності сировини, якою часто служать продукти хімічної та нафтохімічної промисловості.

Щодо другої тенденції, то варто наголосити, що виробництва барвників як важливого але малотоннажного продукту для підприємств-споживачів не служать концентраторами розміщення цих підприємств, підприємства-споживачі барвників більше тяжіють до місць збуту готової продукції, хоча важливою умовою для основної кількості цих підприємств залишається також і забезпечення технічною водою.

Якщо ж аналізувати рис. 3.1 загалом, то необхідно зауважити, що здебільшого небезпека забруднення поверхневих вод України стічними водами, що містять синтетичні барвники, стосується басейну ріки Дніпро. Менша частина підприємств, які можуть виступати потенційними забрудниками поверхневих вод (і які зосереджені в Західній Україні), належать до басейну Дністра. В цілому ж кількість потенційних забруднювачів поверхневих вод стоками, що містять барвники досить значна, що підкреслює необхідність розроблення ефективних та недорогих в експлуатації технологій, які б дали змогу очищати стоки від барвників та забезпечити екологічну безпеку України. На нашу думку, такими технологіями можуть бути адсорбційні технології із використанням як адсорбентів природних дисперсних сорбентів.

3.3. Оцінювання ступеня екологічної небезпеки, яка створюється внаслідок забруднення стоків барвниками

Значна концентрація міського населення, різке збільшення промислових, транспортних, сільськогосподарських, енергетичних та інших антропогенних викидів призвели до порушення якості води, появи в джерелах водопостачання невластивих природному середовищу хімічних, радіоактивних та біологічних агентів. Усе це ро-

бить ефективно водозабезпечення населення головною проблемою сучасної екоотоксикології, яка розглядає властивості та вплив отруйних чинників (токсикантів) на світ живої природи і визначає особливості патологічних змін шляхом патогенних змін у тканинах, органах, організмах, довкіллі (повітря, вода, ґрунти, харчові продукти). Одним із прикладних питань у вирішенні завдань екоотоксикології є екоотоксикологія води.

Об'єктами згубного впливу на біологічні субстрати у екологічній токсикології є токсиканти. Одним із екоотоксикантів є органічні барвники. У випадку потрапляння у водойми ці речовини знищують живі організми. Фарбуючі речовини та детергенти мають негативний вплив на органолептичні властивості води і надають їй неприємного смаку та запаху за рахунок стабілізації у ній інших сполук, властивостей солюбілізації та емульгування.

Ми досліджуємо очищення стічних вод від барвників – активного алого 4ЖТ та аніонного червоного 8С. Вибір таких барвників для досліджень зумовлений у першу чергу тим, що обидва барвники мають широку галузь застосування, а тому створюють велику кількість стоків, які потребують очищення.

Токсичність вивчали інтегральною дією барвника після його введення білим породистим пацюкам та мишам. У процесі гістологічного дослідження вживання цих барвників помічено зміни в печінці, нирках, шлунку і тонкому кишечнику піддослідних тварин. Вони належать до IV класу небезпечності – малонебезпечні речовини.

Ми дослідили також біологічну активність барвників, яка є однією із найважливіших характеристик хімічних сполук, що може стати основою для їх використання як ліків, засобів захисту рослин, харчових добавок, барвників, парфюмерних чи косметичних препаратів. З іншого боку біологічна активність може бути причиною токсичності речовини, що суттєво обмежує її практичне застосування.

Досі відбір речовин, які виявляють необхідний набір корисних властивостей, але не мають виражених побічних ефектів та токсичності, відбувався емпіричним шляхом синтезу та випробувань великої кількості хімічних сполук. Ефективність

цього процесу невисока, вважається, що для впровадження в медичну практику тільки одного лікарського препарату необхідно синтезувати і протестувати в середньому 10 000 речовин. Підвищити ефективність такого пошуку можна шляхом відбору найперспективніш “ кандидатів ”, використовуючи дані комп’ютерного прогнозу біологічної активності речовини на ранніх стадіях випробувань.

Комп’ютерна програма PASS [134–136] дає змогу передбачати за структурною формулою сполуки понад 700 ефектів та механізмів дії з точністю ~85% за умов поточного контролю з почерговим відкмданням. Прогноз виконують на основі аналізу взаємозв’язків “ структура-активність”, проведеного для більше, ніж 43 000 речовин вибірки з відомою біологічною активністю.

Провівши дослідження у програмі PASS [134–136] і виконавши з її допомогою всі необхідні комп’ютерні розрахунки, ми визначили, що токсичність барвників активного алого 4ЖТ та аніонного червоного 8С становить 91% та 85%. Це досить високі значення токсичності, які зумовлюють високий токсикологічний вплив від неочищених стоків, забруднених досліджуваними барвниками, на навколишнє середовище.

Дані описаних вище дослідів підтверджують необхідність якнайшвидшого розроблення та впровадження методів очищення стоків від цих барвників, щоб унеможливити потрапляння їх в навколишнє середовище, що спричиняє значний токсикологічний ефект на всі елементи навколишнього середовища.

Висновки та узагальнення до третього розділу дисертаційної роботи

Унаслідок проведеного оцінювання негативного впливу на навколишнє середовище стоків, забруднених органічними барвниками, з’ясовано, що обсяги стоків, які утворюються як на підприємствах, де ці барвники виробляють, так і на підприємствах, де їх використовують, значні. Проведено моніторинг стоків, забруднених барвниками, побудовано карту локалізації джерел стоків на території України. Для розрахунку в подальшому еколого-економічного ефекту від впровадження технології, проведено 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 забруднень цими барвниками стічних вод. Проведено оцінювання ступеня екологічної небезпеки, яка створюється внаслідок забруднення стоків барвниками, встановлено міру їх негативного впливу на елементи навколишнього середовища. З допомогою програми PASS обчислено токсичність досліджуваних барвників, яка становить:

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

Це ще раз підтверджує актуальність досліджень, дані яких відображено в дисертаційній роботі.

Основні результати досліджень, подані в третьому розділі, відображені в публікаціях [129, 133].

РОЗДІЛ 4

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ КІНЕТИКИ СОРБЦІЇ БАРВНИКІВ НА ПРИРОДНИХ ДИСПЕРСНИХ СОРБЕНТАХ

4.1. Фізична модель адсорбції барвників на природних дисперсних сорбентах

Як відомо, адсорбційні системи характеризуються різною формою ізотерм рівноваги. Для багатьох адсорбційних систем притаманна форма ізотерм, яка відповідає типу I (за Глівесом та інша). Характерною рисою цього типу адсорбційних ізотерм є те, що, розпочавши від певного значення концентрації в рідкому стані, концентрація рівноваги в твердій фазі досягає значення, яке можна вважати за практично встановлене (q_m).

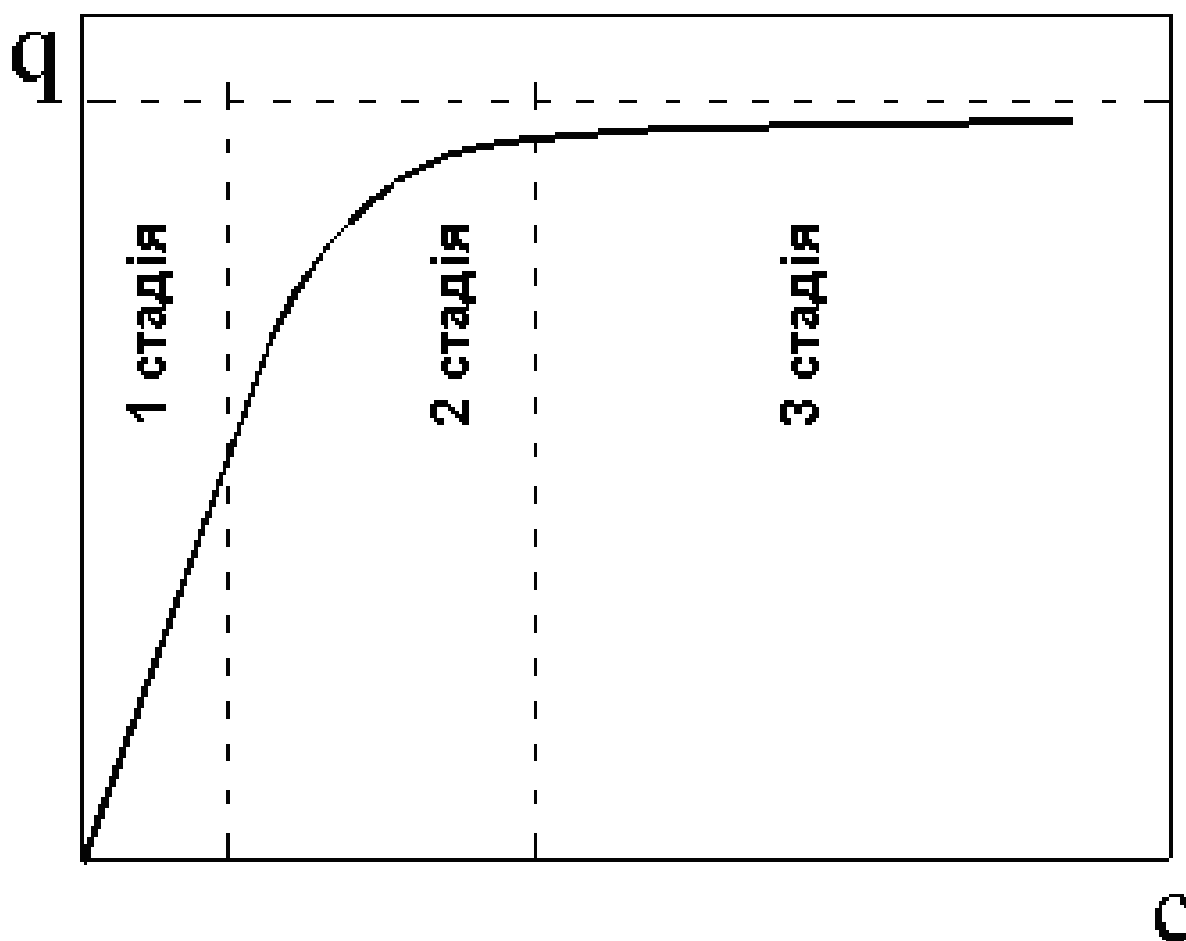


Рис. 4.1. Стадії перебігу ізотерми рівноваги Ленгмюра

Кінетику процесу адсорбції на природних дисперсних сорбентах можна розглядати на прикладі трьох стадій перебігу ізотерми рівноваги Ленгмюра (рис. 4.1), яка, мабуть найчастіше використовується для опису адсорбційних процесів.

Із рисунка 4.1 видно, що окремі ділянки ізотерми Ленгмюра можна апроксимувати різними типами ліній. На 1 стадії стикаємося з лінійною ізотермою (Henry'ego). Стадія 2 є стадією випуклої криволінійної ізотерми, а 3 стадія виявляється прямокутною ізотермою області високої адсорбтивної концентрації (прямолінійна ізотерма, яка прямує до асимптоти).

4.2. Кінетика адсорбційних процесів

Сорбційні процеси створюють специфічні проблеми для моделювання та проектування, тому важливу, а певною мірою головну роль, відіграє кінетика цих процесів. Якщо час циклу адсорбції є значно коротшим від часу дифузії в частинках адсорбенту, проблематичним стає використання відомих до цього часу кінетичних рівнянь адсорбції, які описують процес з достатньо довгим часом насичення адсорбенту. Окрім цього, з огляду на невеликий ступінь насичення адсорбенту за короткий час, дифузійний опір в частинці може бути настільки малим, що найбільш значний опір створюється в зовнішньодифузійній області. Це спричиняє необхідність прийняття до уваги саме цього параметру в кінетичних рівняннях.

У сорбційних процесах головне значення мають три види дифузії: поступова (конвекційна), зовнішня та внутрішня. Для пористих сорбентів розрізняють 2 види дифузії в порах:

- дифузія типу „кнудсеновської”, яка відбувається тоді, коли діаметри пор є менші від довжини вільного пробігу в частинках;

- дифузія типу „вольмеровської” – дифузія вздовж стінок пор.

Під час дослідження кінетичних процесів необхідно вирішити такі завдання:

1. Дослідити механізм процесу.
2. Встановити етапи, які лімітують швидкість масообміну.
3. Сформулювати математичну модель процесу.

4. На основі математичної моделі передбачити швидкість процесу.

4.2.1. Етапи кінетики процесу. Промислові адсорбційні процеси відбуваються найчастіше в асоціаціях частинок, розміри яких є кратними багатьом діаметрам зерен адсорбенту. Швидкість процесу визначається швидкістю насичення окремих частинок. Етапом, який лімітує швидкість насичення у більшості випадків є дифузія. Під поняттям дифузії розуміємо самовільні, зумовлені термічними рухами, вирівнювання концентрації зв'язків у цілому об'ємі фази.

Більшість гіпотез, які використовують для побудови математичної моделі масообміну в процесі адсорбції на зерні адсорбенту та встановлення швидкості адсорбційного процесу, допускають, що адсорбція проходить на доступній для рідини границі фаз рідина– тверде тіло. Поверхня цієї границі фаз складається як із зовнішньої поверхні частинки сорбенту, так і з поверхні його пор. Кінетична характеристика сорбенту пов'язана з пористістю частинки адсорбенту, а сумарна швидкість багатоступеневого процесу визначається швидкістю найповільнішої стадії (так званої лімітуючої стадії).

Встановлення найповільнішої стадії є метою першого етапу досліджень кінетики адсорбції. Під час виведення кінетичних рівнянь необхідно прийняти до уваги процеси, які можуть чинити опір процесові масообміну. Опорами, які визначають випадкову швидкість процесу для пористої частинки адсорбенту є локальні опори на етапах, які подано на рис. 4.2.

Опір на етапі 1 – дифузійний опір шару рідин для барвника (зовнішній опір дифузії). Барвник дифундує з ядра рідкої фази до зовнішньої поверхні частинки адсорбенту. Опір, який тут виникає ідентифікується з тим, який виступає під час проникання маси через граничний шар.

Опір на етапі 2 – дифузійний опір пор для барвника. Природні дисперсні сорбенти відзначаються розвинутою внутрішньою поверхнею, на якій зазвичай відбувається фізична сорбція барвника. Її умовою протікання є дифузія барвника (повністю або частково) всередину пор сорбенту.

Опір на етапі 3 – опір поверхневих явищ. Барвники адсорбуються на поверхні адсорбенту. Явище, яке відбувається на поверхні становить так званий опір поверхневих явищ.

На підставі досліджень залежності швидкості обміну від розмірів зерен сорбенту, від концентрації забрудника в розчині, від температури та інших параметрів Кунін і Маєрс дійшли висновку, що механізм, який визначає швидкість процесу – це механізм дифузії. Кожен із представлених вище опорів пов'язаний з характерним для нього масообміном у системі тверда фаза–рідина. Тому кожен із вказаних опорів, а також пов'язані з ним потоки звичайно визначаються відповідною рушійною силою, яка в більшості випадків виражається як відповідна концентрація компонента, що переноситься в потоці.

Незважаючи на велику складність механізму процесу адсорбції, наступним етапом досліджень є встановлення етапу, який лімітує загальну швидкість і який залежить від впливу зовнішніх чинників. Ця проблема в першу чергу цікавить дослідників та проектантів, тому важливим є проведення досліджень, які б моделювали процес адсорбції, що відбувається в реальних умовах. На основі аналізу даних досліджень з'ясовують механізм процесу сорбції, ці дані можуть служити також для вивчення фізичних та хімічних властивостей сорбційних матеріалів.

4.3. Моделювання кінетики процесу сорбції барвників на сорбентах

Під поняттям моделювання явища чи об'єкта мається на увазі триетапний процес, який полягає в:

а) збиранні доступної інформації про особливості та структуру досліджуваного об'єкта і формулюванні рівнянь математичної моделі на підставі фізичної моделі процесу;

б) теоретичному аналізі та дослідженні властивостей моделі, тобто визначенні типу рівнянь, вирішенні екзистенційних питань, аналізі взаємозалежності окремих

параметрів та пошуку ефективних методів, які дають можливість отримати кількісні розв'язки рівнянь моделі;

в) перевірці адекватності моделі, тобто порівняння експериментальних результатів з теоретичними кривими, отриманими шляхом розв'язку математичної моделі для конкретних умов, які відповідають умовам проведення експериментів із використанням обчислювальних машин.

Систематичне і щоразу глибше пізнання дійсності, а також розвиток багатьох галузей науки можна віднести до схеми, яка рекурсивно повторюється.

4.3.1. Дифузійна модель.

Ідеальне змішування означає, що концентрація в кожній точці апарата є однаковою в кожен момент часу. Розглянемо змішувач періодичної дії.

Роботу змішувача періодичної дії описує система рівнянь:

4.3.1.1. Загальний баланс маси:

$$V(c_0 - c_t) = m\bar{q}_t, \quad (4.1)$$

де V – об'єм рідкої фази, м³; m – маса сорбенту, кг; C_0 – початкова концентрація барвника в рідкій фазі, кг/м³; C_t – концентрація барвника в рідкій фазі, що відповідає часу t , кг/м³; Q_t – концентрація сорбованого барвника в твердій фазі на момент часу t , кг/м³.

У диференціальній формі:

$$-V \frac{dc}{dt} = m \frac{dq}{dt}, \quad (4.2)$$

де C – концентрація барвника в рідкій фазі, кг/м³; t – час, с; Q – концентрація сорбованого барвника в твердій фазі, кг/м³.

З крайовими умовами:

$$\begin{cases} t = 0 \text{ відповідно } c = c_0 \text{ і } q = 0 \\ t = t \text{ відповідно } c = c_t \text{ і } q = \bar{q}_t \\ t = \infty \text{ відповідно } c = c_e \text{ і } q = \bar{q}_e \end{cases}, \quad (4.3)$$

де C_e та $\bar{q}_e$ – відповідно рівноважна концентрація барвника в рідкій та твердій фазах.

Середню концентрацію на поверхні твердого тіла для зерна у вигляді кульок описують рівнянням:

$$\bar{q}_t = \frac{3}{R} \int_0^R r^2 q(r) dr, \quad (4.4)$$

де $\bar{q}_t$ – концентрація сорбованого барвника в твердій фазі на момент часу t , кг/м³; r – сферична координата, м; R – радіус частинки твердого тіла, м.

4.3.1.2. Баланс маси в частинці адсорбенту:

$$D_{ef} \left(\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \bar{c}}{\partial r} \right) = \frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p} \frac{\partial q}{\partial t}, \quad (4.5)$$

де D_{ef} – ефективний коефіцієнт дифузії, м/с; ε_p – пористість середини зерна.

Разом із початковими умовами

$$c_t = c_0 \text{ для } t = 0 \quad (4.6)$$

та крайовими умовами

$$k_z(c_t - c_s) = D_{ef} \left(\frac{\partial \bar{c}}{\partial r} \right)_{r=R} \text{ і } \left(\frac{\partial \bar{c}}{\partial r} \right)_{r=0} = 0, \quad (4.7)$$

де k_z – коефіцієнт масовіддачі, 1/с; C_s – концентрація барвника в рідкій фазі в пограничному шарі частинки, кг/м³.

Кінетика сорбції може бути контрольована зовнішнім дифузійним опором масообміну, внутрішнім дифузійним опором масообміну, або через обидва опори одночасно. Кожен із цих випадків було розглянуто і представлено його аналітичний розв'язок.

4.3.2.1. На кінетику процесу значною мірою впливає зовнішній та внутрішній масообмін. Рівновага встановлюється дуже швидко.

а) Лінійна ізотерма: $q = kC$. Випадок, який розглянуто для лінійної ізотерми графічно представлено на рис. 4.3. Процес лімітують зовнішній та внутрішній масообмін.

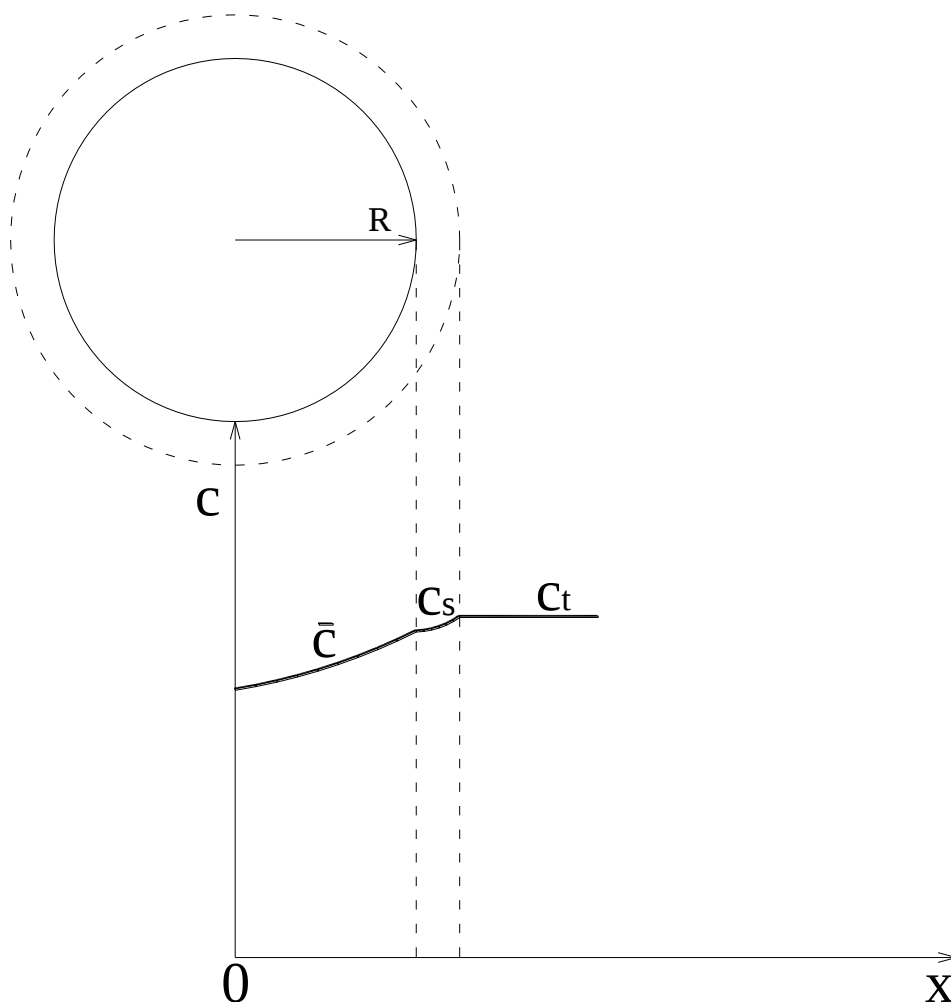


Рис. 4.3. 1 стадія Ленгмюра (лінійна ізотерма).

