

Національний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"
Національний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ХОХОТВА ОЛЕКСАНДР ПЕТРОВИЧ

УДК 628.316.12: 66.067.8.081.3; 544.723.2; 544.723.54

ДИСЕРТАЦІЯ
НАУКОВІ ОСНОВИ РОЗРОБКИ МОДИФІКОВАНИХ
СОРБЕНТІВ НЕОРГАНІЧНИХ ТА ОРГАНІЧНИХ
ЗАБРУДНЮВАЧІВ У ПРОЦЕСАХ ВОДООЧИЩЕННЯ
21.06.01 – екологічна безпека

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ О. П. Хохотва

Науковий консультант:

Гомеля Микола Дмитрович,
доктор технічних наук, професор

Київ – 2019

АНОТАЦІЯ

Хохотва О.П. Наукові основи розробки модифікованих сорбентів неорганічних та органічних забруднювачів у процесах водоочищення. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук (доктора наук) за спеціальністю 21.06.01 – Екологічна безпека. – Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського" – Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", Київ, 2019.

Зміст анотації

Дисертаційна роботи присвячена створенню модифікованих та композиційних сорбентів на основі рослинної, природної мінеральної та синтетичної сировини для вилучення залишкових кількостей органічних поллютантів та селективного вилучення іонів важких металів зі стічних вод з метою створення маловідходних та безпечних систем водоспоживання в промисловості та енергетиці.

У першому розділі в показано використання сорбційних методів очистки для вилучення забруднюючих речовин органічного та неорганічного походження на стадії доочистки води при вилученні малих залишкових концентрацій. З методів видалення токсикантів найчастіше використовується адсорбційний, оскільки він дозволяє досягнути низьких залишкових концентрацій поллютантів, аж до повного їх видалення з води. Актуальним є розробка, створення нових, недорогих сорбентів на основі природної сировини. Одним з перспективних напрямків в області синтезу сорбентів є отримання гібридних сорбентів – композиційних матеріалів, приготованих з природного мінеральної сировини шляхом їх хімічного модифікування органічними і неорганічними сполуками, осадженням на них оксидів або іншою обробкою. Синтез селективних сорбентів є одним з основних напрямків практичного застосування поверхнево-модифікованих матеріалів. Аналіз сучасного стану

проблеми очищення стічних вод від нафтопродуктів, барвників і важких металів доводить перспективність застосування природних мінералів, включаючи і модифіковані, для використання в системах очищення. Незважаючи на численні публікації в цій області, залишаються невирішеними ще багато важливих питань, зокрема: критерії вибору целюлозовмісної сировини для сорбції іонів металів з розчинів; механізми зв'язування іонів металів сорбентами; можливість прогнозування ефективності сорбентів, модифікованих різними хімічними способами, по відношенню до іонів металів; шляхи переробки матеріалів після їх використання як сорбентів іонів важких металів. Мало уваги приділяється питанню селективності розроблених сорбентів по відношенню до іонів важких металів.

У другому розділі наведені відомості про об'єкти дослідження – матеріали, використані для отримання модифікованих і композиційних сорбентів, та наведено методики отримання сорбентів і проведення дослідів. У розділі надані посилання на методики визначення органічних і неорганічних поліютантів та показані методи математичної обробки результатів експериментів.

У третьому розділі визначено умови модифікації сорбентів на основі природної рослинної і мінеральної сировини, вуглецевих, синтетичних мінеральних і полімерних матеріалів. Розроблено метод хімічної модифікації деревної тирси розчином карбаміду. Встановлено зміну типу, концентрації функціональних груп та питомої площі поверхні сорбенту внаслідок обробки модифікації. Отримано сорбент при обробці деревної тирси розчином суміші тіокарбаміду і параформу. Вивчено вплив модифікуючих добавок – активаторів карбонізації – амонійних солей ортофосфорної та сульфатної кислот, а також сумішей фосфату амонію і карбаміду – на сорбційні властивості соснової тирси по відношенню до іонів міді. Встановлено вплив концентрації активатора, температури і часу термічної обробки на ефективність вилучення іонів міді з водних розчинів. Створено композиційний сорбент на основі природного мінерального носія – цеоліту – осадженням на його поверхні гумінових кислот.

Визначено вплив умов синтезу (рН і концентрації гуматів) сорбенту на глибину вилучення іонів міді. Отримано модифікований феритний сорбент додаванням розчину тіокарбаміду у суміш солей заліза під час синтезу магнетиту. Синтезовано композиційний сорбент на основі синтетичного носія – катіонообмінної смоли КУ-2-8, який містить у порах осаджені наночасточки магнетиту. Для посилення сорбційних властивостей композиційного сорбенту його синтез проведено з додаванням тіокарбаміду у суміш солей заліза перед внесенням КУ-2-8. Розроблено метод отримання композиційного сорбенту, в якому матрицею-носієм виступає активоване вугілля Filtrasorb 300, а дисперсною фазою – MnO_2 . Визначено вплив умов синтезу сорбенту на залишкові концентрації фенолу в очищуваній воді.

У четвертому розділі представлено результати досліджень вилучення іонів важких металів модифікованими сорбентами на основі лігноцелюлозної сировини. Досліджено залежність сорбції важких металів від часу контакту при різних температурах, побудовано ізотерми сорбції важких металів на модифікованих лігноцелюлозних сорбентах. Для всіх зразків модифікованих сорбентів процес сорбції найкраще описується кінетичним рівнянням псевдодругого порядку і рівнянням ізотерми Ленгмюра. Вилучення важких металів модифікованими лігноцелюлозними сорбентами найкраще протікає при рН 4-7 і значною мірою залежить від природи сорбційних центрів лігноцелюлозного матеріалу, які містять гідроксильні і карбоксильні, а також електронодонорні N-, S- та P-місткі груп, прищеплені в результаті хімічної чи фізико-хімічної модифікації. Досліджено вплив Na^+ , Ca^{2+} і Fe^{3+} як сторонніх катіонів на сорбцію важких металів з водних розчинів. Лужні метали не впливають на ефективність вилучення важких металів. Зменшення частки іонного обміну і збільшення частки комплексоутворення як домінуючого механізму зв'язування іонів важких металів модифікованими лігноцелюлозними сорбентами призводить до зменшення негативного впливу іонів лужноземельних металів на ефективність вилучення важких металів з водних середовищ. Присутність трьохвалентного заліза значно пригнічує сорбцію міді. Основним механізмом у

вилученні іонів міді фосфорильованим вуглецевим сорбентом є хелатоутворення з неподіленими електронними парами O, N, P. Процес вилучення іонів Cu^{2+} зразками фосфорильованого вуглецевого сорбенту виявився менш чутливим до присутності іонів Ca^{2+} . У присутності гуматів сорбція важких металів сосною тирсою значно зменшується. Сорбція важких металів модифікованою карбамідом тирсою була дещо кращою, ніж немодифікованою, хоча різниця в залишкових концентраціях була значно меншою при зростанні концентрації гуматів. Показано, що метали, адсорбовані модифікованими лігноцелюлозними сорбентами, десорбуються значно менше, порівняно з немодифікованою тирсою, зростає загальна ефективність вилучення металів з води. Іони Cu^{2+} , сорбовані фосфорильованим вуглецевим сорбентом, помітно десорбуються при пропусканні через сорбент 0,1 М H_2SO_4 , 0,1 моль-екв/дм³ Трилону Б або 1 моль-екв/дм³ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, в той час як розчини 0,01 М H_2SO_4 і 500 мг/дм³ CaCl_2 помітної десорбуючої дії не спричиняють (десорбція < 1%).

У п'ятому розділі досліджено властивостей отриманих композиційних сорбентів у вилученні іонів важких металів з водних модельних розчинів. Вивчено процес сорбції іонів міді композиційними сорбентами з точки зору хімічної та дифузійної кінетики. Кінетична модель псевдо-другого порядку найбільш коректно описує процес вилучення іонів міді отриманими сорбентами. Сорбція іонів міді композиційним цеоліт-гуматним сорбентом лімітується внутрішньодифузійними процесами, а сорбція міді сорбентами, що містять магнетит – зовнішньодифузійними. Побудовані ізотерми сорбції, досліджено роботу зернистих сорбентів у динамічних умовах. Отримано магнітоактивний сорбент на основі магнетиту і тіокарбаміду, який проявляв кращі сорбційні властивості по відношенню до іонів міді, порівняно з немодифікованим магнетитом. Модифікований магнетит мало знижував свої сорбційні властивості по відношенню до важких металів у присутності солей кальцію. Досліджено вплив присутності катіонів Na^+ , Ca^{2+} і Fe^{3+} на ефективність вилучення іонів міді. Присутність таких катіонів пригнічує

процес вилучення міді цеоліт-гуматним сорбентом, але в меншій мірі, ніж немодифікованим цеолітом. Модифікований тіокарбамідом магнетит і композиційний сорбент КУ-2-8-М у процесах вилучення іонів важких металів нечутливі до присутності солей жорсткості і не знижують своєї ефективності при багатократному надлишку сторонніх катіонів. Внесення сульфідної сірки у фазу магнетиту композиційного сорбенту КУ-2-8-М-Т призводить до більшого зростання сорбційної ємності матеріалу, порівняно з КУ-2-8-М.

У шостому розділі представлені результати досліджень сорбційних властивостей композиційного вугільного сорбенту F300-MnO₂ у процесах вилучення іонів Mn²⁺ і Fe²⁺, органічних полютантів: нафти, фенолу, аніонних і неіоногенних ПАР, барвників з водних розчинів. Отримані ізотерми сорбції органічних забруднень різних класів на F300 і F300-MnO₂ показали, що модифікація розчином KMnO₄ посилює сорбційну здатність вугілля у випадку видалення з розчинів органічних речовин, часточки яких мають негативний ζ -потенціал (наприклад, аніонні ПАР). Ефект окисного видалення забруднювачів більш помітний при проведенні процесу протягом відносно тривалого часу (кілька днів або тижнів). Найвищий ступінь видалення фенолу з води спостерігався у слабкокислотному середовищі: за рН 4-5 для F300-MnO₂ і 5-6 для немодифікованого вугілля F300. Кінетика сорбції фенолу на F300 і F300-MnO₂ найкраще описується рівнянням псевдо-другого порядку. Сорбція фенолу на обох зразках сорбентів є ендотермічним процесом. Енергія активації сорбції на F300-MnO₂ втричі вища, ніж на F300 (30,26 кДж/моль і 9,48 кДж/моль відповідно) і за своїм значенням наближається до межі, яка розділяє фізичну сорбцію від хемосорбції. Сорбція фенолу у колонках з F300 і з F300-MnO₂ досить точно описується моделлю Томаса, яка пов'язує концентрацію речовини на виході з колонки з об'ємною швидкістю пропускання розчину через колонку. Нафтопродукти у воді ефективно вилучалися синтезованим композиційним вугільним сорбентом. Питома ємність F300-MnO₂ вдвічі більша, ніж у немодифікованого F300. Метод найкраще використовувати на стадії доочистки води для вилучення залишкових кількостей розчинених

нафтопродуктів. Розроблено метод окислювальної регенерації активованого вугілля.

У цьому розділі сформульовано наукові основи створення сорбентів, селективних по відношенню до важких металів, та сорбентів комплексної дії. Селективність сорбенту, яка відображається у зростанні коефіцієнту розподілу іонів важких металів між твердою фазою і розчином і збільшенні коефіцієнту розділення основного і заважаючого (Ca^{2+}) катіонів, залежить від катіонообмінної здатності сорбенту, тобто, частки металу, який вилучається за рахунок неспецифічної сорбції. Селективність підвищується при зменшенні концентрації кислотних катіонообмінних центрів, оскільки при цьому усувається конкуренція між іонами важких металів та лужних і лужноземельних металів, які активно витісняють перші з катіонообмінних центрів. Співвідношення між неспецифічною і специфічною сорбцією лігноцелюлозними сорбентами можна змінити шляхом хімічної взаємодії кислотних центрів з лужними азото- і сірковмісними речовинами – карбамідом, сумішшю тіокарбаміду і параформу, а також шляхом фосфорилування, внаслідок чого на поверхні сорбенту створюються функціональні групи, що містять електродонорні атоми азоту, сірки і фосфору, які є новими активними центрами сорбції важких металів. Розроблено принципові схеми вилучення іонів важких металів і органічних поллютантів з водних розчинів композиційними та модифікованими сорбентами, які можуть бути успішно використані на практиці для доочистки технологічної води системи оборотного промислового водопостачання. Проведено техніко-економічну оцінку технології вилучення іонів важких металів з використанням композиційного сорбенту КУ-2-8-М. Розрахована собівартість очищення води від іонів міді у присутності солей жорсткості становить 0,51 грн/м³ очищеної води, що в 4 рази менше, порівняно з іонообмінним методом.

Ключові слова: композиційні сорбенти, модифіковані сорбенти, селективні сорбенти, важкі метали, нафтопродукти, фенол.

SUMMARY

Khokhotva O.P. Scientific bases for the development of modified sorbents of inorganic and organic pollutants in the processes of water purification. - Qualifying scientific work, manuscript.

Dissertation for obtaining a scientific degree of Doctor of Technical Sciences (Doctor of Science) under the specialty 21.06.01 – Environmental safety – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2019.

Annotation

The thesis is devoted to the development of modified and composite sorbents based on plant, natural mineral and synthetic raw materials for the removal of residual amounts of organic pollutants and the selective extraction of heavy metal ions from waste water for application in low-waste and safe water consumption systems in industry and energy sector.

The first section presents the use of sorption treatment methods for the removal of pollutants of organic and inorganic origin at the last stage of water purification, with the removal of small residual concentrations. Adsorption is the most commonly used method to remove toxicants as it allows to achieve low residual concentrations of pollutants, up to their complete removal from water. Actual issue is the search for new, inexpensive sorbents based on natural raw materials. One of the promising directions in the field of synthesis of sorbents is the production of hybrid sorbents – composite materials made from natural mineral raw materials by their chemical modification with organic and inorganic compounds, oxidation of them or by other treatment. Synthesis of selective sorbents is one of the main areas of practical application of surface-modified materials. An analysis of the current state of the problem of wastewater treatment from petroleum products, dyes and heavy metals leads to the conclusion about the promising use of natural minerals, including modified ones, for application in water treatment systems. Despite numerous publications in this area, still many important issues remain, for example: criteria for choosing cellulosic raw materials for sorption of metal ions from solutions;

mechanisms of metal ions binding by sorbents; the possibility of predicting the efficiency of sorbents modified, by various chemical methods, in relation to metal ions; ways of materials processing after their use as sorbents of heavy metal ions. Little attention is paid to the question of the selectivity of the developed sorbents in relation to heavy metal ions.

The second section contains information about the research objects – raw materials used for modified and composite sorbents, and provides methods to obtain sorbents and to run experiments. In the section, references are given to the methods of determination of organic and inorganic pollutants and the methods of mathematical processing of the results of experiments are shown.

The third section defines the conditions for the modification of sorbents based on natural plant and mineral raw materials, carbon, synthetic mineral and polymer materials. A method of chemical modification of wood sawdust with urea solution has been developed. The change of type, concentration of functional groups and the specific surface area of the sorbent surface as a result of modification treatment were determined. A sorbent was obtained when treating sawdust with a solution of a mixture of thiocarbamide and paraform. The influence of modifying additives – activators of carbonization – ammonium salts of orthophosphoric and sulfate acids, as well as mixtures of ammonium phosphate and urea – on the sorption properties of pine sawdust in relation to copper ions has been studied. The influence of activator concentration, temperature and time of heat treatment on the efficiency of copper ion extraction from aqueous solutions is determined. A composite sorbent is created on the basis of a natural mineral base – zeolite – by deposition of humic acids on its surface. The influence of the synthesis conditions (pH and concentration of humates) of the sorbent on the depth of copper ion extraction have been determined. The modified ferrite sorbent was obtained by the addition of a solution of thiocarbamide in a mixture of iron salts during the synthesis of magnetite. The composite sorbent is synthesized on the basis of a synthetic carrier – a cation exchange resin KU-2-8, which contains magnetite nanoparticles deposited in pores. To enhance the sorption properties of a composite sorbent, its synthesis was carried out with the addition of thiocarbamide in a mixture of iron salts before contacts with KU-2-8. The method of

obtaining a composite sorbent has been developed, in which a matrix carrier is activated charcoal Filtrasorb 300, and a dispersed phase – MnO_2 . The influence of the conditions of synthesis of sorbent on the residual concentration of phenol in purified water is determined.

The fourth section presents the results of studies on the extraction of heavy metal ions by modified sorbents based on lignocellulosic raw materials. The dependence of the heavy metals sorption on the contact time at different temperatures was investigated, heavy metals sorption isotherms on modified lignocellulosic sorbents were obtained. For all samples of modified sorbents, the sorption process is best described by the pseudo-second order kinetic equation and the Langmuir isotherm equation. Sorption of heavy metal sorbents onto modified lignocellulosic materials best runs in the pH range 4-7 and is determined by the nature of the sorption centers of hydroxyl and carboxyl groups of lignocellulosic material and the electronodonor -N-, S- and P-containing groups grafted due to chemical or physical-chemical modification. The influence of one-, two- and three-charge cations- ambient electrolytes on the sorption of heavy metals from aqueous solutions has been investigated. Alkali metals do not affect the efficiency of the extraction of heavy metals. The reduction of ion exchange and increasing the share of chelation as the dominant mechanism of binding heavy metal ions by modified lignocellulosic sorbents leads to the reducing the negative impact of ions of alkaline earth metals on the efficiency of extraction of heavy metals from aqueous environments. The presence of trivalent iron significantly inhibits the sorption of copper. The main mechanism of copper ions extracting by phosphorylated carbon sorbent is chelation with lone-electron pairs of O, N, P. The process of ions Cu^{2+} extracting by samples of phosphorylated carbon sorbent was less sensitive to the presence of Ca^{2+} ions. In the presence of humates, the sorption of heavy metals by pine sawdust is significantly reduced. Sorption of heavy metals by modified carbamide sawdust was somewhat better than unmodified, although the difference in residual concentrations was significantly lower with increasing humates concentration. Metals adsorbed by modified lignocellulosic sorbents are significantly less desorbed compared to unmodified sawdust. The overall efficiency of metal extraction from water increases.

Copper ions, adsorbed by phosphorylated carbon sorbent, are notably desorbed by 0,1 M H_2SO_4 , 0,1 mol-eq/dm³ EDTA or 0,1 mol-eq/dm³ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, passed through the column, while 0,01 M H_2SO_4 and 500 mg/dm³ CaCl_2 do not show and noticeable desorption effect (< 1%). Copper ions, adsorbed by phosphorylated carbon sorbent, are notably desorbed by 0,1 M H_2SO_4 , 0,1 mol-eq/dm³ EDTA or 0,1 mol-eq/dm³ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, passed through the column, while 0,01 M H_2SO_4 and 500 mg/dm³ CaCl_2 do not show and noticeable desorption effect (< 1%).

The fifth section is devoted to the study of the properties of the obtained composite sorbents in the removal of heavy metal ions from aqueous solutions. The copper ions sorption process by composite sorbents from the chemical and diffusion kinetics point of view has been studied. The pseudo-second order kinetic model the most correctly describes the process of copper ions extraction by the obtained sorbents. Sorption of copper ions by composite zeolite-humate sorbent is limited by intraparticle diffusion processes, and sorption of copper with sorbents containing magnetite - by external diffusion. Sorption isotherms have been built, the efficiency of granular sorbents under dynamic conditions is investigated. A magnetic-active sorbent was obtained on the basis of magnetite and thiocarbamide, which exhibited the best sorption properties in relation to copper ions, compared to unmodified magnetite. Modified magnetite barely reduced its sorption properties in relation to heavy metals in the presence of large excess of calcium salts. The influence of the presence of ambient one-, two- and three-charge cations on the efficiency of copper ion extraction is investigated. The presence of such cations suppresses the process of copper extraction by zeolite-humic acids sorbent, but to a lower extent than by unmodified zeolite. Thiocarbamide-modified magnetite and composite sorbent KU-2-8-M in the process of removal of heavy metals were less sensitive to the presence of hardness salts and do not reduce their effectiveness in large excess of alkaline and alkaline-earth cations. The introduction of sulfide sulfur into the magnetite phase of the composite sorbent KU-2-8-M-T leads to a greater increase in the sorption capacity of the material compared to KU-2-8-M.

The sixth section shows the results of investigation of sorption properties of composite coal sorbent F300- MnO_2 in the processes of extraction of ions Mn^{2+} and

Fe^{2+} , organic pollutants: oil, phenol, anionic and nonionic surfactants, dyes, from aqueous solutions. The sorption isotherms of organic contaminants of various classes on F300 and F300-MnO₂ have shown that the modification with KMnO₄ solution enhances the sorption ability of coal in the case of removal of organic substances with negative ξ -potential of particles (for example, anionic surfactants). The effect of oxidative removal of pollutants is more pronounced during the process for a relatively long time (several days or weeks). The highest degree of phenol removal from water was observed in weakly acidic media: at pH 4-5 for F300-MnO₂ and 5-6 for unmodified coal F300. The kinetics of phenol sorption on F300 and F300-MnO₂ is best described by the pseudo-second order equation. Sorption of phenol on both samples of sorbents is an endothermic process. The activation energy of the sorption on F300-MnO₂ is three times higher than that of F300 (30,26 kJ/mol and 9,48 kJ/mol, respectively) and is closer to the border of the physical and chemisorption. The phenol sorption onto the F300 and F300-MnO₂ in columns can be quite accurately described by the Thomas model, which binds the substance concentration at the column output and rate of volume flow of the solution through the column. Petroleum products in water were effectively removed by synthesized composite coal sorbent. The specific sorption capacity of the F300-MnO₂ is as much as twice higher than of the unmodified F300. The method is best used at the post-treatment stage to remove residual amounts of dissolved petroleum products. The method of oxidation regeneration of activated carbon is developed.

In the seventh section the scientific bases of creation of sorbents selective for heavy metals and complex sorbents are formulated. The selectivity of the sorbent, which is reflected in the increase of the distribution coefficient of heavy metal ions between the solid phase and solution and the increase of the separation coefficient of the basic and interfering (Ca^{2+}) cations, depends on the cation exchange capacity of the sorbent, i.e. the share of the metal ions extracted due to nonspecific sorption. Selectivity increases with decreasing concentration of acidic cation exchange centers, since it eliminates the competition between heavy metal ions and alkaline and alkaline-earth metals, which actively supplant the former ones from the cation exchange centers. The ratio between nonspecific and specific sorption by

lignocellulosic sorbents can be changed by chemical interaction of acidic centers with alkaline nitrogen and sulfur-containing substances – urea, a mixture of thiourea and paraform, as well as by phosphorylation, resulting in the formation of electron-donor groups containing nitrogen, sulfur and phosphorus atoms, which are new active centers of heavy metal sorption. Principal schemes for extraction of heavy metal ions and organic pollutants from aqueous solutions by composite and modified sorbents have been developed, which can be successfully used in practice for the purification of process water in the circulating industrial water supply system. The feasibility study of the technology of extraction of heavy metal ions using the composite sorbent KU-2-8-M was carried out. The estimated cost of water treatment from copper ions in the presence of hardness salts is 0.51 UAH/m³ of purified water, which is 4 times less compared to the ion-exchange method.

Key words: composite sorbents, modified sorbents, selective sorbents, heavy metals, petroleum products, phenols.

Список публікацій здобувача:

Статті, які входять до науково-метричних баз даних та до фахових видань

1. Гомеля Н. Д. Очистка нефтесодержащих вод окислением на MnO₂ / Н. Д. Гомеля, **А. П. Хохотва** // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2006. – № 2. – С. 59-61.

2. **Хохотва А. П.** Очистка фенолсодержащих вод окислением на суспензии MnO₂ / **А. П. Хохотва**, Н. В. Мельникова // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2008. – № 5. – С. 59-61.

3. **Хохотва О. П.** Моделювання процесу видалення йонів заліза (II) у колонці з Filtrasorb 300 / **О. П. Хохотва** // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2010. – № 2. – С. 57-60.

4. **Хохотва А. П.** Адсорбция тяжелых металлов сорбентом на основе сосновой коры / **А. П. Хохотва** // Химия и технология воды. – 2010. – № 6. – С. 604-612. (Scopus).

5. **Khokhotva O.** The influence of dissolved organic carbon on sorption of heavy metals on urea-modified pine bark / **O. Khokhotva**, S. Waara // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – Vol. 173. – P. 689-696. (**Scopus**). (*Іноземне видання*).

6. **Khokhotva O.** The effect of environmental conditions on the stability of heavy metal filter material complex as assessed by the leaching of adsorbed metal ions / **O. Khokhotva**, S. Waara // *Environmental Pollution*. – 2011. – Vol. 159. – № 6. – P. 1461-1463. (**Scopus**). (*Іноземне видання*).

7. **Хохотва А. П.** Кинетика и термодинамика процесса удаления фенола на угле Filtrasorb 300 / **А. П. Хохотва**, Н. В. Панасюк // *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. – № 6. – 2011. – С. 54-57.

8. Антоненко Л. П. Очищення води від іонів міді нанопорошками / Л. П. Антоненко, Н. В. Чучуліна, **О. П. Хохотва**, Т. І. Демишок, О. М. Боженко // *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут»*. Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2011. – № 1. – С. 80-83.

9. **Хохотва О. П.** Видалення йонів міді (II) сорбентом із тирси липи / **О. П. Хохотва**, С. В. Тернова // *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут»*. Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2012. – № 1. – С. 56-60.

10. **Хохотва О. П.** Видалення з води іонів міді модифікованим феритним сорбентом / **О. П. Хохотва**, Ю. І. Аветісян // *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки*. – 2014. – № 23. – С. 133-136.

11. **Хохотва О. П.** Соснова тирса: дослідження фізико-хімічних характеристик сорбенту / **О. П. Хохотва**, Ю. І. Аветісян, А. В. Дегтярьова // *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут»*. Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2014. – № 1. – С. 93-96.

12. Антоненко Л. П. Исследование влияния реконструкции нанопорошка на адсорбцию ионов меди / Л. П. Антоненко, **А. П. Хохотва**, Ю. Н. Заднипрянец, В. В. Тимошенко, Т. И. Демьшок, О. Н. Дзюбак // *Вісник НТУ «ХП»*. Механіко-технологічні системи та комплекси. – 2014. – № 60 (1102). – С.3-8. (**Index Copernicus, WorldCat**).

13. Аветисян Ю. И. Синтез композиционного сорбента для удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод / Ю. И. Аветисян, **А. П. Хохотва** // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2015. – Т. 4. – № 10(76). – С. 4-8. (**Scopus, Index Copernicus, WorldCat**).

14. **Хохотва О. П.** Використання композиційного сорбенту цеоліт-гумінові кислоти для вилучення іонів міді з водних розчинів / **О. П. Хохотва**, О. І. Кондратенко, К. О. Шкель // Вісник НТУ «ХПІ». Нові рішення в сучасних технологіях. – 2016. – №18 (1102). – С. 180-185. (**Index Copernicus, WorldCat**).