Розв'язок рівняння (4.5) з урахуванням рівняння матеріального балансу (4.1) дає залежність типу:

$$\frac{c_t}{c_0} = 1 - \frac{1}{1 + \alpha} \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6Bi^2(1 - \alpha)\exp(-\mu_n^2\tau)}{\left(\frac{9}{\alpha} + \alpha\mu_n^2 + 9\right)Bi^2 - (6 + \alpha)\mu_n^2Bi + \alpha\mu_n^4} \right], \quad (4.8)$$

де μ_n – є n -ним не нульовим елементом рівняння:

$$\frac{tg\mu_n}{\mu_n} = \frac{3Bi - \alpha\mu_n^2}{(Bi - 1)\alpha\mu_n^2 + 3Bi}, \quad (4.9)$$

причому: $\alpha = \frac{Vc_0}{mq_0} = \frac{V}{mK}$, $Bi = \frac{k_z R}{D_{ef}}$, $\tau = \frac{D_{ef} t}{R^2} \frac{\varepsilon_p}{1 - \varepsilon_p} \frac{c_0}{\rho_s q_0}$,

де q_0 – концентрація рівноваги на поверхні твердого тіла для початкових умов у змішувачі ($q_0 = kC_0$); α – коефіцієнт заповнення адсорбенту; Bi – критерій Біо.

б) Фронт сорбції стрибками пересувається в глибину зерна сорбенту. Тоді $q = q_m$ для прямолінійних частин ізотерми для будь-яких концентрацій c , (де q_m – максимально можлива кількість барвника, адсорбована в сорбенті).

Баланс маси в частинці сорбенту описують рівнянням:

$$D_{ef} \left(\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \bar{c}}{\partial r} \right) = 0 \quad \text{для } r_l < r < R. \quad (4.10)$$

А швидкість просування фронту сорбції в зерні може бути виражена залежністю:

$$N_A = (1 - \varepsilon_p) \rho_s q_m \frac{\partial r_l}{\partial t} = -\varepsilon_p D_{ef} \frac{\partial \bar{c}}{\partial r} \quad \text{для } r = r_l, \quad (4.11)$$

де r_l – координата фронту сорбції в зерні, м; N_A – швидкість просування фронту сорбції, кг/(с·м³); ρ_s – обернена координата довжини, 1/м.

Розглянемо 3 стадію ізотерми Ленгмюра для досліджуваного випадку (див. рис. 4.4). Процес контролюється зовнішнім та внутрішнім масообміном. Розв’язок рівнянь (4.10) та (4.11) з урахуванням початкових умов (4.6) та кінцевих умов (4.7) приводить до результату:

$$\tau = \frac{(1 + \beta^3)(1 - Bi^{-1})}{3} \ln \frac{\xi^3 + \beta^3}{1 + \beta^3} + \frac{1 + \beta^3}{3\beta} \ln \frac{\xi + \beta}{1 + \beta} - \frac{1 + \beta^3}{6\beta} \ln \frac{\xi^2 - \beta\xi + \beta^2}{1 - \beta + \beta^2} + \frac{1 + \beta^3}{\sqrt{3}\beta} \left(\arctg \frac{2 - \beta}{\sqrt{3}\beta} - \arctg \frac{2\xi - \beta}{\sqrt{3}\beta} \right), \quad (4.12)$$

де

$$\beta = \left[\frac{c_e}{c_0 - c_e} \right]^{0,333}, \quad (4.13)$$

$$\xi = \left[\frac{c_t - c_e}{c_0 - c_e} \right]^{0,333}, \quad (4.14)$$

$$\tau = \frac{D_{eff} t}{R^2} \frac{c_0}{\rho_s q_m} \frac{\varepsilon_p}{1 - \varepsilon_p}, \quad (4.15)$$

C_e – концентрація рівноваги в змішувачі для $t \rightarrow \infty$.

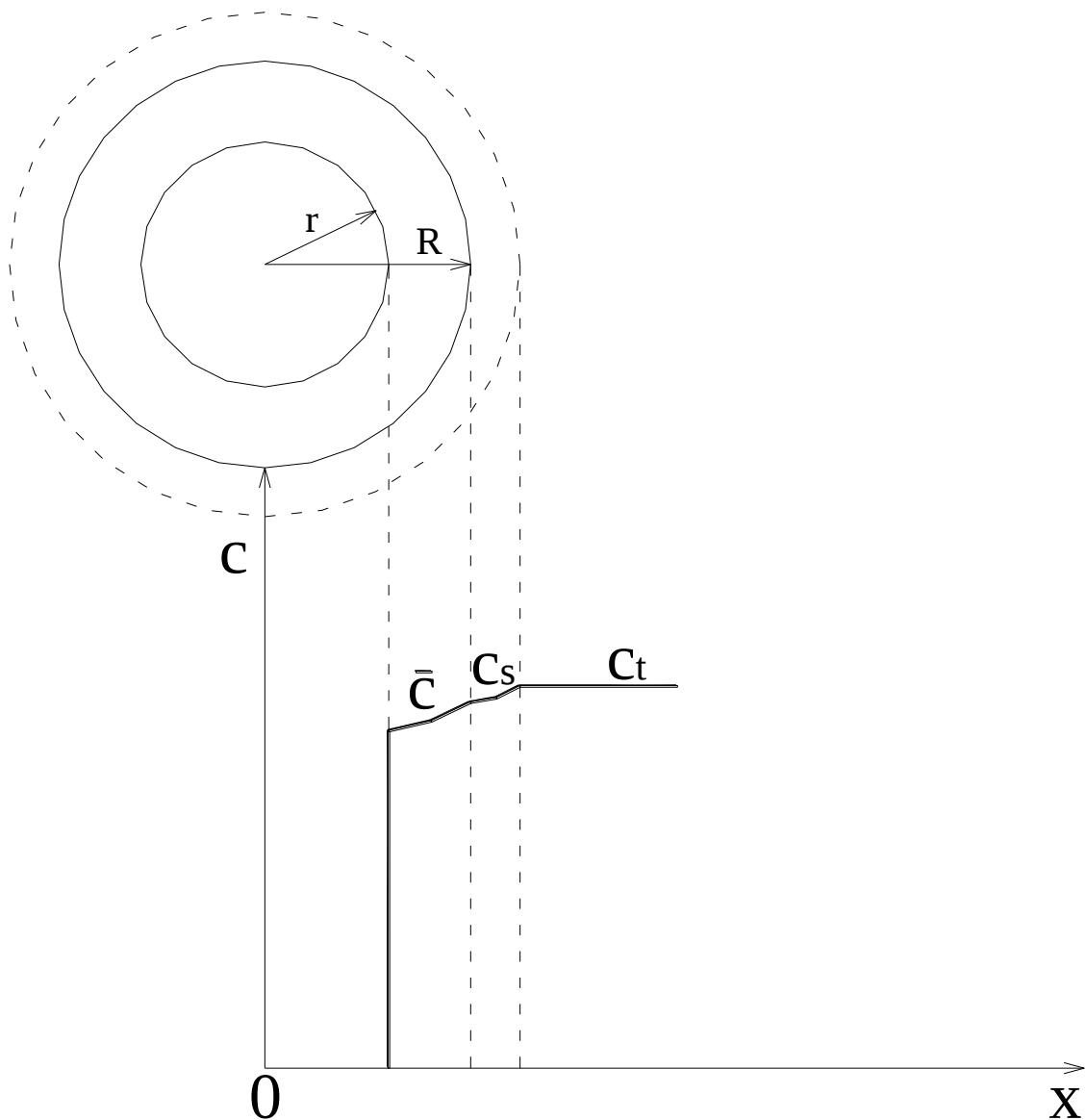


Рис. 4.4. 3 стадія ізотерми Ленгмюра ($q_m = \text{const.}$).

4.3.2.2. Процес масообміну лімітує тільки внутрішня дифузія ($Bi \rightarrow \infty$).

а) Лінійна ізотерма: $q = kC$. У цьому випадку для лінійної ізотерми адсорбції рівняння (4.8) набуває такого вигляду:

$$\frac{c_t}{c_0} = 1 - \frac{1}{1 + \alpha} \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(1 + \alpha) \exp(-\mu_n^2 \tau)}{9 + 9\alpha + \alpha^2 \mu_n^2} \right], \quad (4.16)$$

де μ_n – додатні елементи рівняння:

$$\frac{\operatorname{tg} \mu_n}{\mu_n} = \frac{3}{3 + \alpha \mu_n^2}. \quad (4.17)$$

Випадок, який аналізуємо зображено на рисинку 4.5.

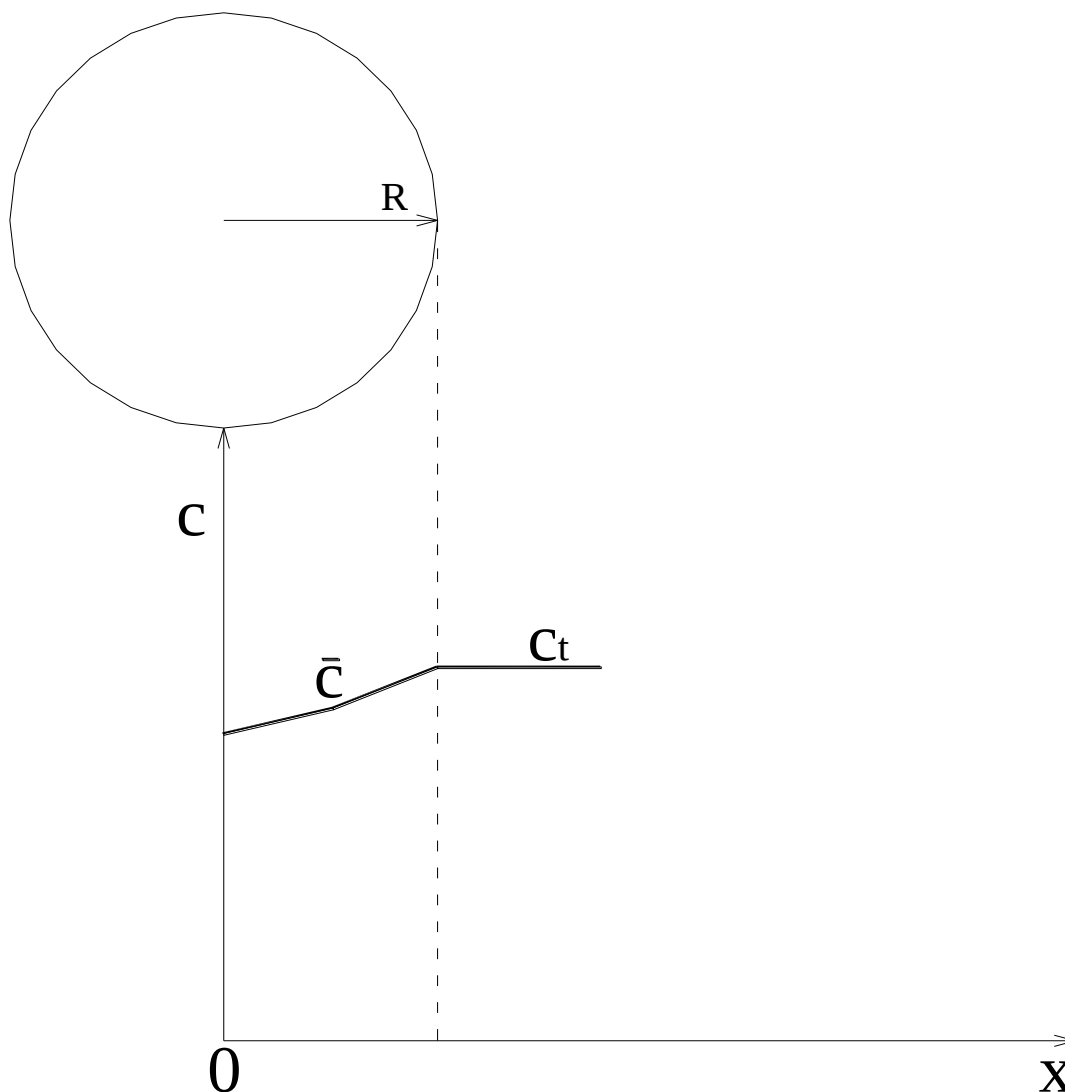


Рис. 4.5. Процес масообміну лімітує внутрішня дифузія, 1 стадія Ленгмюра.

Кінцеву концентрацію рівноваги в змішувачі можна визначити зі залежності:

$$\frac{c_e}{c_0} = \frac{1}{1+\alpha}. \quad (4.18)$$

б) Ізотерма адсорбції має вигляд 3 стадії ізотерми Ленгмюра ($q = q_m$).

Фронт сорбції пересувається стрибками, час адсорбції виражається такою залежністю:

$$\tau = \frac{1+\beta^3}{3\beta} \left[\beta \ln \frac{\xi^3 + \beta^3}{1+\beta^3} + \ln \frac{\xi + \beta}{1+\beta} - 0.5 \ln \frac{\xi^2 - \beta\xi + \beta^2}{1-\beta + \beta^2} + \right. \\ \left. + \sqrt{3} \left(\arctg \frac{2-\beta}{\sqrt{3}\beta} - \arctg \frac{2\xi - \beta}{\sqrt{3}\beta} \right) \right]. \quad (4.19)$$

Вищевказаний випадок (3 стадія ізотерми Ленгмюра) представлено схематично на рисунку 4.6.

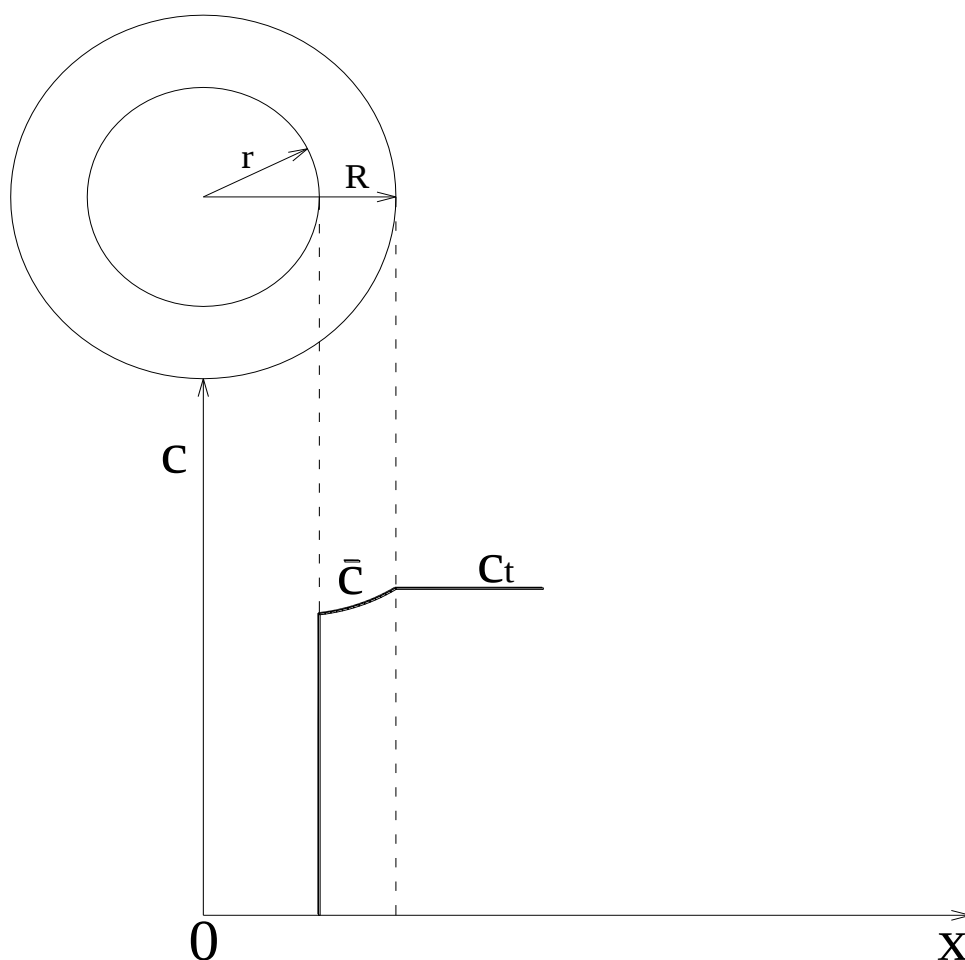


Рис. 4.6. Процес масообміну лімітує внутрішня дифузія, 3 стадія ізотерми Ленгмюра.

4.3.2.3. Процес масообміну лімітує тільки зовнішня дифузія.

Основне рівняння масообміну можна записати так:

$$\bullet \quad m_A = k_z A_S (c_t - c_S) = m \frac{\partial q}{\partial t}, \quad (4.20)$$

де концентрація барвника в твердому тілі на поверхні сорбенту q є в рівновазі з концентрацією в рідині за умови зовнішньої поверхні твердого тіла C_S :

$$q = f(c_S). \quad (4.21)$$

Початкові умови:

$$q = 0 \text{ та } c_S = 0 \text{ для } t = 0$$

та:

$$V(c_0 - c_t) = mq. \quad (4.22)$$

Аналітичний розв'язок залежить від вигляду ізотерми.

а) Лінійна ізотерма $q = f(c) = kc$. Криву адсорбції описують залежністю:

$$\frac{c_t}{c_0} = \frac{1 + \alpha' \exp[-3(1 + \alpha')\tau_f]}{1 + \alpha'}, \quad (4.23)$$

де

$$\tau_f = \frac{k_z t}{R} \frac{c_0}{\rho_S q_0},$$

$$\alpha' = \frac{1}{\alpha} = \frac{mq_0}{Vc_0}.$$

На поданому рисунку 4.7 графічно зображено випадок, який розглядається, тобто процес масообміну в процесі адсорбції лімітує зовнішня дифузія.

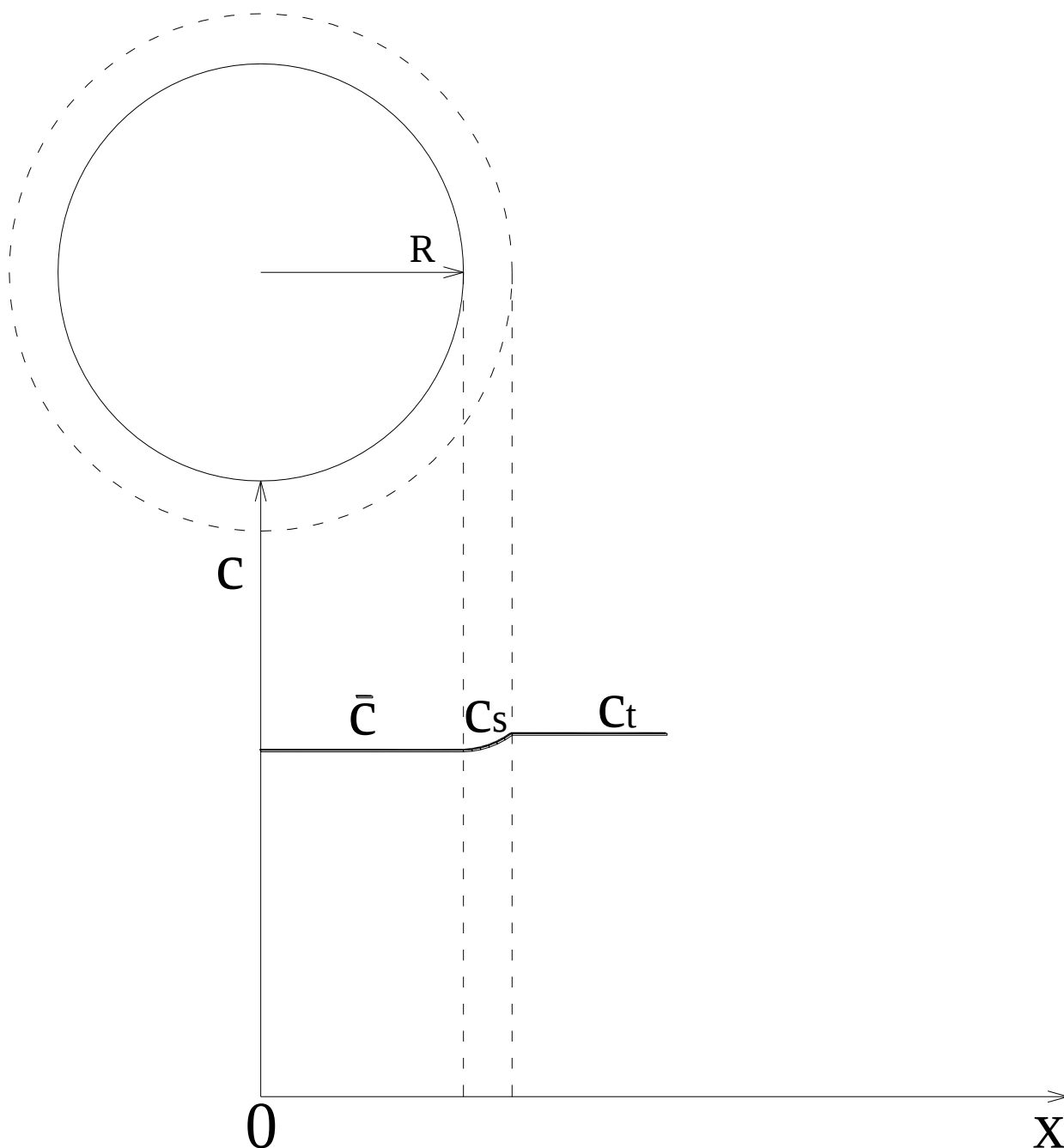


Рис. 4.7. Процес масообміну лімітує зовнішня дифузія, лінійна ізотерма (1 стадія Ленгмюра).

б) 3 стадія ізотерми Ленгмюра ($q = q_m$). Фронт сорбції просувається стрибками. Випадок, який розглядаємо показано на рисунку 4.8.

Для цього випадку запишемо:

$$\frac{c_t}{c_0} = \exp(-3\alpha'\tau_f), \quad (4.24)$$

причому

$$\tau_f = \frac{k_z t}{R} \frac{c_0}{\rho_s q_m}, \quad (4.25)$$

$$\alpha' = \frac{mq_m}{Vc_0}. \quad (4.26)$$

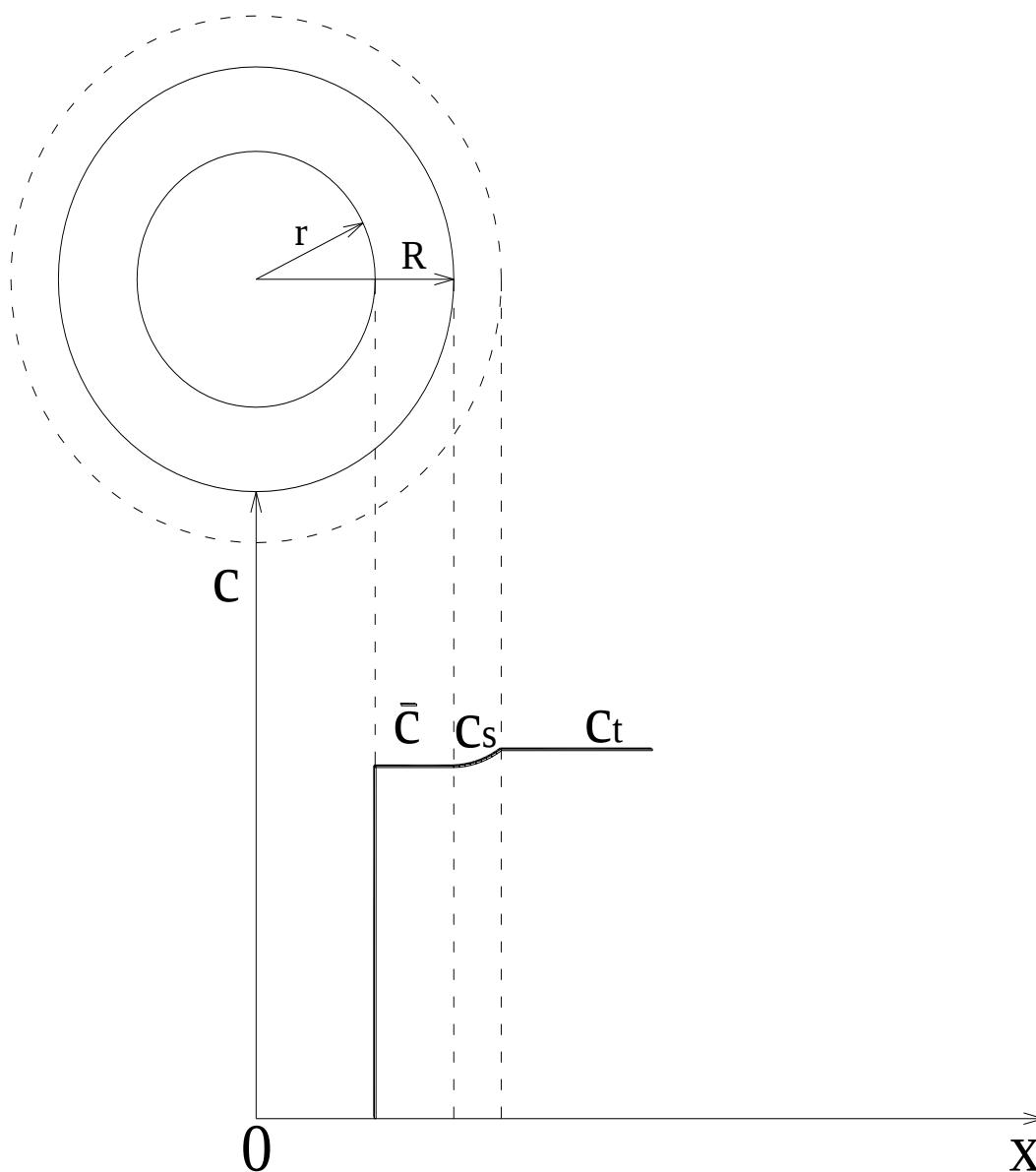


Рис. 4.8. Процес масообміну лімітує зовнішня дифузія, 3 стадія ізотерми Ленгмюра.

Сформульовані моделі слугують основою для розроблення методик розрахунку кінетики адсорбції барвників на природних дисперсних сорбентах, які представлені нижче.

4.4. Розроблення методики опрацювання кінетичних рівнянь

Як відомо, є декілька методів опрацювання кінетичного рівняння:

- диференціальний метод;
- інтегральний метод;
- ізоляційний метод Освальда (метод наднормових концентрацій);
- метод Ван–Гоффа (метод початкових швидкостей реакції);
- метод часу півіснування Освальда–Ноєса (метод половинного перетворення).

На практиці найчастіше використовують диференціальний або інтегральний методи, що значною мірою пов'язано зі способом проведення дослідів.

У нашій дисертаційній роботі кінетичні рівняння для реакційної моделі виведені, спираючись на інтегральний метод.

В цьому типі моделі взято до уваги такі границі інтегрування:

- для змінної часу: від 0 до t ,
- для змінної концентрації компонента 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 q_t .

Використання відповідних границь інтегрування залежало від того чи було розглянуто концентрацію в рідкій фазі чи також у твердій фазі адсорбенту.

Для ідентифікації експериментальних даних теоретичним моделям адсорбції із поданих у розділі 1.5 20 ізотерм, які можна застосовувати для опису фізичної сорбції, ми вибрали 7 теоретичних моделей, які найчастіше застосовуються. Рівняння моделі адсорбції приймали на підставі таких видів ізотерм:

4.4.1. Рівняння Ленгмюра. На прикладі аналізу методики застосування ізотерми Ленгмюра для ідентифікації експериментальних даних, де ця методика розписана найдетальніше, показано принцип перетворення теоретичних ізотерм для використання їх у дослідженнях.

Кінетичне рівняння, яке розглядається як для рідкої, так і для твердої фаз:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_a c_t (q_m - q_t) - k_d q_t. \quad (4.27)$$

Концентрація в зерні сорбенту визначена за рівнянням:

$$q_t = \frac{V(c_o - c_t)}{m}. \quad (4.28)$$

Рівняння Ленгмюра:

$$q_e = \frac{q_m K c_e}{1 + K c_e}. \quad (4.29)$$

Вводячи в рівняння (4.27) залежність (4.28) та (4.29), після відповідних перетворень отримано:

$$-\frac{1}{k_a} \frac{dc_t}{dt} = c_t^2 + (-c_o + \frac{m}{V} q_m + \frac{1}{K}) c_t - \frac{c_o}{K}. \quad (4.30)$$

Потім:

$$f(c_t) = c_t^2 + (-c_o + \frac{m}{V} q_m + \frac{1}{K}) c_t - \frac{c_o}{K} \quad (4.31)$$

Розв'язуючи квадратне рівняння (4.31) через визначення дельти, її елемента, маємо можливість знайти значення сталих цього рівняння, тобто c_{1L} та c_{2L} , шляхом розкладання на прості відрізки залежності (4.31). Значення сталих підставляємо в рівняння (4.30), після чого, поділивши змінні та про інтегрувавши їх остаточно отримуємо:

$$k_a (c_{1L} - c_{2L}) t = \ln \frac{c_o - c_1}{c_t - c_1} \frac{c_t - c_2}{c_o - c_2}. \quad (4.32)$$

Щоб знайти залежність, яка описує зміну концентрації компонента в рідкій фазі, виконаємо такі перетворення:

$$c_t = \frac{c_{2L}(c_{1L} - c_o) - c_{1L}(c_{2L} - c_o)e^{k_a(c_{1L} - c_{2L})t}}{(c_o - c_{2L})e^{k_a(c_{1L} - c_{2L})t} - (c_o - c_{1L})}. \quad (4.33)$$

У твердій фазі, в рівняння (4.27) підставлено залежність, яку визначили у виразі (4.28), яку перетворено враховуючи значення c_t . Виконавши відповідні математичні перетворення, отримуємо

$$\frac{dq_t}{dt} = k_a \left[\frac{m}{V} q_t^2 - \left(\frac{1}{K} + c_o + \frac{m}{V} q_m \right) q_t + c_o q_m \right]. \quad (4.34)$$

Потім:

$$f(q_t) = \frac{m}{V} q_t^2 - \left(\frac{1}{K} + c_o + \frac{m}{V} q_m \right) q_t + c_o q_m. \quad (4.35)$$

Рівняння (4.35) розв'язуємо через визначення дельти, її елемента та знаходження значень сталих, тобто q_{1L} і q_{2L} , шляхом розкладання на прості відрізки. Визначені сталі q_{1L} і q_{2L} було підставлено в рівняння (4.34) і отримано

$$ak_a(q_{1L} - q_{2L})t = \ln \frac{(q_{1L} - q_t)q_{2L}}{(q_{2L} - q_t)q_{1L}}. \quad (4.36)$$

Для спрощення введено змінну a :

$$a = \frac{m}{V}. \quad (4.37)$$

Щоб визначити концентрацію в частинці адсорбенту рівняння (4.36) подано у вигляді:

$$q_t = \frac{q_{1L}q_{2L}(e^{ak_a(q_{1L}-q_{2L})t} - 1)}{q_{1L}e^{ak_a(q_{1L}-q_{2L})t} - q_{2L}}. \quad (4.38)$$

4.4.2. Рівняння оборотної ізотерми Ленгмюра. Це рівняння ще назвають лінеаризованим представленням ізотерми Ленгмюра, воно виглядає так:

$$\frac{q_e}{C_e} = \frac{q_m K_L}{1 + K_L C_e}. \quad (4.39)$$

Після перетворення цієї залежності отримуємо вираз

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e. \quad (4.40)$$

4.4.3. Рівняння Редліха–Петерсона. Ізотерму Редліха–Петерсона описують емпіричним трипараметричним рівнянням

$$q_e = \frac{AC_e}{1 + BC_e^{n_R}} , \quad (4.41)$$

або

$$q_e = \frac{AC_e}{1 + (BC_e)^{n_R}} . \quad (4.42)$$

Для $n_R = 1$ це рівняння спрощується до виду ізотерми Ленгмюра

$$q_e = \frac{AC_e}{1 + BC_e} . \quad (4.43)$$

Якщо це так, то $B = K_L = K_R$, напроти $A = q_m K_L = q_m K_R$ й ізотерму

Редліха–Петерсона можна записати так:

$$q_e = \frac{q_m K_R C_e}{1 + K_R C_e^{n_R}} , \quad (4.44)$$

або

$$q_e = \frac{q_m K_R C_e}{1 + (K_R C_e)^{n_R}} . \quad (4.45)$$

Кожне із поданих вище рівнянь за умови $n_R = 0$ спрощується до залежності, яку називають залежністю Генрі

$$q_e = H C_e , \quad (4.46)$$

при цьому

$$H = \frac{A}{1 + B} , \quad (4.47)$$

або

$$H = A . \quad (4.48)$$

З початкового рівняння (4.41) постає ще одна залежність (чотирипараметричне рівняння)

$$q_e = \frac{q_m K_{R1} C_e}{1 + K_{R2} C_e^{n_R}} . \quad (4.49)$$

4.4.4. Рівняння Ленгмюра–Френдліха. Ізотерма Ленгмюра–Френдліха описує локалізовану фізичну адсорбцію. Рівняння ізотерми описують залежністю

$$q_e = \frac{q_m (K_{LF} C_e)^{n_{LF}}}{1 + (K_{LF} C_e)^{n_{LF}}}, \quad (4.50)$$

або

$$q_e = \frac{q_m K_{LF} C_e^{n_{LF}}}{1 + K_{LF} C_e^{n_{LF}}}. \quad (4.51)$$

Ця ізотерма для низьких концентрацій може бути замінена ізотермою Френдліха. Для великих концентрацій її характер наближається до ізотерми Ленгмюра.

4.4.5. Рівняння Дубиніна–Радущкевича. Ізотерма Дубиніна–Радущкевича описує адсорбцію в мікропорах, які співрозмірні з часточками адсорбату. Характерна крива адсорбції пов'язана з капілярною структурою адсорбенту. Адсорбція в малих порах значно сильніша, ніж на аналогічній плоскій поверхні, і такий випадок найчастіше описують за допомогою рівняння Дубиніна–Радущкевича.

Ця ізотерма добре описує адсорбцію в області середніх концентрацій. Рівняння ізотерми можна подати у вигляді:

$$\lg q_e = \lg q_m - n_D \lg^2(K_D C_e), \quad (4.52)$$

або

$$q_e = q_m \exp \left\{ -B_D \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2 \right\}, \quad (4.53)$$

відносно

$$\ln q_e = \ln q_m - B_D \varepsilon^2, \quad (4.54)$$

при цьому

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right). \quad (4.55)$$

Опираючись на значення сталої B_D можна обчислити середню величину енергії адсорбції E , що представляється як зміна вільної енергії, коли один моль іона, який переміщується із безконечності до поверхні твердого тіла

$$E = -(2D_B)^{-0.5}. \quad (4.56)$$

Рівняння ізотерми Дубиніна–Радушкевича служить як так звана локальна ізотерма в кінцевому рівнянні Соцького, що дає змогу описувати адсорбцію в мікропорах близьких за структурою та розмірами.

4.4.6. Рівняння Тоса. Ізотерма Тоса характеризується еластичністю і придатна до опису різномірних форм адсорбції. Вона також придатна для опису адсорбції на гетерогенних поверхнях. Рівняння ізотерми має вигляд

$$q_e = \frac{q_m C_e}{\left(\frac{1}{K_T} + C_e^{n_T} \right)^{1/n_T}}. \quad (4.57)$$

Рівняння ізотерми може бути представлене також у вигляді

$$q_e = \frac{q_m C_e}{\left(a_T + C_e^{n_T} \right)^{1/n_T}}. \quad (4.58)$$

Досить часто ізотерму представляють також рівнянням

$$q_e = \frac{q_m K_T C_e}{\left(1 + (K_T C_e)^{n_T} \right)^{1/n_T}}. \quad (4.59)$$

Окрім того, існує модифікація ізотерми Тоса під назвою ізотерми Еклера, Стаудта і Тоса у вигляді рівняння

$$q_e = \frac{q_m \alpha_m K_T C_e}{\left(1 + (K_T C_e)^{n_T} \right)^{1/n_T}}. \quad (4.60)$$

Відома ще й модифікація цієї ізотерми

$$q_e = \frac{q_m (K_T)^{1/n_T} C_e}{\left(1 + K_T C_e^{n_T} \right)^{1/n_T}}. \quad (4.61)$$

Ця ізотерма для низьких концентрацій може бути наближена до ізотерми Генрі. Для великих концентрацій її перебіг наближається до ізотерми Ленгмюра–Френдліха.

4.4.7. Модифіковане рівняння Дубиніна–Радущкевича. Ця ізотерма у світлі своїх властивостей нагадує ізотерму Тоса. Її рівняння можна подати у вигляді

$$\lg q_e = \lg q_m - n_D \lg^2 \left(\frac{K_D C_e}{1 + K_D C_e} \right). \quad (4.62)$$

Для $C_e \geq C^*$

$$\lg C^* = -\frac{1}{2} n_D - \lg K_D. \quad (4.63)$$

4.4.8. Рівняння бі-Ленгмюра. Ця ізотерма придатна для опису адсорбції на неоднорідній поверхні адсорбенту у двох випадках активних центрів. Ізотерма може бути представлена у вигляді

$$q_e = \frac{q_{m,1} K_{L,1} C_e}{1 + K_{L,1} C_e} + \frac{q_{m,2} K_{L,2} C_e}{1 + K_{L,2} C_e}. \quad (4.64)$$

У застосуванні до опису адсорбції на активних центрах рівняння набуває вигляду

$$q_e = \sum_{i=1}^p \frac{q_{m,i} K_{L,i} C_e}{1 + K_{L,i} C_e}. \quad (4.65)$$

Отримані вище залежності ми використовували для створення разом із кафедрою інженерії та управління хімічними процесами Жешувської політехніки програми в середовищі WINDOWS, яка дає змогу ідентифікувати експериментальні дані поданих вище ізотерми, розраховувати статистичні оцінки апроксимацій, встановлювати значення кінетичних констант, а також будувати криві кінетики із використанням отриманих кінетичних констант.

Робота з програмою складається з таких кроків:

1. У базу даних програми заносяться експериментальні дані, що відображають кінетику адсорбції барвника на досліджуваному виді природних сорбентів.

На першому етапі встановлюють формат числових значень (рис. 4.9), на другому – заносять самі дані в пропонуваному форматі (рис. 4.10).

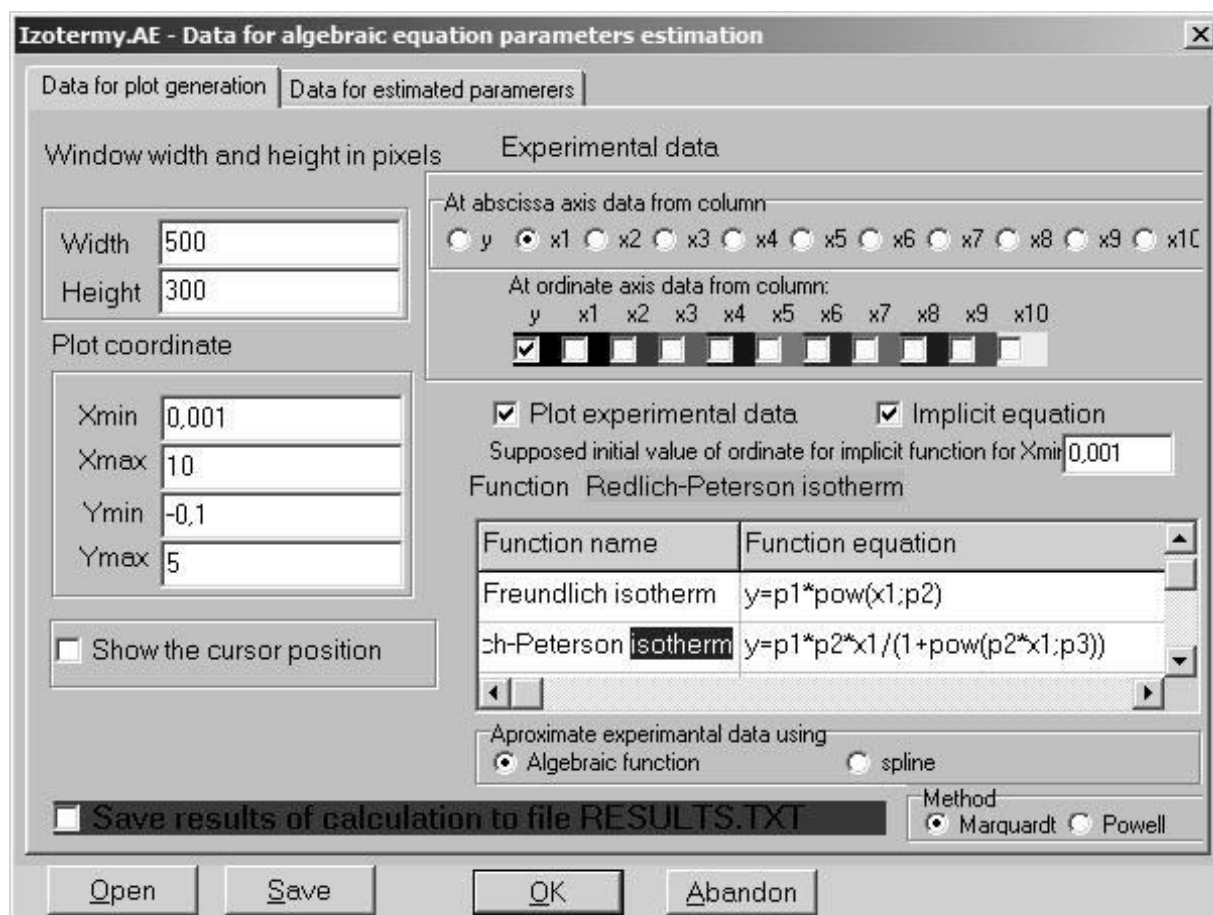


Рис. 4.9. Вибір формату експериментальних даних і виду ізотерми.

2. Вибирають тип ізотерми, на відповідність якій проводять ідентифікацію експериментальних даних (рис. 4.9).

3. Експериментальним даним надавали формату, прийнятого для обчислень (рис. 4.10).

4. Із використанням даних експериментів будують ізотерму адсорбції, що відповідає досліджуваній теоретичній моделі адсорбції (рис. 4.11).

Parameters	Parameter value	Estimate parameter ?	Left hand limit	Righthand limit	Absolute est. accuracy	Dp/p
1	1	☒	0	1E99	1E-6	1E-10
2	1	☒	0	1E99	1E-6	1E-10
3	1	☒	0	1E99	1E-6	1E-10
4	1	☐	0	1E99	1E-6	1E-10
5	1	☐	-1E99	1E99	1E-6	0,0001
6	1	☐	-1E99	1E99	1E-6	0,0001
7	1	☐	-1E99	1E99	1E-6	0,0001
8	1	☐	-1E99	1E99	1E-6	0,0001
9	1	☐	-1E99	1E99	1E-6	0,0001
10	1	☐	-1E99	1E99	1E-6	0,0001
11	1	☐	-1E99	1E99	1E-6	0,0001
12	1	☐	-1E99	1E99	1E-6	0,0001

95 % t-Student confidence interval

Open Save OK Abandon

Рис. 4.10. Вид панелі форматування бази експериментальних даних для проведення ідентифікації їх теоретичним ізотермам адсорбції.

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

6. Програмою розраховують і виводять на дисплей значення кінетичних констант побудованих ізотерм.

7. Будують кінетичні криві, що відповідали вибраний для досліджень теоретичній моделі адсорбції.