15. **Хохотва А. П.** Влияние поверхностных свойств модифицированной сосновой коры на механизм сорбции тяжелых металлов из водных сред / **А. П. Хохотва**, Л. Йохансон-Вестхольм // Химия и технология воды. – 2017. – Т. 39. – № 3. – С. 270-282. (**Scopus**).

16. **Хохотва А. П.** Фосфорилированный углеродный сорбент для очистки воды от тяжелых металлов / **А. П. Хохотва**, К. А. Малыхина, П. В. Лиштва, Я. А. Федорок // Вестник НТУ «ХПИ». Новые решения в современных технологиях. – 2017. – № 7 (1229). – С. 205-210. (**Index Copernicus, WorldCat**).

17. **Хохотва О. П.** Сорбційне видалення іонів Cu(II) сосною тирсою, модифікованою тіокарбамідом і параформом / **О. П. Хохотва**, П. В. Лиштва // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. – 2017. – № 28. – С. 358-365.

18. **Хохотва О. П.** Дослідження властивостей фосфорильованого сорбенту при вилученні іонів Cu(II) в присутності солей жорсткості / **О. П. Хохотва**, П. В. Лиштва // Вісник НТУ «ХПІ». Нові рішення в сучасних технологіях. – 2018. – № 9 (1285). – С. 256-262. (**Index Copernicus, WorldCat**).

19. **Хохотва О. П.** Використання модифікованих і композиційних феритних сорбентів для селективного вилучення Cu^{2+} / **О. П. Хохотва**, Л. І. Бутченко, М. Д. Гомеля // Технічні науки та технології. – 2018. – № 1 (11). – С. 264-272. (**Index Copernicus, WorldCat**).

20. **Хохотва О. П.** Очищення нафтовмісних вод окисленням на композиційному вугільному сорбенті / **О. П. Хохотва** // Вісник НТУ «ХПІ». Нові рішення в сучасних технологіях. – 2018. – № 26 (1302). – С. 109-114. (**Index Copernicus**).

21. **Хохотва О. П.** Вилучення Cu(II) композиційним цеоліт-гуміновим сорбентом у присутності сторонніх електролітів / **О. П. Хохотва**, Л. І. Бутченко // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2018. – № 4. – С. 23-27. (**Index Copernicus**).

22. **Хохотва О. П.** Окислення поверхнево-активних речовин на композиційному вугільному сорбенті / **О. П. Хохотва** // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. – 2018. – № 29. – С. 46-52.

23. **Хохотва А. П.** Сорбция меди и никеля фосфорилированными сорбентами в статических условиях / **А. П. Хохотва**, К. С. Маслянка // Вестник НТУ «ХПИ». Новые решения в современных технологиях. – 2019. – № 5 (1330). – С. 169-174. (**Index Copernicus, WorldCat**).

Патенти на корисну модель

24. Патент на корисну модель № 27814 Україна, МПК (2006) B01D 39/00, B01J 20/00, B01J 20/30, C02F 1/00. Спосіб отримання фільтруючого матеріалу для видалення органічних речовин з води / **Хохотва О. П.**, Мельникова Н. В. // № 200708630; Заявл. 27.07.2007; Опубл. 12.11.2007, Бюл. № 21.

25. Патент на корисну модель № 98737 Україна, МПК C02F 1/62, B01J 20/00. Спосіб отримання композитного матеріалу для видалення іонів важких металів з води / **Хохотва О. П.**, Аветісян Ю. І. // № 201411040; Заявл. 09.10.2014; Опубл. 12.05.2015, Бюл. № 9.

26. Патент на корисну модель № 119760 Україна, МПК C02F 101/20, B01J 20/30, B01J 20/24. Спосіб отримання композиційного гранульованого гумінового сорбенту на мінеральному носії для видалення важких металів з води / Гомеля М. Д., **Хохотва О. П.**, Присікайло О. І. // № 201703051; Заявл. 31.03.2017. Опубл. 10.10.2017, Бюл. № 19.

Тези доповідей

27. **Хохотва А. П.** Очистка вод от нефтепродуктов фильтрованием через зернистую окислительную загрузку // **А. П. Хохотва** // Екологія. Людина. Суспільство: матеріали ІХ Міжнародної науково-практичної конференції

студентів, аспірантів та молодих вчених, 17-19 травня 2006 р. – Київ, 2006. – С. 142.

28. **Хохотва О. П.** Окислення поверхнево-активних речовин на модифікованому вугіллі / **О. П. Хохотва**, Є. В. Краснова // Екологія. Людина. Суспільство: матеріали X Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 16-21 травня 2007 р. – Київ, 2007. – С. 106-107.

29. **Хохотва А. П.** Очистка вод от фенола окислением на MnO_2 / **А. П. Хохотва**, Н. В. Мельникова // Екологія. Людина. Суспільство: матеріали X Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 16-21 травня 2007 р. – Київ, 2007. – С. 105.

30. **Хохотва А. П.** Очистка сточных вод от фенола окислением на модифицированном активированном угле / **А. П. Хохотва**, Н. В. Мельникова // Екологія. Людина. Суспільство: матеріали XI Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 13-17 травня 2008 р. – Київ, 2008. – С. 151-152.

31. **Хохотва А. П.** Обезвреживание фенолов на активной окислительной загрузке / **А. П. Хохотва**, Н. В. Панасюк // Екологія. Людина. Суспільство: матеріали XII Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених. 13-17 травня 2009 р. – Київ, 2009. – С. 198.

32. **Khokhotva O.** Urea treated pine bark – a low cost sorbent with improved metal sorption characteristics / **O. Khokhotva**, S. Waara // Ecological Engineering: Proceedings of Polish Scientific Conference, 6-8 September 2009. – Gdansk, 2009.

33. **Хохотва А. П.** Эффективность обезвреживания фенола на окислительной загрузке при различных температурах / **А. П. Хохотва**, Н. В. Панасюк // Екологія. Людина. Суспільство: матеріали XIII Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 19-23 травня 2010 р. – Київ, 2010. – С. 251-252.

34. **Khokhotva O.** The impact of changing environmental conditions on the retention of heavy metals adsorbed by pine bark / **O. Khokhotva** // Linnaeus ECO-TECH'10: Proceedings of International Conference on Technologies for Waste and

Wastewater Treatment, Energy from Waste, Remediation of Contaminated Sites and Emissions Related to Climate, 22-24 November 2010. – Kalmar, 2010.

35. **Хохотва О. П.** Сорбційне видалення іонів міді (II) тирсою липи, модифікованою карбамідом / **О. П. Хохотва**, С. В. Тернова // Екологія. Людина. Суспільство: матеріали XIV Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 19-23 травня 2011 р. – Київ, 2011. – С. 109-110.

36. **Khokhotva O.** Sorbent based on pine saw dust for the removal of copper (II) ions / **O. Khokhotva** // Ecobaltica' 2012: Proceedings of IX international youth science environmental forum, 29-30 November 2012. – St. Petersburg, 2012.

37. **Хохотва О. П.** Вплив солей на процес сорбції іонів міді (II) тирсою липи, модифікованою карбамідом / **О. П. Хохотва**, С. В. Тернова // Екологія. Людина. Суспільство: матеріали XV Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 28-30 вересня 2012 р. – Київ, 2012. – С. 32-33.

38. **Khokhotva O.** Sorbent based on linden saw dust for the removal of copper (II) ions / **O. Khokhotva** // Linnaeus ECO-TECH'12: Proceedings of International Conference on Natural Sciences and Environmental Technologies for Waste and Wastewater Treatment, Remediation, Emissions Related to Climate, Environmental and Economic Effects, 26-28 November 2012. – Kalmar, 2012.

39. **Khokhotva O. P.** Removal of copper ions by modified ferritic sorbent / **O. P. Khokhotva**, I. I. Avetisian // Ecobaltica' 2013: Proceedings of X international youth science environmental forum, 6-7 December 2013. – St. Petersburg, 2013.

40. **Хохотва О. П.** Розробка селективного сорбенту для видалення іонів міді (II) з водних розчинів / **О. П. Хохотва**, Ю. І. Аветісян // Екологія. Людина. Суспільство: матеріали XVII Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 21-23 травня 2014 р. – Київ, 2012. – С. 70-71.

41. **Хохотва О. П.** Сорбційне видалення іонів міді (II) хімічно модифікованою сосною тирсою / **О. П. Хохотва**, А. В. Дегтярьова // Екологія. Людина. Суспільство: матеріали XVII Міжнародної науково-

практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 21-23 травня 2014 р. – Київ, 2012. – С. 130-131.

42. **Хохотва А. П.** Удаление ионов меди из воды ферромагнитным сорбентом / **А. П. Хохотва**, Нгуен Тхи Нюнг // Екологія. Людина. Суспільство: матеріали XVII Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 21-23 травня 2014 р. – Київ, 2012. – С. 110.

43. Аветісян Ю. І. Композиційний сорбент для видалення іонів важких металів зі стічних вод / Ю. І. Аветісян, **О. П. Хохотва** // ЕКОЛОГІЯ-2015: матеріали V Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю, 23-26 вересня 2015 р. – Вінниця, 2015. – С. 160.

44. Аветісян Ю. І. Розробка стійкого сорбенту для видалення іонів важких металів / Ю. І. Аветісян, **О. П. Хохотва** // Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції, 8-11 жовтня 2014 р. – Київ, 2014. – С. 35-36.

45. Аветісян Ю. І. Исследование свойств и структуры композиционного сорбента КУ-2-8-феррит / Ю. І. Аветісян, **О. П. Хохотва** // Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції, 28-30 жовтня 2015 р. – Київ, 2015. – С. 54-56.

46. **Хохотва О. П.** Сорбція іонів Cu^{2+} з води фосфорильованою деревиною / **О. П. Хохотва**, А. Р. Шостак // Екологічна безпека держави: тези доповідей X Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів, 21 квітня 2016 р. – Київ, 2016. – С. 94.

47. **Хохотва О. П.** Сорбція іонів міді композиційним сорбентом / **О. П. Хохотва**, О. О. Томін // Екологічна безпека держави: тези доповідей X Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів, 21 квітня 2016 р. – Київ, 2016. – С. 89.

48. **Хохотва О. П.** Цеоліт-гуміновий сорбент для вилучення важких металів з води / **О. П. Хохотва**, О. І. Кондратенко // Екологічна безпека держави: тези доповідей X Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів, 21 квітня 2016 р. – Київ, 2016. – С. 68.

49. Shkel K. The use of composite sorbent zeolite-humic acids for copper removal from water / K. Shkel, **О. Khokhotva** // AQUA 2016: Proceedings of

XXXVI International Bolesław Krzysztofik Symposium, 2-3 June 2016. – Płock, 2016. – P. 33-37.

50. **Хохотва О. П.** Вплив розчинених солей на ефективність вилучення іонів Cu^{2+} композиційним сорбентом цеоліт-гумінові кислоти / **О. П. Хохотва**, О. І. Присікайло // Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції, 26-28 жовтня 2016 р. – Київ, 2016. – С. 179-181.

51. **Khokhotva O.** The use of composite sorbent zeolite-humic acids for copper removal from water / **O. Khokhotva** // Linnaeus ECO-TECH 2016: Proceedings of International Conference on Natural Sciences and Technologies for Waste and Wastewater Treatment, Remediation, Emissions Related to Climate, Environmental and Economic Effects, 21-23 November 2016. – Kalmar, 2016.

52. **Хохотва О. П.** Сорбційне видалення іонів Cu(II) сосною тирсою, модифікованою тіокарбамідом і параформом / **О. П. Хохотва**, П. В. Лиштва // Екологічна безпека держави: тези доповідей XII Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів, 19 квітня 2018 р. – Київ, 2018. – С. 174-175.

53. **Хохотва О. П.** Вилучення іонів важких металів з води за допомогою фосфоровмісного вуглецевого сорбенту / **О. П. Хохотва**, К. А. Малихіна, П. В. Лиштва // Сучасні проблеми біології, екології та хімії: матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції, 26-28 квітня 2017 р. – Запоріжжя, 2017. – С. 271-273.

54. **Хохотва О. П.** Вплив солей Ca^{2+} на сорбцію іонів Cu^{2+} фосфорильованим вуглецевим сорбентом / **О. П. Хохотва**, П. В. Лиштва, К. А. Малихіна // Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції, 26-27 жовтня 2017 р. – Київ, 2017. – С. 216-218.

55. **Хохотва О. П.** Використання фосфорильованих сорбентів для вилучення важких металів з води / **О. П. Хохотва**, Д. В. Хмарський // Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку: матеріали VIII Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції, 12-20 листопада 2018 р. – Ірпінь, 2017. – С. 287-290.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	26
ВСТУП	27
РОЗДІЛ 1 СОРБЦІЙНІ МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД	35
1.1 Вилучення нафтопродуктів з води сорбційними методами	38
1.1.1 Нафтові сорбенти	39
1.1.2 Фільтруючі матеріали	47
1.1.3 Сорбенти для видалення розчинених нафтопродуктів	51
1.1.4 Сорбенти для вилучення органічних забруднень	55
1.2 Використання сорбційних технологій для очищення стічних вод від важких металів	57
1.2.1 Синтетичні сорбенти важких металів	58
1.2.2 Сорбенти важких металів на основі мінеральної сировини.....	59
1.3 Композиційні сорбенти для видалення органічних речовин та іонів важких металів з промислових і стічних вод	64
1.3.1 Сорбенти на основі хітозану	65
1.3.2 Сорбенти на основі іонообмінних смол.....	67
1.3.3 Сорбенти на основі природних мінеральних матеріалів.....	68
1.3.4 Композиційні сорбенти на основі лігноцелюозних матеріалів.....	72
1.3.5 Гумат-вмісні композиційні сорбенти.....	73
1.4 Отримання сорбентів з відходів переробки природної сировини та їх модифікування	76
1.4.1 Модифікування сорбентів на основі відходів деревообробного та аграрного виробництва	77
1.4.2 Модифікування сорбентів на основі мінеральної сировини.....	84
Висновки до розділу 1	87
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	88
2.1 Характеристика об'єктів дослідження	88
2.2 Методи отримання модифікованих та композиційних сорбентів	90
2.2.1 Методи отримання модифікованих сорбентів з лігноцелюозної сировини	90
2.2.2 Отримання композиційного сорбенту на основі цеоліту	92

	22
2.2.3 Отримання композиційного сорбенту на основі активованого вугілля	92
2.2.4 Отримання композиційного сорбенту на основі іонообмінної смоли	92
2.2.5 Отримання дрібнодисперсних мінеральних сорбентів	93
2.3 Методики проведення експериментів	93
2.3.1 Дослідження фізико-хімічних характеристик сорбентів	93
2.3.2 Кінетика та ізотерми сорбції важких металів	95
2.3.3 Вплив температури і рН на вилучення важких металів з водних розчинів	95
2.3.4 Сорбція важких металів з їх багатокomпонентних сумішей	96
2.3.5 Вплив сторонніх електролітів на сорбційне вилучення важких металів	98
2.3.6 Сорбція важких металів у динамічних умовах	99
2.3.7 Вивчення процесів десорбції важких металів модифікованими і немодифікованими сорбентами	99
2.3.8 Вилучення з води нафти, фенолу, ПАР і барвників	102
2.3.9 Визначення умов регенерації сорбентів	105
2.4 Методи контролю вмісту забруднюючих речовин у воді	107
2.5 Математична обробка отриманих експериментальних даних	108
2.6 Статистична обробка результатів експериментів	110
Висновки до розділу 2	111
РОЗДІЛ 3 МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА МОДИФІКАЦІЇ СОРБЕНТІВ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ПОЛЮТАНТІВ З ВОДИ	112
3.1 Модифікування відходів деревини розчином карбаміду та тіокарбаміду	112
3.2 Модифікування відходів деревини карбонізацією в присутності активаторів	127
3.3 Отримання нових композиційних сорбентів на основі мінеральної сировини (цеоліт-гумінові кислоти)	138
3.4 Отримання модифікованого феритного сорбенту	141

	23
3.5 Отримання композиційного сорбенту на основі іонообмінної смоли КУ- 2-8	142
3.6 Отримання композиційного сорбенту осадженням MnO_2 на активованому вугіллі	145
Висновки до розділу 3	149
РОЗДІЛ 4 ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ МОДИФІКОВАНИМИ ЛІГНОЦЕЛЮЛОЗНИМИ СОРБЕНТАМИ	151
4.1 Дослідження процесу сорбції важких металів деревною тирсою модифікованою карбамідом	151
4.1.1 Залежність сорбції від рН середовища і концентрації важких металів	151
4.1.2 Вилучення іонів важких металів в присутності сторонніх електролітів	164
4.1.3 Вилучення іонів важких металів в присутності гуматів	167
4.1.4 Дослідження десорбції важких металів з модифікованого лігноцелюлозного сорбенту у статичних і динамічних умовах	172
4.1.5 Вплив кліматичних умов навколишнього середовища на десорбцію важких металів з модифікованого лігноцелюлозного сорбенту	177
4.2 Дослідження процесу сорбції важких металів деревною тирсою модифікованою тіокарбамідом і параформом	180
4.2.1 Ізотерми сорбції, залежність сорбції від температури	180
4.2.2 Вплив солей Ca^{2+} та Fe^{3+} на процес сорбції Cu^{2+} модифікованою та немодифікованою тирсою	188
4.3 Дослідження вилучення іонів важких металів фосфорильованим вуглецевим сорбентом	191
4.3.1 Кінетика, ізотерми сорбції	191
4.3.2 Дослідження сорбції іонів важких металів сорбентом, отриманим з використання активатора карбонізації $(NH_4)_3PO_4 + CO(NH_2)_2$	199
4.3.3 Дослідження впливу солей Ca^{2+} на сорбцію іонів Cu^{2+} фосфорильованим вуглецевим сорбентом	206
4.3.4 Десорбція іонів Cu^{2+} розчинами кислот, солей та комплексоутворювачів	210

	24
Висновки до розділу 4	213
РОЗДІЛ 5 ОЧИЩЕННЯ ВОДИ КОМПОЗИЦІЙНИМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВІ ЦЕОЛІТІВ І ФЕРИТІВ	215
5.1 Дослідження процесу сорбції важких металів на цеолітному композиційному сорбенті	215
5.1.1 Кінетика, ізотерми сорбції іонів Cu^{2+} композиційним сорбентом Ц-ГК та немодифікованим цеолітом	215
5.1.2 Вплив концентрації іонів Na^+ , Ca^{2+} та Fe^{3+} на процес сорбції іонів Cu^{2+} композиційним сорбентом Ц-ГК та немодифікованим цеолітом....	221
5.1.3 Сорбція іонів Cu^{2+} сорбентом Ц-ГК в динамічних умовах	225
5.1.4 Дослідження сорбції Fe^{2+} цеолітними сорбентами у статичних і динамічних умовах	227
5.1.5 Дослідження умов регенерації цеоліт-гуматного композиційного сорбенту	234
5.2 Дослідження процесів вилучення важких металів феритними сорбентами	235
5.3 Дослідження сорбційних властивостей композиційних сорбентів на основі катіоніту КУ-2-8 по відношенню до важких металів	240
5.3.1 Дослідження процесу сорбції важких металів у статичних умовах	240
5.3.2 Дослідження сорбційних властивостей композиційних сорбентів у динамічних умовах	244
5.3.3 Вилучення іонів Cu^{2+} композиційним сорбентом КУ-2-8-М в присутності солей кальцію	248
Висновки до розділу 5	250
РОЗДІЛ 6 ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВУГЛЕЦЕВИМ СОРБЕНТОМ FILTRASORB 300, МОДИФІКОВАНИМ ДИОКСИДОМ МАРГАНЦЮ ...	251
6.1 Дослідження процесів знезалізнення та деманганації на композиційному сорбенті F300- MnO_2	251
6.1.1 Ізотерми сорбції іонів Mn^{2+}	251
6.1.2 Дослідження процесів видалення Fe^{2+} в динамічних умовах.....	253
6.2 Дослідження процесів сорбційного вилучення фенолу композиційним сорбентом F300- MnO_2	256

	25
6.3 Окислення компонентів нафти на твердому окиснику	270
6.4 Дослідження процесів сорбційного вилучення ПАР композиційним сорбентом F300-MnO ₂	271
6.4.1 Видалення сульфонолу НП-3 з водних розчинів	271
6.4.2 Видалення ОП-7 з водних розчинів	278
6.5 Дослідження процесів сорбційного вилучення барвників композиційним сорбентом F300-MnO ₂	282
6.5.1 Видалення анілінового синього з водних розчинів	282
6.5.2 Видалення метиленового синього з водних розчинів	285
Висновки до розділу 6	286
РОЗДІЛ 7 РОЗРОБКА КОМПЛЕКСНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ВИЛУЧЕННЯ З ВОДИ ОРГАНІЧНИХ І НЕОРГАНІЧНИХ ПОЛЮТАНТІВ	288
7.1 Наукові основи створення селективних сорбентів комплексної дії ..	288
7.2 Технології очистки оборотних промислових вод від іонів важких металів у присутності іонів жорсткості та розчинених органічних сполук	293
7.3 Техніко-економічна оцінка технології вилучення іонів важких металів з використанням композиційного сорбенту КУ-2-8-М	296
7.3.1 Витрати на очищення води за традиційною іонообмінною технологією	296
7.3.2 Витрати на очищення води при використанні композиційного сорбенту на основі катіонообмінної смоли	297
Висновки до розділу 7	299
ВИСНОВКИ	300
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	303
Додаток А. Похибки вимірювання експериментальних величин.....	351
Додаток Б. Формульне представлення графічних залежностей та достовірність апроксимації	356
Додаток В. Акти промислових випробувань з оцінки ефективності очищення стічних вод.....	366

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АВ – активоване вугілля

БВ – базальтове волокно

ВНТ – вуглецеві нанотрубки

ГДК – гранично-допустима концентрація

ГК – гумінові кислоти

ГР – гумінові речовини

ДМР – допоміжна магнітна речовина

ДПВ – деревно-полістирольний волокнистий матеріал

МВ – модифіковане вугілля

МЖ – метаніловий жовтий

МС – метиленовий синій

НМВ – немодифіковане вугілля

НПЗ – нафтопереробний завод

ПАР – поверхнево-активна речовина

ПДОЄ – повна динамічна обмінна ємність

РОВ – розчинений органічний вуглець

ТЕС – теплоелектростанція

ТНЗ – точка нульового заряду

ТРГ – терморозширений графіт

TOTH – the total concentration of consumed protons – загальна концентрація приєднаних протонів

WSOS/DF – weighted sum of squares of the difference in value between model simulations and experimental data points / the degree of freedom, зважена сума квадратів нев'язок, поділена на число ступенів свободи

ВСТУП

Актуальність теми. Поширення забруднюючих речовин у водних об'єктах набуло глобальних масштабів. Так, за даними Центральної геофізичної обсерваторії, в притоках Дніпра (Прип'яті, Тетереві, Ірпені, Десні) вміст заліза, марганцю і міді в окремих випадках перевищує гранично-допустиму концентрацію (ГДК) відповідно у 18, 57 і 40 разів. У притоках Дністра ГДК по міді перевищено в 41 раз, а по марганцю – в 29 разів. Крім того, в дніпровських водосховищах – Київському, Каховському, Кременчуцькому – концентрація цих елементів інколи перевищує норму в 80 разів. Основними причинами забруднення поверхневих водойм є скиди недостатньо очищених промислових і комунально-побутових стічних вод, потрапляння забруднюючих речовин з поверхневим стоком із забудованих територій та сільськогосподарських угідь.

Проблема запобігання шкідливого впливу, очищення води від поліутантів з метою повернення її у виробничий цикл і зниження споживання свіжої води з поверхневих і підземних джерел є актуальною для всього світу. Іони важких металів та нафтопродукти відносяться до пріоритетних речовин, що забруднюють атмосферне повітря, ґрунти, поверхневі води і спричиняють токсичну дію при низьких концентраціях. Основними антропогенними джерелами їх надходження в навколишнє середовище є гальванічні виробництва, підприємства машинобудівної, нафтопереробної галузі. Проблема комплексного очищення промислових оборотних вод від цих елементів і органічних сполук є актуальною і розробка нових сорбентів має велике наукове і практичне значення. Найбільш перспективними є замкнуті системи водопостачання, які ґрунтуються на методах глибокої очистки. Серед них за інтегрованим критерієм ціна-якість провідні позиції займають сорбційні методи.

У зв'язку з цим ведуться наукомісткі розробки сорбційних матеріалів, які дозволяють комплексно вилучати забруднювачі різної хімічної природи до практично повного їх поглинання. Відносно недорогі універсальні сорбенти,

здатні очищувати воду від іонів важких металів та інших забруднювачів, практично відсутні. Дослідження і розробка простих та технологічних способів очищення забруднених вод промислових підприємств з метою захисту водних об'єктів становлять безсумнівний інтерес.

Сорбційні методи широко використовуються для очищення виробничих стічних вод, однак у цій галузі існує ряд проблем, до найбільш істотних з яких належать: недостатня сорбційна ємність матеріалів, низька селективність сорбентів, утилізація важких металів з відходів. Одним з підходів є синтез і використання композиційних сорбентів на основі природних мінеральних та полімерних, а також синтетичних полімерних матеріалів, селективних до іонів важких металів і нечутливих до інших іонів, таких, як солі жорсткості. Вилучення залишкових кількостей органічних полютантів можна інтенсифікувати, поєднуючи окислення з сорбційним методом.

Оскільки у стічних водах промислових підприємств містяться, як правило, забруднюючі речовини різної природи, перспективним є також створення комплексних сорбентів, здатних одночасно як до адсорбції неполярних речовин, так і до поглинання іонів металів.

Безсумнівний інтерес представляє використання целюлозовмісних матеріалів – відходів деревообробної промисловості як сорбентів іонів важких металів внаслідок наявності відновлюваної сировинної бази, низької її вартості, можливого використання відходів. Однак такі матеріали, як правило, мають невисоку швидкість сорбції, низьку селективність і малу сорбційну ємність. Тому їх застосування як сорбентів вимагає попереднього модифікування. Гетерокапілярна структура деревини з її розвиненою внутрішньою поверхнею зберігається у відходах її переробки, що дозволяє використовувати ці відходи як сорбційні матеріали різноманітного призначення.

Таким чином, розробка ефективних і екологічно безпечних сорбентів та технологій на основі целюлозних матеріалів є актуальною проблемою, вирішення якої можливе за рахунок формування на полісахаридних полімерах нових функціональних груп, здатних міцно зв'язувати іони важких металів.

Важливим напрямком розробки сорбентів є застосування спрямованого модифікування природних целюлозовмісних матеріалів, що приводить до іммобілізації на целюлозній матриці сорбційно-активних центрів, які є фрагментами комплексонів, для збільшення їх сорбційної ємності, селективності і скорочення часу сорбції.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського” за пріоритетним напрямком “Збереження навколишнього середовища та сталий розвиток” на замовлення Міністерства освіти і науки України в межах держбюджетних науково-дослідних робіт: “Розробка наукових основ хімічної технології очищення вод від пріоритетних екологічно-небезпечних забруднювачів сорбційно-каталітичними методами” (номер держреєстрації 0108U000674); “Розробка нових реагентів, матеріалів та технологій водоочищення для замкнутих водоциркуляційних систем” (номер держреєстрації 0114U000546); “Захист поверхневих водойм від забруднення біогенними елементами та іонами важких металів” (номер держреєстрації 0116U003766).