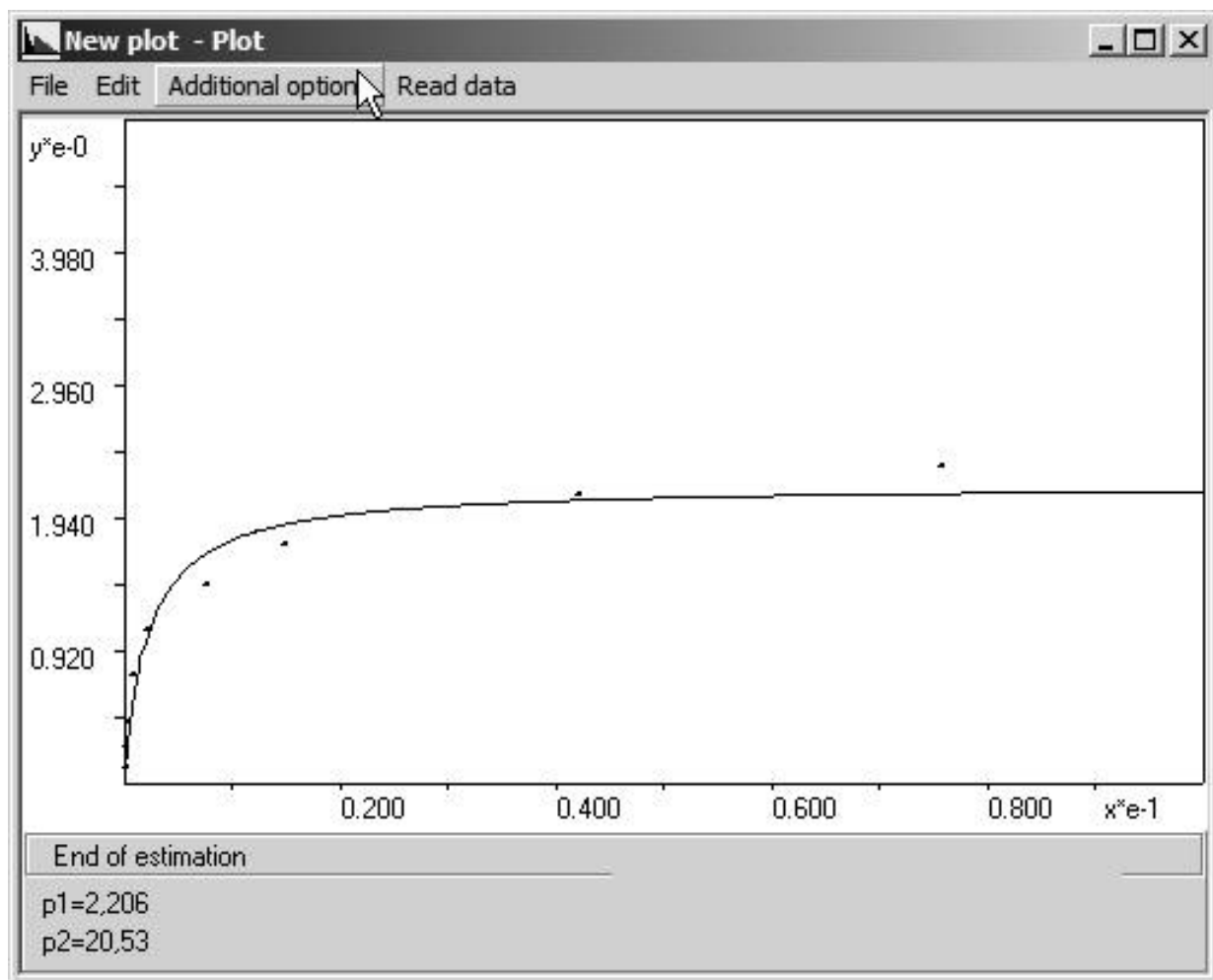


Рис. 4.11. Побудова ізотерми адсорбції згідно з досліджуваною теоретичною моделлю.

В подальшому саме цю програму ми використовували для аналізу експериментальних даних, поданих у п'ятому розділі дисертаційної роботи.

Висновки до четвертого розділу дисертаційної роботи

У четвертому розділі дисертації розглянуто фізичну модель адсорбції барвників на природних дисперсних сорбентах, виділено характерні стадії ізотерми та запропоновано способи апроксимації ізотерми на окремих стадіях. Розглянуто кінетику адсорбційних процесів, виділено її характерні етапи, запропоновано математичний опис адсорбції для умов змішувача періодичної дії, який пізніше ми викорис-

товували для розроблення комплексної прикладної програми для аналізу процесу адсорбції барвників на природних дисперсних сорбентах.

Розроблена методика 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–Радущкевича, Тоса, модифікованого Дубиніна–Радущкевича, бі–Ленгмюра. Отримані залежності використані для створення програми, яка дала змогу ідентифікувати експериментальні дані поданих вище ізотермам, розрахувати статистичні оцінки апроксимацій, з'ясувати значення кінетичних констант, а також побудувати криві кінетики із використанням отриманих кінетичних констант.

Дані досліджень, описані у цьому розділі, повною мірою викладено в публікаціях [130–133].

РОЗДІЛ 5

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЇ БАРВНИКІВ НА ПРИРОДНИХ ДИСПЕРСНИХ СОРБЕНТАХ ТА ІНТЕРПРЕТАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

5.1. Експериментальні дослідження адсорбції барвників на природних дисперсних сорбентах

Експериментальні дослідження ми проводили згідно з методикою, детально описаною в підрозділі 2.2. Відповідно до цієї методики в реактор з мішалкою ми заливали розчин об'ємом 1 л, в якому попередньо розчиняли барвник до досягнення певної концентрації. Досліджувались початкові концентрації барвника в стоках – 1, 5 та 10 мг/л. Розчин витримували в термостаті певний час до досягнення ним робочої температури, за якої проводили дослідження, тобто за температури 12, 20 та 30°C. На нашу думку, така температура відповідала реальному рівню температур, за яких може відбуватися адсорбційне очищення стоків від барвників у реальних умовах. Після цього в реактор завантажували певну наважку досліджуваного сорбенту і ввімкненій мішалці з розчину відбирали проби, які аналізували на вміст у них барвника за методикою, детально описаною в підрозділі 2.3. Як сорбент ми використовували палигорськіт та бентоніт Дашуківського родовища і глауконіт Адамівського родовища із товщиною помелу +0,5–1 мм.

На першому етапі досліджень встановлено ефективність очищення досліджуваних барвників на всіх трьох сорбентах.

5.1.1. Дослідження кінетики сорбції барвників активного алого 4ЖТ та аніонного червоного 8С палигорськітом, бентонітом та глауконітом. Досліди проводили за температури 20 °C та початкової концентрації барвників 10 мг/л. У всіх випадках для очищення в реактор з мішалкою завантажували 50 г сорбенту та 1 л штучно забрудненого відповідним барвником розчину. Кінетичні криві показано на рисунках 5.1 та 5.2.

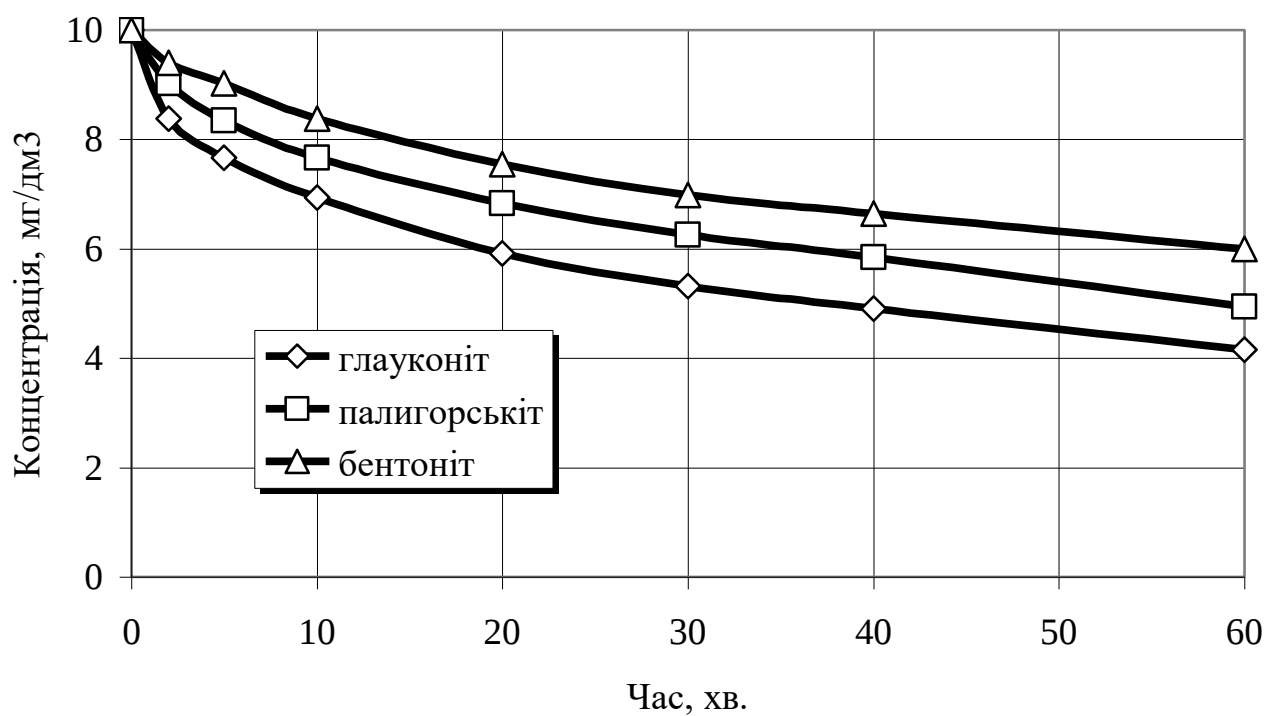


Рис. 5.1. Кінетика сорбції барвника активного алого 4ЖТ природними дисперсними сорбентами.

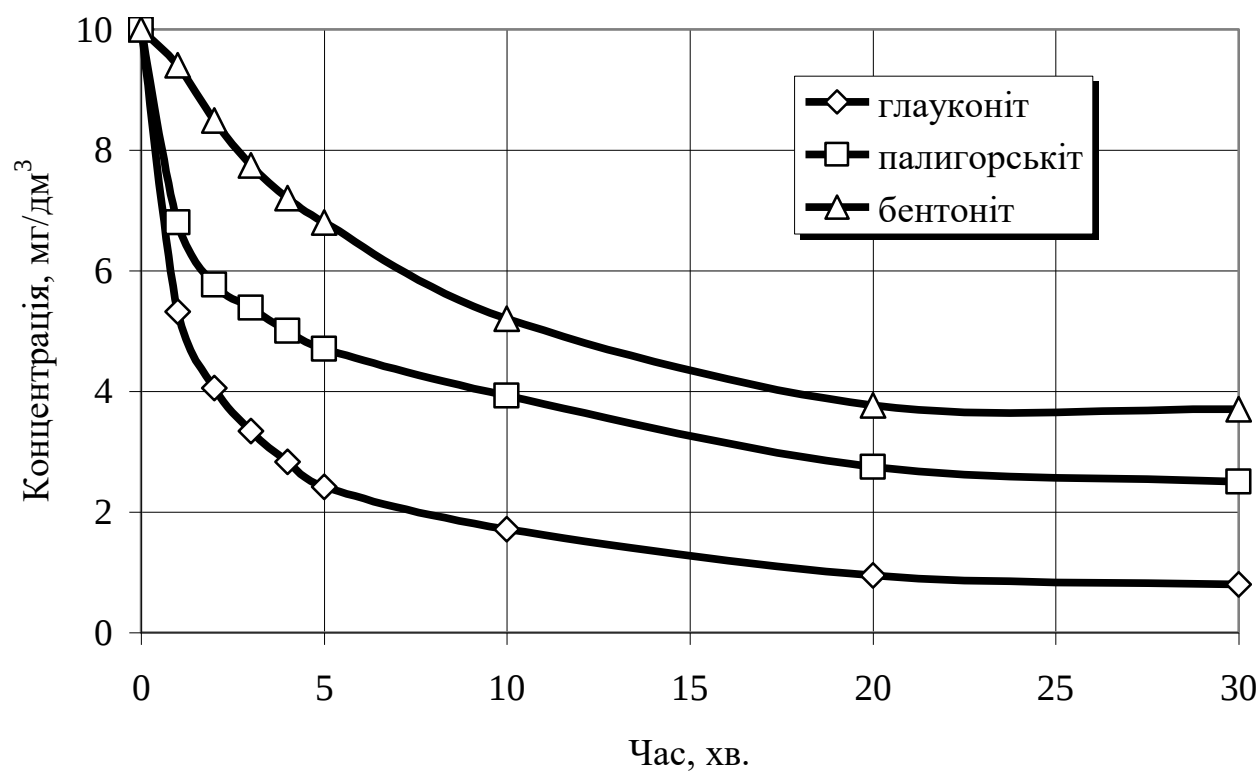


Рис. 5.2. Кінетика сорбції барвника аніонного червоного 8С природними дисперсними сорбентами.

Як бачимо із рисунків 5.1 та 5.2, усі види сорбентів можна використовувати для очищення стоків від обох досліджуваних барвників. Метою досліджень на першому етапі було встановити барвники, очищення стоків від яких можна проводити сорбентами в нативній формі, без будь якої активації. Як видно із результатів досліджень, поданих на рисунку 5.2, таким барвником є аніонний червоний 8С. Для очищення ж стоків від барвника активного алого 4ЖТ необхідно проводити активацію чи модифікування сорбентів, оскільки, як видно із рисунку 5.1, зі сорбентами в нативній формі цей процес відбувається надто повільно і малоефективно.

Як зображено на рисунку 5.2, найефективніші для очищення стоків від барвника аніонного червоного 8С є глауконіт та палигорськіт. Тому саме їх вибрано в подальшому для досліджень очищення стоків від барвника аніонного червоного 8С. Опис цих досліджень подано нижче.

5.1.2. Дослідження кінетики адсорбції барвника аніонного червоного 8С глауконітом. Метою досліджень було з'ясування залежності кінетики сорбції барвника аніонного червоного 8С сорбентами від початкової концентрації його в забрудненому розчині та від температури – тобто ті дані, які необхідні для побудови в подальшому ізотерми сорбції.

Результати досліджень для різних початкових концентрацій барвника в розчині подано на рисунках 5.3.–5.5.

Як видно із експериментальних даних, адсорбція барвника в досліджуваному інтервалі температур відбувається досить ефективно і закінчується за час, що не перевищує 30 хв. через вичерпання адсорбційної ємності сорбенту. Дані рисунка 5.3 свідчать, що за відповідного дозування адсорбенту, який забезпечить достатню адсорбційну ємність, можливе очищення стоків від барвника до ступеня, який дозволить їх скидання в водойми без нанесення шкоди для навколишнього середовища (майже до нульових концентрацій барвника в стоках).

Дані експериментальних досліджень ми використовували пізніше для аналізу на відповідність їх певним теоретичним моделям сорбції згідно з методикою, описаною в підрозділі 5.2.

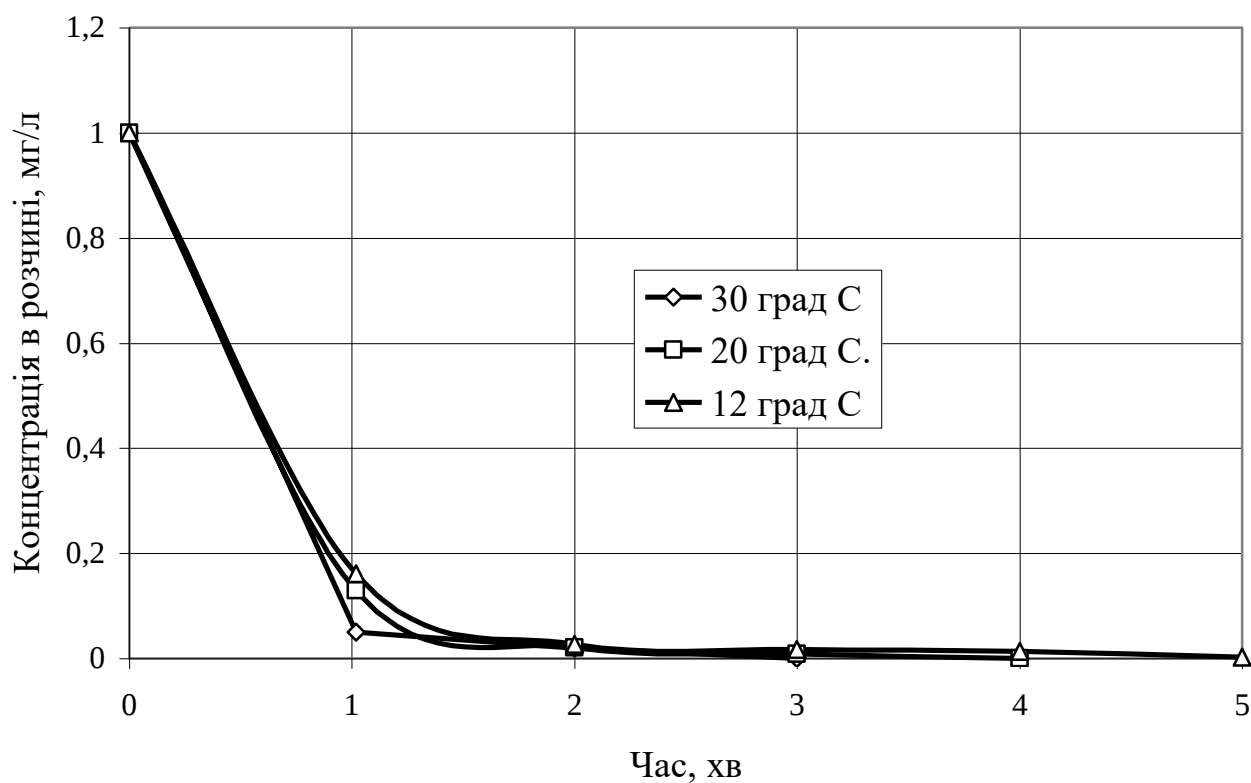


Рис. 5.3. Кінетика адсорбції барвника аніонного червоного 8С глауконітом за умови початкової концентрації барвника в розчині 1 мг/л.

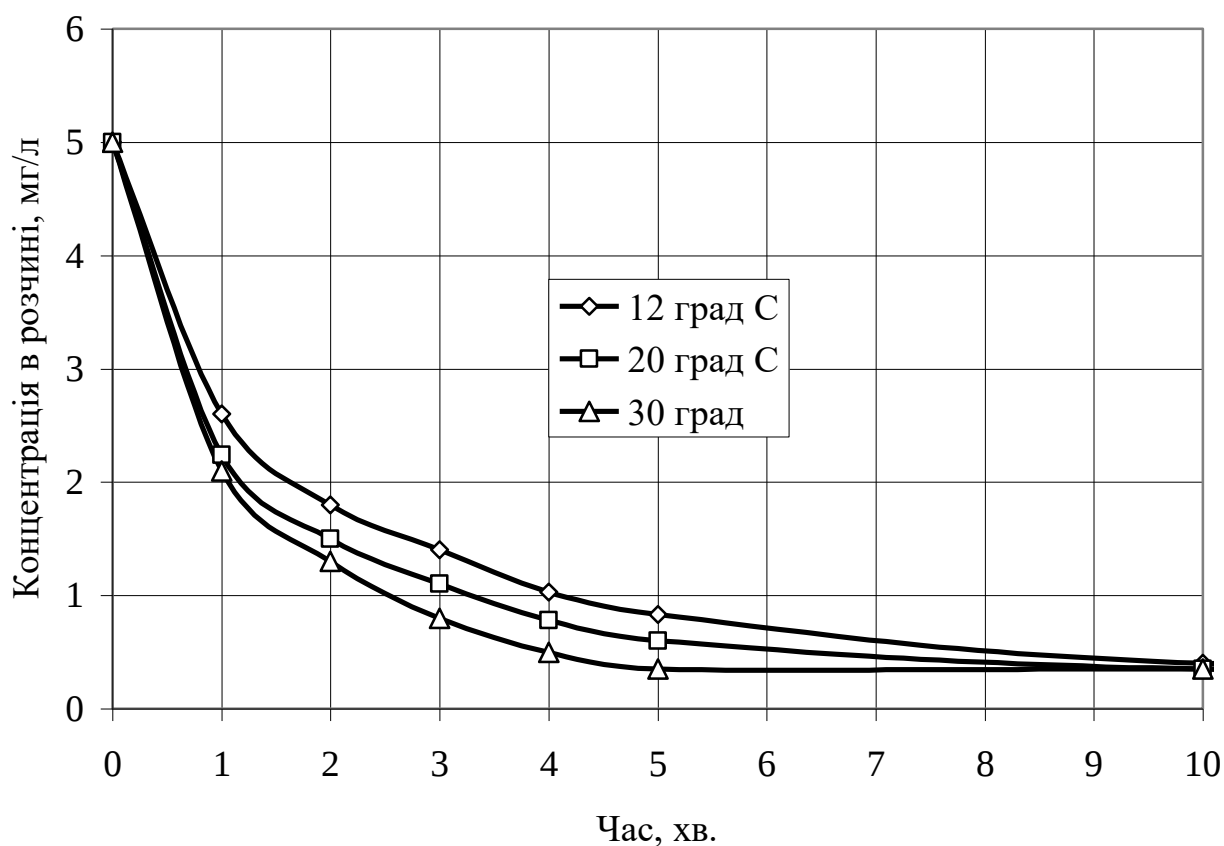


Рис. 5.4. Кінетика адсорбції барвника аніонного червоного 8С глауконітом за умови початкової концентрації барвника в розчині 5 мг/л.

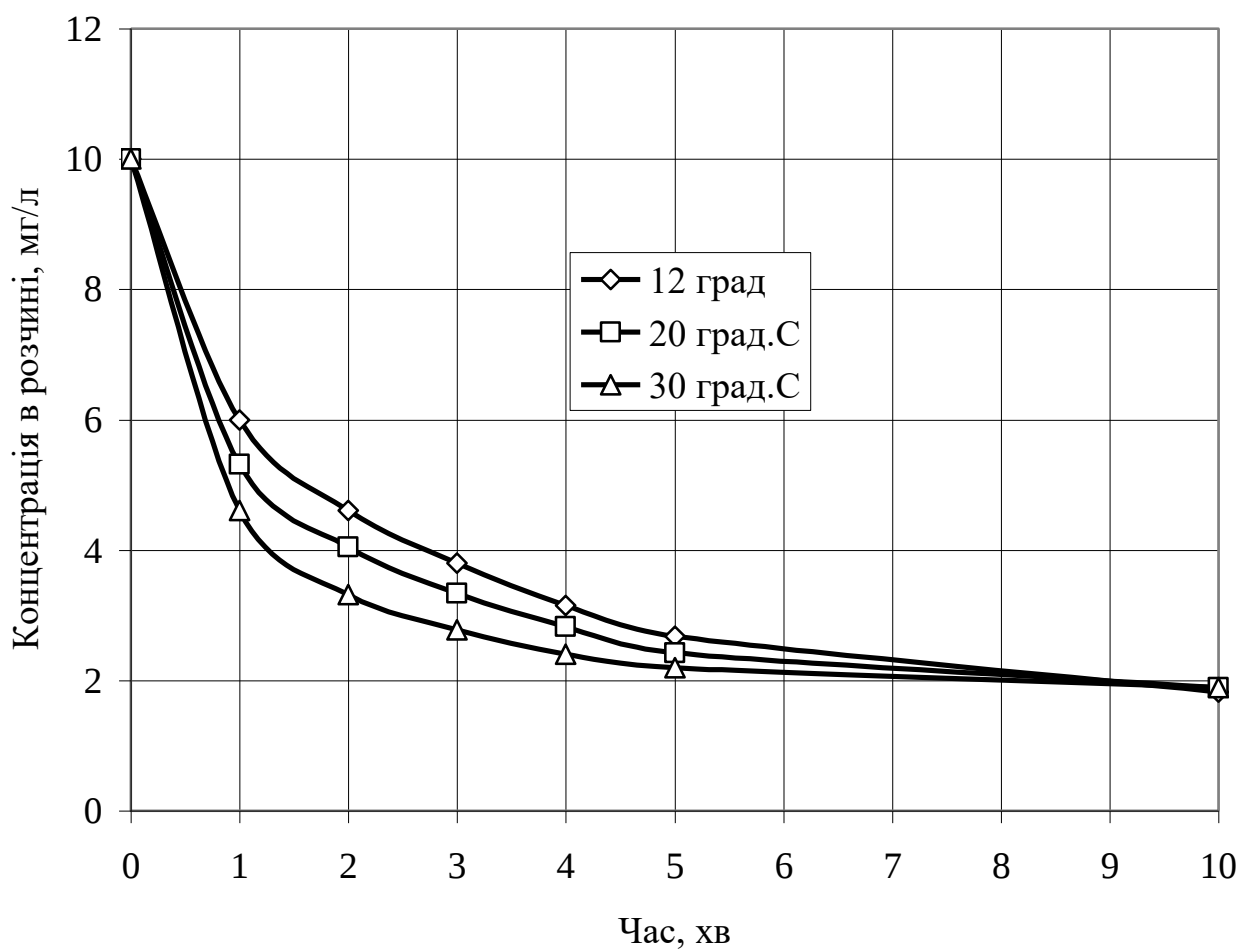


Рис. 5.5. Кінетика адсорбції барвника аніонного червоного 8С глауконітом за умови початкової концентрації барвника в розчині 10 мг/л.