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є створення наукових засад синтезу композиційних сорбентів на основі природних, синтетичних матеріалів та спрямованого модифікування лігноцелюлозної сировини і встановлення фізико-хімічних закономірностей процесу розподілу органічних полютантів (нафтопродуктів, фенолу, барвників) та іонів важких металів в гетерофазних системах сорбент–водний розчин для забезпечення ефективного використання води у промислових системах оборотного водопостачання і захисту природних водойм від антропогенного забруднення.

Для досягнення поставленої мети були поставлені такі завдання:

— розробити методи отримання азото- сірко-, фосфоровмісних сорбентів з лігноцелюлозної сировини;

– дослідити кислотно-основні властивості модифікованих лігноцелюлозних сорбентів, обґрунтувати механізм сорбції іонів металів і розробити фізико-хімічні основи їх вилучення з водних середовищ лігноцелюлозними сорбентами;

– визначити адсорбційну здатність модифікованих лігноцелюлозних сорбентів та композиційних сорбентів на основі іонообмінної смоли і цеоліту щодо іонів важких металів;

– провести дослідження сорбції іонів d-металів з водних середовищ розробленими сорбентами з багатокомпонентних розчинів у присутності сторонніх заважаючих органічних та неорганічних речовин;

– розробити методи отримання композиційного сорбенту на основі природної мінеральної (цеоліту) та синтетичної (катіоніту) сировини;

– розробити метод отримання композиційного сорбенту з окислювальними властивостями та дослідити його ефективність для вилучення органічних поллютантів та іонів-відновників.

Об'єктом дослідження є процеси осадження, кислотно-основної та окисно-відновної взаємодії, карбонізації, які відбуваються при одержанні композиційних і модифікованих сорбентів; вивчення складу одержаних сорбентів; процеси окиснення, фізичної та хімічної сорбції забруднюючих речовин з води при очищенні модельних та стічних вод.

Предметом дослідження є природні лігноцелюлозні та мінеральні, штучні матеріали і сорбенти, отримані на їх основі.

Методи дослідження. Кислотно-основні властивості лігноцелюлозних сорбентів і склад композиційних сорбентів визначали титриметричним методом. Елементний склад лігноцелюлозних матеріалів до і після модифікації досліджувався фотометричним методом, а також методом кількісного автоматичного CHN-напівмікроаналізу на хроматографі CarloErba NA1500. Метод рентгеноспектрального мікрозондового аналізу на растровому електронному мікроскопі Selmi PEM-106И був застосований для встановлення розподілу елементів за товщиною матеріалу у композиційному сорбенті на

основі катіоніту. Для визначення концентрацій забруднюючих речовин в даній роботі були використані спектрофотометричний, фотоколориметричний, титриметричний методи аналізу. Для оцінки похибки експериментальних результатів були використані математичні методи обробки.

Наукова новизна одержаних результатів:

- розроблено наукові основи спрямованого хімічного та фізико-хімічного модифікування лігноцелюлозних матеріалів з метою введення в структуру поверхневих функціональних груп гетероатомів азоту, сірки і фосфору, що дозволяють створювати нові матеріали з високою сорбційною здатністю і селективністю відносно іонів важких металів в присутності конкуруючих іонів жорсткості;
- вперше виконані комплексні систематичні дослідження сорбційних властивостей природних і модифікованих лігноцелюлозних матеріалів відносно іонів важких металів та встановлено фізико-хімічні закономірності розподілу d-металів в гетерофазній системі біополімер - водний розчин;
- встановлено вплив складу целюлозовмісних матеріалів, кислотно-основних і комплексоутворюючих властивостей функціональних груп на процес сорбції іонів важких металів з водних розчинів, отримано нові експериментальні дані щодо сорбційних характеристик модифікованих природних сорбентів;
- вивчено умови синтезу і отримано фосфоровмісний вуглецевий сорбент внаслідок часткової карбонізації деревної тирси в присутності активаторів, який є ефективним при вилученні катіонів важких металів;
- отримано новий композиційний сорбент цеоліт-гумінові кислоти на основі природної мінеральної сировини, показана його ефективність при вилученні іонів важких металів у статичних і динамічних умовах;
- отримано модифікований тіокарбамідом синтетичний магнетит та синтезовано новий композиційний сорбент на основі катіоніту з активною фазою магнетиту, які є високоефективними при вилученні іонів важких металів і практично не знижують своєї ємності в присутності багатократного надлишку солей кальцію;

- вперше показана роль специфічної і неспецифічної сорбції у механізмі вилучення іонів важких металів з води та підвищенні селективності процесу;
- розроблено новий композиційний сорбент на основі активованого вугілля Filtrasorb 300 шляхом осадженням у його порах діоксиду мангану та показано його ефективність при видаленні з води фенолу, нафтопродуктів, поверхнево-активних речовин, барвників та неорганічних катіонів-відновників.

Практичне значення одержаних результатів полягає у розробці сорбентів для доочистки води від забруднювачів (важких металів, нафтопродуктів, фенолу, поверхнево-активних речовин, барвників) за їх відносно низьких, але екологічно значимих концентрацій, які перевищують величину ГДК. Очищену воду можна скидати у поверхневі водойми або повертати у виробництво як технічну воду.

Результати виконаних в роботі систематичних досліджень по встановленню закономірностей впливу різних чинників (рН середовища, температури розчину, концентрації сторонніх електролітів та розчиненого органічного вуглецю) на ефективність вилучення поллютантів у гетерогенній системі водний розчин-сорбент дозволяють підібрати умови проведення сорбційного процесу для конкретної технологічної задачі.

Натурні випробування розроблених сорбентів на ПАТ "Вінницький завод "Маяк" (фосфорильований вуглецевий сорбент) та "Укрграфіт" (композиційний сорбент F300-MnO₂) показали, що ряд отриманих вперше сорбентів може бути використаний у промисловості для очищення оборотних вод від іонів важких металів та органічних поллютантів (фенолів, нафтопродуктів). Оформлені відповідні акти випробувань.

Результати дисертаційного дослідження використовуються в курсах лекцій, при виконанні дипломних та магістерських робіт в Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Особистий внесок здобувача. Автором дисертації визначено мету і задачі досліджень, сформульовані основні наукові ідеї, виконані

експериментальні дослідження, проведена інтерпретація, математична обробка та теоретичні узагальнення отриманих результатів. Основні результати досліджень, представлених в дисертаційній роботі, опубліковано в наукових працях, наведених в списку публікацій автореферату [1–55].

Особистий внесок здобувача:

- визначено умови видалення розчинних компонентів нафти методом гетерофазного окиснення на діоксиді мангану [1, 20, 27];
- досліджено вплив різних чинників на окиснення фенолу суспензією діоксиду мангану [2, 29];
- синтезовано композиційний сорбент з окиснювальними властивостями на основі активованого вугілля та вивчено його ефективність при вилученні фенолу [7, 24, 30, 31];
- досліджено процеси знезалізнення води на композиційному вуглецевому сорбенті [3];
- досліджено ефективність вилучення аніонних і неіоногенних поверхнево-активних речовин композиційним вугільним сорбентом [22, 28];
- розроблено метод синтезу модифікованого феритного сорбенту та досліджено його сорбційні властивості [10, 19, 39, 42];
- розроблено новий спосіб синтезу композиційного сорбенту з активною феритною фазою на основі сильнокислотного катіоніту та вивчено ефективність вилучення іонів важких металів у статичних і динамічних умовах [13, 25, 40, 42-45, 47];
- розроблено нові методи хімічної модифікації лігноцелюлозної сировини з метою отримання сорбентів та вивчено їх сорбційні властивості в процесах вилучення іонів важких металів, визначено вплив сторонніх електролітів, розчинених гуматів, умов роботи фільтру [4, 5, 6, 9, 11, 15, 17, 32-38, 41, 52, 55];
- розроблено спосіб отримання фосфорильованого вуглецевого та досліджено процеси вилучення іонів важких металів [16, 18, 23, 46, 53, 54];
- розроблено спосіб синтезу цеоліт-гумінового композиційного сорбенту та визначено його ефективність у процесах видалення іонів важких металів [14, 21, 26, 48-51].

Апробація результатів дисертації. Основні положення, наукові результати теоретичних та експериментальних досліджень за напрямком дисертації доповідалися на 23 міжнародних і 6 всеукраїнських науково-практичних конференціях, а саме: IX-XV, XVII Міжнародних науково-практичних конференціях студентів, аспірантів та молодих вчених «Екологія. Людина. Суспільство» (Київ, 2006-2012, 2014); Polish Scientific Conference «Ecological Engineering» (Gdansk, 2009); IX, X, XII International Conferences on Natural Sciences and Environmental Technologies for Waste and Wastewater Treatment, Remediation, Emissions Related to Climate, Environmental and Economic Effects «Linnaeus ECO-TECH» (Kalmar, Sweden, 2010, 2012, 2016); IX, X International youth science environmental forums «Ecobaltica» (Санкт-Петербург, 2012, 2013); II-V Міжнародних науково-практичних конференціях «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (Київ, 2014-2017); V Всеукраїнському з'їзді екологів з міжнародною участю «ЕКОЛОГІЯ-2015» (Вінниця, 2015); XXXVI International Bolesław Krzysztofik Symposium «AQUA 2016» (Пюск, 2016); X, XII Всеукраїнських науково-практичних конференціях молодих учених і студентів «Екологічна безпека держави» (Київ, 2016, 2018); V Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні проблеми біології, екології та хімії» (Запоріжжя, 2017); VIII Всеукраїнській науково-практичній конференції «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку» (Ірпінь, 2018).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 55 наукових праць, у тому числі 23 статті у наукових фахових виданнях (з них 2 статті у виданнях іноземних держав, 11 – у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз), 3 патенти України на корисну модель, 29 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

Структура і обсяг роботи. Дисертаційна робота викладена на 368 сторінках основного тексту і вміщує вступ, 7 розділів, перелік посилань, додатки, включає 122 рисунки, 73 таблиці і 3 додатки. Об'єм бібліографії – 433 джерела.

РОЗДІЛ 1. СОРБЦІЙНІ МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

Сорбційні методи переважно застосовують для глибокого очищення стічних вод від різних забруднюючих речовин, а також у локальних установках, якщо концентрація цих речовин у воді невелика і вони біологічно не розкладаються. Перевагою методу є висока ефективність, можливість очищення стічних вод, що містять кілька речовин, а також рекуперація цих речовин. Застосування сорбентів дозволяє очищати стічні води без внесення будь-яких вторинних забруднень, видаляти речовини, які біологічно не руйнуються, забезпечує надійність в умовах коливання об'ємів і складу стічних вод [56].

При сорбції забруднень, що містяться в стічних водах, протікають три процеси [57-59]:

- зовнішня дифузія молекул з рідкої фази до поверхні сорбенту, яка здійснюється за рахунок броунівської дифузії або перемішування рідини за рахунок турбулентної дифузії;
- внутрішня дифузія молекул по макропорах до поверхні мікропор, швидкість якої визначається будовою сорбенту і розміром молекул сорбованої речовини;
- власне сорбція молекул розчиненої речовини.

При сорбції відіграють роль як фізичні, так і хімічні взаємодії між сорбентом і адсорбованою речовиною [60].

Сорбційна очистка може бути регенеративною, тобто з вилученням речовини з сорбенту та його утилізацією, і деструктивною, при якій вилучені зі стічних вод речовини знищуються разом із сорбентом.

Сорбцію використовують для знешкодження стічних вод від фенолів, гербіцидів, пестицидів, ароматичних нітросполук, ПАР, барвників, нафтопродуктів, іонів важких металів та інших забруднювачів [61].

Ефективність сорбційного очищення досягає 80-95% і залежить від хімічної природи сорбенту, величини сорбційної поверхні і її доступності, від хімічної будови речовини і хімічної форми її знаходження в середовищі.

Процес сорбції може здійснюватися в статичних та динамічних умовах (фільтри, апарати з псевдозрідженим шаром) [62, 63].

Сорбцію в статичних умовах проводять шляхом інтенсивного перемішування оброблюваної води з сорбентом протягом певного часу з подальшим відділенням сорбенту від води відстоюванням або фільтруванням. При послідовному введенні нових порцій сорбенту в очищувану воду можна очистити її від забруднюючих речовин до будь-якої залишкової концентрації.

Сорбція в динамічних умовах здійснюється в адсорберах різної конструкції. Очищення води на гранульованих сорбентах ведеться в апаратах з щільним, розпушеним, рухомих і псевдозрідженим шаром. Одно- і багат шарові адсорбери з щільним шаром сорбенту працюють з висхідним і низхідним потоком води, за паралельною і послідовною схемами [64].

В промислової практиці використовуються різні сорбенти, які поділяють на вуглецеві і мінеральні. До перших відносяться активоване вугілля, торф та інші матеріали, які одержують переважно при переробці різних органічних матеріалів, до других – силікагелі, алюмогелі, цеоліти. Усі сорбенти в тій чи іншій мірі проявляють активність до поглинання як нафтопродуктів, так і йонів металів [65].

Формально сорбенти можна охарактеризувати двома параметрами: відносною сорбцією, що характеризує відношення маси елемента, вилученої сорбентом, до маси самого сорбенту; коефіцієнтом розподілу, що характеризує розподіл речовини між сорбентом і розчином. Однак для практичного використання того чи іншого сорбенту важливі й інші характеристики:

- вартість, доступність, сезонність і термін придатності сировини, яку використовують у виробництві сорбентів;
- можливість застосування як сировини вторинних матеріалів існуючих виробництв та перетворення їх у маловідходні із замкнутим циклом;
- екологічна чистота при виробництві сорбентів;
- технологічність операцій;
- кількість промислових стоків і витрати на їх утилізацію;

- транспортні витрати на доставку сировини, матеріалів і сорбентів до місця їх використання (важлива ємність сорбентів і можливість використання місцевої сировини при їх виробництві);
- витрати на переробку та захоронення;
- екологічність процесів переробки використаних сорбентів.

Головними вимогами, що висуваються до сорбентів, є високі значення сорбційної ємності, питомої поверхні і пористості. Структура і поверхня сорбентів визначає їх технологічні властивості, механізми взаємодії з речовинами [66, 67].

Технологічним вимогам задовольняють синтетичні сорбенти – полімери на основі етиленового і акрилового ряду (поліетилен, поліакрилати), поліуретани, різні пластики, проте їх застосування обмежене високою вартістю.

Основним матеріалом, що використовується як сорбент, на сьогодні є активоване вугілля. Вихідною сировиною для його отримання може слугувати практично будь вуглецевмісний матеріал. Активоване вугілля складається з безлічі безладно розташованих мікрочастин графіту, що утворилися в результаті поєднання вуглецевих атомів при нагріванні вуглецевої сировини. Для сорбції з водних розчинів використовують вугілля у вигляді гранул і порошку, а також вуглецеві волокна. Активоване вугілля та його модифікації досить універсальні по відношенню до різних класів хімічних сполук, що дозволяє очищати воду як від органічних, так і від неорганічних сполук [68-71].

У зв'язку з бурхливим розвитком нанотехнологій в останні роки сформувався новий напрям – сорбція із застосуванням нановуглецевих матеріалів [72, 73]. Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) є нині основою для отримання нового покоління композиційних матеріалів різного призначення, в тому числі і сорбційних. Їх широкий спектр застосування оснований на унікальних механічних, електричних та термічних властивостях ВНТ, що проявляється при включенні нанотрубок в матриці різних матеріалів і призводить до появи нових структурно-реологічних і фізико-хімічних властивостей композитів. Різноманіття ВНТ (одностінні, багатостінні, різного типу за геометрією)

обумовлюють величезний діапазон їх застосування. Крім того, вони можуть бути модифіковані різними способами під безпосереднє завдання або самі використовуватися як добавки до матеріалів [74, 75].

Нановуглецеві матеріали та композиційні матеріали на їх основі ефективно очищають забруднені рідини від іонів металів, нафтопродуктів, пестицидів, полімерних та інших сполук [76-79].

1.1. Вилучення нафтопродуктів з води сорбційними методами

Нафтовмісні води поділяються на дві різні групи: перша – це води природних водойм, забруднені в результаті аварійних і несанкціонованих скидів нафтопродуктів, а також за рахунок поверхневих стоків з міських і промислових майданчиків, морських портів та ін.; друга – це стічні води, які утворюються внаслідок технологічних процесів на об'єктах видобутку, зберігання, переробки і транспортування нафти, мийки будь-якого виду транспорту та ін.

Жорсткі вимоги до якості води питного та господарсько-побутового призначення по вмісту нафтопродуктів диктує необхідність видалення нафтових забруднень з поверхневих і стічних вод, які далі будуть повторно використовуватися або скидатися у природні водойми.

Технологічні схеми очищення від нафтопродуктів для цих груп забруднених вод принципово відрізняються. Однак їх об'єднує ефективне використання сорбційних матеріалів для видалення поліюганта на різних стадіях водоочистки. Сорбція є практично єдиним методом, який дозволяє очищати стічні води НПЗ від продуктів переробки нафти до будь-якого потрібного рівня, майже до ГДК, незалежно від їх хімічної стійкості і без внесення у воду будь-яких вторинних забруднень. Це – безінерційний рівноважний процес, що дає можливість успішно використовувати його як в умовах нормальної експлуатації, так і при ліквідації аварій.

Очищення поверхні водойм від забруднень включає видалення плівки нафти механічними і (або) фізико-хімічними способами. Найбільш

перспективним і екологічно доцільним вважається спосіб видалення плівки нафтопродуктів за допомогою нафтових сорбентів [80].

У стічних водах нафтопродукти можуть перебувати у вільному, зв'язаному і розчиненому станах. Крупнодисперсні, вільні нафтопродукти видаляються в результаті відстоювання. Для видалення дрібнодисперсних і зв'язаних нафтопродуктів традиційно використовують флотаційні способи очищення, методи електрокоагуляції і електрофлотації. У результаті цих процесів у воді залишаються нафтопродукти до 20 мг/дм^3 . Більш глибоке очищення від дрібнодисперсних, особливо емульгованих, нафтопродуктів до 10 мг/дм^3 досягається в процесах фільтрування. Видалення розчинених домішок до $0,5 - 1 \text{ мг/дм}^3$ відбувається на стадії сорбційної доочистки [81, 82].

У літературі описані численні способи отримання сорбентів і фільтруючих матеріалів для очищення води від нафтопродуктів і технологічні схеми їх застосування.

1.1.1. Нафтові сорбенти

Матеріали, які застосовуються для збору нафти і нафтопродуктів з поверхні водойм, прийнято називати нафтовими сорбентами, а також нафтозбирачами і нафтопоглиначами. Для визначення якості нафтових сорбентів використовують три основні показники: нафтопоглинання, водопоглинання, плавучість. Ефективність сорбентів для збору нафти оцінюють в першу чергу за значенням нафтоємності. Високе водопоглинання можна усунути практично для всіх матеріалів додатковою гідрофобізацією. Матеріали з низькою плавучістю можуть ефективно використовуватися у виробках з армуючою оболонкою – бонах, матах тощо [80, 83].

Для виробництва нафтових сорбентів застосовують різноманітну сировину [84-90]. Властивості деяких матеріалів, які використовуються при зборі нафти або служать основою для отримання нафтових сорбентів, наведено в табл. 1.1 [91].

Таблиця 1.1. Властивості різних матеріалів для збору нафти

	Нафто-поглинання, г/г	Водо-поглинання, г/г	Ступінь віджиму нафти, %
Природні органічні матеріали			
Солома пшенична (січка)	4,1	4,3	36
Комишова січка: листя	6,1	4,6	31
стебла	2,7	3,9	17
Лушпиння гречки	3,0 – 3,5	2,2	44
Кора осики/сосни	0,5/0,3	0,8/0,8	25/0
Деревна тирса	1,7	4,3	10 – 20
Лігнін гідролізний	1,5 – 3,0	4,1	25
Відходи виробництва вати	8,3	0,26	60
Торф	17,7	24,3	74
Мох сухий	3,5 – 5,8	3,1 – 3,5	-
Шерсть	8,0 – 10,0	4,5	87
Вугілля буре подрібнене	1 – 2	0,2	-
Макропористий технічний вуглець	4,0 – 4,5	0 – 1,0	10 – 81
Синтетичні органічні матеріали			
Пінополістирол: гранули	9,3	4,5	0
волокно	7,0-12,0	6,0-11,5	80-90
Поліпропілен: гранули	1,6	0,8	0
волокно	12 – 40	1 – 6	40 – 80
Шини подрібнені	3,6	7,2	55
Каучукова крихта	5,1	0,3	0
Смола карбамідоформальдегідна:			
шматки	23,3	0,1	0
порошок	39,6	0,1	60
Фенолформальдегідна смола (порошок)	4,4	14,5	0
Поролон: листовий	14,5 – 35,2	1,3 – 25,9	75 – 85
гранульований	36,9	30,7	-
Синтепон	46,3	42 – 52	94
Лавсан (волокно)	4,7 – 14,1	4,3 – 13,9	60 – 82
Неорганічні матеріали			
Спінений нікель	2,9	3,0	0
Скловолокно	5,4	1,7	60
Графіт модифікований	40,0 – 60,0	0,5-10,0	10 – 65
Перліт	5,0 – 7,0	0,5	0
Базальтове волокно модифіковане	37	0,5	27

За механізмом видалення нафти виділяють сорбенти, для яких домінує фізична поверхнева сорбція. Збір нафти відбувається за рахунок адгезії на поверхні частинок сорбенту. У цьому випадку кількість поглинутих нафтопродуктів визначається величиною питомої поверхні матеріалу та її властивостями (гідрофобністю та олеофільністю). Як показують літературні дані, такий механізм збору нафти і нафтопродуктів реалізується для

олеофільний порошкових і гранульованих матеріалів із закритою пористою структурою і матеріалів, у яких пори за розміром недоступні для молекул речовини, від якої очищують воду. Прикладом цього механізму є збір нафти за допомогою порошкової карбамідоформальдегідної смоли (розмір частинок менше 1 мм), гранульованого поліпропілену і пінополістиролу [83, 84].

Подрібнення сорбуючого матеріалу є найбільш простим способом збільшення площі його поверхні і поглинальної здатності по відношенню до нафти і нафтопродуктів. При подрібненні може досягатися критичний розмір часток сорбенту, коли процес змочування нафтою припиняється і сорбція не відбувається. Реальна межа подрібнення в технології виробництва нафтових сорбентів залежить від природи використовуваного матеріалу і становить не менше 0,1 мкм [80, 83].

Поглинання нафти і нафтопродуктів гідрофобними порошковими матеріалами не зводиться тільки до поверхневої сорбції. Цей процес в реальних умовах домінує при очищенні поверхні водойм від мономолекулярних плівок поліюганта. При контакті твердих олеофільних частинок з товстою плівкою нафти навколо них утворюються міцели, які взаємодіють між собою з утворенням своєрідною сітчастої структури. Це призводить до значного збільшення в'язкості суспензії в цілому, і за великих концентрацій порошкових сорбентів в нафти спостерігається утворення щільних агломератів. У цьому випадку порошкові гідрофобні матеріали відіграють роль речовин-згущувачів і призводять до зменшення площі плями нафти. За великих концентрацій сипучих матеріалів може відбуватися потоплення нафтопродуктів, що через великий екологічний ризик неприпустимо [80, 83, 84].

При використанні гранульованого матеріалу із закритою пористою структурою (наприклад, гранульований полістирол і поліпропілен) розміщення нафти можливо лише між гранулами в шарі сорбенту за рахунок капілярних сил і олеофільності. При достатній товщині нафтової плівки відбувається ефективне проникнення нафти в простір між гранулами, але при контакті шару з водою починається також всмоктування води, незважаючи на гідрофобність

сорбенту. Рідина між гранулами утримується за рахунок адгезії і капілярних сил, тому у відстійниках під дією гравітації відбувається часткове стікання з шару поглиначів зібраної нафти (до 90%) [86, 87].

Інший вид нафтових сорбентів – це матеріали, для яких характерний процес поглинання нафти і нафтопродуктів усім об'ємом. Ефективність нафтопоглинання залежить від хімічної спорідненості матеріалу сорбенту і рідини, яка поглинається, а також від структури матеріалу. Поглинання нафти протікає в результаті початкового швидкого змочування поверхні сорбенту нафтою. Потім нафта більш повільно проникає в пористу структуру матеріалу, заповнюючи всі порожнини під дією переважно капілярних сил.

За структурним типом сорбенти поділяються на волокнисті та об'ємно-пористі (із закритою або відкритою структурою пор).

Волокнисті матеріали є системою хаотично укладених вільно розподілених у просторі тонких ниток. Вони, як правило, мають просторово неорієнтовану структуру, що дозволяє забрудненням за одиницю часу контактувати з великою поверхнею. Типовими волокнистими матеріалами для збору нафти є вата, вовна, тканини, синтепон, базальтове волокно тощо. В процесі поглинання нафти волокна сорбентів здатні розсуватися, створюючи специфічну структуру сорбент-нафтопродукт, яка після збору починає поступово скорочуватися під дією сили тяжіння і відціджувати до 20-25% зібраного нафтопродукту [88-90]. Як показують дані табл. 1.1, всі волокнисті сорбенти характеризуються високим ступенем віджиму поглиненої нафти. Деякі поглиначі з волокнистої структурою демонструють досить високе водопоглинання (синтепон, листовий поролон товщиною 18 мм), що обумовлено низькою гідрофобністю поверхні. Даний недолік може бути усунутий введенням спеціальних гідрофобізуючих добавок.

Слід відзначити, що для волокнистих поглиначів характерна наявність періоду нестационарного стану структури матеріалу, протягом якого відбувається збільшення об'єму сорбенту від мінімального значення при стисненні до максимальної величини при пружному розширенні структури

матеріалу. Якщо сорбент, що не є селективним до нафти, потрапляє в період нестационарного стану структури на поверхню води з плівкою нафти, то структура починає відновлюватися і однаково інтенсивно поглинати нафту і воду. Це явище перешкоджає використанню таких матеріалів в механізованих пристроях для збору нафти [83, 87, 88].

Особливий інтерес представляють волокнисті композиційні нафтозбирачі, в яких як наповнювач використовуються різноманітні рослинні відходи. Доступність і дешевизна таких наповнювачів дозволяють значно знизити собівартість синтетичних композитів і розширити масштаби їх застосування для вирішення екологічних завдань. Відомо, що в таких композитах вдається поєднувати значну ступінь заміщення синтетичного матеріалу (25% і вище) і високі показники нафтоємкості і повернення нафтопродуктів [89, 90].

Авторами роботи [91] був отриманий деревно-полістирольний волокнистий матеріал (ДПВ) для збору нафти і нафтопродуктів, що містить як наповнювач окорку осики (10-60 мас.% фракції 0,5-1,0 мм). Утворення волокнистих композитів відбувається в процесі вибухового автогідролізу суміші спіненого полістиролу і окорки осики при температурі 130 °С і тиску 3 МПа без застосування зв'язуючих добавок, що забезпечує екологічну чистоту технології отримання і відносно низьку собівартість сорбентів.

Волокна полістиролу в композиті є армуючою матрицею, в якій досить рівномірно розподілені волокна окорки осики. Вихід повітряно-сухого волокнистого сорбенту становить 95-98%. Максимальне значення нафтоємкості показав зразок, що містить 21% деревного наповнювача.

Об'ємно-пористі сорбенти складаються з каркаса і системи порожнин (пор) і мають стійку структуру [92].

На сьогодні пористі синтетичні органічні сорбенти знаходять широке застосування для збору нафти і нафтопродуктів, оскільки виробляються у промислових масштабах і часто є відходами виробництва. Структура з відкритими комірками, висока олеофільність цих матеріалів забезпечують

ефективність їх використання як нафтопоглиначів. Типовими представниками таких сорбентів є поролон, карбамідні пінопласти, матеріали на основі поліуретанової піни тощо. [83, 87, 93-95]. Такі матеріали здатні поглинати близько 50 г нафти на 1 г сорбенту, характеризуються високою швидкістю сорбції, плавучістю після збору нафти. Відмінна особливість синтетичних нафтових сорбентів – можливість регулювання їх пористої структури в широких діапазонах в процесі синтезу. Наприклад, додавання металевих пудр (Al, Zn, Mg) при отриманні карбамідних пінопластів, що виділяють водень при взаємодії з кислим затверджувачем, сприяє утворенню дрібних комірок. Додавання солей міді, амонію чи алкансульфонатів дозволяє отримувати пінопласти з низькою питомою щільністю і досить регулярною структурою. Варіації вихідних компонентів при синтезі пористих матеріалів дозволяють отримувати сорбенти із заданими властивостями – підвищеною олеофільністю, здатністю до біорозкладання, магнітними властивостями тощо [96, 97].

До об'ємно-пористих матеріалів відносяться активоване вугілля та продукти карбонізації рослинної сировини, можливість застосування яких як нафтових сорбентів описана в літературі. Наприклад, у результаті парогазової активації бурого вугілля при швидкісному нагріванні був отриманий нафтової сорбент з великим загальним об'ємом пор – $1,78 \text{ см}^3/\text{г}$, низькою насипною масою і високою нафтоємкістю (8,0 г/г моторного масла), що в поєднанні з невисокою вартістю робить його конкурентоспроможним, порівняно з аналогами [98].

Слід зазначити, що потенціал розвиненої структури мікро- і мезопор у активованого вугілля в процесі збору нафтопродуктів практично не реалізується. Це підтверджується малими значеннями ємності по нафтопродуктах – 1-2 г/г. Встановлено, що максимальну ємність по нафтопродуктах мають макропористі сорбенти [99]. Літературні дані також свідчать про ефективне використання макропористого вуглецевого нафтового сорбенту, отриманого в результаті карбонізації тирси (нафтоємкість 4 г/г,

водопоглинання 0-1,0 г/г) [100]. Отже, використання активованого вугілля як сорбенту для збору нафти недоцільно.

Аналіз структурних характеристик і властивостей поверхні матеріалів дозволяє оцінити ефективність їх використання в процесі очищення водної поверхні від нафтопродуктів. Наприклад, зіставлення таких характеристик для різних видів рослинних відходів дає можливість виділити найбільш перспективні матеріали. Дані табл. 1.1 показують, що січка очерету й тирса характеризуються практично однаковим водопоглинанням, але досить суттєво відрізняються за показником нафтопоглинання. Це можливо пояснити відмінністю структури матеріалів. Очерет має коміркову структуру листя і стебел. Однак січка стебел видаляє нафту значно гірше, ніж січка листя, через меншу пористість і більшу щільність в порівнянні з січкою листя (щільність січки листя $0,08 \text{ г/см}^3$, січки стебла $0,17 \text{ г/см}^3$). Порожнини в об'ємі тирси мають не замкнуту структуру, а капілярну, що призводить до низького поглинання нафти. Поглинання нафти і води рослинними відходами протікає за різними механізмами. Гідрофільність таких матеріалів призводить до того, що вода легко сорбується в структурі матеріалів, у той час як нафта утримується на поверхні поглинача силами адгезії. Тому рослинні відходи мають тенденцію краще утримувати високов'язку нафту в порівнянні з малов'язкою [101, 102].

Аналіз сировини, яка використовується для промислового виробництва нафтових сорбентів, що домінують на ринку СНД показав, що практично єдиною природною органічною сировиною для виробництва таких матеріалів є торф [91] (табл. 1.2). Відходи агро- і деревопереробної галузей, незважаючи на великий обсяг наукових розробок, не знайшли масштабного практичного застосування. Причиною цього можуть служити низькі, в порівнянні з синтетичними сорбентами, значення нафтоємкості сорбентів, отриманих за різними технологіями, – не більше 8-10 г/г. Проте порівняння показників нафтоємкості, нафтовіддачі (ступінь віджиму 0-40%) для нафтозбирачів з рослинних відходів, описаних в літературі, і сорбентів з торфу показує

конкуентоспроможність останніх для збору нафти і нафтопродуктів [83, 87, 103]. Тому, розробка нових технологічних рішень щодо отримання нафтових сорбентів з рослинної сировини є актуальним напрямком.

Таблиця 1.2. Властивості промислових сорбентів для збору нафти

Марка	Матеріал	Температура застосування, °С	НС, кг/кг	ВП, кг/кг	Ступінь віджиму, %	Витрата сорбенту для збору 1 т нафти, кг/т
Пауер-сорб	Поліпропілен (волокно)	0...+40	13-25	3 – 6	70-80	40
IRVELEN	Поліпропілен (волокно)	-30...+40	12 -25	5 – 8	70	43
Мегасорб	Поліпропілен (волокно)	+4...+50	35-40	2 – 4	70-75	0,085
КПФ-сорбент	Карбамідний пінопласт	0...+ 40	40-60	5-10	60-80	25-30
Уніполімер	Карбамід-формальдегідна смола	-10... +40	30-50	4,6-10,0	70-80	33
Версойл	Вермикуліт	-5-10...+40	8-12	2-17	-	100-120
Peat-Sorb	Торф	-10...+50	6-7	1,6	0	110
Turbo-Jet	Торф	-10 ...+50	3,6	2,0	0	105-120
Сорбойл А	Торф	-35...+80	2-6,5	0,5	25	556
Лесорб	Торф	-5...+80	9-11	3,6	66	115
Сибсорбент	Торф, мох, сапрпель	-20...+40	2-8	2	10-25	213
Пінографіт	Графіт	0...+40	50-60	1 – 4	-	23
СТРГ	Графіт	-10...+40	40-60	0,2	-	25-30

НС - нафтоємкість, ВП – водопоглинання

Обробляючи силікатні і рослинні матеріали поліамінами або основними солями металів, а потім латексами, можна підвищити їх сорбційну ємність в 2-6 разів. При цьому водопоглинання зменшується в 10-40 разів [104].

Гідрофобізація керамзитового гравію [105] і перліту кремнійорганічними речовинами збільшує їх сорбційну ємність по відношенню до нафти в 3-4 рази [106]. Гідрофобізований перлітовий адсорбент може служити ефективним гнітом, призначеним для спалювання плаваючої нафти. Гідрофобізований перліт, насичений нафтою, можна регенерувати перегрітою парою [107].

В технології очистки води від нафти і масел знайшли застосування глини: каолін, гідрофобізований поліізопреном [108], вермикуліт [109, 110].

Останнім часом для очистки нафтовмісних вод від емульгованої нафти використовують сорбенти, які мають магнітні властивості. Як магнітосприйнятливий адсорбент можуть бути використані порошок заліза, магнетит, продукт піролізу залізовмісної глини і нафтового палива [111], нікелево-цинковий ферит, ферити типу MFe_2O_4 ($M=Mg, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Ti, Pb$ та їх суміші) [112]. Магнетит можна отримувати не лише з суміші солей Fe^{2+} і Fe^{3+} в лужному середовищі [113], але і електрохімічним розчиненням залізного аноду при $pH > 8$ [114].

Для покращення сорбції феромагнетики обробляють олеофільною речовиною: вуглеводнями парафінового ряду [115], кремнійорганічними сполуками [116]. Особливо складні магнітні рідини крім порошку, який має магнітні властивості, включають в себе рідину, яка розчиняє масло, поверхнево-активну речовину і диспергуючий агент.

1.1.2. Фільтруючі матеріали

Задача очищення стічних вод від нафтопродуктів є комплексною внаслідок різноманітності їх фазового стану у воді. Необхідна ступінь очищення досягається послідовним використанням різних методів.

Для зниження концентрації дрібнодисперсних нафтопродуктів широко використовують процеси фільтрування. Фільтрування нафтовмісних стічних вод через шар зернистого завантаження відбувається у дві стадії: доставка частинок до зерен завантаження і прилипання їх до зерен. Робочою зоною при фільтруванні є поверхня матеріалу і простір між зернами завантаження. При фільтруванні рідини геометрична структура завантаження безперервно змінюється в результаті відкладення часточок нафти на поверхні зерен [117].

При існуючій різноманітності технологічних прийомів фільтрування та інженерних оформленнях цього процесу, ефективність роботи фільтрів з однаковими гідродинамічними параметрами визначається взаємодією матеріалу

фільтруючого завантаження з нафтопродуктами. Ефективне видалення з води нерозчинених нафтопродуктів досягається завдяки здатності нафтопродуктів до адгезії на поверхні матеріалу завантаження фільтра, яке спостерігається в різній ступені на всіх твердих поверхнях. Явища адгезії і змочування лежать в основі процесу коалесценції часточок емульгованих нафтопродуктів на поверхні фільтруючих завантажень. Часточки нафтопродуктів, осідаючи на поверхні завантаження фільтра, коалесціюють між собою і утворюють безперервну фазу, здатну до витікання з об'єму фільтра під дією гравітаційних сил. Така безперервна фаза утворює на поверхні гранул і в проміжках між ними суцільну плівку, яка обмежує систему розгалужених каналів фільтра, де протікає емульсія нафтопродукту. Цей процес лежить в основі дії гідрофобних коалесціюючих фільтрів і певною мірою (в залежності від фізико-хімічних властивостей емульсії і фільтруючого матеріалу, швидкості фільтрування) впливає на процеси звичайного фільтрування нафтовмісних вод [118].

Правильний підбір зернистого завантаження суттєво визначає ефективність фільтрування, яка залежить від властивостей фільтруючого матеріалу (крупність, форма, шорсткість) і геометричної структури шару (пористість шару, розмір окремих пор між зернами, однорідність зерен). Основні фізико-хімічні показники широковикористовуваних фільтруючих матеріалів наведено в табл. 1.3 [91].

Таблиця 1.3. Фізико-хімічні показники деяких зернистих фільтруючих матеріалів

Показник	Пісок	Гідро-антрацит-Р	Гранітний щебінь	Вулканічні туфи	Вермикуліт спучений
Подрібнюваність, %	2,9	1,7	3,35	0,8	2,9
Стійкість до стирання, %	99,3	99,8	99,8	99,7	99,7
Залишковий вміст нафтопродуктів у воді, мг/дм ³	3,0 – 5,0	1,5 – 2,5	4,5 – 5,0	3,0 – 3,5	1,0 – 2,5

Як показують представлені дані, найбільше зниження концентрації нафтопродуктів досягається при використанні антрациту і спученого

вермикуліту (до залишкової концентрації $1,0 - 2,5 \text{ мг/дм}^3$) за рахунок природи поверхні, що забезпечує при контакті з вуглеводнями нафти більший потенціал діючих сил. Внутрішня поверхня частинок антрациту мала (близько $2 \text{ м}^2/\text{г}$), тому для вилучення розчинених нафтопродуктів він не може бути використаний. Спучений вермикуліт має істотно більшу питому поверхню, ніж антрацит (до $378 \text{ м}^2/\text{г}$), але також не здатен вилучати розчинені форми нафтопродуктів через низький сумарний об'єм пор ($4,3 \text{ см}^3/\text{г}$) [119, 120].

При використанні торфу як фільтрувального матеріалу для видалення нерозчинених нафтопродуктів виникає можливість забруднення очищеної води органічними домішками, присутніми в торфі [121].

Для посилення питомого потенціалу адсорбційних сил поверхневого шару різних природних матеріалів використовується збагачення їх вуглецевими добавками в процесі термічної або хімічної обробки (вермикуліт з різними добавками, шунгіт, модифікований вуглецевим волокном, гідрофобізований керамзит та ін.). Підвищення вмісту вуглецю в поверхневому шарі фільтруючих завантажень збільшує ефективність їх застосування для очищення від нерозчинних вуглеводнів [122-124].

Як фільтруючі завантаження ефективно використовуються різні нафтові сорбенти, які за міцністю та хімічною стійкістю задовольняють технічним вимогам для таких матеріалів, – спучений вермикуліт, перліт, гранульовані та волокнисті синтетичні матеріали. У процесі фільтрування такі матеріали демонструють нижчу нафтоємність шару в порівнянні з процесом збору розливів нафтопродуктів з різних поверхонь, однак, завдяки високій адгезії нафтопродуктів на їх поверхні, такі фільтруючі матеріали за показником нафтоємності перевищують традиційні наповнювачі фільтрів. Наприклад, нафтоємність кварцового піску в режимі фільтрації становить $0,2 - 0,5 \text{ кг/кг}$, антрациту - $0,3 - 1,5 \text{ кг/кг}$ [125, 126].

Для нафтових сорбентів при використанні як фільтруючих матеріалів критичним є також параметр водопоглинання. В результаті набухання гідрофільного матеріалу буде підвищуватися гідродинамічний опір

фільтруванню і скорочуватися тривалість фільтроциклу. При зборі нафтопродуктів в режимі просочення високе водопоглинання знижує ефективність використання нафтових сорбентів тільки на тонких плівках.

Існує багато пропозицій щодо використання як фільтруючих завантажень гранульованих, волокнистих, еластичних синтетичних матеріалів (гранули і волокна поліпропілену, поліетиленполістиролу, пінополіуретан тощо). Дослідження показують, що в фільтрах з пінополіуретановим, сипроновим або поліпропіленовим завантаженням можна забезпечити очищення від нафтопродуктів на рівні 5-7 і 0,1-0,3 мг/дм³ при вихідних концентраціях 10-20 і 2-5 мг/дм³ відповідно [120, 125]. Завдяки високій адгезії нафтопродуктів на поверхні синтетичних матеріалів, вони ефективно використовуються і в коалесцентних фільтрах [118]. Слід зазначити, що деякі синтетичні матеріали не можна використовувати для доочистки води після флотації, оскільки до них інтенсивно прилипають бульбашки повітря, які залишилися у воді, що перешкоджає процесам адгезії нафтопродуктів і фільтрації [118, 125, 126].

Особливо перспективними є пористі фільтруючі завантаження, що дозволяють одночасно видаляти дрібнодисперсні і розчинені нафтопродукти. Вилучення з води розчинених нафтопродуктів фільтруючим завантаженням можливе, якщо використовуваний матеріал є сорбентом з розвиненою структурою пор, доступних молекулам забруднення.

Активоване вугілля може використовуватися як фільтруюче завантаження, якщо воно задовольняє технічним вимогам для даного класу матеріалів [127]. Особливо це стосується показника міцності матеріалу.

Активоване вугілля з деревної сировини здатне ефективно видаляти розчинені нафтопродукти зі стоків, особливо якщо у складі розчинених домішок переважають ароматичні вуглеводні [81]. Однак в силу низької міцності можливість їх застосування для завантаження фільтрів обмежена через великі втрати матеріалу при промиванні та регенерації.

Хоча промислові марки активованого вугілля на кам'яновугільній основі поступаються за механічною міцністю вугіллю F300 (CHEMVIRON), який

широко використовується у процесах водопідготовки в країнах Європи та США, їх можна використовуватися в фільтруючих установках. Ефективність їх застосування оцінюється не тільки показниками сорбційної ємності (досягнута ступінь очищення 90-98%), а й рядом експлуатаційних вимог: прийнятною зносостійкістю при промиванні, здатністю до регенерації. Втрати активного матеріалу на цих стадіях не перевищують 15-20%, що визначає високий потенціал такого вугілля в процесах глибокого доочищення води від нафтопродуктів [120, 128].

З усіх природних матеріалів, що виготовляються без хімічної і термічної обробки, виділяється своєю ефективністю вугільний природний сорбент МІУ-Сорб. При очищенні води з вмістом нафтопродуктів 5-20 мг/дм³ фільтруванням через це завантаження концентрація забруднювача знижується до 0,6-1,2 мг/г. Величина питомої поверхні мезопор діаметром 3-4 нм становить 120 м²/г. Використання цього фільтруючого матеріалу дозволяє видаляти нерозчинені і частину розчинених нафтопродуктів. За 3-ступінчатої фільтрації вміст нафтопродуктів в очищеній воді не перевищує 0,05 мг/дм³. Одночасно відбувається зменшення вмісту у воді іонів важких металів, заліза, фенолів, амонію. При промивці і регенерації з частотою 1-2 рази на рік ресурс МІУ-Сорб досягає 7 років, без регенерації – 2-3 роки [120].

Як зазначалося вище, ефективність видалення розчинених нафтопродуктів залежить від відповідності параметрів пористої структури сорбенту розмірами молекул домішки. Ця вимога визначає можливість використання активованого вугілля не тільки на стадії фільтрування, але і на стадії глибокої доочистки води від нафтопродуктів.

1.1.3. Сорбенти для видалення розчинених нафтопродуктів

Для глибокого очищення води від розчинених нафтопродуктів широко використовуються процеси сорбції. Неодмінною умовою нормальної експлуатації сорбційних установок є попереднє очищення води від диспергованих частинок нафти, інакше макропори швидко заповнюються

частками домішки і матеріал втрачає свою сорбційну активність. У літературі описані властивості різноманітних сорбентів для очищення води від розчинених нафтопродуктів, що відрізняються механізмами процесу видалення домішки.

Сорбенти, які видаляють нафтопродукти за рахунок фізичної сорбції, повинні мати пористу структуру, що відповідає специфіці процесу. Найбільший ефект вилучення нафтопродуктів забезпечують пори діаметром від 1,5 до 4,5 нм, що наочно підтверджується даними для сорбентів, здатних ефективно вилучати нафтопродукти з води (табл. 1.4). Як впливає з наведених даних, мала величина об'єму мезопор в пористій структурі активованого вугілля АУА з великим загальним обсягом пор дозволяє знизити концентрацію розчинених нафтопродуктів тільки на 15-20% [81, 120].

Лідером по сорбції нафтопродуктів та інших органічних сполук (з масою 3-100 тис.) є спеціалізований сорбент марки Акант-мезо, розроблений на базі донецьких антрацитів [129].

Таблиця 1.4. Порівняння величин питомої поверхні (S) активованого вугілля, які використовуються для очищення води від нафтопродуктів

Марка вугілля	$S_{\text{БЕТ}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$S_{1-10 \text{ нм}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$S_{1,5-4,5 \text{ нм}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	Ступінь очистки, %
Акант – мезо	950 –1041	320-345	115-215	98- 99
АГ-3	670-715	120	70	95
АГ-ПР	825	215	95	95
АУА	520-700	50-100	15-20	15
F-300	950-1050	275-300	102	98-99
БУС	460-600	150-300	107-240	90-95

Подрібнені сорбенти, які одержуть активацією парогазовою сумішшю буровугільного напівкоксу, мають розвинену мезопористу структуру. Залежно від умов отримання, питома поверхня мезопор в таких матеріалах може досягати $450 \text{ м}^2/\text{Г}$ [130]. Наприклад, для буровугільного сорбенту БУС питома

поверхня мезопор з радіусом в інтервалі 1,5-4,5 нм становить 107 - 240 м²/г і за оптимальних умов отримання може досягати 268 м²/г, що визначає перспективи його застосування для очищення води від нафтопродуктів [131]. Як показують дані табл. 1.4, за значенням $S_{1,5-4,5 \text{ нм}}$ сорбенти БУС успішно конкурують з Акант-мезо. Однак при використанні БУС досягається менша глибина очищення від розчинених нафтопродуктів. Це можна пояснити внеском пор радіусом <1,5 нм в сорбцію розчинених нафтопродуктів – їх об'єм складає 0,30-0,45 і 0,07 - 0,14 см³/г для Акант-мезо і БУС відповідно [129, 131].

Дослідження показали, що по сорбції розчинених нафтопродуктів буровугільні сорбенти не поступаються деревному активованому вугіллю [132]. Низькі витрати на виробництво буровугільних сорбентів дозволяють використовувати їх як матеріали одноразового застосування. Поряд з великими значеннями питомої поверхні, буровугільні сорбенти мають достатню міцність і за основними показниками відповідають вимогам, що висувають до фільтруючого завантаження, а, отже, можуть успішно використовуватися як завантаження адсорбційних фільтрів [133]. Це підтверджується результатами дослідження сорбції розчинених нафтопродуктів на модельному адсорбційному фільтрі (діаметр фільтра 29 мм, завантаження буровугільного сорбенту 92,5 г) за різних швидкостей фільтрування забрудненої води. Вихідна концентрація розчинених речовин нафти Тюменського родовища у воді становила 2,5 мг/дм³. Це значення моделює залишковий вміст забруднювача після видалення диспергованих нафтопродуктів фільтруванням через шар Гідроантрациту-Р (табл. 1.3). Як завантаження адсорбційного фільтра використовували буровугільний сорбент (фракція 0,5-2,0 мм, граничний сорбційний об'єм по бензолу 0,49 см³/г), отриманий в процесі суміщеного піролізу-активації за температури 800 °С і тривалості процесу 20 хв. Активирующим агентом є суміш димових газів з водяною парою (30% об.) і киснем (5% об.) [134].

Ефективна сорбція розчинених нафтопродуктів відбувається при швидкостях фільтрування не більше 3,8 м/год. Для дослідженого модельного

фільтра швидкість фільтрування 2,5 м/год є граничною і забезпечує очищення води від розчинених нафтопродуктів на 95,4%. У цьому випадку вихід адсорбційного фільтра на ефективний режим роботи досягається через 150 хв. При зниженні швидкості фільтрування до 0,7 м/год висока ступінь очищення (97,3%) досягається через 90 хв процесу і зберігається в дослідженому інтервалі часу. Було встановлено, що при такому швидкісному режимі фільтрування через шар буровугільного сорбенту ступінь очищення не менше 97% зберігається при збільшенні концентрації розчинених нафтопродуктів до 5,0 мг/г. Підвищення вмісту нафтопродуктів у воді до 10 мг/дм³ супроводжується зменшенням ступеня очищення до 90%.

Прикладом полімерного матеріалу, який можна використовувати для очищення води від диспергованих і розчинених нафтопродуктів в адсорбційних фільтрах з наступною регенерацією, є сорбент на основі амберліту ХАД-2. Це гранульована синтетична смола, що має високу міцність. Середній розмір пор ХАД-2 9,0 нм при площі поверхні 300 м²/г. Такий розмір пор забезпечує високу ефективність видалення нафтопродуктів зі стічних вод [83].

Як правило, утворення розвиненої структури з великим об'ємом сорбуючих пор в процесі активації супроводжується великим обгаром і зниженням механічної міцності сорбенту. Однак характеристики міцності не критичні для порошкових сорбентів, які застосовуються в аераторах-відстійниках. Ефективність їх застосування визначається величиною сорбційної активності щодо нафтопродуктів і низькою вартістю, що дозволяє уникнути необхідності регенерації матеріалу [130, 134, 135]. Використання порошкоподібного активованого вугілля можливе в процесі коагуляції, флокуляції, відстоювання і є менш витратним способом через відсутність експлуатаційних витрат на фільтрувально-сорбційне обладнання [136]. Вилучення нафтопродуктів за допомогою природних вуглецевих матеріалів (торфу, вугілля) обумовлено, в основному, процесом хемосорбції. Однак можливість переходу в очищуване середовище органічних речовин таких сорбентів обмежує їх використання на стадії глибокої доочистки води [137]. За

рахунок взаємодії з реакційноздатними групами досягається видалення нафтопродуктів зі стічних вод некарбонізованою сосною тирсою. За початкової концентрації нафтопродуктів $4,5 \text{ мг/дм}^3$ використання сорбенту дозволило знизити їх вміст до $0,24 \text{ мг/дм}^3$ [138].

Описано застосування для очищення води від нафтопродуктів адсорбентів-каталізаторів в комбінованій схемі, де одночасно протікають три процеси: електрокаталітичне окислення, електрофлотація і електрокоагуляція. Розроблені матеріали використовуються як наповнювачі фільтрів адсорбційно-каталітичної доочистки і забезпечують видалення нафтопродуктів до $0,05 \text{ мг/дм}^3$, що відповідає нормі для скидання води у водойми рибогосподарського призначення [139].

При оцінці ефективності сорбенту по сорбційній ємності необхідно зважати на те, що ця величина тим нижча, чим менша концентрація нафтопродуктів в очищуваній воді. Тому при ступінчатій схемі очищення на кожній наступній стадії важче забезпечити необхідну ступінь доочистки води від нафтопродуктів.

1.1.4. Сорбенти для вилучення органічних забруднень

У сорбційній очистці води від органічних забруднювачів використовують головним чином активоване вугілля (АВ) [62, 140] через його високорозвинену поверхню, що має велику спорідненість до органічних речовин. Вихідною сировиною для отримання АВ може бути практично будь-який вуглецевмісний матеріал. Активоване вугілля складає з величезної кількості безладно розташованих мікрокристалів графіту, що утворилися при нагріванні вуглецевої (зокрема, лігноцелюлозної) сировини. Для сорбції з водних розчинів використовують вугілля у вигляді гранул, порошку чи вуглецевих волокон.

Терморозширені графіти (ТРГ) досить ефективні в очищенні води від розчинних і нерозчинних органічних забруднювачів. Їх маслопоглинання досягає $60 \text{ см}^3/\text{г}$. Були отримані ізотерми і кінетичні залежності адсорбції розчинених у воді нафтопродуктів і барвника (родаміна С). При очищенні води

від барвника в проточному режимі ТРГ істотно ефективніші, ніж гранульоване активоване вугілля АГ-8. Порівняльний аналіз поглинання нафтопродуктів зі стічних вод при барботуванні систем з ТРГ і з порошковим активованим вугіллям марки ОУА, яке широко застосовується в очищенні стічних вод, показав, що поглинає здатність досліджених сорбентів практично однакова, а швидкість поглинання в разі застосування ТРГ помітно вище [141].

Групою дослідників [142] було досліджено структуру і властивості терморозщепленого графіту і показано, що він має неоднорідно пористу структуру і чітко виражену гідрофобну поверхню. Вивчена адсорбція аніонних (сульфонол, барвник прямий червоний, фульвокислоти), катіонних (барвник кристалічний фіолетовий) і неіоногенних (ОП-10) органічних сполук на поверхні терморозщепленого графіту. Показана перспективність використання досліджуваного сорбенту в процесах очистки води від розчинених органічних сполук.