5.1.3. Дослідження кінетики адсорбції барвника аніонного червоного 8С палигорськітом. Досліди проводили за аналогічних умов, описаних у підрозділі 5.1.2. Дані досліджень подано на рисунках 5.6–5.8.

Результати експериментальних досліджень використано пізніше для побудов теоретичних ізотерм адсорбції, ідентифікації отриманих експериментальних даних цим ізотермам, оцінювання адекватності цієї ідентифікації за допомогою аналізу розрахованих статистичних оцінок, а також для визначення кінетичних констант, що відповідають умовам проведення експериментів.

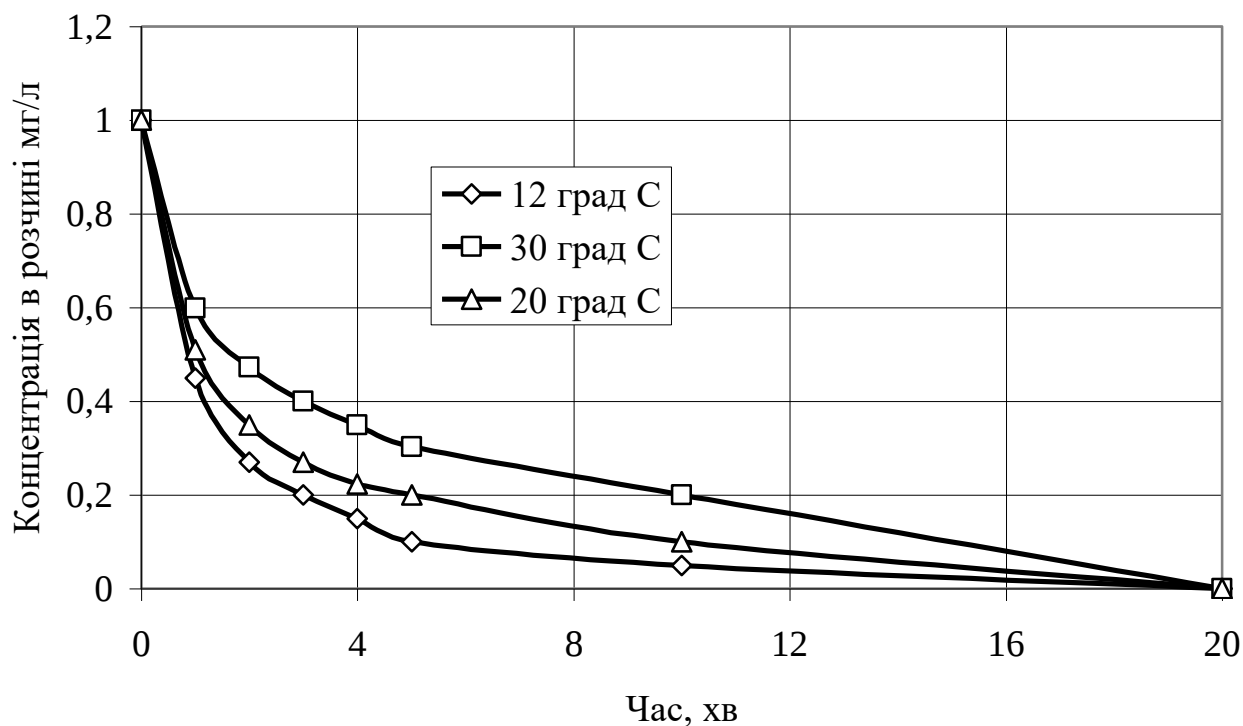


Рис. 5.6. Кінетика адсорбції барвника аніонного червоного 8С палигорськітом за умови початкової концентрації барвника в розчині 1 мг/л.

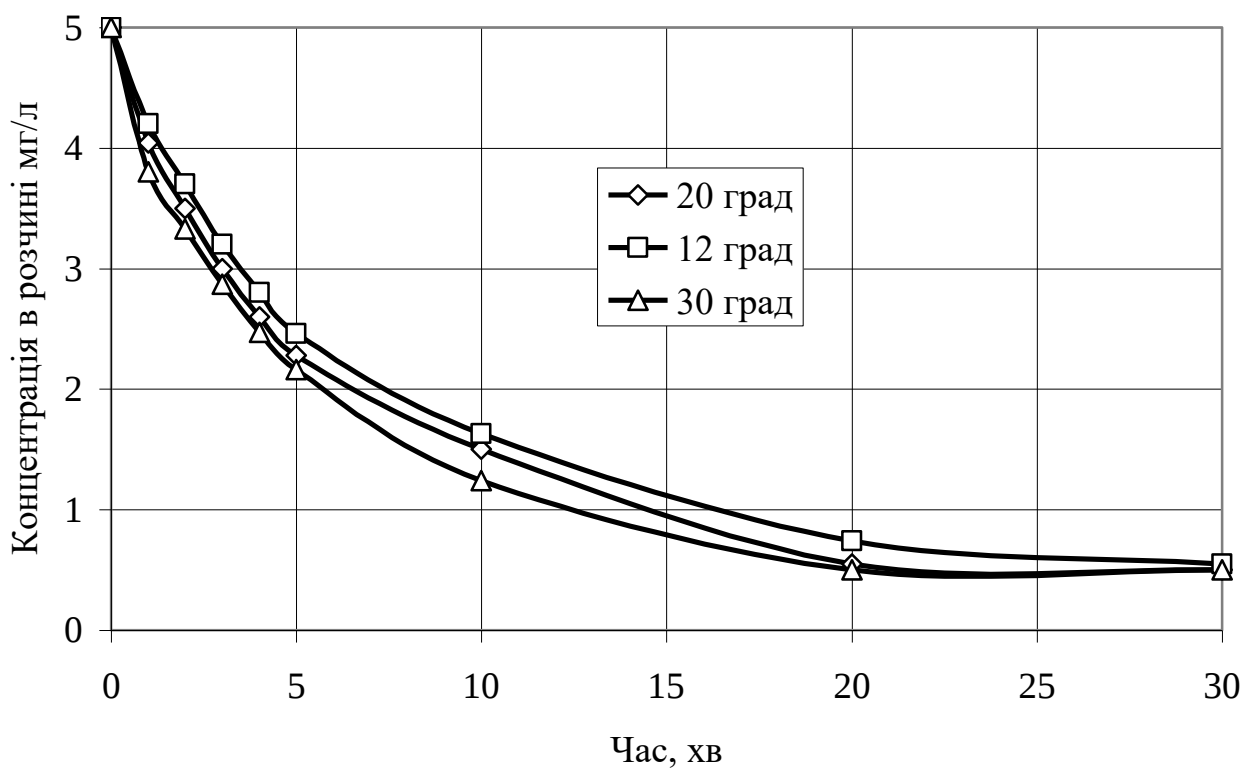


Рис. 5.7. Кінетика адсорбції барвника аніонного червоного 8С палигорськітом за умови початкової концентрації барвника в розчині 5 мг/л.

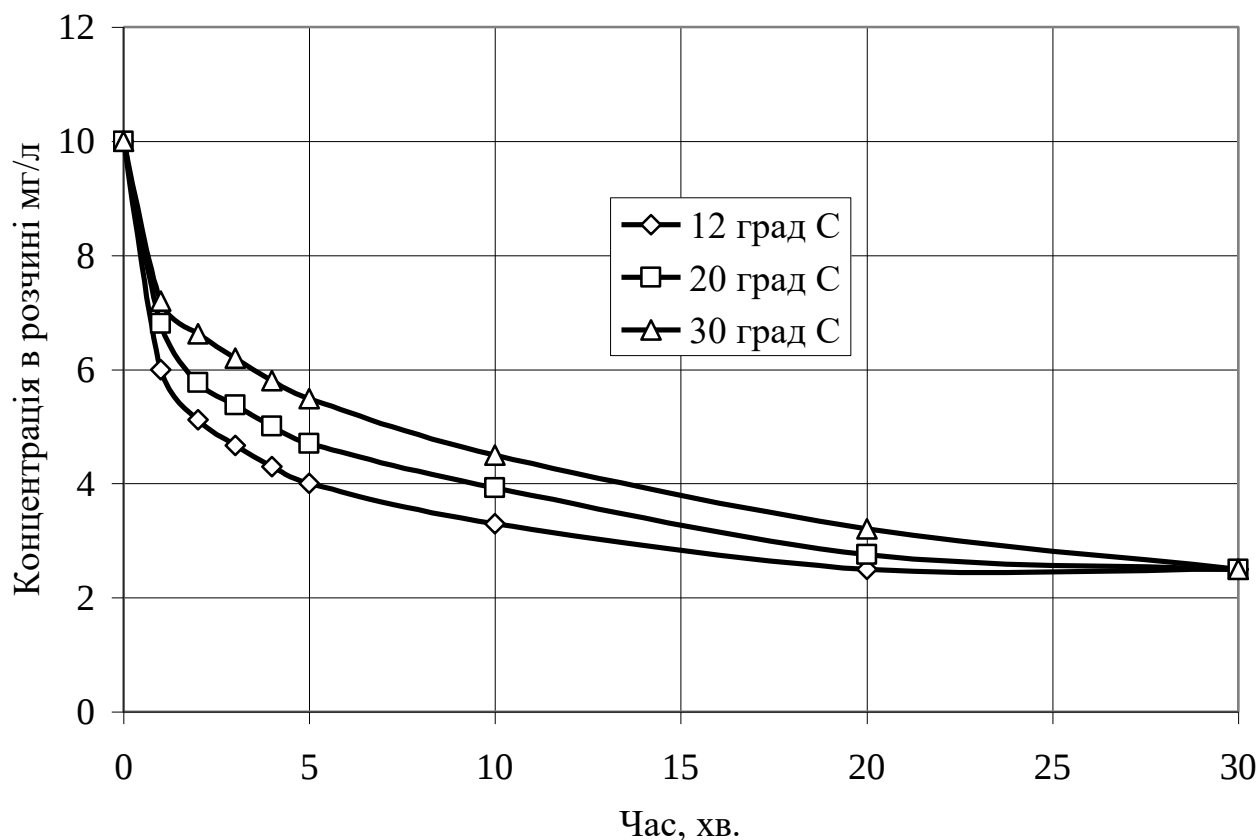


Рис. 5.8. Кінетика адсорбції барвника аніонного червоного 8С палигорськітом за умови початкової концентрації барвника в розчині 10 мг/л.

5.2. Ідентифікація експериментальних даних відомим теоретичним моделям адсорбції

Із використанням розробленого програмного забезпечення, алгоритм отримання якого детально описаний в четвертому розділі дисертаційної роботи, проведено ідентифікацію експериментальних даних відомим теоретичним моделям адсорбції. Ідентифікацію проводили за методикою, описаною в четвертому розділі за допомогою спеціально розробленого програмного забезпечення. Результати ідентифікації, які є скопійованими з екрана дисплея результатами комп'ютерної обробки даних експериментів у випадку застосування як адсорбентів палигорськіту та глауконіту, подано на рисунках 5.9–5.12

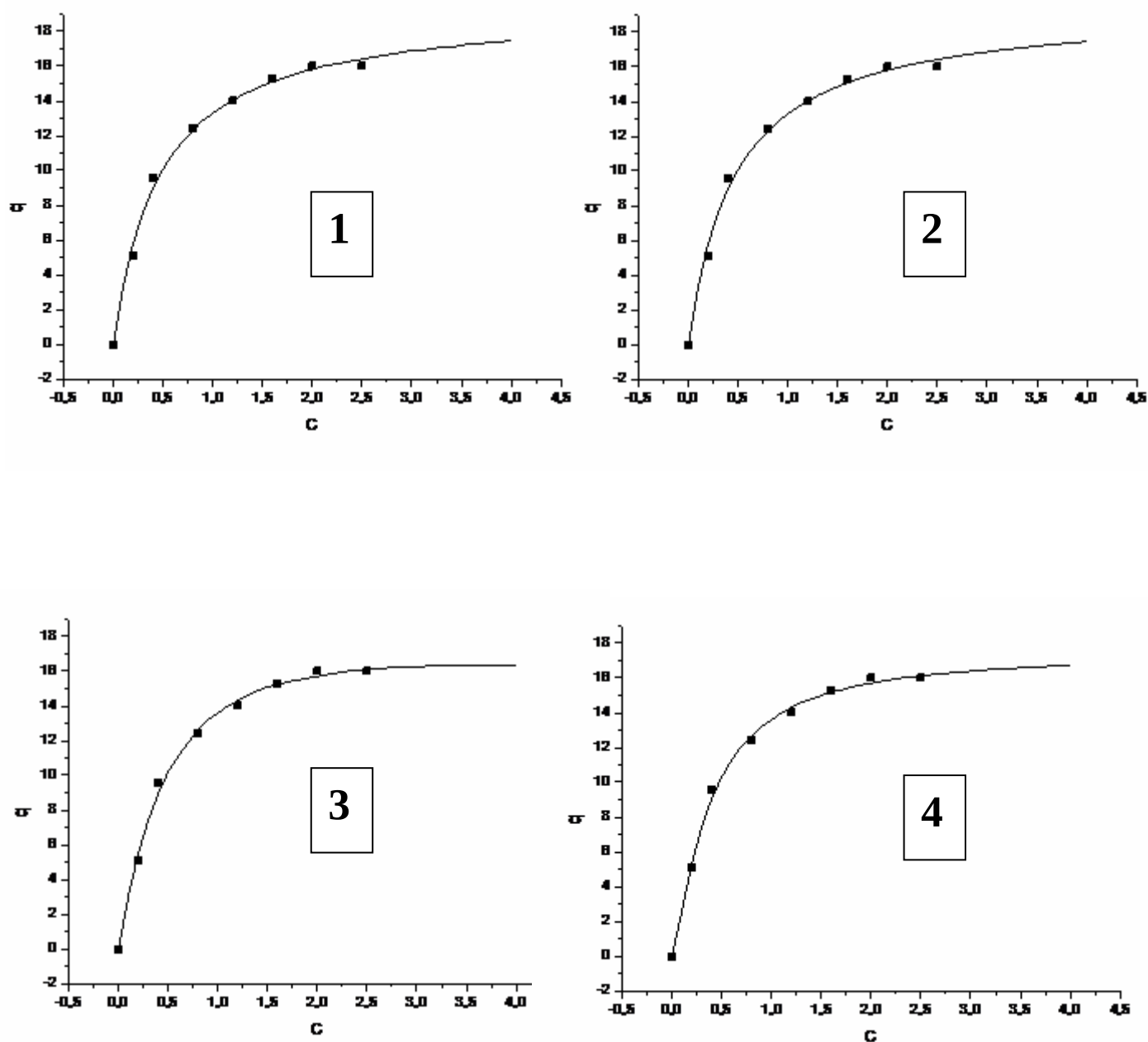


Рис. 5.9. Ідентифікація експериментальних ізотерм з адсорбції барвника аніонного червоного 8С глауконітом до теоретичних моделей: 1 – Ленгмюра; 2 – оберненого Ленгмюра; 3 – Редліха–Петерсона; 4 – Ленгмюра–Френдліха.

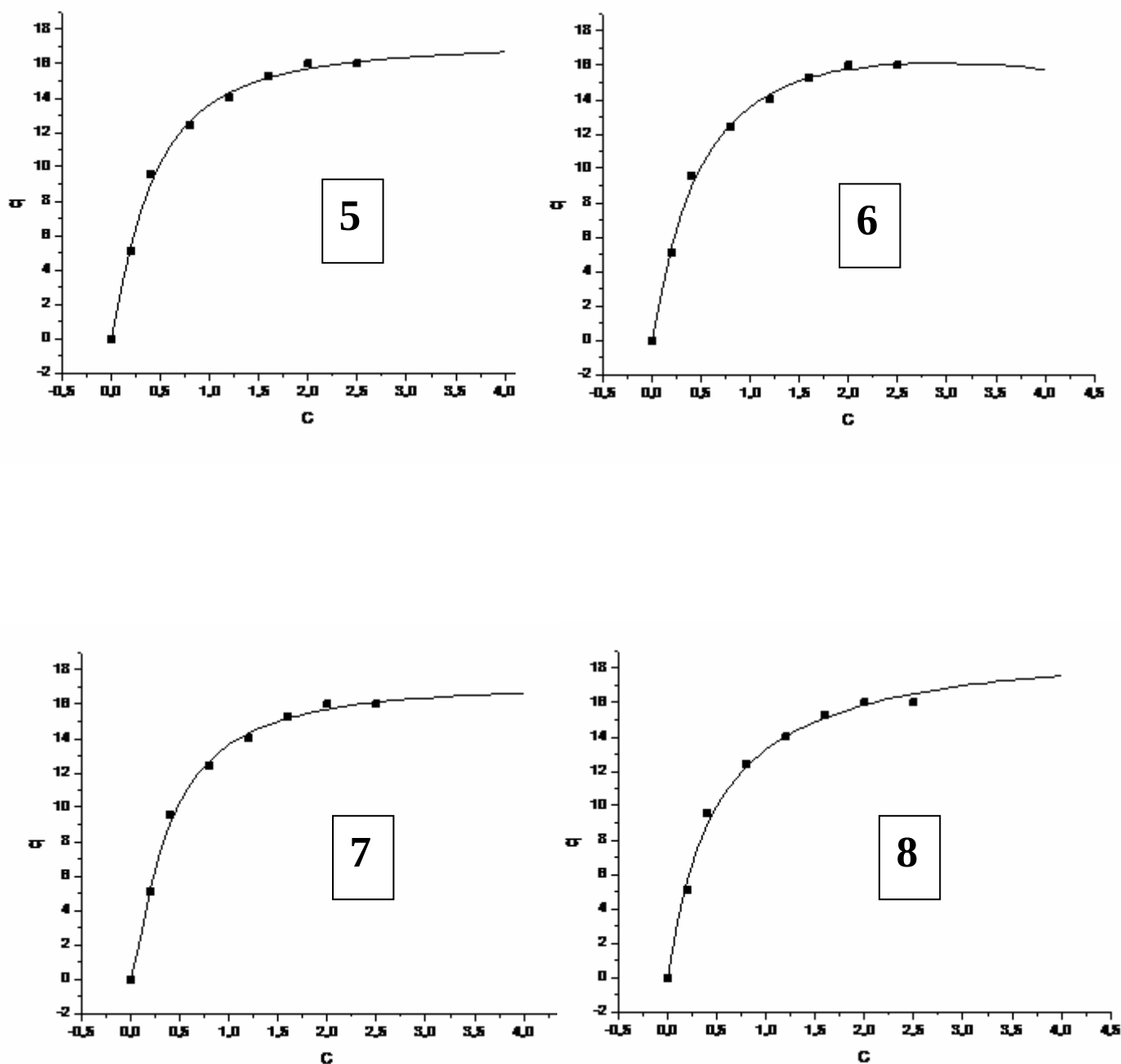


Рис. 5.10. Ідентифікація експериментальних ізотерм з адсорбції барвника аніонного червоного 8C глауконітом до теоретичних моделей: 5 – Тоса; 6 – Дубиніна–Радушкевича; 7 – модифікованого Дубиніна–Радушкевича; 8 – бі–Ленгмюра.