Структура та сорбційні властивості немодифікованих та органозаміщених (з використанням катіонів-модифікаторов алкілпіридину та гексаметиленгуанідину) шаруватих органосилікатів були досліджені і описані у ряді робіт Ю.І. Тарасевича і М.Ю. Трифонової [143-146]. Доведено, що модифікування призводить до підвищення адсорбційної здатності мінералів до органічних аніонів завдяки утворенню на поверхні сорбенту іонних асоціатів сорбат/модифікатор. Селективність досліджуваних сорбентів до аніонних сполук зростає зі збільшенням гідрофобності останніх.

Співробітниками Харківського національного автомобільно-дорожнього університету представлені результати з використання металургійних шлаків ВАТ «Нікопольський завод феросплавів» і ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» як сорбентів при очищенні промислових стічних вод. Доведені ефективність сорбції та міцність сорбційних зв'язків при відсутності десорбції органічних барвників (метилового червоного, метилового фіолетового, конго червоного), а також фенолу, аналіну та їх похідних з відпрацьованих шлаків [147].

З природних матеріалів – відходів переробки органічної сировини були отримані сорбенти барвників на основі бананових і апельсинових шкірок [148], оливкової макухи [149], пальмового волокна [150], бавовняного волокна [151], кукурудзяних качанів [152].

1.2. Використання сорбційних технологій для очищення стічних вод від важких металів

Важкі метали (ВМ), що надходять у водойми, відрізняються канцерогенним, мутагенним і тератогенним впливом [153, 154].

Видалення важких металів – складне завдання, тому що вони найчастіше мають низьку концентрацію [155]. Важкі метали мають здатність до різних хімічних, фізико-хімічних реакцій, мають здатність переміщатися, перерозподілятися і мігрувати.

У багатьох галузях промисловості переробляються або використовуються сполуки хрому, цинку, міді, нікелю, свинцю, ртуті тощо, що веде до забруднення цих металів у водні об'єкти. Стічні води, що містять іони важких металів (Fe^{2+} , CrO_4^{2-} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} та інші), утворюються на підприємствах машинобудівної, металургійної, металообробної, поліграфічної, хімічної промисловості, гірничо-збагачувальних фабриках, у цехах нанесення металевих покриттів та фарбування. При цьому при промиванні виробів утворюються низькоконцентровані стічні води [156].

Враховуючи вищевикладене, слід зазначити, що очищення стічних вод від важких металів відіграє значну роль у зниженні забруднення водних об'єктів та поліпшенні екологічної обстановки вцілому.

Одним з пріоритетних завдань в області вирішення проблем захисту навколишнього середовища є пошук ефективних і безпечних технологій очищення стічних вод. Перспективним напрямком є технологія, заснована на використанні сорбентів на основі природних і штучних матеріалів, а також відходів виробництв. Це не тільки спричиняє вирішення екологічної проблеми,

але і дозволяє значно здешевити кінцевий продукт, що призводить до економічної вигоди.

Проблема утворення, утилізації, накопичення, зберігання відходів виробництва зачіпає практично всю країну. На кінець 2014 року кількість неутилізованих відходів по Україні оцінюється в понад 14 млрд тонн. У європейських країнах більше 50% відходів переробляється, в той час як в Україні тільки 12% промислових відходів використовується як вторсировина. Темпи збільшення утворення відходів наростають з кожним днем. За останній час швидкість приросту склала близько 500 млн т на рік. У зв'язку з цим виникає проблема утилізації відходів. Великий інтерес представляє модифікація відходів з метою отримання товарів різного призначення, в тому числі і сорбентів для очищення стічних вод [157].

При виборі сорбентів слід звертати увагу на такі параметри, як величина сорбції, вартість, ефективність, можливість застосування вторинних ресурсів як сировини, екологічна безпека утилізації відпрацьованих сорбентів.

Все частіше знаходять застосування сорбенти природного і штучного походження для очищення водних об'єктів. Вибір таких сорбентів обумовлений їх високою активністю і вибірковістю [158].

1.2.1. Синтетичні сорбенти важких металів

Активоване вугілля і його модифікації досить універсальне по відношенню до різних класів хімічних сполук, що дозволяє очищати воду як від органічних, так і від неорганічних сполук. Перспективними сорбентами є вуглецеві волокнисті матеріали, за рахунок поєднання в одному сорбенті фільтруючих і сорбційних властивостей, високої питомої поверхні і розвиненої пористості [159, 160]. Так, величина питомої сорбції окиснених азотною кислотою вуглецевих волокон по іонах Cu^{2+} і Ni^{2+} , порівняно з вугіллям марки БАУ-А, у кілька разів вища: відповідно 16,6 і 19 мг/г для волокон і 3,3 і 2,4 мг/г для БАУ-А.

1.2.2. Сорбенти важких металів на основі мінеральної сировини

З інтенсивним розвитком технологій виникає велика кількість відходів промисловості. Причина низьких показників використання металургійних відходів – відсутність рентабельних технологічних рішень по вилученню з них цінних компонентів (хрому, міді, цинку, заліза та ін.). Рентабельність може бути досягнута за рахунок переробки, коли у вигляді продуктів отримують не тільки кольорові метали і залізо, а й цінні неметалеві продукти: будівельні матеріали, добрива, сорбенти.

Сьогоднішній рівень утилізації відходів як вторинної сировини незадовільний. Вони транспортуються і складуються в спеціальні сховища як небезпечні відходи виробництва. Один із перспективних напрямів утилізації промислових відходів – використання як сорбентів для очищення стоків [161].

Автором [162] запропонований сорбент для очищення стічних вод на основі твердого залишку від згоряння вугільних териконів. Це кремнезем з домішкою оксидів алюмінію і заліза. Даний сорбент має низьку собівартість за рахунок зосередження величезних запасів в місцях переробки. Сорбційний матеріал (КЗ-С) є відходом виробництва солей алюмінію. Для отримання сорбенту, призначеного для очищення води від іонів важких металів, відходи змішували з глиною в співвідношенні 1:1 і обпалювали в муфельній печі при $t = 100-1200$ °С. Далі отриманий сорбційний матеріал охолоджували і подрібнювали для виділення фракції розміром 1,5-2 мм.

Автори показали можливість застосування для очищення стічних вод волокнистих сорбентів [163,164]. Одним з таких сорбентів є базальтове волокно (БВ). БВ отримують шляхом розплаву магматичних порід і базальту. Базальтове волокно є хаотично розташованими штапельними волокнами товщиною до 3 мкм. Хімічний склад волокна наступний, %: 47,8-SiO₂; 15,9-Al₂O₃; 8,9-CaO; 6,3-FeO; 5,8-MgO; 15,4-решта. Цей сорбційний матеріал негорючий, вибухобезпечний і екологічно чистий.

Запатентований спосіб отримання сорбенту, що складається з неферичних частинок оксиду алюмінію і частинок волокнистого матеріалу,

який містить компонент з негативним зарядом поверхні і модифікатор, вибраний з ряду оксидів і гідроксидів магнію, кремнію або їх суміші. Оптимальне співвідношення компонентів наступне: мас. %: оксид алюмінію – не менше 20; компонент з негативним зарядом поверхні – 0,5-5,0; модифікатор – 0,1-3,0; решта – волокнистий матеріал. Як компонент з негативним зарядом поверхні використовують оксид або гідроксид кремнію, заліза, марганцю, хрому або їх суміші. Основним результатом даного способу є збільшення терміну служби сорбенту, сорбент ефективно працює не тільки в нейтральному середовищі, а й у лужному [165].

У публікації [166] розглянуто новий неорганічний сорбційний матеріал, призначений для очищення води від хромат-іонів, який отримують при спільному осадженні гідроксиду магнію і алюмінію з використанням золь-гелю. Даний сорбент здатний поглинати іони хрому (VI) за рахунок обміну як з поверхневими, так і міжшаровими ОН-групами спільно-осадженого гідроксиду.

Автори [167] як сорбент пропонують використовувати металургійний шлак. Шлаки є відходом сталеплавильної промисловості. В результаті мікроструктурних досліджень виявлені тріщини і різні дефекти, які говорять про високі сорбційні властивості шлаку. Ефективність очищення збільшується за рахунок адсорбції фосфат-іонів на пористій структурі шлаку. Авторами пропонується модифікувати шлак соляною кислотою, внаслідок чого спостерігається збільшення реакційної здатності [168]. У процесі модифікації шлак перетворюється в полікремневі кислоти. Отримані сорбенти мають високу сорбційну активність по відношенню до іонів нікелю та міді (ефективність вилучення 90-98%) [169].

Автори [170] використовують подрібнений відхід гідроалюмінатного бетону як сорбційного матеріалу. Очистку стоків здійснюють фільтрацією через сорбент товщиною шару 0,05-0,06 м масою 15-20 г. Використання вищевказаного способу забезпечує підвищення сорбційної ємності по іонах міді за рахунок зменшення висоти шару сорбенту при очищенні, що

призводить до його економії, збільшення швидкості фільтрування та скорочення часу очищення.

Проведено дослідження як сорбенту кремнегелю, що є відходом виробництва фториду алюмінію, модифікованого жирними кислотами, наприклад, стеариною або пальмітиною в кількості від 1 до 15%. Процес адсорбції проводили в інтервалі температур 25-45 °С при перемішуванні. Спосіб забезпечує підвищення ступеня очищення стічних вод від катіонів кадмію в 2,2-5 разів порівняно з використанням як сорбенту немодифіцированого кремнегеля, а також сприяє утилізації багатотонажних відходів виробництв фториду алюмінію. Найвищий ступінь очищення (на прикладі кадмію) склав 74,4% [171].

Відхід виробництва електролізного алюмінію використовують в якості сорбенту. Даний матеріал має високі адсорбційні характеристики по відношенню до іонів міді та свинцю. Екологічний ефект даної розробки спостерігається за рахунок ліквідації відходів виробництва електролізного алюмінію [172].

Белгородські дослідники [173] для очищення стоків використовували шлак Оскольського електросталеплавильного комбінату. Для очищення стоків від іонів нікелю, міді, заліза вони використовували тонкодисперсний шлак, хімічний склад якого наступний, %: 0,02- MnO; 0,08-Cr₂O₃; 1,2-FeO; 8-Al₂O₃; 11-SiO₂; 27-MgO; 52,7-CaO. Мікроструктурні дослідження показали, що на поверхні шлаку спостерігається безліч тріщин, піків, шорсткостей, що забезпечує сорбційні властивості.

Співробітниками Казанського державного технічного університету запропоновано новий залізоалюмінієвий коагулянт на основі гетерополюядерних гідроксосполук заліза і алюмінію. В результаті досліджень узагальнені способи отримання коагулянтів на основі сполук алюмінію і заліза. Розроблена авторами технологія є варіантом вирішення проблеми очищення стічних вод та утилізації залізовмісних відходів у вигляді шламів і розчинів травлення [174].

Авторами [175, 176] отримано сорбційний матеріал для очищення води від радіонуклідів і йонів важких металів на основі твердих відходів гальванічних виробництв. Як полімерний сполучник використовували карбоцепний жорсткий полівінілхлорид, ацетат целюлози, а також АБС-пластик, що містить 5,25% бутадієнстирольного каучуку, 15-30% акрилонітрилу (решта - стирол).

Запатентовано спосіб очищення стічних вод від іонів міді сорбентом з гранульованого доменного шлаку з розмірами гранул 0,114-0,315 мм. Фільтрування проводили через сорбент, товщина шару якого становила 0,055-0,075 м [177].

Гранульований сірковмісний сорбент може бути отриманий при проведенні поліконденсації полісульфіду натрію з трихлорпропаною фракцією відходів виробництва епіхлоргідрину, що містять 76,6% 1,2,3-трихлорпропану, у присутності золошлакового матеріалу – відходу роботи ТЕС, який виступає центрами поліконденсації [178]. Полісульфід натрію (Na_2S_n , $n = 3-4$) отримують з елементної сірки та їдкого натру у водному середовищі. Як відновлювач використовують гідразингідрат. В отриманий розчин полісульфіду додають золошлакова матеріал у вигляді дрібного порошку, середній розмір часток якого становить 0,05 мм. Отриманий сорбент однорідний за гранулометричним складом, містить 55-60% сірки і ефективний для сорбції важких металів. Максимальна сорбційна ємність отриманого сорбенту по цинку становить 57 мг/г.

Авторами [179] запропоновано використовувати фтористий шлам відходів виробництва алюмінієвої промисловості і анодно-графітовий матеріал. Відхід алюмінієвого виробництва на 60% складається з вуглецю і на 11% з алюмінію, решта – домішки. З метою підвищення міцності мінеральної матриці відходи виробництва алюмінію змішували з дистильованою водою і анодно-графітовим матеріалом. Отриману масу формували в цеглинки, розміри яких склали 10x6x1 см. Далі проводили температурну обробку в муфельній печі при $t = 100\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 години. Потім температуру

піднімали до 900 °С і витримували 3,5 години. В результаті термообробки відбувалося зменшення вмісту вуглецю до 15%. Після закінчення процесу карбонізації отриманий сорбент охолоджували і подрібнювали до отримання фракцій з розміром частинок 1,5 мм по ГОСТ 13190-70. Ефективність очищення була високою по відношенню до Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} .

Дослідження фізико-хімічних властивостей речовин, що містяться у шлаковому відвалі ВАТ «Челябінський електromеталургійний комбінат», виявили у дешевого матеріалу на основі γ -двохкальцієвого силікату високі сорбційні характеристики по відношенню до ряду важких металів [180]. Дослідження показали високу сорбційну і десорбційну здатність матеріалу відносно модельних розчинів важких металів. Встановлено, що процес іммобілізації мікроелементів відбувається за рахунок часткового розчинення компонентів сорбційного матеріалу, що супроводжується збільшенням рН розчину.

Співробітниками Інституту проблем промислової екології м. Апатити [181] розроблено сорбент, який включає в себе шлак, утворений при рудно-термічній обробці мідно-нікелевих руд. Виявлено оптимальні умови і механізм сорбції катіонів Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} .

Вивчено [182] сорбційні властивості червоного шламу, який є твердим відходом, що залишається після виробництва глинозему. Відхід використовувався для видалення Ni^{2+} з модельних стічних вод. При початковій концентрації Ni^{2+} 400 мг/дм³, було досягнуто максимальне зниження концентрації металу до 160 мг/дм³ при рН = 9, де також могло відбуватися його осадження.

В роботі [183] пропонується використовувати конвертерний шлак як адсорбент для очищення стічних вод. При дослідженні процесу адсорбції даними відходом було встановлено, що він може ефективно сорбувати іони нікелю з розчинів з різною початковою концентрацією. Сорбційна здатність шлаку при адсорбції іонів Ni^{2+} становить 55,76 мг/г. Висока сорбційна здатність матеріалу пов'язана з утворенням розчинних сполук на внутрішній

поверхні адсорбенту. Магнетит, який є основним компонентом конвертерного шлаку в сталеливарній промисловості, може бути використаний для адсорбції Ni^{2+} з водних розчинів, за наступних умов і діапазонах: початкова концентрація металу 10-100 мг/дм³, інтенсивне перемішування, дозування адсорбенту в кількості 1 г на 0,5 л забрудненого стоку і температура 20, 30 і 38 °С. При низькому рН розчину і підвищенні температури було виявлено зниження ефективності адсорбції цього металу. Цей ефект пов'язаний з частковим розчиненням адсорбенту і в разі впровадження даної технології в промислових масштабах повинен здійснюватися чіткий контроль даних технологічних параметрів.

Були зпівставлені експериментальні дані по адсорбції шламом доменних печей з літературними даними, що використовують для цієї мети інші типи адсорбентів [184]. Шлам доменних печей, відхід сталеплавильного виробництва, був використаний як адсорбент для видалення іонів Ni^{2+} з водного розчину. Встановлено, що адсорбційна здатність доменного шламу по відношенню до нікелю (90,91 мг/г) має ту ж або на порядок вище ступінь ефективності, що і при видаленні нікелю іншими традиційними методами. Інтенсивність адсорбції підвищується при збільшенні температури і далі досягається максимальна сорбційна ємність матеріалу. Значення енергії Гіббса (G) зменшується зі збільшенням температури, що свідчить про те, що процес носить самочинний характер.

1.3. Композиційні сорбенти для видалення органічних речовин та іонів важких металів з промислових і стічних вод

Як матеріали, що ефективно видаляють важкі метали, можуть бути використані як неорганічні, так і органічні композити. Композити можна визначити як природні або штучні матеріали, виготовлені з двох або більше матеріалів із суттєво різними фізичними і хімічними властивостями, які залишаються розділеними і незалежними у мікро- і макро- масштабах у межах синтезованого матеріалу. Їх висока реакційна здатність і селективність щодо

конкретного забруднювача робить ці матеріали перспективним і привабливим альтернативним адсорбентом [185]. Композити синтезують з метою об'єднати бажані властивості матеріалів. У нанокompозитах наночасточки (наприклад, глини, металу, вуглецевих нанотрубок і т.д.) діють як наповнювачі у матриці. Полімер-глинисті композиційні матеріали проявляють комбіновані властивості: мають вищу пористість, термічну і механічну стійкість в порівнянні з аналогічними характеристиками окремо глини і полімерних компонентів у чистому вигляді.

Особливо інтенсивно розвивається нова область застосування наноматеріалів на основі вуглецевих і неорганічних наноструктур [186-189]. В результаті отримують сорбенти з відмінною від вихідного матеріалу пористою структурою і спорідненістю до поллютантів, що поєднують в собі корисні властивості вихідного матеріалу і синтетичних сорбентів [190].

1.3.1. Сорбенти на основі хітозану

Хітозан – біологічно активний гетерополісахарид, складається з N-глюкозаміну і N-ацетоглюкозамінів, які отримують шляхом дезацетилювання хітину, що є одним з найбільш поширених природних полімерів (рис 1.1).

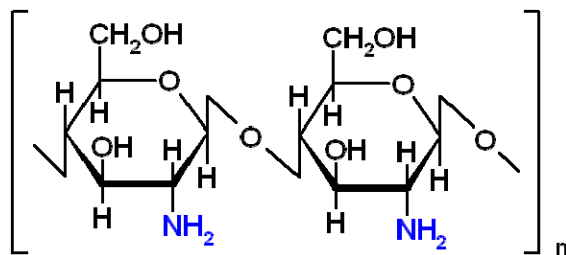


Рис. 1.1. Структурна формула хітозану.

Висока сорбційна активність хітозану відзначена в ряді робіт [191, 192], при цьому зазначено, що активними центрами в сорбційних процесах є аміногрупи, які утворюють комплекси з іонами металів. Крім того, певний вклад вносять ОН-групи. Адсорбція, хелатування, іонне заміщення також

обговорюються як можливі механізми для формування комплексів, при цьому тип взаємодії залежить від складу розчину, рН та виду іона [193].

Селективність хітозану у вигляді плівки демонструє спорідненість до іонів в наступному порядку: $\text{Cu}^{+2} \gg \text{Hg}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Co}^{+2} \sim \text{Ca}^{+2}$ і $\text{Eu}^{+3} > \text{Nd}^{+3} > \text{Cr}^{+3} > \text{Pr}^{+3}$ [194]. На сорбційну активність хітозану впливають його основні характеристики, насамперед ступінь дезацетилювання і молекулярна маса (при їх зростанні сорбційні властивості хітозану підвищуються), розмір часток, кристалічність, спосіб обробки, модифікації хітозану, зокрема ліофілізація, підвищують його сорбційну активність [195].

Поєднання хітозану з мінеральним компонентом змінює сорбційну активність полімеру. В огляді [196] представлені дані щодо застосування різних композитів хітозану для видалення важких металів та барвників з розчину. Наявність додаткового компонента не тільки впливає на сорбцію, але і дозволяє подолати розчинність хітозану в кислому середовищі. Другим компонентом у композитах на основі хітозану можуть бути: оксид алюмінію, перліт, магнетит, бавовняне волокно, пісок, целюлозні матеріали, монтморилоніт, бентоніт, альгінат кальцію, полівініловий спирт, полівінілхлорид.

Так, в дослідженнях з вивчення сорбційних властивостей хітозану по відношенню до важких металів доведено зростання сорбуючої здатності при використанні комплексів хітозан-бавовняне волокно [197, 198], хітозан-магнетит [199], хітозан-целюлоза [200], хітозан-перліт [201], хітозан-альгінат [202, 203] і хітозан-клиноптилоліт [204]. У наведених дослідженнях ефективність сорбції важких металів залежала від елемента і типу композиту і становила від 13,05 мг/г для Cr (VI) при використанні хітозан-целюлози до 719,39 мг/г для Cu^{2+} при використанні комплексу хітозан-клиноптилоліт. При цьому у всіх дослідженнях рН розчину був у діапазоні від 4,0 до 6,5; модифікація хітозану такими агентами, як глутаральдегід, або створення комплексів і похідних хітозану дозволяє використовувати його і в кислому середовищі.

Нанокристалічний гідроксилапатит також має сорбційні властивості. В роботі [205] продемонстровано, що нанорозмірний гідроксилапатит краще сорбує Pb^{+2} , ніж Cu^{+2} і Cd^{+2} . Показана висока здатність поглинати іони $Cd(II)$, $Cr(III)$, $Cu(II)$ у композиту хітозан/гідроксиапатит (2:1) при рН 6-7, температурі 35 °С і часу контакту 60 хв [206]. У зазначених умовах сорбовано 75-90% іонів.

1.3.2. Сорбенти на основі іонообмінних смол

Склад промислових стічних вод характеризується складним сольовим фоном, що ускладнює очистку від іонів важких металів. Застосування в цьому випадку іонообмінних методів не завжди дає хороші результати, в першу чергу, через низьку селективність промислових іонообмінних смол [207]. З іншого боку, застосування з цією метою гідроксидів і сульфідів металів, що мають виражену селективність до важких металів, утруднено через відсутність прийнятних методів гранулювання і незадовільних гідродинамічних, механічних властивостей цих матеріалів [208-210]. У зв'язку з цим особливу перспективу мають композиційні сорбенти, в яких іоніт є матрицею для активної диспергованої фази гідроксиду чи сульфїду металів – заліза, міді, цинку, олова тощо. У такому композиті пористий носій має розвинену поверхню і виконує стабілізуючу роль для диспергованої фази, що сукупно обумовлює високу сорбційну здатність матеріалу.

Робочою групою Маркова В.Ф. з Уральського федерального університету був отриманий композиційний сорбент на основі Dowex Marathon C, у якому активним компонентом був гідроксид заліза (III), осаджений у порах полімерної матриці катіоніту [211]. Композиційний сорбент отримували за такою методикою: через колонку із завантаженою іонообмінною смолою у Na^{+} -формі пропускали 150 см³ 0,2 М розчину $FeCl_3$ зі швидкістю 1 см/хв, потім для видалення залишків солі заліза сорбент промивали дистильованою водою. Далі іоніт оброблявся в динамічних умовах 3% розчином гідроксиду амонію, а його залишки відмивалися дистильованою водою до рН = 8. Отриманий сорбційний

матеріал мав в 2-2,5 рази вищу ємність по іонах міді, ніж окремо чистий катіоніт чи гідроксид заліза.

В продовження цих робіт авторами були проведені комплексні дослідження і розроблені умови отримання ряду композиційних сорбентів на основі універсального катіоніту КУ-2-8 з включенням до його складу гідроксидного або сульфідного активного компоненту. Як об'єкти дослідження використовувалися композиції на основі сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 і сформованих у його матриці гідроксидів заліза (Ш) та олова (II), сульфідів міді (II), цинку і свинцю. Для синтезу композиційних сорбентів використовувався розроблений метод, який включає в себе на першій стадії сорбцію іонів металів катіонітом до повного його насичення, а на другій – формування фази гідроксиду (КУ-2-8-ГЖ) [212] або сульфиду металу [213] в його об'ємі шляхом обробки іоніту відповідно розчином луку або лужним розчином тіокарбаміда. Встановлено, що композиційний сорбент КУ-2-8 ГЖ проявляє виражену селективність до важких металів в присутності в розчині сторонніх іонів натрію, калію і кальцію. ПДОЄ сорбенту КУ-2-8-ГЖ по міді (II) при п'ятикратному перевищенні її вмісту солями жорсткості складає 1,8 мг-екв/г, при десятикратному – 1,1 мг-екв/г. ПДОЄ катіоніту КУ-2-8 в аналогічних умовах – вдвічі нижча.

Для концентрування мікрокількостей іонів важких металів з подальшим аналітичним визначенням (в тому числі і з мінералізованих вод з вмістом солей до 5 г/дм³) запропоновано модифікувати катіоніт КУ-2-8 амінокислотами: аспарагіною, глютаміною та гістидином [214]. З цією ж метою можна використовувати аніоніт АВ-17, попередньо іммобілізованого 8-оксихіноліном, однак вибірковість вилучення важких металів з розчинів складного сольового складу при цьому значно зменшується [215].

1.3.3. Сорбенти на основі природних мінеральних матеріалів

Глинисті мінерали є кристалічними утвореннями кремнекисневих і алюмокисневих октаедрів, які, з'єднуючись один з одним, утворюють шари.

Бентоніт привернув велику увагу протягом останнього століття через його універсальне застосування і великі запаси на більшості континентів світу. Хімічна природа і пориста структура бентоніту визначають його велику питому поверхню і, як наслідок, катіонообмінну ємність і адсорбційні властивості.

На сорбційну здатність глини впливає природа їх обмінного комплексу. Заміщуючи одні іони на інші, можна цілеспрямовано змінювати властивості поверхні природних мінеральних сорбентів.

На основі бентоніту отримано ряд композиційних сорбентів, зокрема, тих, що мають магнітні властивості, у яких на поверхні мінералу осаждено шар Fe_3O_4 . Формування сорбентів з магнітними наночасточками є актуальною задачею сучасності. Вона пов'язана з потребами різних галузей науки і техніки в магнітокерованих сорбентах.

Перевага таких сорбентів у порівнянні зі звичайними (не магнітними) полягає у можливості управління ними за допомогою магнітного поля. Сорбенти з магнітними властивостями застосовуються для контактного очищення речовин, що істотно спрощує сорбційний процес і забезпечує повноту відпрацювання сорбенту. Використання таких матеріалів дозволяє замінити стадію механічного відділення, що є однією з трудомістких стадій цього процесу.

Композит бентоніт-магнетит було отримано за наступною методикою [216]: в гідросуспензію бентонітової глини спочатку додається розчин двохвалентного заліза і відстоюється протягом 1 доби. Решта компонентів реакційної суміші додаються через добу. Це підвищує можливості сорбування іонів заліза на поверхні глини і сприяє проникненню їх в міжпакетний простір, витісняючи обмінні катіони. Встановлено, що вміст магнетиту в композитах з бентонітової глиною визначається катіонообмінною ємністю сорбенту до іонів заліза, тобто процесом їх хемосорбції. Розміри наночасточок магнетиту в бентонітових глинах визначається міжпакетною відстанню останніх. Максимальний вміст заліза у зразках досягав 7% (28 % у перерахунку на Fe_3O_4).