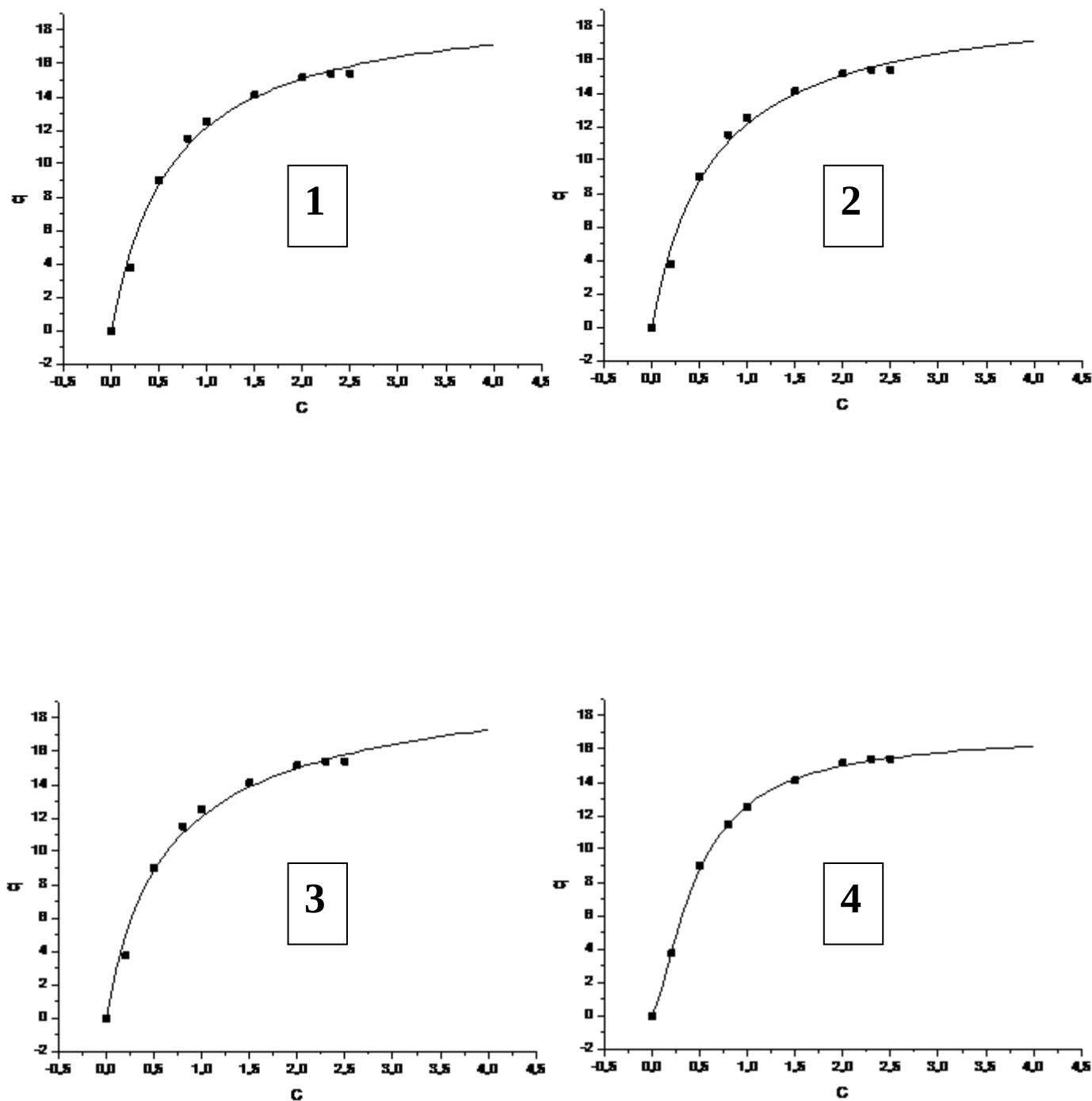


Рис. 5.11. Ідентифікація експериментальних ізотерм з адсорбції барвника аніонного червоного 8С палигорськітом до теоретичних моделей: 1 – Ленгмюра; 2 – оберненого Ленгмюра; 3 – Редліха–Петерсона; 4 – Ленгмюра–Френдліха.

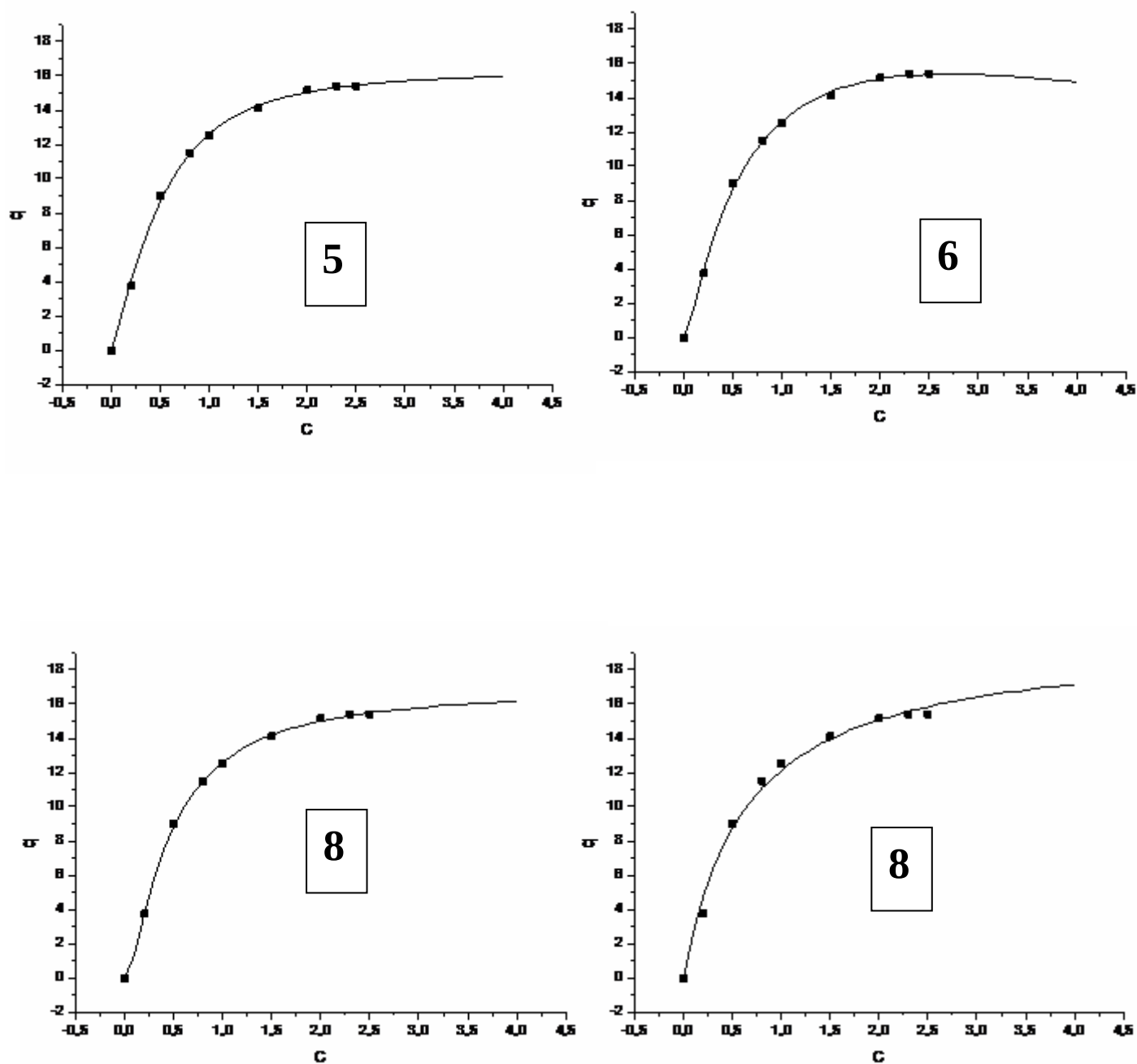


Рис. 5.12. Ідентифікація експериментальних ізотерм з адсорбції барвника аніонного червоного 8С палигорськітом до теоретичних моделей: 5 – Тоса; 6 – Дубиніна–Радушкевича; 7 – модифікованого Дубиніна–Радушкевича; 8 – бі–Ленгмюра.

Таблиця 5.1

Статистична оцінка ідентифікації експериментальних даних відомим моделям адсорбції

Модель	Статистичні параметри			
	Сума квадратів відхилень	Дисперсія	Критерій Фішера	Коефіцієнт детермінації
Глауконіт				
Ленгмюра	1,2079760	0,4486973	168,33214	0,9975037
Редліха–Петерсона	0,8242999	0,4060295	205,56959	0,9982695
Оберненого Ленгмюра	1,2080172	0,4487050	168,32639	0,9975059
Ленгмюра–Френдліха	0,6196052	0,3520242	273,48218	0,9986953
Тоса	0,7404391	0,3848218	228,85202	0,9984426
Дубиніна–Радушкевича	0,7898287	0,3974490	214,54143	0,9983376
Модифікованого Дубиніна–Радушкевича	0,5995182	0,5590598	282,64526	0,9987365
бі–Ленгмюра	1,2501915	0,5590598	108,43202	0,9973670
Палигорськіт				
Ленгмюра	1,6935387	0,4918679	128,36912	0,9967499
Редліха–Петерсона	2,3297035	0,6231243	79,984946	0,9957150
Оберненого Ленгмюра	1,6928241	0,4917641	128,42331	0,9967520
Ленгмюра–Френдліха	0,0970524	0,1271825	1920,0060	0,9998028
Тоса	0,2743156	0,2138206	679,29482	0,9994626
Дубиніна–Радушкевича	0,2386318	0,1994291	780,87318	0,9995175
Модифікованого Дубиніна–Радушкевича	0,0728151	0,5871847	2559,0981	0,9998519
бі–Ленгмюра	1,7239294	0,5871847	90,075814	0,9966671

Для оцінювання максимальної відповідності експериментальних даних одній із досліджуваних теоретичних моделей використано такі критерії статистичної оцінки ідентифікації: сума квадратів відхилень, дисперсія, критерій Фішера, коефіцієнт детермінації. Дані обчислень подано в таблицях 5.1 та 5.2.

На рисунку 5.13 подано результати оцінки критерію Фішера для досліджуваних систем. Варто зауважити, що більш коректно експериментальні дані описуються для процесу адсорбції барвника палигорськітом.

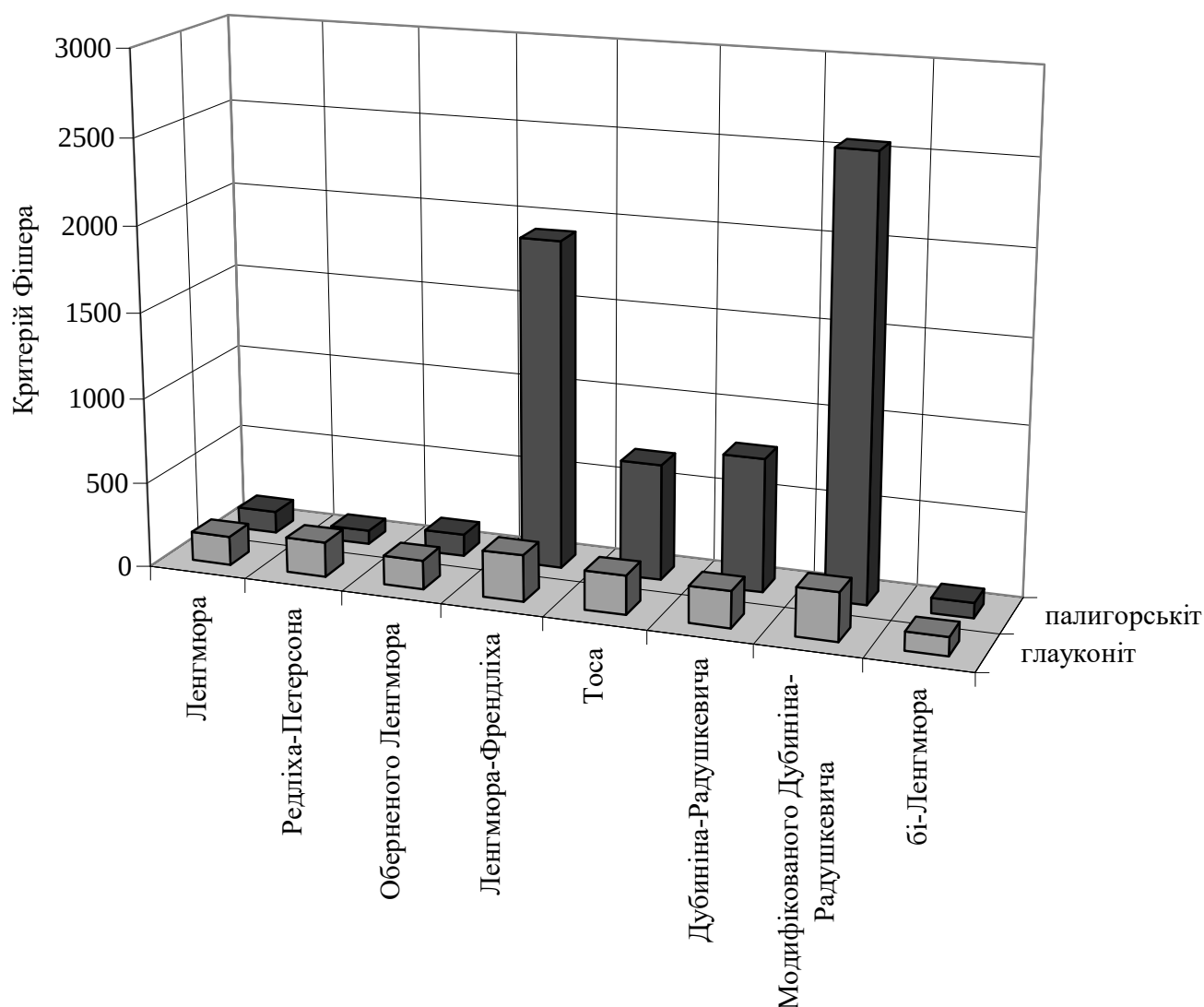


Рис. 5.13. Значення критерія Фішера для ідентифікацій експериментальних даних сорбції барвника природними сорбентами відомим теоретичним моделям.

На рис. 5.14 представлені результати аналізу значень суми квадратів відхилень для різних типів теоретичних ізотерм, які інтерполюють експериментальні дані процесу адсорбції барвника палигорськітом.

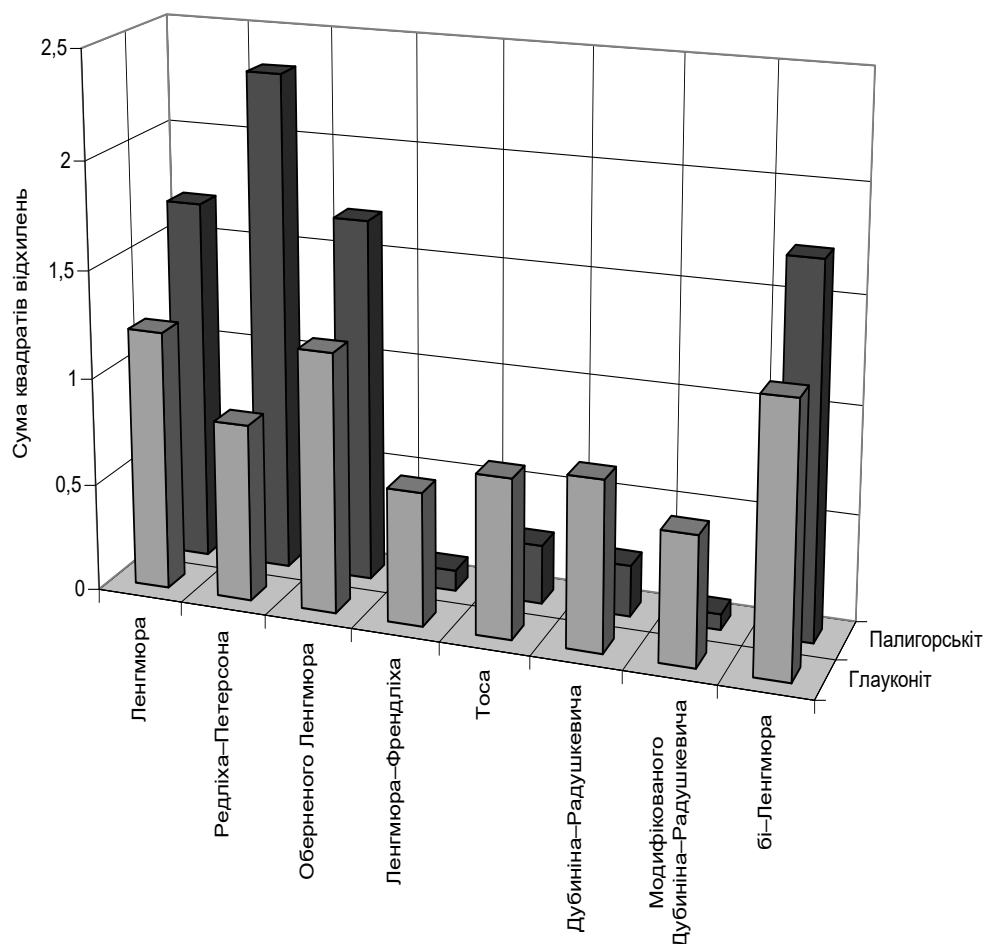


Рис. 5.14. Значення суми квадратів відхилень ідентифікацій експериментальних даних сорбції барвника природними сорбентами відомим теоретичним моделям.

Представляє інтерес також аналіз зміни дисперсії для різних теоретичних моделей, які описують експериментальні дані адсорбції барвника аніонного червоного 8С на глауконіті та палигорськіті. Дані цього аналізу наведені на рис. 5.15.

Аналіз проведених досліджень свідчить, що з різним ступенем достовірності для опису експериментальних даних в області досліджуваних концентрацій можна використовувати всі із розглянутих теоретичних моделей адсорбції. Проте, як видно

із рисунка 5.13, 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. Це підтверджує також аналіз інших параметрів статистичної оцінки проведених ідентифікацій.

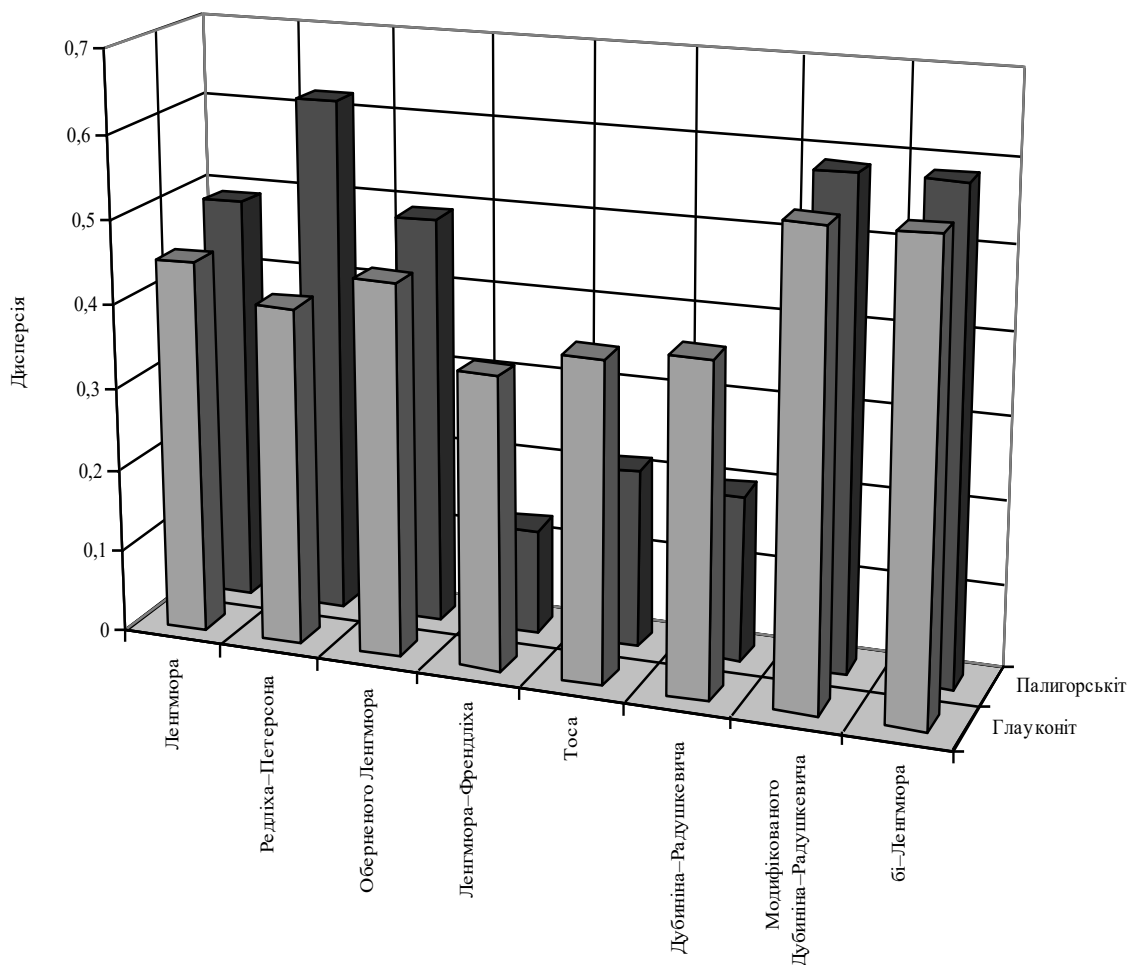


Рис. 5.15. Значення дисперсії ідентифікацій експериментальних даних сорбції барвника природними сорбентами відомим теоретичним моделям.

У процесі ідентифікації із використанням розробленого програмного забезпечення встановлено також значення кінетичних констант для досліджуваних теоретичних моделей. Обчислені значення констант подано в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2

Результати визначення кінетичних констант у досліджуваних рівняннях адсорбції

Модель	Кінетичні константи				
	k		Г		n
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
Тоса	1,814		17,290		1,467
Дубиніна–Радушкевича	0,350		16,080		0,349
Модифікованого Дубиніна–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	3,6E-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 Дубиніна–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	19,887

Відомі значення кінетичних констант дають змогу розраховувати процес адсорбції в реакторі з мішалкою. Оскільки на сьогоднішній день алгоритм обчислення такого процесу, розрахункові формули і методики розрахунку як самого процесу,

так і реакційної апаратури широковідомі, вони не стали метою дисертаційних досліджень.

Висновки до п'ятого розділу дисертаційної роботи

Отож, в процесі експериментальних досліджень встановлено кінетику адсорбції органічного барвника аніонного червоного 8С на природних дисперсних сорбентах – глауконіті та палигорськіті. Кінетичні криві отримані за умов різних температур та різних початкових концентрацій барвника в модельному розчині. За допомогою розробленого модельного забезпечення проведено ідентифікацію експериментальних даних відомим теоретичним моделям: Ленгмюра, оберненого Ленгмюра, Редліха–Петерсона, Ленгмюра–Френдліха, Тоса, Дубиніна–Радушкевича, модифікованого Дубиніна–Радушкевича, бі–Ленгмюра. Розраховані статистичні оцінки адекватності ідентифікації, аналіз яких дав 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. Розраховані значення кінетичних констант, які в подальшому можна використовувати для розрахунку промислових процесів адсорбційного очищення та промислової адсорбційної апаратури.

Дані досліджень, відображені у розділі п'ятому оприлюднено в публікаціях [136, 137, 139].

РОЗДІЛ 6

АСПЕКТИ ПРОМИСЛОВОГО ВПРОВАДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ СТОКІВ ВІД БАРВНИКІВ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ПРИРОДНИХ ДИСПЕРСНИХ СОРБЕНТІВ

6.1. Апробація технології адсорбційного очищення стоків у промислових умовах

Апробація технології адсорбційного очищення стоків від барвників із застосуванням природних дисперсних сорбентів проводилась на дослідному виробництві Сумського державного науково-дослідного інституту мінеральних добрив і пігментів (Додаток А). Для очищення стоків від барвника аніонного червоного 8 С була змонтована тимчасова схема, зображена на рис. 6.1.

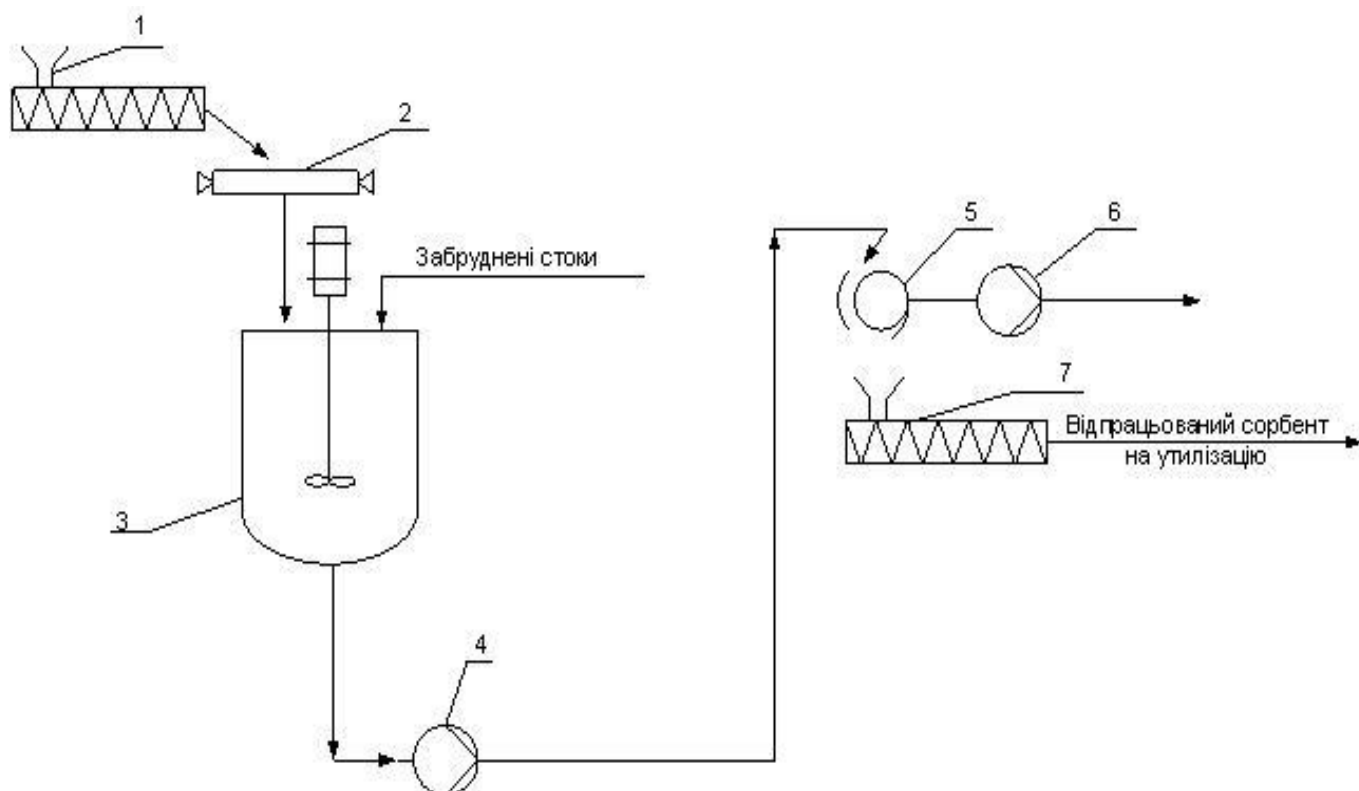


Рис. 6.1. Принципова технологічна схема очищення стоків від барвників із застосуванням природних дисперсних сорбентів: 1 – шнековий транспортер; 2 – ваговий дозатор; 3 – реактор з мішалкою; 4 – насос пульпи; 5 – барабанний вакуум-фільтр; 6 – насос.

У відповідності з проведеним аналізом вміст барвника аніонного червоного 8С в стоках, які утворювались в результаті промивки технологічного обладнання, складав 8,6 мг/л. Температура стоків складала 22 °С. Для очищення було запропоновано використовувати глауконіт Адамівського родовища, фізико-хімічні характеристики глауконіту детально приведено в розділі 2.

Відповідно до технологічної схеми установки, на якій проводилась апробація процесу, забруднені стоки потрапляли в реактор з мішалкою 3, робочий об'єм якого (що відповідало об'єму завантажених стоків) складав 1,5 м³. Туди ж через шнековий транспортер 1 та ваговий дозатор 2 завантажували порцію сорбенту, маса якого складала 75 кг. Це відповідало відношенню тверде тіло : рідина 50 кг/м³. Саме з таким відношенням сорбенту до стоків, які очищались, і проводились всі описані вище експериментальні дослідження.

Після завантаження реагентів вмикалась мішалка і на протязі 20 хв. відбувався процес сорбції барвника сорбентом. Після закінчення стадії очищення стоків відбиралась проба, яка аналізувалась на залишковий вміст барвника фотокалориметричним методом (методика аналізу описана в 2 розділі). За результатами аналізу вміст барвника в очищеному розчині склав 0,8 мг/л, що відповідало встановленим нормам.

Пульпа насосом 4 подавалась на барабанний вакуум-фільтр 5. Очищені від твердої фази стоки насосом 6 відпомпувались у колектор очищеної води, звідки їх спрямовували в систему оборотного водопостачання.

Проведена апробація технологій очищення стоків від природних барвників підтвердила отримані експериментальні результати і дозволила рекомендувати технологію для промислового впровадження. Тому подальшим кроком досліджень було розроблення принципової технологічної схеми процесу.

6.2. Розроблення принципової технологічної схеми процесу

Проведений комплекс досліджень дав можливість запропонувати принципову технологічну схему періодичного процесу промислового очищення стоків, яка

представлена на рис. 6.2. У відповідності з технологічною схемою, забруднені стоки попередньо очищаються у відстійнику В-1, звідки частково освітлена вода від твердих домішок перекачується насосом Н-1 в реактор з мішалкою (М). Туди ж завантажується через шнековий транспортер ШТ-1 та ваговий дозатор ВД певна порція сорбенту, маса якого визначається із використанням даних приведених вище досліджень виходячи з концентрації барвників у стоках, які поступають на очищення. Для регулювання співвідношення між сорбентом і забрудненою водою використовується регулюючий вентиль ВР2.

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

1. концентрація барвників в 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.

Після завантаження реагентів включається мішалка і на протязі 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 поступає у відстійник В-2 у якому проходить освітлення суспензії. Освітлена рідина насосом Н-2 перекачується в барабанний вакуум-фільтр БВФ. Пройшовши 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.

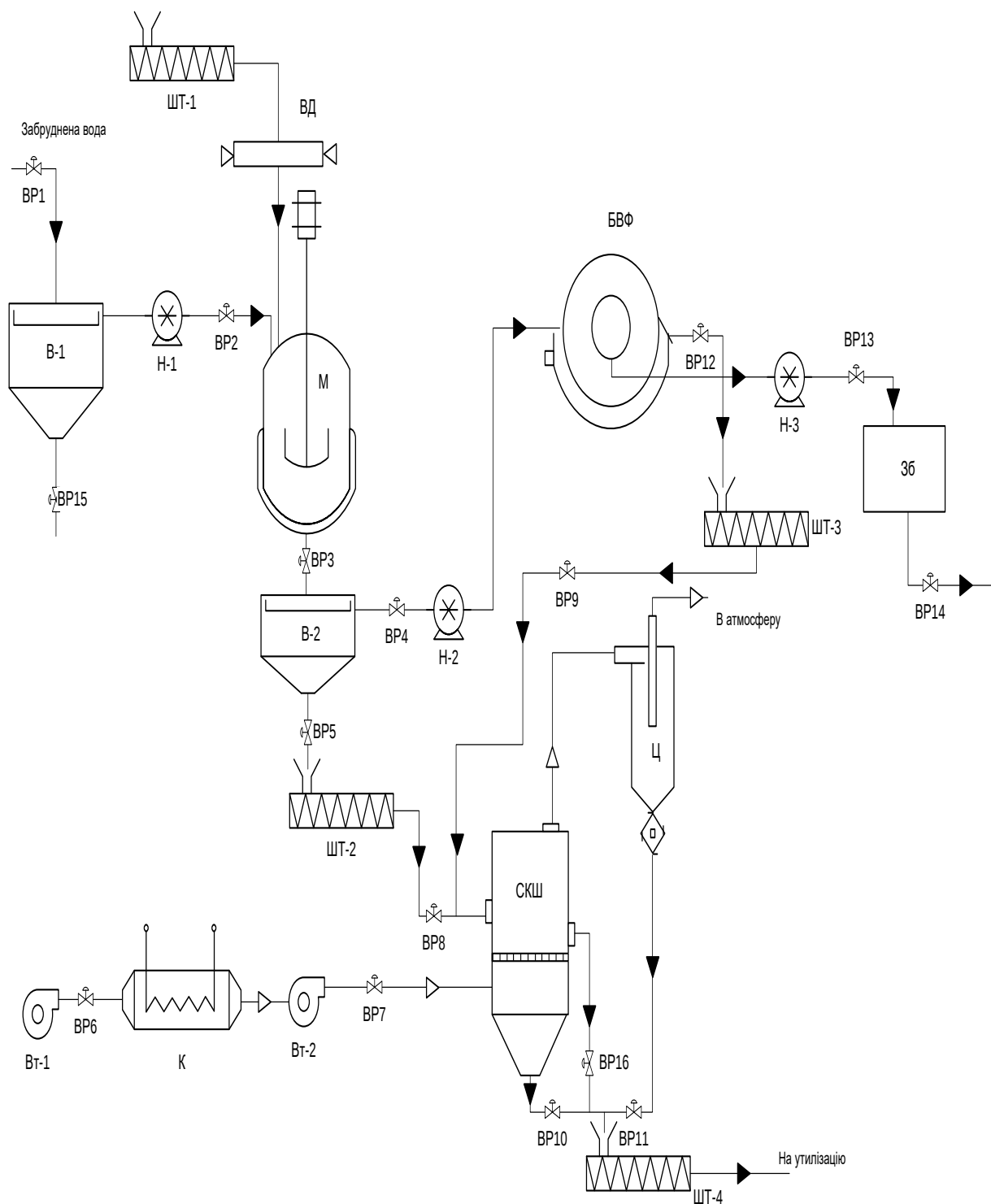


Рис. 6.2. Принципова технологічна схема очищення стоків від барвників із застосуванням природних дисперсних сорбентів: В-1, В-2 – відстійники; ШТ-1, ШТ-2, ШТ-3, ШТ-4 - шнековий транспортер; ВД – ваговий дозатор; М – реактор з мішалкою; БВФ – барабанний вакуум-фільтр; Н-1-3 – насос; Зб – збірник; Вт-1,2 – вентилятор; К – калорифер; СКШ – сушарка киплячого шару; Ц – циклон; ВР-1-16 – вентиль регулюючий.

Осад з використанням 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, облаштування 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 конічної частини сушарки поступає через шнековий транспортер ШТ-4 на склад для подальшого його використання. В результаті сушіння відбувається часткове винесення сорбенту в атмосферу, тому нами запропоновано доочищати дане повітря в циклоні, а відділений сорбент через вентиль ВР11 подавати в шнековий транспортер ШТ-4.

Розроблена технологія, а також дані приведених вище дисертаційних досліджень передані нами в Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив і пігментів для використання в промислово застосовуваних технологіях очищення стоків від барвників, які проектується в цьому науковому закладі (Додаток В).

6.3. Еколого-економічна оцінка впровадження технології очищення стоків від барвників природними сорбентами

Оскільки для розрахунків відомою є інформація про об'єми стоків фарбувально-обробних підприємств України, обмежимося еколого-економічною оцінкою впровадження технології очищення стоків від барвників природними сорбентами.

Для державного контролювання у галузі охорони та раціонального використання природних водних ресурсів встановлено вимоги щодо порядку проведення розрахунку заподіяних збитків. У нашому випадку використовуємо “Методику роз-

рахунку розмірів відшкодування збитків, заподіяних державі внаслідок порушення законодавства про охорону та раціональне використання водних ресурсів” затверджену наказом Міністерства охорони навколишнього природного середовища та ядерної безпеки України від 18 травня 1995 року.

Збитки для наднормативних скидів визначають за формулою:

$$З = V \cdot T \cdot (C_{с.ф.} - C_{\partial}) \cdot \sum (0,003 \cdot AI \cdot n) \cdot \theta \cdot 10^{-3}, \quad (6.1)$$

де V – витрати зворотних вод, $\text{м}^3/\text{год}$ (зобов’язане подавати кожне підприємство). Відповідно до даних моніторингу (розділ 3) приймаємо, що сумарні витрати стоків фарбувально-обробних підприємств України, забруднених досліджуваними барвниками становлять $4\,800\text{ м}^3/\text{год}$;

T – тривалість наднормативного скиду, год., приймаємо $87\,360$ год, тобто рік;

$C_{с.ф.}$ – середня фактична концентрація забруднюючих речовин у зворотних водах, $\text{г}/\text{м}^3$, приймаємо $0,15\text{ г}/\text{м}^3$;

C_{∂} – дозволена для скиду концентрація забруднюючих речовин, визначена під час затвердження ГДС, $\text{г}/\text{м}^3$ (оскільки нашого барвника нема у переліку допустимих для скидання, то приймаємо, що він дорівнює 0);

$0,003$ – базова ставка відшкодування збитків, в частковому неоподаткованому мінімумі доходів громадян;

AI – показник відносної небезпечності речовини, визначається зі співвідношення $1/C_{ГДК}$; у разі скидання речовин, для яких не встановлені ГДК або орієнтовно-безпечні рівні впливу, показник відносної небезпечності приймаємо 100 , а при ГДК “відсутність” – $100\,000$, оскільки наших барвників немає в переліку, то приймаємо **$AI=100$** ;

n – величина неоподаткованого мінімуму доходів громадян в одиницях національної валюти (прийнята норма 17 гривень);

θ – коефіцієнт, що враховує категорію водного об’єкта; згідно з додатком № 2 до “Методики розрахунку розмірів відшкодування збитків, заподіяних державі внаслідок порушення законодавства про охорону та раціональне використання вод-

них об'єктів", табл. 2 значення коефіцієнтів, що враховують категорію водного об'єкта. Для розрахунків приймаємо категорію водного об'єкта як поверхневі водні об'єкти господарсько-питного водокористування, $\theta = 1,4$;

10^{-3} – коефіцієнт, що враховує розмірність величин.

Розрахунок збитків ведемо відповідно до умов очищення стоків від одного барвника. Тоді:

$$Z = 4800 \cdot 87360 \cdot (0,15 - 0) \cdot (0,003 \cdot 100 \cdot 17) \cdot 1,4 \cdot 10^{-3} = 449100,288 \text{ грн.}$$

Саме таку кількість коштів заощадають підприємства України внаслідок несплати штрафів за скидання забруднених стоків. Але незрівнянно вищим є екологічний ефект від запобігання забрудненням навколишнього середовища барвниками, які є в стоках, та від уникнення негативного впливу цих барвників на всі компоненти навколишнього середовища.

6.4. Шляхи утилізації відпрацьованих сорбентів

Оскільки вартість природних дисперсних сорбентів невелика, недоцільно планувати регенерацію відпрацьованих сорбентів, бо вартість регенерування буде на порядок вищою вартості нового сорбенту.

Стратегією утилізації відпрацьованих сорбентів очищення стічних вод від барвників є використання їх в таких технологіях, де неможлива десорбція із них сорбованих барвників, що могло б викликати вторинне забруднення навколишнього середовища. Згідно із цієї стратегією, відпрацьовані сорбенти, тобто собою насичені барвниками вологі глауконіти чи палигорськіти, можна використовувати як підстилаючи породи для створення протифільтраційних екранів, бо як ефективні добавки у виробництві керамзиту.

Що стосується до створення протифільтраційних екранів, то це є необхідною умовою облаштування полігонів побутових та виробничих відходів. І у цьому випадку як глауконіти, так і палигорськіти, які за умови створення з них шару понад 0,3 м забезпечують значний фільтраційний опір, її можна з успіхом використовувати як конструкційний матеріал для таких протифільтраційних екранів. І оскільки умовою

створення екранів є уникнення фільтраційних потоків, то ніякого вторинного забруднення від десорбції сорбованих барвників у потік рідини (якого немає) не буде.

Через те, що необхідною умовою утилізації відпрацьованих сорбентів є уникнення десорбції із них барвників, то другою перспективною галуззю їх утилізації є використання в технологіях отримання керамзиту. Відомо, що у випадку спікання глинистих мас десорбція з них поглинутих речовин майже неможлива. Враховуючи те, що відпрацьовані глауконіти та палигорськіти, насичені поглинутими барвниками, завдяки своєму мінералогічному складу володіють необхідною пластичністю, перспективно додавати їх як сировину для приготування керамзиту, внаслідок чого отримується керамзит з більшою механічною міцністю за рахунок підвищення ступеня кристалізації сирової маси в процесі обпалу. Застосування відпрацьованих сорбентів у виробництві керамзиту забезпечить економію трудових та матеріальних затрат на реалізацію технології виробництва керамзиту, а також зменшить собівартість всієї основної продукції. Використання органічно-мінеральних продуктів – відділення каталізаторного виробництва та відпрацьованих сорбентів – дає змогу підвищити міцність керамзиту шляхом формування рівномірнішої дрібнопористої структури.

Застосуванням глинистих матеріалів для покращання якості керамзиту присвячено низку досліджень. Так, учені [137] вказують, що часто заводи керамзитового гравію працюють на суглинистій сировині, яка має слабку здатність набухати (коефіцієнт набухання 1,8...2) в короткому інтервалі температур 1160...1180 °C, що ускладнює процес обпалення та отримання керамзиту, який відповідає вимогам стандарту. Як добавки, що активізують набухання суглинків дослідники [137], пропонують використовувати відпрацьовані природні сорбенти, відпрацьовану глину контактного очищення олив, відпрацьований каталізатор відділення каталізаторного виробництва.

Отож, утилізація відпрацьованих сорбентів допомагає не тільки уникнути екологічної небезпеки від вторинного забруднення навколишнього середовища десорбованими барвниками, але і вдосконалити технології створення протифільтра-

ційних екранів та керамзиту внаслідок застосування високоякісного глинистого матеріалу.

Висновки до шостого розділу дисертаційної роботи

У шостому розділі приводяться дані напівпромислової апробації технології очищення стоків від барвників шляхом адсорбції на природних дисперсних сербентах. Успішна апробація цієї технології дала підставу розробити 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 для використання в промисловозастосовуваних технологіях очищення стоків від барвників, які проектується в цьому інституті. Обчислено еколого-економічний ефект, який можна досягати у випадку впровадження розробленої технології для очищення стоків фарбувально-обробних підприємств України, який склав 449100 гривень на рік. Запропоновано стратегію утилізації відпрацьованих сорбентів та вказано конкретні шляхи реалізації цієї стратегії – застосування відпрацьованих сорбентів для облаштування протифільтраційних екранів та у виробництві керамзиту.

Головні результати досліджень, викладені в шостому розділі дисертаційної роботи, відображені в публікаціях [131, 132].

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 непрогнозовані 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 щогодинний 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 палигор-

ськіті 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.

ЛІТЕРАТУРА

1. Венгржановський В. А. Хімічна технологія опоряджувальних матеріалів (Хімія барвників): Навчальний посібник. – Хмельницький, 2004. – 147 с.
2. Бородин В. Ф. Химия красителей. – М.: Химия, 1981. – 246 с.
3. Венкатараман К. Аналитическая химия синтетических красителей. – Л.: Химия, 1979. – 574 с.
4. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей. – М.: Мир, 1987. – 344 с.
5. Ворожцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. – М.: Госхимиздат, 1955. – 839 с.
6. Николаенко И. Б. Лабораторный практикум по промежуточным красителям. – М.: Высшая школа, 1965. – 343 с.
7. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. – М.: Химия, 1984. – 589 с.
8. Рождественский А. П., Щульман Ю. А. Органические красители: Лабораторный практикум. – М.: Высшая школа, 1984. – 43 с.
9. Зинюк О. Р. Основи колористики і хімії барвників: Курс лекцій / Під ред. О. Поліщука. – Львів: ЛДУ Франка, 1997. – 330 с.
10. Порай-Кошиц Б. А. Азокрасители. – М.: Высшая школа, 1972. – 160 с.
11. Коган И. М. Химия красителей. – М.: Госхимиздат, 1956. – 696 с.
12. Чекалин М. А., Пассет Б. В., Иоффе Б. А. Технология органических красителей и промышленных продуктов. 2-е издание. – М.: Высшая школа, 1980. – 320 с.
13. Мельников Б. Н., Виноградова Г. И. Применение красителей. – М.: Химия, 1986. – 238 с.
14. Беличенко Ю. П. Замкнутые системы водообеспечения химических производств. – М.: Химия, 1989. – 206 с.
15. Костюк В. І., Карнаух Г. С. Очистка сточных вод машиностроительных предприятий. – К.: Техника, 1990. – 120 с.

16. Очистка сточных вод предприятий химико-фармацевтической промышленности / С. В. Яковлев, Т. А. Карюхина, С. А. Рыбаков и др. – М.: Стройиздат, 1985. – 250 с.
17. *Киевский М. И., Лерман Е. А.* Очистка сточных вод хлорных производств. – К.: Техника, 1970. – 159 с.
18. *Высоцкая К. А., Бортун Л. Н.* Применение радиационной обработки для обесцвечивания сточных вод содержащих красители // Химия и технология воды. – 1993. – Т. 15. – № 11–12. – С. 158–177.
19. *Мочалов И. П., Родзиллер И. Д., Жук Е. Г.* Очистка и обеззараживание сточных вод малых населенных мест. – Л.: Стройиздат, 1991. – 160 с.
20. Отведение и очистка поверхностных сточных вод / В. С. Дикаревский, А. М. Курганов, А. П. Нечаев, М. И. Алексеев. – Л.: Стройиздат, 1990. – 224 с.
21. *Шевченко М. А., Таран П. Н., Гончарук В. В.* Очистка природных и сточных вод от пестицидов. – Л.: Химия, 1989. – 184 с.
22. Очистка питьевых и сточных вод от ядохимикатов / М. А. Шевченко, П. В. Марченко, П. Н. Таран и др. – К.: Будівельник, 1980. – 92 с.
23. *Проскуряков В. А., Смирнов О. В.* Очистка нефтепродуктов и нефтесодержащих вод электрообработкой. – Л.: Химия, 1992. – 112 с.
24. *Золотова Е. Ф., Асс Г. Ю.* Очистка воды от железа, фтора, марганца и сероводорода. – М.: Стройиздат, 1975. – 176 с.
25. *Николадзе Г. И.* Обезжелезивание природных и оборотных вод. – М.: Стройиздат, 1978. – 160 с.
26. *Черненко И. И., Гаврилова А. А.* Охрана окружающей среды от загрязнений сернистыми соединениями. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1976. – 56 с.
27. *Вейцер Ю. И., Минц Д. М.* Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды. – М.: Стройиздат, 1975. – 191 с.