За аналогічною методикою у роботі [217] з нагріванням реакційної суміші до 110 °С на завершальній стадії було отримано композитний сорбент зі співвідношенням Fe_3O_4 /бентоніт 1:10, який мав більшу питому поверхню і вищу ємність по іонах Co^{2+} , ніж кожний з компонентів – бентоніт і магнетит – окремо: 18,76 , 9,97 і 15,22 мг/г відповідно. Композит зі складом Fe_3O_4 /бентоніт 3:1 був ефективним при вилученні іонів нікелю з низькоконцентрованих розчинів [218].

При модифікації бентоніту хітозаном зростає простір між шарами монтморилоніту і підвищується його сорбційна здатність за рахунок введення додаткової великої кількості $-\text{NH}_2$ і $-\text{OH}$ функціональних груп, які є координаційними активними центрами для зв'язування іонів металів [219]. Ступінь вилучення іонів міді (II) з розчинів 15 мг/дм³ на функціоналізованому бентоніті зростає вдвічі – до 94,78%, порівняно з немодифікованим сорбентом.

Модифікований хітозаном бентоніт набуває здатності до одночасного вилучення з водних розчинів як іонів металів, так і органічних поллютантів, тому його цінність як сорбента зростає [220].

Полімер-глинисті системи на основі природних і синтетичних полімерів є доступними сорбентами з покращеними фізико-хімічними, сорбційно-десорбційними і механічними властивостями. Одним із способів отримання композиційних матеріалів є радикальна інтеркалятивна полімеризація *in situ* мономерів на поверхні глинистих наповнювачів [221]. Перевага цього методу полягає в тому, що полімеризація розвивається у міжшаровому просторі, при цьому часточки глини поступово набухаючи, наприкінці ексофоліюють в дискретні шари. Це, у свою чергу, призводить до утворення більш однорідного матеріалу з рівномірним розподілом мінералу у всьому обсязі полімерної матриці. Безперервною фазою в композитах можуть служити такі синтетичні полімери як поліакриламід, полікарбонові кислоти, полігідроксиетилакрилати та ін. Перспективними як наповнювачі є бентонітові глини з переважним вмістом мінералу монтморилоніт [222]. У роботі [223] зроблена спроба використання бентонітової глини як наповнювача при створенні нових хімічно

зшитих полімер-глинистих композиційних гелів на основі неіоногенних полімерів – полі-2-гідроксиетилакрилату і поліакриламідю та іоногенних (поліакрилової і поліметакрилової кислоти) полімерів, вивчена їх природа взаємодії компонентів, морфологічна структура і сорбційна здатність відносно іонів важких металів. Оцінена сорбційна здатність хімічно зшитих полімер-глинистих композитів відносно катіонів металів Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} . Отримані результати сорбційної здатності композитів свідчать про перспективність пропонуваного матеріалу як сорбентів іонів важких металів.

Були спроби отримати вуглецевмісні сорбенти з селективними властивостями, змішуючи нанопористі глинисті мінерали з активованим вугіллям і обробляючи суміш комплексними ціанідами заліза [224]. Випробування таких композиційних нанопористих сорбентів на основі палигорскіту ("карбопал") і вермикуліту ("карбоверм") підтвердило їх здатність поглинати з рідких середовищ радіоактивний цезій.

В роботі [225] запропоновано до використання сорбент, отриманий нанесенням шару вуглецю на глину. Як джерело органічної речовини використовували лігнін і виноградні вижимки. Останні є відходом виноробного виробництва і складаються в основному з лігніну і полісахаридів. Суспензію глинистого матеріалу з вмістом твердої фази 30% змішували з органічним продуктом в співвідношенні 4:1 в перерахунку на суху речовину. Після висушування суміші твердий залишок подрібнювали, поміщали в закриту кварцеву ампулу, нагрівали до 550 °C і витримували без доступу повітря протягом 1 год. В цих умовах в результаті термічної деструкції органічних речовин (лігнін, полісахариди, крохмаль, декстрин, нафтопродукти та ін.) рідкі і газоподібні продукти розкладу при нагріванні від 250 до 450 °C просочують нанопористу структуру глини і в інтервалі температур 450-550 °C розкладаються на каталітичних центрах алюмосилікатної поверхні до аморфного вуглецю, який вкриває поверхню неорганічного матеріалу. В таких умовах природа поверхні модифікованої глини змінюється з гідрофільної на гідрофобну, збільшується відносна кількість мікропор з розмірами 1-2 нм і в

кілька разів зростає здатність матеріалу сорбувати ароматичні вуглеводні. При цьому він є консолідованим наноструктурним матеріалом, як сорбент за своїми характеристиками не поступається АВ. У той же час він, на відміну від активованого вугілля, має здатність до вибіркової адсорбції органічних речовин.

1.3.4 Композиційні сорбенти на основі лігноцелюзних матеріалів

Використання деревної тирси для сорбції іонів важких металів з стічних вод є об'єктом багатьох досліджень. Це природний матеріал, що утворюється у великій кількості як відхід і має низьку вартість. Можливість використання деревної тирси як сорбенту обумовлена в значній мірі наявністю в його складі лігніну. У його структурі присутні гідроксильні, карбоксильні і фенольні групи, що зв'язують катіони металів [226]. Однак безпосереднє застосування тирси в як сорбенту обмежується внаслідок її невисоких сорбційних характеристик. З метою збільшення сорбційної ємності на тирсу наносилася бентонітова глина, активована 5%-ним розчином Na_2CO_3 . Отримана суміш висушувалася, подрібнювалася та термічно оброблялася. Так були отримані нові фільтрувально-сорбційні матеріали на основі деревної тирси і бентонітових глин, що мають виражені сорбційно-іонообмінні властивості [227].

В роботі [228] використовували бентоніт Хакаського родовища содової активації і соснові тирсу. Для збільшення пористості і кращого закріплення часточок бентонітової глини, тирсу попередньо модифікували. Як модифікатор використовувалися розчини: 5%-ний ортофосфорної кислоти, 0,5 М соляної кислоти і гідроксиду натрію. Використання в складі матеріалу модифікованої деревної тирси значно збільшує його сорбційну ємність. Максимальний ступінь вилучення іонів міді спостерігається при попередній обробці тирси розчином гідроксиду натрію і досягає 40 мг/г. Для матеріалів, оброблених розчинами соляної та ортофосфорної кислот, сорбційна ємність виявилася близькою і досягає значення 36 мг/г і 34 мг/г відповідно.

Для закріплення бентонітової глини на носії – шкаралупі кедрових горіхів, використовували відходи флексографічного друку, що представляють собою розчин фотополімера (до 20% мас.) в нафтовому сольвенті. Співвідношення за масою шкаралупи, бентоніту і відходів флексографії складо 2:6:2. Шкаралупу зволожували розчином фотополімера і обсипали бентонітом, після чого висушували при температурі 120 °С. Отриманий сорбент має питому ємність по іонах міді 3 мг/г. Його виробництво і використання сприятиме ресурсозбереженню та захисту навколишнього середовища, оскільки шкаралупа кедрового горіха і розчин фотополімера в сольвенті є відходами, які не мають ефективних шляхів утилізації [229].

Композит, який складається з сезонних відходів зон зелених насаджень міст (опалого листя), целюлозного волокна, сульфату кальцію та каоліну може бути використаний для сорбції плаваючих нафтопродуктів [230]. Його сорбційна ємність по дизельному пальному складає 2,1 г/г.

Сорбент, отриманий в результаті поєднання нанотрубок і лушпиння сільгоспкультур, може використовуватися як сорбент іонів важких металів і носій нафтодеструкторів і застосовуватися для очищення не лише стічних вод, але і ґрунтів [231].

Композиційний сорбент, утворений змішуванням 4%-го розчину целюлози і 2%-го розчину хітину у суміші 6%-го NaOH і 5%-го тіокарбаміду з наступним осадженням H_2SO_4 і подрібненням, показав високу ефективність у вилученні іонів Pb^{2+} в динамічних умовах [232], яка, однак, помітно зменшувалася з підвищенням іонної сили розчину (вмісту інших електролітів).

1.3.5. Гумат-вмісні композиційні сорбенти

Гумінові речовини (ГР) відіграють важливу роль в біогеохімічному кругообігу вуглецю, і вони є основними органічними речовинами в ґрунтах і водах, у викопних органічних відкладеннях, особливо торфі і бурому вугіллі. Завдяки своєму багатфункціональному характеру гумінові речовини здатні утворювати комплекси з важкими металами і стійкими органічними

поллютантами. Висока сорбційна здатність цього природного матеріалу по відношенню до різних класів хімічних сполук пов'язана з наявністю в структурі макромолекул біополімерів, що становлять основу торфу, широкого кола функціональних груп різної природи, таких як амінні, амідні, спиртові, альдегідні, карбоксильні, кетонні, фенольні, хінонні, пептидні і метоксильні, а також полімолекулярних асоціатів гумінових речовин і лігніну. Лігногумінові речовини здатні зв'язувати в міцні комплекси поллютанти в різних природних середовищах, що призводить до зміни форм існування екоотоксикантів та їх здатності до міграції, зменшення біодоступності і токсичності [233, 234].

Один з основних напрямків використання гумінових кислот – застосування їх як сорбентів йонів важких металів. У роботах [235-244] досліджувалося вилучення катіонів Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} з водних розчинів гуміновими кислотами, виділеними з торфу і бурого вугілля. Здатність гумінових сполук до комплексоутворення та іонного обміну відкриває широкі перспективи для розділення катіонів металів і їх вилучення зі стічних вод.

За своїми іонообмінними властивостями гумінові кислоти близькі до слабокислотних катіонітів. Їх сорбційні властивості, обумовлені наявністю іонообмінних карбоксильних і фенольних -ОН груп, залежать від рН середовища і природи кислот. Наявність в структурі гумінових кислот таких електронодонорних функціональних груп, як $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}-\text{OH}$, $\text{Ar}-\text{OH}$, $=\text{N}-\text{H}$, $\equiv\text{N}$ тощо в різних поєднаннях, і вільних орбіталей у сорбованих катіонів металів сприяють утворенню комплексних сполук в процесі сорбції.

При сорбції катіонів металів гуміновими кислотами можливі наступні механізми: іонний обмін; комплексоутворення з електронодонорними функціональними групами; комплексоутворення з утворенням зв'язку Me^{z+} –гумінові кислоти за рахунок наявності на поверхні вільних π -електронів; реакції відновлення катіонів металів до елементної форми. Існує припущення, що катіони металів взаємодіють з гуміновими кислотами за першим і другим механізмами [245-247]. Крім реакцій іонного обміну за рахунок водню

карбоксихильних і фенольних ОН-груп, при яких утворюються розчинні і нерозчинні гумати металів, можливе одночасне протікання реакцій, що ведуть до утворення комплексних сполук.

Гумінові речовини є колоїдами і для підвищення зручності їх використання у технологіях водоочистки ГР доцільно іммобілізувати на твердих носіях. Такими можуть бути силікагелі, на яких гумати хімічно прищеплені з використанням епоксипропілхлориду [248-251] або полігексаметиленгуанідіну [252, 253]. Вони показали високу ефективність у вилученні важких металів, фенолу, ароматичних сполук.

Рядом досліджень показані перспективи застосування методу іммобілізації гумінових кислот та їх похідних на неорганічних носіях, в основному, алюмосилікатної природи [254, 255]. Це дозволяє підвищити їх сорбційні властивості, одночасно надаючи їм механічної міцності, стійкості до кислотного і лужного гідролізу.

Аніонообмінні смоли (аніоніти) широко застосовуються у промислових процесах демінералізації води для потреб важкої промисловості та енергетики, фармацевтичних виробництв і мікроелектроніки. Взаємодія аніонітів із ГР є причиною поступового зниження робочої іонообмінної ємності смол [256]. Це негативно впливає на технологічні та економічні показники процесу демінералізації в цілому та згодом робить аніоніти непридатними для подальшого застосування за основним призначенням. Проте у [257] було показано, що процес "отруєння" аніонообмінних смол ГР має і позитивний ефект – гуміновмісні смоли проявляють підвищену сорбційну спорідненість до іонів важких металів та розчинних сполук заліза у порівнянні з аніонітами, що складають їх основу (сильноосновних Dowex Marathon 11 та Dowex Mono A2-500, слабо основних Dowex MWA-1, Dowex 66) [258]. При цьому найбільше підвищення сорбційної спорідненості спостерігається на гібридних матеріалах І типу: введення модифікатора у кількості 2,2-2,6 % мас. до аніонітів призводить до росту сорбційної спорідненості на 57,0-94,3%. Максимальна ємність таких гібридних сорбентів складала 11,3 мг-Fe/см³.

Гібридний сорбент, який складається в аніоніту АВ-17-8 з адсорбованими гуміновими кислотами, є ефективним також при вилученні сполук арсенуму (III) і (V) [259].

Гібридний сорбент, у якому носієм гумінових кислот є часточки магнетиту, був синтезований шляхом співосадження солей заліза (II) і (III) розчином аміаку в розчині ГК, а також механохімічним диспергуванням синтезованого магнетиту і сухих ГК. Сорбційна ємність композиту Fe_3O_4 -ГК (частка ГК у суміші при співосадженні 20%) по іонах Pb^{2+} була в 1,5 рази вища, порівняно з вилученням гуміновими кислотами у чистому вигляді, що найімовірніше пов'язано з високою дисперсністю і наноструктурною природою магнітоактивного сорбенту (питома поверхня для ГК і Fe_3O_4 -ГК складають відповідно 42 і 62-180 m^2/g) [260].

Гумінові кислоти також можна прищеплювати до поверхні часточок магнетиту ($\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 1:1,75$) з використанням амінопропілтриоксисилану, який добре утримує ГК за рахунок азотвмісних груп через донорно-акцепторний механізм [261].

Як зазначалося вище, композиційні сорбенти, у яких хітозан осаджений на пористий носій, є високоефективними у вилученні іонів важких металів. У роботі [262] досліджено умови синтезу і ефективність сорбенту хітозан-гумінові кислоти. Серед використаних методик отримання найбільш стійким є композит, отриманий змішуванням гелеподібного хітозану у HCl з лужним розчином ГК з наступним висушуванням і подрібненням. Швидкість вилучення сполук Cr(III) і максимальна сорбційна ємність отриманого матеріалу була помітно вища, порівняно з відповідними значеннями вихідних компонентів – чистих хітозану і ГК.

1.4. Отримання сорбентів з відходів переробки природної сировини та їх модифікування

Найбільш привабливі і поширені сорбенти з відходів рослинної сировини. Величезні кількості запасів відходів, простий технологічний процес їх

отримання, дешевизна, а також досить високі адсорбційні, іонообмінні та фільтраційні властивості стимулюють дослідження, спрямовані на одержання нових сорбентів на основі бюджетної сировини [263]. Загалом, усі методи модифікації природних матеріалів з метою покращення їх сорбційних властивостей можна розділити на фізичні (нагрівання, що, як правило, призводить до зміни пористості, структури, вплив інших фізичних чинників на матеріал) та хімічні (обробка кислотою, лугом, привиття на поверхні сорбента тих чи інших функціональних груп).

1.4.1. Модифікування сорбентів на основі відходів деревообробного та аграрного виробництва

Відходи від деревообробної промисловості легкодоступні і мають низьку собівартість. Сорбенти на їх основі давно досліджені на здатність видалення з води небажаних хімічних речовин, у тому числі барвників, масел і важких металів [264, 265]. Застосування деревної тирси як сорбційного матеріалу описується в роботах [266 - 269].

Співробітники Казанського національного дослідницького технологічного університету [270] провели дослідження з очищення модельних вод від іонів Cr(VI) (1000 мг/дм^3) при різних дозуваннях екстрактів з тирси кори дуба, отриманих при різних значеннях рН. Найбільша ступінь видалення іонів хрому спостерігається при використанні лужного екстракту. Особливий інтерес представляють тирса кори дуба, що містять у своєму складі дубильні речовини (танін, еллагогендубильна кислота, дубодубильні кислоти, маклурін, катеходубильні речовини), здатні взаємодіяти з іонами важких металів. Також вченими проведені дослідження по застосуванню екстракту з тирси кори та листя дуба для очищення модельних стоків від іонів Fe^{3+} (1000 мг/дм^3). Дослідження показали, що ефективність очищення екстрактом з тирси кори дуба - 58%, ефективність екстракту з листя дуба - 54%. Вивчено кінетику седиментації осаду, а також морфологічний склад. Показано, що іони заліза (III)

утворюють комплексні металорганічні сполуки, що входять до складу екстракту [271-273].

Велика кількість робіт присвячена сорбентам на основі відходів сільськогосподарської переробки (лушпиння гречки, рису, соняшнику, арахісу) [274, 275]. На основі кокосового волокна [276] та оболонки пальмових ядер [277] були створені сорбенти для очистки води від As (V) та солей Pb(II) і Cr(III). Целюлозний матеріал був оброблений тіогліколевою кислотою для внесення тіо-груп, що значно підвищило сорбційну ємність матеріалів.

У статті [278] розглядається видалення Cu^{2+} з води за допомогою адсорбенту, виготовленого з відходів целюлозно-паперової промисловості (макулатурні відходи). Результати експериментів показали, що існує можливість одержання високоякісних мікропористих адсорбентів з шламу целюлозно-паперового комбінату та мезопористих матеріалів з відходів макулатури. Адсорбційні матеріали були використані для видалення Cu^{2+} з води в кислому середовищі. Під час очищення води вилуговування важких металів з адсорбентів не проводилося, проте спостерігалось вилуговування кальцію і магнію. Кінцеве значення рН збільшується після обробки води адсорбентами у зв'язку з підвищеним вмістом CaCO_3 . В цілому, висока ефективність видалення Cu^{2+} була досягнута у зв'язку з наявністю пор необхідного діаметра та обміну іонів Cu^{2+} з кальцієм і магнієм матеріалу сорбента.

Обробкою целюлозовмісного матеріалу фосфорнокислим натрієм з концентрацією 2-8 г/дм³ протягом 10 годин при кімнатній температурі отримано сорбент, який дає можливість у промислових умовах вилучати зі стічних вод іони хрому, цинку та ін. як найбільш небезпечних складових промислових відходів [279].

Був запропонований метод для очищення водних середовищ від іонів Ni^{2+} відходами рослинництва – качанами кукурудзяних качанів. Показано високу ефективність очищення [280].

Малазійськими вченими запропоновано використовувати сорбенти на основі відходів виробництва чаю. Дані сорбенти вилучають такі важкі метали,

як хром, цинк, свинець, нікель, кадмій, а також усувають каламутність води. Також були проведені дослідження з очищення стічних вод від іонів Pb^{2+} сорбентами на основі листя кави. Дослідження показали, що сорбенти на основі листя кави мають низьку ефективність очищення (8,64%), а ефективність очищення сорбційними матеріалами на основі листя чаю склала 96,4% [281].

Пакистанськими вченими описано механізм адсорбції іонів хрому сорбентами на основі відходів чайного виробництва, а також листя фікуса. Ця рослина проявляє високі сорбційні властивості завдяки своєму складу (пектин і лігнін, каротин, хлорофіл, целюлоза, антоціанін тощо). Функціональні групи цих речовин беруть участь у процесах хемосорбції важких металів. Листя фікуса мають у своєму складі іони кальцію, натрію, магнію, які в процесі сорбції обмінюються на іони свинцю [282].

У Омському політехнічному університеті були проведені дослідження з вивчення сорбційних властивостей шкаралупи кедрових і маньчжурських горіхів [283-288]. У ході експерименту поверхню термоокисленої шкаралупи кедрових горіхів було оброблено азотною кислотою і гіпохлоритом натрію. Результати показали, що така обробка перетворює шкаралупу горіхів на біфункціональний сорбент, який здатний адсорбувати іони металів [285], нафтопродукти [286], залишковий хлор [287] і аніоноактивні речовини [288].

Вивчено можливість отримання нових комбінованих сорбентів на основі вибівного бавовняного волокна і лігноцелюлозного комплексу з абрикосових кісточок, модифікованих нанокластерами фероціаніду міді [289]. Встановлено, що вміст модифікатора в об'ємі органічних носіїв 4-4,5 % забезпечує високу сорбційну здатність синтезованих матеріалів щодо ^{137}Cs . Найбільша ефективність при сорбції відповідає комбінованим сорбентам, у яких вміст фероціанідної фази складає 2-2,5 %.

У багатьох країнах світу спостерігається дефіцит доступної низькозольної вуглецевмісної сировини, необхідної для отримання якісних марок активованого вугілля, виробництво якого, в зв'язку із загостренням екологічних проблем, а також успішним освоєнням нових областей його застосування, все

більш зростає. Альтернативою застосуванню викопного вугілля, використання якого за низкою напрямків обмежена, може служити виробництво активного вугілля з відновлюваних джерел лігноцелюлозних матеріалів. Такими джерелами можуть служити сільськогосподарські відходи, представлені рисовим лушпинням, кісточками плодів рослин, шкаралупою різних горіхів тощо.

Формування пористої структури сировини проводять в результаті її окислення при високих температурах різними за хімічною природою активуючими агентами. При цьому в результаті вигорання частини вуглецю відбувається збільшення наявних і утворення нових пор, злиття декількох пор в одну, зміна їх поверхні й об'єму, термічне стиснення окремих вугільних частинок – мікрокристалітів. Практикують хімічну і фізичну активацію карбонізованих матеріалів [290]. Хімічну активацію проводять в присутності таких хімічних реагентів, як сірчистий калій, фосфорна та сірчана кислоти, хлористий цинк тощо. Фізичну активацію здійснюють в присутності газоподібних окислювачів, з яких найчастіше використовують водяну пару, диоксид вуглецю або кисень. Незважаючи на відмінності хімізму дії різних окислювачів, однаковий ступінь активації може приводити до близьких результатів. У загальному випадку, глибина активації визначається режимом реалізації процесу [291].

Газоподібні продукти термічного розкладу рослинної клітковини взаємодіють між собою, а також з поверхнею вугілля, утворюючи вторинні продукти, які в свою чергу можуть зазнавати подальших змін, розпадаючись або реагуючи з іншими сполуками [292].

При практично ідентичному хімічному складі, зразки целюлози різного походження можуть суттєво відрізнятися за структурними характеристиками. Закономірно припустити, що протікання процесів карбонізації рослинних зразків різного типу складний і за однакових умов відрізняється як за складом продуктів, що виділяються в ході піролізу, так і за структурними характеристиками карбонізата. Існуючі методи формування високорозвиненої

пористої поверхні вуглецевих матеріалів поділяють на два основні методи: метод фізичної активації і метод хімічної активації [293].

Хімічна активація включає просочення хімічними агентами, такими як H_3PO_4 , KOH або NaOH з наступним нагріванням в струмені азоту в діапазоні температур 450 - 900 °C, в залежності від агента, використаного для просочування [62, 294, 295]. Карбонізація і активація відбуваються одночасно і метод дозволяє отримувати матеріали з великими об'ємом і розмірами мікропор. Тому отримані сорбенти кращі для використання в рідкофазних процесах.

Трансформація такої сировини у вуглецевий матеріал здійснюється під дією: 1) кислотно-основних каталізаторів типу ZnCl_2 , AlCl_3 , K_2S , H_3PO_4 ; 2) окисно-відновних каталізаторів (карбонатів або оксидів переважно лужних металів), здатних відновлюватися вуглецем і окиснюватися киснем (каталізатори цієї групи використовуються зазвичай в присутності газу-окислювача) [296].

Обидві групи каталізаторів активують трансформації аліфатичних сполук, майже не зачіпаючи арил-арильні C-C зв'язки, призводять до селективного видалення кисню, водню та інших гетероатомів з одночасною карбонізацією і активацією при температурах зазвичай нижче 923 K.

Незважаючи на нижчі температури процесів хімічної активації, вони ускладнені утворенням великих об'ємів газоподібних і рідких відходів, що містять токсичні компоненти, що вимагає додаткових витрат на природоохоронні заходи. У зв'язку з цим найбільш економічної, найбільш швидкої і екологічно безпечною є фізична активація вуглецевих матриць газоподібними окислювачами. Серед них перевагу можна віддати водяній парі, оскільки молекули води мають високу полярність, великий дипольний момент, найменший кінетичний діаметр, більшу швидкість руху, легко проникають в глибину мезопор вуглецевого матеріалу, а, отже, і краще сприяють розвитку мікропор в порівнянні з активированим діоксидом вуглецю і киснем [297].

Фізична активація це процес, в якому прекурсор перетворюється в активоване вугілля за допомогою газифікації; процес, як правило, проводять в дві стадії. Карбонізація є першою стадією, на якій відбувається утворення зазвичай непористого вугілля шляхом піролізу прекурсора в температурному інтервалі 600-900 °С в інертному середовищі (це зазвичай азот). Активація – це друга стадія, яка включає контактування вугілля з окислюючими газами, такими, як CO₂ або водяна пара в інтервалі температур 600 - 1200 °С, яка призводить до видалення малоструктурованого вуглецю і утворення добре розвиненої мікропористої структури [67].

Хімізм піролітичних процесів при карбонізації складний і не до кінця зрозумілий. Основне завдання стадії карбонізації – видалення легколетких компонентів, максимальне підвищення питомого вмісту вуглецю і отримання матеріалу з досить великою питомою поверхнею і пористістю. Загальний термодинамічний аналіз піролізу вуглецевмісних матеріалів дозволяє виділити три основні групи процесів і механізмів [67]:

- 1) реакції крекінгу і дегідрогенізації неароматичних молекул;
- 2) циклізація вуглеводневих ланцюгів з $n \geq 6$ в ароматичні сполуки з обривом побічних ланцюгів;
- 3) поліконденсація ароматичних сполук в більш стабільні поліядерні утворення [230].

Авторами [164] показана можливість застосування рослинної целюлози і полімерного волокна. Отримують сорбційні матеріали в результаті піролізу. Сорбційні волокнисті матеріали мають високу адсорбційну швидкість, а також мають високий ступінь ефективності очищення стоків від іонів важких металів (99-99,5%). Вчені Ленінградського інституту текстильної та легкої промисловості розробили сорбенти на основі волокна з комплексоутворюючим амфолітом, які проявляють себе як аніоно- або катіонообмінники [298].

У роботах [299, 300] описані властивості сорбенту для очищення стічних вод від іонів важких металів на основі відходу ткацького виробництва бавовняних тканин. Для створення сорбційного матеріалу відходи термічно

обробляли при температурі 450 °С протягом 8 хвилин. Авторами встановлено, що ефективність очищення досягає 99%.

Авторами [301] використовувалися відходи валяльно-повстяного виробництва. Для збільшення сорбційних властивостей сорбентів на основі кнопа і очеса вовни було запропоновано обробляти їх сірчаною кислотою з подальшою термоактивацією. Сорбційна ємність по Co^{2+} 225 мг/г, Ni^{2+} 173 мг/г.

Існує запатентований спосіб отримання активованого вугілля з відходів сільського господарства, що включає їх карбонізацію. Як відходи використовують лушпиння і некондиційне зерно ячменю, які попередньо сушать при 90-120 °С, потім підвищують температуру і проводять карбонізацію при 290-320 °С протягом 7-15 хв [302]. Отриманий таким чином сорбент є ефективним як при вилученні нафтопродуктів, так і барвників та іонів важких металів.