28. *Вейцер Ю. И.* Опыт применения полиакриламида на водопроводах СРСР // Водоснабжение и санитарная техника. – 1965. – №9. – С. 27–32.
29. *Кульский Л. А., Гребенюк В. Д., Савлук О. С.* Электрохимия в процессах очистки воды. – К.: Техника, 1987. – 219 с.
30. *Карелин Ф. Н.* Обессоливание воды обратным осмосом. – М.: Стройиздат, 1988. – 208 с.
31. *Асылова К. Г., Назаров В. И., Цалик И. Л.* Ультрафильтрационная очистка на ацетатцеллюлозных мембранах сточных вод после ЭЛОУ // Химия и технология воды. – 1984. – Т. 6. – №3. – С. 260–262.
32. *Губанов А. М., Карелин Ф. М., Биричев А. В.* Определение технологических параметров гиперфильтрационного разделения промывных гальванических вод // Химия и технология воды. – 1983. – Т. 5. – №6. – С. 483–486.
33. *Князькова Т. В., Кавицкая А. А., Саидов С. С. и др.* Деминерализация лигнин-содержащих вод обратным осмосом с использованием динамических мембран // Химия и технология воды. – 1984. – Т. 6. – №3. – С. 252–257.
34. *Тимашев С. Ф.* Роль поверхностных эффектов в кинетике переноса молекул воды и ионов в высокоселективных обратноосмотических мембранах // ЖФХ. – 1982. – Т. 56. – №3. – С. 734–737.
35. *Шевченко М. А., Лизунов В. В.* Технология обработки воды – Киев: Будівельник, 1980. – 116 с.
36. *Баранов С. С., Пшеничникова Л. К.* Станция озонирования сточных вод, содержащих тетраэтилсвинец // Химическое машиностроение. – 1977. – № 66. – С. 11–13.
37. *Белянский Г. В., Селин М. Е., Колычев В. В.* Озонирование простых цианидов в воде // ЖПХ. – 1972. – Т. 45. – №10. – С. 1234–1237.

38. Горбунко-Германов Д. С., Водопьянова Н. М., Харина Н. М. Озонирование серебросодержащих сточных вод предприятий химико-фотографической промышленности // Химическая промышленность. – 1975. – № 2. – С. 56–57.
39. Ковалева Н. Г., Ковалев В. Г. Биохимическая очистка сточных вод предприятий химической промышленности. – М.: Химия, 1987. – 160 с.
40. Биохимическая очистка воды: Материалы семинара / Моск. Дом научн. техн. пропаганды им. Ф.Э. Дзержинского. – М., 1969. – 139 с.
41. Биохимическая очистка сточных вод: Материалы I респ. конф. (Киев, 20–21 марта 1972 г.) / Ред. колегія М.Н. Ротмистров и др. – Киев, Наук. думка, 1974. – 67 с.
42. Биохимическая очистка сточных вод предприятий химической промышленности. (Акад. строительства и архитектуры СССР. Всесоюз. научн. – исслед. ин-т водоснабжения, канализации, гидротехн. сллужений и инж. Гидрогеологии (ВОДГЕО). – М., Госстройиздат, 1962. – 232 с.
43. Петрук В.Г. Основи екології: Курс лекцій. – Вінниця: ВНТУ, 2006. – 133 с.
44. Дмитренко Г., Гвоздяк П. Биологическая очистка высококонцентрированных сточных вод от органических растворителей // Химия и технология воды. – 2002. – Т. 24. – №2. – С. 185–191.
45. Запольський А.К. Водопостачання, водовідведення та якість води: Підручник. – К.: Вища школа, 2005. – 671 с.
46. Запольський А.К. Екологізація харчових виробництв: Підручник / А.К. Запольський, А.І. Українець. – К.: Вища школа, 2005. – 423 с.
47. Стокалюк О., Мальований М., Петрушка І., Стойко О., Одноріг З. Очищення стічних вод від органічних розчинників з використанням процесів адсорбції на природних дисперсних сорбентах та хроматографії // Праці НТШ. – Косів, 2005. – Т. 1. – С. 239–243.

48. *Мальований М., Петрушка І., Малик Ю., Стокалюк О.* Хроматографічний аналіз стоків з гексаном // X наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2005” 25.05–27.05.2005 р. – Львів, 2005. – С. 10.
49. *Мальований М., Петрушка І., Петрусь Р., Стокалюк О.* Очищення стічних вод від органічних розчинників // XIII Международная научно-техническая конференция “Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов, утилизация отходов”: Сборник научных трудов 13.06.2005 г. Алушта, 2005. – С. 902–905.
50. *Когановский А. М.* Очистка и использования сточных вод в промышленном водоснабжении. – М.: Химия, 1983. – 297 с.
51. *Проскуряков В. А., Шмидт Л. И.* Очистка сточных вод химической промышленности. – Л.: Химия, 1997. – 464 с.
52. *Кульский Л. А., Строкач П. П.* Технологии очистки природных вод. – К.: Вища школа, 1981. – 326 с.
53. *Кульский Л. А.* Теоретические основы и технологии кондиционирования воды. – К.: Наукова думка, 1980. – 558 с.
54. *Кульский Л. А.* Основы химии и технологии воды. – К.: Наукова думка, 1991. – 564 с.
55. Адсорбционные процессы в решении проблем защиты окружающей среды. – Рига, 1991. – 101 с.
56. *Когановский Л. М.* Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. – К.: Наукова думка, 1983. – 147 с.
57. *Мельниченко Т. І.* Визначення синтетичних барвників у продуктах харчування. Спосіб підготовки проби // Журнал хроматографічного товариства. – рік. – Т. III. – №2. – С. 4–13.

58. *Бочкарев Г. Р., Курбатов П. В., Кондратьев С. А.* Интенсификация коагуляционной очистки высокоцветных вод // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2003. – № 1. – С. 35–39.
59. *Васильев Г. В.* Водное хозяйство и очистка сточных вод предприятий текстильной промышленности. – М.: Легкая индустрия, 1976. – 224 с.
60. *Васильев Г. В.* Очистка сточных вод красительно-отделочных фабрик. – М., 1972. – 51 с.
61. *Васильев Г. В., Ласков Ю. М., Васильева Е. Г.* Водное хозяйство и очистка сточных вод предприятий текстильной промышленности. – М.: Легкая индустрия, 1976. – 224 с.
62. *Генкин Н. Д.* Очистка и обезвреживание сточных вод промышленности органического синтеза. – М.: НИОПиК, 1964. – 77 с.
63. *Гоба В. Е., Ставицкая С. С., Томашевская А. И., Викарчук В. М.* Сорбционная очистка сточных вод химических производств с помощью активных антрацитов // Химия и технология воды. – 2003. – Т. 25. – № 5. – С. 369–377.
64. *Гончарук В. В., Клименко К. А., Соломенцова И. М., Лещенко А. В.* и др. Глубокая очистка природной воды при повышенной ее цветности // Химия и технология воды. – 2002. – Т. 24. – № 1. – С. 64–71.
65. *Кульский Л. А., Когановский Л. М.* Методы очистки стоков анилино-красочных комбинатов и других предприятий химической промышленности. – К., 1957. – 47 с.
66. *Гуревич Д. А.* Переработка отходов в промышленности полупродуктов и красителей. – М., 1980. – 158 с.
67. *Краснободько И. Г.* Деструктивная очистка сточных вод от красителей. – Л: Химия, 1988. – 193 с.

68. Солодовник Т. В., Унрод В. И. Сорбция растворимых красителей на хитинсодержащих материалов // Химия и технология воды. – 2003. – Т. 25. – № 4. – С. 342–350.
69. Дульнева Т. Ю., Кучерук В. В. Очистка воды от красителей керамическими мембранами модифицированными глинистыми минералами // Химия и технология воды. – 2005. – Т. 27. – № 5. – С. 496–504.
70. Троцький В. І., Ханик Я. М., Ягольник С. Г. Адсорбція стічних вод хімічно-активованими цеолітами // Науковий вісник: “Збірник науково-технічних праць”. Вип. 14.4. – Львів: УДЛТУ, 2004. – С. 265–268.
71. Троцький В. І., Ханик Я. М., Ягольник С. Г. Використання хімічно – активованих цеолітів для поглинання високомолекулярних органічних сполук // Збірник тез II всеукраїнської науково-практичної конференції “Біотехнологія. Освіта. Наука.”. Львів 6–8 жовтня 2004р. – Львів, 2004. – С. 76.
72. Ханик Я. М., Троцький В. І., Ягольник С. Г. Адсорбційне очищення стічних вод хімічно-активованими природними цеолітами // Праці III-ої науково-технічної конференції “Поступ в нафтопереробній та нафтохімічній промисловості”. Львів, 14–16 вересня 2004 р. – Львів, 2004. – С. 201–202.
73. Ягольник С. Г., Кочубей В. В., Троцький В. І., Ханик Я. М. Дослідження сорбції прямого зеленого барвника на комплексно активованому клиноптилоліті // Праці III-ої науково-технічної конференції з технології неорганічних речовин. – Дніпропетровськ, 2006. – С. 213.
74. Ягольник С. Г., Троцький В. І. Адсорбційне очищення стоків від барвників активованими клиноптилолітами // Праці V-ої міжнародної науково-практичної конференції “Ресурси природних вод Карпатського регіону”. Львів, травень 2006 р. – Львів, 2006. – С. 221–224.
75. Ягольник С. Г. Використання активованих цеолітів для поглинання прямих барвників з стічних вод // Праці 1-ої всеукраїнської конференції студентів,

аспірантів і молодих вчених з хімії та хімічної технології. – Львів, 2006. – С. 43.

76. *Ягольник С. Г., Кочубей В. В., Троцький В. І.* Дослідження адсорбційної здатності активованого цеоліту з врахуванням ККМ прямих барвників // Наукові праці Одеська національна академія харчових технологій. – 2006. – Вип. 28. – Т. 2. – С. 41–42.
77. *Запольский А. К., Клименко І. М., Астерелін В. І.* та ін. Фізико-хімічні основи технології очищенні стічних вод. – К.: Лібра, 2000. – 552 с.
78. *Когановский А. М.* Адсорбционная технология очистки сточных вод. – Л.: Химия, 1981. – 204 с.
79. *Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М., Рода Н. Г.* Адсорбция органических веществ из воды. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
80. *Микитин А. М., Курбатов П. В.* Некоторые аспекты очистки маломутных высокоцветных вод // Водоснабжение и санитарная техника. – 1999. – №3. – С. 56–60.
81. *Мелещенко К. Ф.* Предупреждение загрязнения водоемов сточными водами предприятий синтетической химии. – К.: Здоровье, 1971. – 144 с.
82. *Парфим Г., Рочестер К.* Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Перевод с английского Б. Н. Тарасевича. – М.: Мир, 1986. – 487 с.
83. *Смирнов А. Д.* Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.
84. *Яковлев С. В., Карелин Я. А., Ласков Ю. М., Воронов Ю. В.* Очистка производственных сточных вод. – М.: Стройиздат, 1985. – 335 с.
85. Природные сорбенты СССР / У. Г. Дистанов, А. С. Михайлов, Т. П. Конюхова и др. – М.: Недра, 1990. – 208 с.
86. *Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д.* Адсорбция на глинистых минералах. – К.: Наукова думка, 1975. – 351 с.
87. *Грим Р. Э.* Минералогия и практическое использование глин. – М.: Мир. – 511 с.

88. *Авидон В. П.* Предварительные испытания глин в полевых условиях. – М.: Недра, 1968. – 168 с.
89. *Овчаренко Ф. Д., Суюнова З. Э, Теодорович Ю. Н.* Дисперсные минералы в огне-тушащих композициях. – К.: Наукова думка, 1984. –160 с.
90. *Третинник В. Ю.* Природные дисперсные минералы Украины и перспективы их использования в технологии водоочистки // *Химия и технология воды.* – 1979. – Т. 20. – №2. – С. 183–189.
91. *Тарасевич Ю. И.* Физико-химические основы и технологии применения природных и модифицированных сорбентов в процессах очистки воды // *Химия и технология воды.* – 1981. – Т. 20. – №1. – С. 42–51.
92. *Orhan Altýn, H. Önder Özbelge, Timur Dođu.* Use of General Purpose Adsorption Isotherms for Heavy Metal–Clay Mineral Interactions // *Journal of colloid and interface science.* – 1998. – №198. – P. 130–140.
93. *Vasanth Kumar K., Sivanesan S.* Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon // *Journal of Hazardous Materials.* – 2006. – B. 134. – P. 237–244.
94. *Vasanth Kumar K., Sivanesan S.* Isotherm parameters for basic dyes onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear method // *Journal of Hazardous Materials.* – 2006. – B. 129. – P. 147–150.
95. *Vasanth Kumar K., Sivanesan S.* Prediction of optimum sorption isotherm: Comparison of linear and non-linear method // *Journal of Hazardous Materials.* – 2005. – B. 126. – P. 198–201.
96. *Vasanth Kumar, K. Sivanesan S.* Comparison of linear and non-linear method in estimating the sorption isotherm parameters for safranin onto activated carbon // *Journal of Hazardous Materials.* – 2005. – B. 123. – P. 288–292.

97. Adsorption of landfill leachates onto activated carbon Equilibrium and kinetics / F. J. Rivas, F. J. Beltrá, O. Gimeno, and othe // Journal of Hazardous Materials. – 2006. – B. 131. – P. 170–178.
98. Wang Shaobin, Boyjoo Y., Choueib A. A comparative study of dye removal using fly ash treated by diferent methods // Chemosphere. – 2005. – №60. – P. 1401–1407.
99. Suna Balci Nature of ammonium ion adsorption by sepiolite: analysis of equilibrium data with several isotherms // Water Research. – 2004. – №38. – P. 1129–1138.
100. Perić J., Trgo M., Vukojević N. Medvidović Removal of zinc, copper and lead by-natural zeolite – a comparison of adsorption isotherms // Water Research. – 2004. – №38. – P. 1893–1899.
101. Bailey S. E., Olin T. J., Bricka R. M., Adrian D. D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals // Water Research. – 1999. – №33. – P. 2469–2479.
102. Rengaraj S., Moon S-H. Kinetics of adsorption of Co(II) removal from water and wastewater by ion exchange resins. // Water Research. – 2002. – №59. – P. 1783–1793.
103. Rengaraj S., Yeon K-H., Moon S-H. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resin. J. Hazard. Mat., 2001. – B.87. – P. 273–287.
104. Sekar M., Sakthi V., Rengaraj S. Kintics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell. J. Coll. Interf. Sci., 2004, №279. – P. 307–313.
105. Ho Y.S. Citation review of Lagargren kinetic rate equation on adsorption reaction. Scientometrics, 2004, №59. – P. 171–177.
106. Ho Y. S., McKay G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. Trans. IChem.E., 1998, 76B. – P. 332–340.
107. Ho Y. S., McKay G. The sorption of lead(II) ions on peat // Wat. Res. – 1999. – №33. – P. 578–584.

108. *Ho Y.S., McKay G.* The kinetic of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat // *Wat. Res.* – 2000. – №34. – P. 735–742.
109. *Ho Y.S.* Comment on “Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies” // *Wat. Res.* – 2004. – №38. – P. 2962–2964.
110. *Zheng S. K., Yang Z. F., Jo D. H., Park., Ho Y.S.* Comment on „Removal of chlorophenols from groundwater by chitosan adsorption” // *Wat. Res.* – 2005. №39. – P. 264–268.
111. *Ho Y. S., McKay G.* Kinetics of sorption basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Can. J. Chem. Eng.*, 1998, 76. – P. 822–827.
112. *Gürses A., Dogar C., Yacilin M., Acikyildiz M., Bayrak R., Karaca S.* The adsorption kinetics of cationic dye, methylene blue, onto clay. *J. Hazard. Mat.*, 2006, B131. – P. 217–228.
113. *Ho Y. S., Ofomaja A. E.* Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber. *J. Hazard. Mat.*, 2006, B129. – P. 137–142.
114. *Chu K.H.* Removal of copper from aqueous solution by chitosan in prawn shell: adsorption equilibrium and kinetics. *J. Hazard. Mat.*, 2002, B90. – P. 77–95.
115. *Rengaraj S., Yeon K-H., Kang S-Y., Lee J-U., Kim K-W., Moon S-H.* Studies on adsorptive removal of Co(II), Cr(III) and Ni(II) by JRN77 cation-exchange resin. *J. Hazard. Mat.*, 2002, B92. – P. 185–198.
116. *Vang W., Fthenakis V.* Kinetics study on separation of cadmium from tellurium in acidic solution media using ion-exchange resins. *J. Hazard. Mat.*, 2005, B125. – P. 80–88.
117. *Petrus R., Warchol J.* Tanie materiały sorpcyjne stosowane do usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych // *Ecological Chemistry and Engineering.* – 2001, 8(7). – P. 667–678.
118. *Sun O., Yang L.* The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle // *Wat. Res.* – 2003. – №37. – P. 1535–1544.

119. *Petrus R.* Kryteria izotermiczności i braku oporów dyfuzyjnych dla reakcji przebiegających w ziarnach katalizatora. *Inż. Chem. Proc.*, 1991, 12(4). – P. 677–691.
120. *Petrus R., Szukiewicz M.* Testing the relative importance of mass and heat resistances in solid catalysts. *AICHE J.*, 2003, 49. – P. 2419–2426.
121. *Warchoł J., Petrus R.* Modeling of heavy metal removal dynamics in clinoptylolite packed beds. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2006, 10.1016/j.micromeso.2006.01.021
122. *Warchoł Jolanta, Petrus Roman.* Modeling of heavy metal removal dynamics in clinoptilolite packed beds // *Mikroporous and mesoporous materials*, 2006, XXX. – P. 29–39.
123. *Львовский Е. Н.* Статистические методы построения эмпирических формул. – М.: Высшая школа, 1988. – 239 с.
124. *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.
125. *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.
126. *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.
127. *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.
128. *Maliovany 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.). – Czestochowa, 2003. – P. 43–44.

129. *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. “Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов” (м. Бердянськ 9–13 червня). – Бердянськ, 2003. – Т. 3. – С. 910–912.
130. *Петрушка І., Леськів Г.* Застосування глинистих матеріалів в очисних технологіях // VIII Міжнар. наук.-практ. конф. “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.
131. *Мальований М. С., Леськів Г. З., Петрушка І. М.* Очищення стічних вод від барвників // XIII Междунар. научно-техн. конф. “Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов, утилизация отходов”: Сборник научных трудов 13.06 2005 г. – Алушта, 2005. – С. 900–901.
132. *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.
133. *Мирослав Мальований, Роман Петрус, Ігор Петрушка, Галина Леськів* 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.

134. *Poroikov V., Filimonov D.* Computer-aided prediction of biological activity spectra. Application for finding and optimization of new leads // *Rational Approaches to Drug Design*, Eds. H.-D. Holtje, W. Sippl, Prous Science. – Barcelona, 2002. – P. 403–407.
135. *Поройков В. В., Филимонов Д. А.* Компьютерный прогноз биологической активности химических соединений как основа для поиска и оптимизации базовых структур новых лекарств // *Азотистые гетероциклы и алкалоиды*. – М.: Иридиум-пресс, 2001. – Т. 1. – С. 123–129.
136. *Поройков В. В.* Компьютерное предсказание биологической активности веществ: пределы возможного // *Химия в России*. – 1999. – № 2. – С. 8–12.
137. *Дворкин Л. И., Шестаков В. Л., Паиков И. А., Дымчук А. П.* Отходы химической промышленности в производстве строительных материалов. – К.: Будивельник, 1986. – С. 128.

ДОДАТКИ

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор Сумського державного науково-дослідного інституту мінеральних добрив і пігментів, к.т.н.

Вакал С.В.

10 серпня 2007 року

АКТ

апробації технології адсорбційного очищення стоків від барвників із застосуванням природних дисперсних сорбентів на дослідному виробництві НДІ МІНДІП

Ми, комісія у складі:

Золотарьов О.Є. – заст.директора з наукової роботи НДІ МІНДІП;

Мальований М.С. – д.т.н., професор НУ “Львівська політехніка”;

Леськів Г.З. – здобувач кафедри екології та охорони НУ “Львівська політехніка”;

стверджуємо, що протягом 8 – 10 серпня 2007 р. на дослідно-промисловій установці Сумського державного науково-дослідного інституту мінеральних добрив і пігментів проведена апробація технології очищення стоків від барвника аніонного червоного 8 С із застосуванням яке адсорбенту глауконіту Адамівського родовища. За час проведення апробації проведено очищення 1,5 м³ стоків із початковою концентрацією барвника аніонного червоного 8 С стоках, які утворювались в результаті промивки технологічного обладнання, 8,6 мг/л. Температура стоків складала 22°C, кількість завантажуваного сорбенту – 75 кг. Час перемішування сорбенту із стоками, які очищались – 20 хв. Після закінчення стадії очищення стоків відбиралась проба, яка аналізувалась на залишковий вміст барвника фотокалориметричним методом. За результатами аналізу вміст барвника в очищеному розчині склав 0,8 мг/л, що відповідало встановленим нормам.

Після закінчення стадії очищення стоків, пульпа насосом подавалась на барабанний вакуум-фільтр, а очищені від твердої фази стоки насосом відпомповувались у колектор очищеної води, звідки їх спрямовували в систему оборотного водопостачання.

На основі даних апробації технології комісія робить висновок про перспективність її застосування для очищення стоків від барвників в промислових умовах.

Члени комісії:

_____ Золотарьов О.Є.

_____ Мальований М.С.

_____ Леськів Г.З.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор Сумського державного
науково-дослідного інституту
мінеральних добрив і пігментів,
к.т.н.

_____ Вакал С.М.

06 вересня 2007 року

АКТ

**передачі матеріалів дисертаційної роботи Леськів Г.З. для використання в
процесі проектування промислових установок очищення стоків від барвників**

Цим актом стверджується, що Леськів Г.З. передано Сумському державному науково-дослідному інституту мінеральних добрив і пігментів результати її дисертаційної роботи по дослідженню очищення стоків від барвників адсорбційним методом із застосуванням природних дисперсних сорбентів. Зміст переданих матеріалів у повній мірі відображає особливості процесу адсорбційного очищення стоків, на основі експериментальних досліджень встановлені оптимальні режимні параметри процесу. Матеріали дисертації будуть використані для розроблення проектів промислових установок очищення стоків від барвників.