У дослідженнях процесів отримання активованого вугілля з с/г відходів, автори роботи [303] вказують, що мікроструктура вугілля суттєво залежить від текстури вихідної рослинної сировини, тобто, від вмісту лігніну і целюлози. Дослідивши гідроліз лігніну і кристалічної целюлози, вони припустили, що вугілля з лігніну має більший сумарний об'єм пор, ніж вугілля з целюлози. Результати, отримані в роботах [304, 305] також показали, що лігнін є головним компонентом, що вносить основний вклад у вихід одержуваного вугілля; більший вміст лігніну призводить до більшого виходу вугілля. Схожі спостереження були отримані в роботі [306]. По піролізу кісточок сливи дослідники дійшли висновку, що лігнін є основним джерелом утворення вугілля, в той час як геміцеллюлоза і целюлоза є джерелами легких фракцій. Автори [307] провели дослідження з метою порівняння розвитку пор активованого вугілля, отриманого в ідентичних умовах з насіння і лушпиння морінги олійної. Було припущено, що швидкість активації вища, і тому легше активувати вугілля, отримане з матеріалу (карбонізованого в середовищі азоту) з великим вмістом целюлози, ніж вугілля з матеріалу з великим вмістом лігніну. Значення питомої поверхні і пористості вугілля, отриманого з

матеріалу з високим вмістом лігніну, виявилися більшими в порівнянні зі значеннями для вугілля з високим вмістом целюлози.

Хімія поверхні активного вугілля різноманітна і залежить від багатьох чинників, серед яких найбільше значення мають природа вихідної сировини і технологія виробництва. На поверхні окисленого вугілля були виявлені карбоксильні групи, лактонові і лактольні структури, які можуть перетворюватися в карбоксильні групи, фенольні та спиртові гідроксили, карбоніли (карбоксильні, хіноїдні, альдегідні, кетонні), гідропероксидні групи. Саме поверхневі функціональні групи різної природи визначають як окисно-відновні, так і кислотно-основні властивості активованого вугілля [291].

Більша частка промислового активованого вугілля виробляється з вугілля [308] або мазуту, запаси яких поступово виснажуються, а вартість їх виробництва неухильно зростає. Інша проблема полягає в тому, що родовища цих копалин і, відповідно, можливість видобутку і переробки не рівномірні. Лігноцелюлозні матеріали рослинного походження мають більш рівномірний географічний розподіл в порівнянні з викопним вугіллям або мазутом, при цьому є відновлюваним природним ресурсом і придатною до технічної реалізації альтернативою традиційному застосуванню вуглецевмісних копалин у виробництві пористих вуглецевих матеріалів.

1.4.2. Модифікування сорбентів на основі мінеральної сировини

Деякі глинисті матеріали досить активні в природному стані, але для покращення сорбційних властивостей (зміни хімічних властивостей поверхні, регулювання пористої структури тощо) значну їх частину доцільно активувати хімічною обробкою та/або нагріванням.

Найбільш простим способом, що не вимагає додаткових реагентів та складного апаратного оформлення, є термічне модифікування. Отримані матеріали характеризуються покращеними сорбційними властивості по відношенню до різних органічних і неорганічних речовин.

В роботі [309] показана можливість використання термічно-модифікованого (400-600 °C) бруситу в очищенні природних вод від заліза і

мангану. Проводили дослідження впливу термообробки природних силікатних і карбонатних мінералів на їх сорбційні властивості. Отримані дані свідчать, що термообробка при високих температурах (500-800 °С) знижує сорбційну ємність таких силікатних мінералів, як воластоніт та діопсид, по відношенню до катіонів металів [310].

Серед природних мінералів особлива увага приділяється цеоліту, що пов'язано з його широкою поширеністю та економічної доцільністю технологічного застосування [311-313]. Нагрівання природних цеолітів до 700 °С збільшує питому поверхню та покращує їх сорбційні властивості [314]. Для отримання міцних і водостійких матеріалів з природних цеолітів їх нагрівають в печах з хлоридом і карбонатом натрію при 1000 °С. Якщо нагрівання вихідних матеріалів вести швидко, то вони спінуються, в результаті чого об'єм і пористість збільшуються в 5-20 разів.

Використовують також хімічну обробку з нагріванням у водних розчинах при високих температурах – гідротермальну обробку. При гідротермальному модифікуванні алюмосилікагелей пористість і питома поверхня одержуваних сорбентів залежить від співвідношення кремнезему і глинозему [315].

Модифікування каолініту фосфатами і сульфатами натрію дозволяє покращувати сорбцію важких металів [316].

Обробка діатоміту оксидом марганцю використовується в очищенні стоків текстильного виробництва від іонів свинцю [317] і барвників [318].

Для вилучення іонів важких металів зі стічних вод автори [319] пропонують використовувати активованій алюмосилікатний адсорбент, що був одержаний введенням активаторів (магнезиту, доломіту) в природну глину.

Існують численні дані стосовно використання органічних речовин у процесі модифікування природних та інших матеріалів. Під дією поверхнево-активних речовин змінюється мікроструктура монтморилоніту [320]. Для надання гранульованим алюмосилікатним сорбентам гідрофобних властивостей, що поліпшують поглинання нафтопродуктів, їх обробляли різними кремнійорганічними сполуками (алкілсиліконатами натрію,

поліетилгідроксилсилоксаном та ін.) [321]. Обробка поверхні цеолітів кремнійорганічними сполуками робить її гідрофобною, що покращує сорбцію нафти з води. Обробка цеолітів амінами [322] дозволяє успішно вилучати з розчинів іони свинцю і кадмію.

Крім обробки хімічними речовинами, існують й інші методи модифікування глинистих матеріалів, що покращують їх сорбційні властивості. Автори [323] вивчали вплив впливу ультразвуку, мікрохвильової та гідротермальної обробки на властивості поверхні монтморилоніту. У дослідженнях [324] використовували ультразвук для регулювання пористої структури вермикуліту.

Незважаючи на численні публікації, залишаються невирішеними ще багато важливих питань, які є завданням цієї дисертаційної роботи:

- критерії вибору підходящого сорбенту для вилучення іонів важких металів з конкретних систем, які часто відзначаються багатокomпонентним складом поллютантів;
- механізми зв'язування іонів металів сорбентами;
- способи (хімічні, фізико-хімічні) підвищення ефективності сорбції іонів важких металів целюлозними матеріалами;
- можливість прогнозування ефективності сорбентів, модифікованих різними хімічними способами, по відношенню до іонів металів;
- закономірності, які впливають на процес сорбції, зокрема, властивості самого сорбенту (площа питомої поверхні, пористість, гідрофільність, природа та концентрація функціональних груп – центрів сорбції), властивостей іонів металів (радіус та заряд іона, тип будови електронної оболонки), а також самої водної фази (температури, рН, концентрації конкуруючих та сторонніх іонів)

У публікаціях надзвичайно мало уваги приділяється питанню селективності розроблених сорбентів по відношенню до іонів важких металів і це є одним з основних питань, яке вирішується у дисертаційній роботі.

Одним з напрямків наукового дослідження в області синтезу сорбентів є отримання гібридних сорбентів – композиційних матеріалів, приготованих з

синтетичної або природної мінеральної сировини шляхом її хімічного модифікування органічними і неорганічними сполуками, осадженням на ній оксидів, або іншою обробкою. Синтез селективних сорбентів є одним з основних напрямків практичного застосування поверхнево-модифікованих матеріалів.

Висновки до Розділу 1

З методів видалення токсикантів найбільш часто використовується адсорбційний, оскільки він дозволяє досягнути низьких залишкових концентрацій поллютантів, аж до повного їх видалення з води. Однак цей спосіб є досить дорогим через високу вартість сорбентів. Тому актуальним є пошук нових, недорогих сорбентів на основі природної сировини. Сорбційна ємність її невелика, яку, однак, можна підвищити термічною та хімічною обробкою.

Активоване вугілля, яке використовується на стадії глибокої доочистки, забезпечує можливість видалення розчинених нафтопродуктів у разі відповідності параметрів пористої структури сорбенту розмірами молекул забруднювача. Але його використання як нафтових сорбентів недоцільне, оскільки потенціал розвиненої структури мікро- і мезопор в процесі збору нафти не реалізується.

Аналіз сучасного стану проблеми очищення стічних вод від нафтопродуктів, барвників і важких металів призводить до висновку про перспективність застосування природних мінералів та біополімерів, в тому числі і модифікованих, для використання в системах очищення. Перспективним напрямком також є використання відходів виробництва як сорбентів для очищення стічних вод від іонів важких металів. Розробка цих напрямків буде сприяти мінімізації впливу виробничих стічних вод і небезпечних відходів на навколишнє середовище.

РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Характеристика об'єктів дослідження

Як об'єкти дослідження використовували:

- **Активоване вугілля марки Filtrasorb 300.** Гранульоване активоване вугілля на кам'яновугільній основі виробництва Chemviron Carbon марки Filtrasorb виробляються зі спеціальних сортів бітумізованого вугілля, активованого паром, яке спочатку подрібнюють, а потім агломерують.

Структура й адсорбційний профіль вугільного шару зберігаються після багаторазового зворотного промивання, що продовжує тривалість життя шару до проскоку. Згідно [325], F300 має приблизно однакові поверхні, що припадають на мікро-, мезо- і макропори.

- **Деревна тирса сосни *Pinus sylvestris*.** Деревна соснова тирса – відхід деревообробної промисловості (склад, % від абсолютно сухої деревини): целюлоза – 53,8%; геміцелюлози – 20,5%; лігнін – 26,9-28,2%; пентозани – 10,7-11,2%; маннан – 7,1%; галактан – 1,5%; зола – 0,2-0,23%; екстрактивні речовини – 2,0% [326].

Структура і хімічний склад деревини значною мірою залежить від кліматичної зони зростання рослин та породи дерева (м'яка або тверда деревина). Завдяки своїм хімічним і фізичним властивостям целюлоза виконує функції основного структурного компонента клітинних стінок. Геміцелюлози міцно зв'язані з целюлозою в стінці клітини. Лігнін – третій макромолекулярний компонент деревини.

- **Катіоніт КУ-2-8.** Монофункціональна сильнокислотна іонообмінна смола з гелевою структурою, високомолекулярна полімерна речовина, виготовлена на основі співполімеру стиролу і дивінілбензолу у вигляді гранул (близько 1 мм в діаметрі).

У набухлому стані діаметр її пор може досягати 200 нм, в той час як у сухому вигляді пори звужуються до ~5 нм. Сітчаста внутрішня структура катіоніта обумовлює його розвинену питому поверхню.

Катіоніт характеризується механічною міцністю, високою хімічною стійкістю до дії лугів, кислот, окиснювачів, осмотичною стабільністю. Стійкий до дії високих (110-120 °С) температур. Характеристики катіоніту наведено в табл. 2.1.

Таблиця.2.1. Технічні характеристики катіоніту КУ-2-8 (ГОСТ 20298-74)

Найменування показника	Вищий сорт	Перший сорт
Зовнішній вигляд	Сферичні зерна від світло-жовтого до темно-коричневого кольору	Сферичні зерна від світло-жовтого до темно-коричневого кольору
Гранулометричний склад		
Розмір зерен, мм	0,315 - 1,25	0,315 - 1,25
Вміст робочої фракції, %, не менше	96	95
Ефективний розмір зерен, мм, не менше	0,4-0,55	0,35-0,55
Коефіцієнт однорідності, не менше	1,7	1,8
Масова частка вологи, %, не більше	48-58	48-58
Питомий об'єм, см ³ /г, в Н-формі, не більше	2,8	2,8
Повна статична обмінна ємність, ммоль/см ³ , не менше	1,8	1,8
Насипна маса товарного катіоніту, г/дм ³	750 - 800	750 - 800
Динамічна обмінна ємність (моль/м ³) не менше:		
З повною регенерацією іоніту	-	-
Із заданою кількістю регенеруючої речовини	526	520
Осмотична стабільність, %, не менше	94,5	85

• **Цеоліт Сокирницького родовища.** Це родовище цеолітів кліноптилолітового типу. За даними паспорту родовища, вміст кліноптилоліту складає понад 75%; домішки - монтморилоніт, кварц, польовий шпат, опал,

вулканічне скло. Питома поверхня - 50-65 м²/г, пористість 44%, щільність 2,37 кг/м³, ємність катіонного обміну – 1,5 мг-екв/г, стійкість до дії лугів рН 7-13. Частка вільного внутрішньокристалічного об'єму для клиноптилоліту складає 34% від загального об'єму. Для клиноптилоліту характерна висока спорідненість до катіонів Cs⁺, Rb⁺, Ba²⁺, Pb²⁺, доведена спроможність поглинати Cu²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺. Цеоліт Сокирницького родовища – мікропористий каркасний алюмосилікат. Його хімічний склад наведено у табл. 2.2.

Таблиця 2.2. Хімічний склад досліджуваного цеоліту

Компонент	Вміст, %	Компонент	Вміст, %
SiO ₂	71,5	TiO ₂	0,5
Al ₂ O ₃	13,1	Cu	0,02
CaO	3,44	P ₂ O ₅	0,014
K ₂ O+Na ₂ O	3,03	F	0,025
Fe ₂ O ₃	0,9	Pb	0,002
MgO	0,68	As	0,0015

Сорбційні властивості вказаних матеріалів досліджувалися як у випадку використання їх у необробленому, вихідному стані, так і після модифікації, проведеної з метою покращення сорбційних властивостей – збільшення питомої ємності і підвищення селективності до поллютантів – методами привиття специфічних функціональних груп та осадження активних компонентів на пористій поверхні вихідних матеріалів.

2.2. Методи отримання модифікованих та композиційних сорбентів

2.2.1. Методи отримання модифікованих сорбентів з лігноцелюлозної сировини

У досліджах використовували фракцію 0,5-2 мм. Зразки соснової тирси були попередньо оброблені за температури 20 °С 5%-м розчином карбаміду при співвідношенні тирса : розчин = 1:50 і рН в діапазоні від 2 до 11. Значення рН

розчинів карбаміду встановлювали додаванням NaOH і HNO₃ перед додаванням тирси і контролювали протягом усього часу модифікації. Час обробки для зразків становив 24 год з періодичним перемішуванням. Після закінчення обробки, зразки тирси відфільтровували від розчину, промивали дистильованою водою до нейтрального рН і висушували на повітрі за 20 °С. Вміст загального нітрогену у сорбенті становив 0,42 %. Отриманий сорбент позначений ТМ-1.

Соснову тирсу модифікували розчином суміші тіокарбаміду і параформу. Масове співвідношення модифікатора і тирси 1:10. Для обробки 20 г тирси модифікуюча суміш містила 1,4 г тіокарбаміду та 0,72 г параформу (з урахуванням 20% надлишку), розчинена у 200 см³ дистильованої води. Параформ перемішували з водою за рН 9 до повного розчинення (підігриваючи за необхідності) і додавали тіокарбамід. Суміш перемішували протягом 3 год, після чого знижували рН до 5 додаванням Н₃РО₄. Потім у суміш поміщали наважку соснової тирси і залишали на одну добу, періодично перемішуючи. Через добу модифікуючий розчин зливали, тирсу промивали та висушували на повітрі. Вміст загальної сірки у сорбенті становив 3,1%. Отриманий сорбент позначений ТМ-2.

Іншим методом отримання сорбентів була фізико-хімічна модифікація. Наважки тирси поміщали у розчини активаторів NH₄OH; NH₄Cl; (NH₄)₂SO₄; (NH₄)₃PO₄; (NH₄)₃PO₄+CO(NH₂)₂ з концентрацією 0,75-15% у співвідношенні тирса : розчин = 1:10 на 24 год. Після відділення від рідини, зразки висушували при 105 °С і витримували у сушильній шафі 1-5 год при температурах в діапазоні 160-185 °С, потім гарячою водою відмивали до нейтрального рН, перевіряючи відсутність аніонів – хлоридів за реакцією з Pb²⁺, фосфатів за реакцією з молібденовою рідиною та сульфатів за реакцією з Ва²⁺, і висушували на повітрі. Сорбент, отриманий карбонізацією у присутності 10%-го (NH₄)₃PO₄, позначений ТМ-3. Вміст фосфору у сорбенті становив 3,3%.

Сорбент, отриманий карбонізацією у присутності суміші 10% (NH₄)₃PO₄ + 5% CO(NH₂)₂, позначений ТМ-4.

2.2.2. Отримання композиційного сорбенту на основі цеоліту

У досліджах використовували фракцію 0,5-2 мм. Обробку цеоліту гуміновими кислотами проводили за наступною методикою: наважку цеоліту 10 г поміщали у 100 см³ суспензії гуматів з різними концентраціями 10-500 мг/дм³ за рН 6 - 10, витримували 24 години, після чого осаджували гумінові кислоти підкисленням розчином НСl до рН 4 з наступним промиванням отриманого модифікованого цеоліту і висушуванням на повітрі. Ступінь сорбції гуматів контролювали гравіметрично. Сорбент позначений Ц-ГК. Вміст гумінових кислот у ньому становив 0,18%.

2.2.3. Отримання композиційного сорбенту на основі активованого вугілля

Модифікацію вугілля проводили, обробляючи наважки вугілля Filtrasorb 300 (F300) розчином КМnO₄ з концентрацією 0,025-1,66 моль-екв/дм³ (1-52 г/дм³) протягом 15 хв - 24 год. Після цього вугілля відмивали від непрореагованого перманганату, відділяли від водної фази декантацією та сушили на повітрі до постійної маси. Вміст перманганату контролювали методом окисно-відновного титрування. Сорбент, який мав найкращі сорбційні властивості, містив 0,5% MnO₂. Отриманий сорбент позначений F300-MnO₂.

2.2.4. Отримання композиційного сорбенту на основі іонообмінної смоли

Композиційний сорбент отримували змішуванням 3 г катіоніту КУ-2-8 зі 100 см³ розчину суміші солей FeSO₄·7H₂O (3,5 г) і FeCl₃·6H₂O (6 г) у співвідношенні [Fe(II)]/[Fe(III)] = 0,5, промиванням для видалення залишків солей заліза і додаванням NaOH до рН 10 з наступним відмиванням до нейтрального рН. Отриманий композиційний сорбент КУ-2-8-М мав чорний колір. Потенціометричним титруванням встановлено, що масова частка заліза у ньому становить 8,7% від маси сухого катіоніту.

Отримання другого зразка сорбенту проводили за описаною вище методикою, де додатково перед контактом іоніту з сумішшю солей заліза в розчин додавали тіокарбамід до концентрації 5%. Отриманий сорбент позначений КУ-2-8-М-Т.

2.2.5. Отримання дрібнодисперсних мінеральних сорбентів

Fe_3O_4

Синтез магнетиту проводили за такою методикою. Наважки солей заліза $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у співвідношенні $K = [\text{Fe(II)}]/[\text{Fe(III)}] = 0,2-3$ окремо розчиняли у дистильованій воді, змішували разом і доводили до об'єму 100 см^3 . Потім при температурі $30-35 \text{ }^\circ\text{C}$ і постійному перемішуванні швидко додавали 20%-й розчин NaOH до встановлення значення pH 9,5-10. Після витримування протягом 20 хв суспензію переносили в мірний циліндр, промивали дистильованою водою до нейтрального значення pH і доводили об'єм суспензії до 100 см^3 . Вміст магнетиту у суспензії визначали гравіметричним методом [327]. Отриманий сорбент позначений НММ.

Для приготування магнетиту з ПАР в один з розчинів солей заліза добавляли олеат натрію в кількості 10% від маси магнетиту. Після цього розчини змішували разом і обробляли лугом, як описано вище.

Fe_3O_4 + тіокарбамід

Наважки солей заліза $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у співвідношенні $K = [\text{Fe(II)}]/[\text{Fe(III)}] = 0,5$ окремо розчиняли в 40 см^3 дистильованої води, у розчин Fe^{3+} додавали 20 см^3 10%-го розчину тіокарбаміду (у кількості, щоб створити 2%-у концентрацію у 100 см^3 кінцевого розчину), розчини солей заліза змішували і доводили до pH 9,5-10 20%-м розчином NaOH . Отриману суспензію відстоювали, відмивали дистильованою водою до нейтрального pH , після чого суспензію доводили до об'єму 100 см^3 , переливали у ємність для зберігання та витримували 3 доби. Отриманий сорбент позначений ММ.

2.3. Методики проведення експериментів

2.3.1. Дослідження фізико-хімічних характеристик сорбентів

Кількість кислотних і основних центрів були визначені зворотним титруванням зразків сорбенту: 1 г сорбенту поміщали в 50 см^3 0,1 М NaOH і HCl відповідно при $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Вміст колби перемішували протягом 5 діб, потім відбирали по 10 см^3 надосадового розчину і відтитровували 0,1 М HCl (для

кислотних центрів) і 0,1 М NaOH (для основних центрів) з використанням рН-метра.

Питому концентрацію фенольних і карбоксильних функціональних груп визначали у зразках соснової тирси методом кислотно-основного титрування за реакціями з $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ та $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, як описано в [328]. Методи титрування з $\text{Ba}(\text{OH})_2$ і Na_2CO_3 дозволяють визначити загальну кількість кислотних груп, в той час як титрування з використанням ацетату кальцію або гідрокарбонату натрію вказує на кількість карбоксильних груп [328, 329]. Різниця між цими величинами дає кількість фенольних груп.

Точка нульового заряду (ТНЗ) сорбенту визначали за методикою, описаною в [330].

Для встановлення кислотних характеристик функціональних груп сорбентів проводили потенціометричне титрування суспензії сорбентів. Наважки 0,1 г вносили в 10 см^3 0,1 моль-екв/дм³ H_2SO_4 і витримували протягом 5 діб, періодично струшуючи. Після цього суспензію відтитровували 0,1 моль/дм³ NaOH з кроком титрування 0,1 см³ до досягнення рН 11.

Величина питомої сорбційної поверхні була отримана шляхом побудови ізотерми сорбції метиленового синього. Молекули барвника мають певну площу, яка відома, і сорбуються на поверхні у моношарі. Визначивши граничну питому сорбцію метиленового синього, можна розрахувати питому сорбційну поверхню. Ізотерму будували в діапазоні концентрацій барвника від 20-400 мг/дм³. Для цього серію наважок тирси по 500 мг кожна поміщали у склянки з 200 см^3 метиленового синього за рН 6,5-7,5 на 24 години при перемішуванні, після чого розчини фільтрували і визначали залишковий вміст барвника.

2.3.2. Кінетика та ізотерми сорбції важких металів

Криві залежності сорбції від тривалості контакту лігноцелюлозних сорбентів і композиційного сорбенту КУ-2-8-М з модельними розчинами важких металів з концентрацією $C_{\text{мет.}} = 100\text{-}500 \text{ мг/дм}^3$ отримували при контакті

2 г сорбенту з 200 см^3 розчину і перемішуванні протягом 3 годин на магнітній мішалці. Періодично відбирали проби і визначали концентрацію металів.

Дослідження з кінетики сорбції Cu^{2+} і Fe^{2+} (окремо) цеолітними сорбентами проводилися зі 100 см^3 розчинів з концентрацією 60 мг/дм^3 для міді і 25 мг/дм^3 для феруму на наважках необробленого цеоліту (НЦ) і композиційного сорбенту Ц-ГК по 2 г. Періодично відбирали проби і визначали концентрацію металів.

Для побудови ізотерм сорбції Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} і Pb^{2+} лігноцелюлозними сорбентами, наважки сорбентів по 1-2 г поміщали у модельні розчини важких металів об'ємом 100 см^3 у діапазоні концентрацій $50\text{-}7000 \text{ мг/дм}^3$ і перемішували протягом 2 год на магнітних мішалках, після чого розчини фільтрували, визначали залишкову концентрацію металів у фільтраті за допомогою атомно-абсорбційного спектрофотометра AAS Vario 6, Analytik Jena і вимірювали рН.

Ізотерми сорбції Fe^{2+} цеолітними сорбентами отримували при контакті 2 г сорбенту з 100 см^3 розчину Fe^{2+} у діапазоні концентрацій $5\text{-}112 \text{ мг/дм}^3$ протягом 2 год і перемішуванні на магнітних мішалках, після чого розчини фільтрували, визначали залишкову концентрацію $\text{Fe}_{\text{заг}}$ фотометричним методом з сульфосаліцилатом натрію [327].

Для побудови ізотерм сорбції Cu^{2+} феритними сорбентами, суспензії НММ і ММ по 0,1 г поміщали у склянки з модельними розчинами Cu^{2+} об'ємом 100 см^3 у діапазоні концентрацій $50\text{-}2500 \text{ мг/дм}^3$ за рН 5,5 та витримували в розчині 4 год при постійному перемішуванні, після чого відділяли суспензію магнетиту і визначали рівноважну концентрацію Cu^{2+} у рідкій фазі.

Ізотерму сорбції Cu^{2+} на КУ-2-8-М отримували в аналогічних умовах на наважках сорбенту 1 г в діапазоні концентрацій металу $74\text{-}3500 \text{ мг/дм}^3$.

2.3.3. Вплив температури і рН на вилучення важких металів з водних розчинів

Вплив температури на процес сорбції іонів міді лігноцелюлозним сорбентом вивчали у діапазоні температур $15\text{-}40 \text{ }^\circ\text{C}$ при початковій концентрації міді $100\text{-}250 \text{ мг/дм}^3$ і співвідношенні сорбент : розчин = 1:100 і

перемішуванні протягом 4 год на магнітній мішалці. Періодично відбирали проби і визначали концентрацію міді.

Були проведені три серії експериментів з метою визначення впливу рН на сорбцію іонів важких металів на немодифікованій тирсі (Т) і ТМ-1. Адсорбцію Cu^{2+} , Ni^{2+} і Zn^{2+} проводили з індивідуальних розчинів їх солей з концентрацією металу 25 мг/дм^3 в середовищі фонового електроліту $0,1 \text{ М NaNO}_3$ при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ в діапазоні рН 3-7. Зразки соснової тирси по 2 г витримували в 100 см^3 розчину солі відповідного металу впродовж 2 год при постійному перемішуванні на магнітній мішалці і безперервному контролі та підтримці заданого рН в процесі сорбції. Після цього суспензії фільтрували і в рідкій фазі визначали рівноважну концентрацію металу.

Для досліджень залежності сорбції іонів Cu^{2+} на модифікованому і немодифікованому магнетиті (НММ і ММ) від рН середовища готували розчини з концентрацією 100 мг/дм^3 з різним значенням рН в діапазоні 3-6, в кожен з яких вносили по $0,1 \text{ г}$ магнетиту з $K = 0,5$ у вигляді суспензії і перемішували на магнітній мішалці протягом 3 год. Величину рН суміші контролювали в процесі сорбції, підтримуючи її на початковому рівні. Після закінчення сорбції визначали залишкову концентрацію міді у склянках.

Ізотерми сорбції Mn^{2+} на F300 і F300- MnO_2 отримували, поміщаючи наважки сорбентів 1 г у склянки з 200 см^3 модельних розчинів MnSO_4 у діапазоні концентрацій $30\text{-}3250 \text{ мг/дм}^3$ (за Mn^{2+}). Через 1 добу відбирали проби з кожної склянки для визначення рівноважної концентрації Mn^{2+} .

2.3.4. Сорбція важких металів з їх багатокомпонентних сумішей

Сорбція міді, нікелю, цинку і свинцю з багатокомпонентних розчинів була досліджена в статичних умовах. Суміші металів з рівними концентраціями кожного іона металу в діапазоні $56\text{-}670 \text{ мкг/дм}^3$ були приготовані на водопровідній воді. Для сорбції брали зразки по 2 г немодифікованої соснової тирси і зразки тирси, модифіковані розчином карбаміду при рН 6 і 9 та безкарбамідним розчином лугу при рН 9. Вихідний рН розчинів становив 4,

об'єм розчину 100 см^3 . Після струшування розчинів металів з сорбентом протягом 2 год, розчини відфільтровували від твердої фази і визначали залишкову концентрація металів.

Для визначення взаємного впливу при вилученні важких металів проводили сорбцію іонів Cu^{2+} і Zn^{2+} з еквімолярних розчинів 4 ммоль-екв/дм^3 кожного металу наважками 2 г Т і ТМ-1 зі 100 см^3 модельного розчину. Тривалість сорбції 3 години при постійному перемішуванні. Після цього відбирали проби з кожної склянки для визначення рівноважної концентрації металів.

Ефективність вилучення Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} і Pb^{2+} з їх багатокомпонентних сумішей з концентрацією кожного металу $0,5-0,8 \text{ мг/дм}^3$ в присутності розчинених органічних сполук визначали у діапазоні концентрацій РОВ $10-200 \text{ мг/дм}^3$. У цьому і подальших дослідях джерелом РОВ був розчин гумінових кислот, отриманий фільтруванням їх суспензії через мембранний фільтр з розміром пор $0,45 \text{ мкм}$. Суміші залишали на 48 годин для досягнення рівноваги комплексоутворення металу з гуміновими кислотами, після чого доводили рН до 4. Сорбцію проводили при співвідношенні сорбент : розчин = $1:100$ протягом 2 годин при перемішуванні на магнітних мішалках, після чого проби фільтрували і визначали залишковий вміст металів.

Досліджували сорбцію Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} і Pb^{2+} сосною тирсою Т та ТМ-1 з багатокомпонентних розчинів у присутності РОВ при фіксованих рН у діапазоні 4-9. Сорбцію проводили р розчинів з концентрацією кожного металу в діапазоні $0,5-0,7 \text{ мг/дм}^3$ і концентрації РОВ 50 мг/дм^3 при співвідношенні сорбент : розчин = $1:100$. Перед сорбцією суміші металів з РОВ витримували протягом 48 год при обраних значеннях рН для комплексоутворення металів гуміновими кислотами. У дослідях за рН 8 і 9 йони металів контактували з гуміновими кислотами за рН 7 протягом перших 24 год, щоб уникнути осадження у вигляді гідроксидів. Потім рН підвищували до бажаного значення. Сорбцію проводили протягом 2 год при перемішуванні на магнітних мішалках, після чого проби фільтрували і визначали залишковий вміст металів.

При вивченні впливу часу модифікації соснової тирси 5%-м розчином карбаміду на сорбцію важких металів з багатокомпонентних розчинів Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} і Pb^{2+} у присутності РОВ модифікацію проводили за рН 6 (періодичний контроль і корекція рН) протягом 2, 3 та 5 діб. Після закінчення часу обробки, зразки тирси відфільтровували від розчинів, промивали дистильованою водою до нейтрального рН і висушували на повітрі при 20 °С. Сорбцію металів на модифікованих та немодифікованих зразках тирси проводили протягом 2 год з розчинів суміші важких металів з концентрацією в діапазоні 0,5-0,7 мг/дм³ у присутності 50 мг/дм³ РОВ та при фіксований рН 7. Після закінчення сорбції розчин відфільтровували від твердої фази і визначали залишкову концентрацію металів.

2.3.5. Вплив сторонніх електролітів на сорбційне вилучення важких металів

Досліджували сорбцію іонів Cu^{2+} цеолітними та лігноцелюлозними сорбентами в присутності одно-, дво- та тризарядних катіонів (Na^+ , Ca^{2+} і Fe^{3+}). Наважки 1 г сорбенту поміщали у склянки з модельними розчинами Cu^{2+} об'ємом 100 см³ з концентрацією 100-250 мг/дм³ та концентрацією Na^+ чи Ca^{2+} у діапазоні від 20 до 3000 мг/дм³, або Fe^{3+} у діапазоні від 5-500 мг/дм³.

Дослідження впливу Ca^{2+} (діапазон концентрацій 50-400 мг/дм³) на вилучення Cu^{2+} зразками магнетиту НММ і ММ проводили зі 100 см³ розчинів міді з концентрацією 50 мг/дм³ наважками 0,1 г магнетиту.

Дослідження впливу Ca^{2+} на вилучення Cu^{2+} композиційним сорбентом КУ-2-8-М були проведені на наважках сорбенту 1 г зі 100 см³ модельних розчинів при вмісті міді 100 і 200 мг/дм³ у присутності кальцію 25-2000 мг/дм³. Сорбент витримували в розчині 3 год при постійному перемішуванні, після чого відбирали проби для визначення рівноважної концентрації Cu^{2+} [327].

2.3.6. Сорбція важких металів у динамічних умовах

При дослідженні сорбційного вилучення Cu^{2+} сорбентом Ц-ГК у

динамічних умовах 52 г сорбенту поміщали у колонку з такими розмірами: діаметр колонки – 2,1 см, висота завантаження – 17 см. Початкова концентрація розчину Cu^{2+} становила $40,3 \text{ мг/дм}^3$, швидкість пропускання розчину – $0,35 \text{ м/год}$. Відбирали елюат по 100 см^3 і визначали залишкову концентрацію міді титриметричним методом [327].

Дослідження процесу сорбції Fe^{2+} в динамічних умовах проводили на цеоліті Ц-ГК в колонці з діаметром 2,1 см, висота завантаження – 8 см, маса завантаження 25 г. Початкова концентрація розчину Fe^{2+} – $25,5 \text{ мг/дм}^3$. Швидкість пропускання розчину – $0,35$ і $0,88 \text{ м/год}$. Відбирали елюат по 100 см^3 і визначали залишкову концентрацію міді.

Були проведені досліди по вилученню іонів Cu^{2+} з модельних розчинів композиційними сорбентами КУ-2-8-М та КУ-2-8-М-Т в динамічних умовах. Наважки композиційного сорбенту 10 г завантажували в колонки діаметром 1,9 см, через які пропускався розчин з концентрацією Cu^{2+} 100 мг/дм^3 , середня швидкість фільтрування $1,25 \text{ м/год}$.

У дослідженні вилучення іонів Fe^{2+} з водних розчинів на на F300 і F300- MnO_2 в динамічних умовах у дві колонки поміщали наважки сорбентів масою 17 г у кожену колонку. Діаметр колонки становив 2 см, висота шару вугілля 10 см. Через колонки пропускали розчин Fe^{2+} з концентрацією 10 мг/дм^3 . Проводили дві серії дослідів з різними швидкостями фільтрування, які становили $0,95$ і $1,9 \text{ м/год}$. Елюат відбирали порціями по 100 см^3 , у яких визначали залишкову концентрацію іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} .

2.3.7. Вивчення процесів десорбції важких металів модифікованими і немодифікованими сорбентами

При вивченні десорбції Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} і Pb^{2+} використовували зразки тирси немодифікованої та модифікованої карбамідом (час модифікації 24 години за рН 6) після сорбції металів протягом 2 год. 20 см^3 деіонізованої води додавали до 2 г кожного зразка сухої тирси. Колби потім поміщали в обертальну машину на 24 год, швидкість обертання 1 об/хв. Рідку фазу

фільтрували і визначали вміст важких металів.

Дослідження десорбції у динамічних умовах: наважку сорбенту, яка містила певну кількість сорбованих важких металів, поміщали у колонку і пропускали дистильовану воду або розчин РОВ ($C = 10 \text{ мг/дм}^3$) зі швидкістю $10 \text{ см}^3/\text{хв}$ ($0,3 \text{ м/год}$). Відбирали проби по 100 см^3 і визначали вміст важких металів.

Для дослідження впливу умов навколишнього середовища (заморожений/при кімнатній температурі, вологий/висушений сорбент) на ефективність утримування адсорбованих іонів важких металів адсорбцію та вилуговування металів проводились у синтетичній прісній воді для імітації присутності найпоширеніших іонів (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^-) у прісній воді та для підтримання постійного рН. Ця вода приготована відповідно до стандарту EN ISO 6341:1996 [331] і містить: $294,0 \text{ мг/дм}^3 \text{ CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $123,0 \text{ мг/дм}^3 \text{ MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $64,8 \text{ мг/дм}^3 \text{ NaHCO}_3$ і $5,75 \text{ мг/дм}^3 \text{ KCl}$.

Попередньо приготували 10 дм^3 розчину на основі синтетичної прісної води, що містив по $10 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cu}^{2+}$, Ni^{2+} і Zn^{2+} у вигляді сульфатних солей відповідних металів. Цей розчин був розділений на дві частини. У них окремо помістили 150 г соснової тирси – немодифікованої (Т) та обробленої 5%-м розчином карбаміду за рН 6 протягом доби (ТМ-1) і лишили на 24 год , періодично перемішуючи. Після цього зразки тирси поміщали на сита і давали можливість розчину самовільно стікати. У фільтратів визначали залишкову концентрацію металів. Вологість сорбентів визначали гравіметричним методом.

Наступні досліди з десорбції і визначення впливу змінних умов навколишнього середовища на утримування сорбованих важких металів проводили за такими схемами.

1) Два послідовних досліди на вилуговування металів, коли адсорбент знаходиться у вологому стані: у початковому стані тирса волога; після десорбції та відфільтрування перед другим вилуговуванням тирсу зберігали 5 діб у закритому посуді для уникнення висихання. Отримані елюати були позначені як W1 та W2 для першого та другого вилуговування відповідно.

2) Два послідовних досліди на вилуговування металів, коли адсорбент знаходиться в сухому стані: перед першим вилуговуванням тирсу сушили на повітрі протягом 5 діб до постійної маси; після десорбції та відфільтрування перед другим вилуговуванням тирсу знову висушували на повітрям до постійної маси. Отримані елюати були позначені як D1 та D2 для першого та другого вилуговування, відповідно.

3) Два послідовних досліди на вилуговування металів, коли адсорбент знаходиться у замороженому стані: перед першим вилуговуванням тирсу заморожували при $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 5 діб; після десорбції та відфільтрування перед другим вилуговуванням тирсу знову заморожували при $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 5 діб. Отримані елюати були позначені як F1 та F2 для першого та другого вилуговування, відповідно.

4) Один дослід на вилуговування: перед десорбцією зразок тирси висушували на повітрі протягом 5 діб до постійної маси, а потім висушену тирсу заморожували при $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 5 діб. Отриманий після десорбції елюат був позначений як DF.

5) Один дослід на вилуговування: перед десорбцією вологий зразок тирси заморожували при $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 5 діб, а потім заморожену тирсу висушували на повітрі протягом 5 діб до постійної маси. Отриманий після десорбції елюат був позначений як FD.

Для дослідів з вилуговування кожен зі зразків тирси Т та ТМ-1 (12 г сухої маси) з адсорбованими важкими металами поміщали у 250 см^3 пляшки Duran з боросилікатного скла та додавали синтетичну прісну воду, приготовану згідно з EN ISO 6341:1996, до співвідношення рідина:тверда фаза = 10:1. Пляшки поміщали у обертальну машину на 24 год, швидкість обертання 1 об/хв. Елюат відфільтрували через паперовий фільтр і консервували додаванням $0,5\text{ см}^3$ концентрованої HNO_3 (осч.), потім у ньому визначали вміст важких металів.

Для порівняння також проводили досліди на вилуговування важких металів з Т та ТМ-1, які не контактували з модельними розчинами важких металів (холостий дослід).

Кількість металів, десорбованих зі зразків тирси після першого вилуговування розраховували як % від їх адсорбованої кількості з урахуванням вилуговування у холостому досліді. Кількість металів, десорбованих зі зразків тирси після другого вилуговування (якщо воно було) розраховували як % від кількості металів, що утрималися тирсою після першого вилуговування.

Для дослідження десорбції Cu^{2+} наважку сорбенту, отриманого фосфорилуванням в присутності 5% карбаміду, масою 20 г помістили в 200 см^3 розчину Cu^{2+} з $C = 500 \text{ мг/дм}^3$ на 1 добу. Після цього сорбент відфільтрували, промили і висушили у сушильній шафі. Наважки сорбенту по 1 г поміщали у колонки діаметром 1 см (висота шару сорбенту 7 см) і пропускали елюент зі швидкістю $0,5 \text{ см}^3/\text{хв}$ ($0,4 \text{ м/год}$). Як елюенти використовували розчини кислоти ($0,1 \text{ М}$ і $0,01 \text{ М}$ H_2SO_4), солі (500 мг/дм^3 Ca^{2+} у вигляді CaCl_2) і комплексоутворювачів – $0,1$ моль-екв/ дм^3 Трилон Б і 1 моль-екв/ дм^3 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Елюат відбирали порція по 20 см^3 і визначали в них вміст Cu^{2+} .

2.3.8. Вилучення з води нафти, фенолу, ПАР і барвників

Проводили дослідження впливу коефіцієнта K магнетиту в діапазоні $0,2$ - $2,8$ на ефективність вилучення нафти з води. Для цього готували водну емульсію нафти $26,5 \text{ мг/дм}^3$, додавали магнетит у кількості 100 мг/дм^3 та інтенсивно перемішували, а потім лишали на 24 год за періодичного струшування. По закінченню часу контакту магнітну фракцію відділяли на електромагнітному фільтрі, будову якого наведено в [332], і визначали залишковий вміст нафти у фільтраті.

Для визначення часу сорбції у модельний нафтовмісний розчин з концентрацією $26,5 \text{ мг/дм}^3$ і рН 6 вводили суспензію магнетиту у кількості 100 мг/дм^3 з $K=2,8$ і перемішували протягом 3 год, періодично відбирали проби, відділяли магнітну фазу на електромагнітному фільтрі і визначали залишковий вміст нафти у воді.

Визначали сорбційну здатність магнетиту залежно від рН нафтовмісної води. В проби води з вмістом нафти $26,5 \text{ мг/дм}^3$ і встановленим значенням рН в

діапазоні 3-11 вносили магнетит в кількості 50 мг/дм^3 та інтенсивно струшували протягом 4 год. Потім проби обробляли, як описано вище.

Ізотерми сорбції нафти на магнетиті у присутності та відсутності ПАР отримували за рН 6 і 12 при контакті $0,5 \text{ дм}^3$ модельних емульсій нафти з концентрацією $2\text{--}60 \text{ мг/дм}^3$ з 25 мг магнетиту з $K=2,8$ протягом 4 год. По закінченню часу контакту у фільтраті визначали залишковий вміст нафти.

Ізотерми сорбції нафти на F300 і F300-MnO₂ отримували при контакті $0,5 \text{ дм}^3$ модельних емульсій нафти з концентрацією $2\text{--}30 \text{ мг/дм}^3$ з наважками сорбентів 100 мг . По закінченню часу контакту 24 год визначали залишковий вміст нафти у фільтраті екстракційно-фотометричним методом.

У дослідження впливу рН на сорбцію фенолу на модифікованому та немодифікованому вугіллі (F300-MnO₂ і F300) у склянках з модельними розчинами фенолу об'ємом 50 см^3 і концентрацією 50 мг/дм^3 встановлювали рН 2-8. Потім у них поміщали наважки вугілля $0,2 \text{ г}$ і перемішували на магнітних мішалках. Через кожні 15 хв відбирали проби і визначали у розчинах концентрацію фенолу. Також кожні 15 хв контролювали рН модельних розчинів і за необхідності коректували його значення додаванням луку чи кислоти.

Для дослідження впливу температури на сорбцію фенолу склянки з модельними розчинами фенолу об'ємом 100 см^3 і концентрацією 200 мг/дм^3 витримувалися у водяних банях з температурою 10, 20, 30 і $40 \text{ }^\circ\text{C}$ (283, 293, 303 і 313 K). Потім у них поміщали наважки вугілля (F300 і F300-MnO₂) 1 г і перемішували на магнітних мішалках. Періодично відбирали проби і визначали концентрацію фенолу. Загальний час контакту – 4 год.

Ізотерми сорбції фенолу отримували при сорбції наважками сорбенту 1 г з розчинів об'ємом 100 см^3 у діапазоні концентрацій фенолу $20\text{--}1000 \text{ мг/дм}^3$.

Вилучення фенолу з водних розчинів на F300 і F300-MnO₂ в динамічних умовах проводили за таких умов: у 2 колонки з внутрішнім діаметром 25 мм поміщали наважки модифікованого та немодифікованого вугілля масою 15 г . Висота шару становила 9 см . Через кожну з колонок пропускали розчин фенолу

з початковою концентрацією 100 мг/дм^3 зі швидкістю $0,6 \text{ м/год}$. Розчини у нижній частині колонок відбирали порціями по 100 см^3 , у яких визначали залишковий вміст фенолу.

Досліджуючи умови модифікації активованого вугілля на ефективність видалення ПАР – сульфонолу НП-3 та ОП-7 з води, наважки вугілля F300 1 г поміщали у склянки на 100 см^3 і заливали розчинами KMnO_4 різної концентрації $0,025\text{-}0,6 \text{ моль-екв/дм}^3$. Час контакту складав 10 хв при неперервному перемішуванні. Після модифікації вугілля, його відмивали від непрореагованого перманганату і поміщали у розчини сульфонолу НП-3 з $C = 12 \text{ мг/дм}^3$ та ОП-7 з $C = 200 \text{ мг/дм}^3$. Для порівняння ефективності роботи модифікованого вугілля, проводили сорбцію необробленим вугіллям в аналогічних умовах. Час контакту очищеного розчину і вугілля складав $7\text{-}14 \text{ діб}$. Протягом цього часу періодично відбирали проби і визначали концентрацію ПАР.

Для дослідження впливу тривалості модифікації вугілля розчином KMnO_4 на ступінь очистки води від сульфонолу НП-3 та ОП-7 наважки вугілля F300 1 г контактували протягом $5\text{-}90 \text{ хв}$ з розчинами KMnO_4 з концентрацією $0,025 \text{ моль-екв/дм}^3$. Далі вугілля відмивали від непрореагованого перманганату і проводили експеримент, як описаною вище.

Ізотерми сорбції сульфонолу НП-3 та ОП-7 на вугіллі F300 та F300- MnO_2 отримували при контакті 1 г сорбентів зі 100 см^3 розчинів ПАР у діапазоні концентрацій $35\text{-}2600 \text{ мг/дм}^3$. Рівноважні концентрації визначали через $1, 3, 7, 10$ і 14 діб .

Для вивчення впливу часу модифікації вугілля F300 на ефективність сорбції анілінового синього з водних розчинів наважки вугілля $0,2 \text{ г}$ обробляли розчином KMnO_4 з концентрацією $0,025 \text{ моль-екв/дм}^3$ протягом $5, 15, 45$ і 60 хв , відмивали від непрореагованого перманганату, після чого їх поміщали у склянки з модельними розчинами анілінового синього об'ємом 100 см^3 з концентрацією 200 мг/дм^3 . Для порівняння в окрему склянку з розчином анілінового синього тієї ж концентрації поміщали $0,2 \text{ г}$ чистого необробленого вугілля. Через 10 діб

відбирали проби і визначали вміст анілінового синього.

Для отримання ізотерм сорбції анілінового синього і метиленового синього, наважки F300 і F300-MnO₂ 0,2 г поміщали у склянки з модельними розчинами барвників об'ємом 100 см³ у діапазоні концентрацій 50-1000 мг/дм³ і перемішували магнітною мішалкою. Через 1 добу для метиленового синього і 10 діб для анілінового синього визначали рівноважну концентрацію барвників.

2.3.9. Визначення умов регенерації сорбентів

Для визначення ефективності процесу регенерації сорбенту ТМ-1 наважки 2 г, на яких було попередньо проведено сорбцію іонів міді з розчину 127 мг/дм³ (2 ммоль/дм³), поміщали у склянки об'ємом 100 см³ з розчинами окремо 5, 10%-го CO(NH₂)₂, 1 і 5 %-го NH₄OH об'ємом 50 см³ та витримували добу, після чого відбирали проби з кожної склянки для визначення рівноважної концентрації Cu²⁺. Після регенерації на цих наважках проводили повторну сорбцію Cu²⁺ з початковою концентрацією 127 мг/дм³ протягом 2 год в тих же умовах, що і попередню сорбцію.

Композиційний сорбент Ц-ГК, насичений іонами міді у досліді з вилучення Cu²⁺ у динамічних умовах (вміст міді 8,5 мг/г) був використаний для дослідження можливості регенерації сорбенту. Рівні наважки цього сорбенту промивали у колонці розчинами H₂SO₄ з концентрацією 0,001 М, 0,01 М, 0,1 М та 1 М. У елюаті визначали вміст Cu²⁺ і розраховували ефективність регенерації.

Для дослідження умов регенерації F300 від сульфонолу НП-3, наважки вугілля масою 1 г протягом 10 діб насичували розчином цієї ПАР з концентрацією 1 г/дм³. Після цього вугілля промивали незначною кількістю дистильованої води для видалення залишків сульфонолу з простору між зернами адсорбенту.

При визначенні оптимального значення рН регенерації насичене вугілля на 15 хв поміщали у розчини KMnO₄ з концентрацією 0,025 моль-екв/дм³ за різних значень рН. Після регенерації наважки вугілля промивали для видалення

непрореагованого перманганату і продуктів окислення і поміщали для повторної сорбції у модельні розчини сульфонолу НП-3 об'ємом 100 см^3 з концентрацією 12 мг/дм^3 . Ефективність регенерації визначали, порівнюючи ефективність повторної сорбції з сорбцією на свіжому та насиченому не регенованому вугіллі. Тривалість контакту вугілля з розчином ПАР складала 6 діб. Потім розчини аналізували на залишковий вміст сульфонолу НП-3.

Для визначення тривалості регенерації насичене сульфонолом вугілля поміщали у розчини KMnO_4 з концентрацією $0,025 \text{ моль-екв/дм}^3$ за рН 6 на різний час в діапазоні від 5 до 60 хв, після чого промиті наважки вугілля поміщали для повторної сорбції у розчини сульфонолу НП-3 об'ємом 100 см^3 з концентрацією 12 мг/дм^3 . Через 1 і 6 діб визначали залишковий вміст ПАР.

Для дослідів по регенерації F300, насиченого аніліновим синім, наважки вугілля масою 0,2 г протягом 10 діб насичували розчином барвника з концентрацією 1 г/дм^3 . Після цього вугілля промивали незначною кількістю дистильованої води для видалення залишків барвника з простору між зернами адсорбенту.

З метою визначення значення рН, при якому регенерація протікає найкраще, зразки насиченого барвником вугілля на 15 хв поміщали у розчини KMnO_4 з концентрацією $0,025 \text{ моль-екв/дм}^3$ при різних значеннях рН регенераційного розчину. Після регенерації наважки вугілля промивали для видалення непрореагованого перманганату і продуктів окислення і поміщали для повторної сорбції у модельні розчини анілінового синього об'ємом 100 см^3 з концентрацією 200 мг/дм^3 . Ефективність регенерації визначали, порівнюючи ефективність повторної сорбції з сорбцією на свіжому вугіллі. Тривалість контакту вугілля з розчином барвником складала 3 та 7 діб. Потім розчини аналізували на залишковий вміст анілінового синього.

Для визначення часу регенерації насичене барвником вугілля поміщали у розчини KMnO_4 з концентрацією $0,025 \text{ моль-екв/дм}^3$ при рН 4 на різний час в діапазоні від 5 до 60 хв, після чого промиті наважки вугілля поміщали для повторної сорбції у розчини анілінового синього об'ємом 100 см^3 з

концентрацією 200 мг/дм³. Через 6 діб визначали залишковий вміст анілінового синього.

2.4. Методи контролю вмісту забруднюючих речовин у воді

Концентрацію Cu^{2+} у діапазоні $n \cdot 10 - n \cdot 100$ мг/дм³ визначали методом йодометричного титрування [327].

Концентрацію Cu^{2+} 1-10 мг/дм³ визначали фотометричним методом з диетилдитіокарбаматом натрію [327].

Концентрації Ni^{2+} , Zn^{2+} і Pb^{2+} в діапазоні 1-20 мг/дм³, а також Cu^{2+} за вмісту менше 1 мг/дм³ визначали методом атомно-абсорбційної полуменевої спектрофотометрії (AAS Vario 6, Analytik Jena).

Концентрації Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} і Pb^{2+} за їх вмісту на рівні десятків мкг/дм³ визначали методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії (AAS Vario 6, Analytik Jena) з атомізацією у графітовій печі.

Концентрацію Fe^{2+} і $\text{Fe}_{\text{заг}}$ визначали фотометричним методом з сульфосаліцилатом натрію [327].

Вміст Ca^{2+} визначали методом комплексометричного титрування за рН 12 у присутності мурексиду [327].

Концентрацію Mn^{2+} визначали методом комплексометричного титрування за рН 10 у присутності еріохромового чорного Т [334].

Елементний аналіз на вміст азоту і вуглецю в зразках тирси до і після модифікації карбамідом проведений з використанням аналізатора Carlo Erba - NA 1500 CNS Analyzer.

Вміст загальної сірки і фосфору у лігноцелюлозних сорбентах визначали після попереднього оголення відповідно гравіметричним та фотометричним методом з молібдатом амонію [334].

Поверхні катіоніту КУ-2-8 і композиційного сорбенту КУ-2-8-М досліджували на оптичному мікроскопі MEIJI MT8500 Series.

Визначення розподілу відносного вмісту Cu, Fe і S у зернах композиційного сорбенту КУ-2-8-М проводили з використанням растрового електронного мікроскопу Selmi PEM-106И.

Для визначення нафти і важких нафтопродуктів відбирали пробу аналізованого розчину об'ємом 50 см³ і доводили рН до значення 4-7. Потім вносили 5 см³ ССl₄ і екстрагували нафтопродукти протягом 4 хв. Органічну фазу відділяли і вимірювали її оптичну густину на спектрофотометрі СФ-46 за довжини хвилі 265 нм у кварцевій кюветі з товщиною поглинаючого шару 1 см. Розчин порівняння – ССl₄.

Концентрацію фенолу визначали фотометричним методом з 4-аміноантипірином [327].

Сульфенол НП-3 визначали екстракційно-фотометричним методом з метиленовим синім у середовищі хлороформу [327].

Вміст ОП-7 визначали екстракційно-фотометричним методом з роданокобальтом [327].

Метиленовий синій та аніліновий синій визначали за власним світлопоглинанням їх водних розчинів у видимій області спектра на концентраційному фотоелектричному колориметрі КФК-2МП: метиленовий синій за $\lambda=640$ нм та аніліновий синій за $\lambda=670$ нм. Товщина світлопоглинаючого шару 1 см. Розчин порівняння – дистильована вода.

2.5. Математична обробка отриманих експериментальних даних

Кількість кислотних груп на поверхні сорбенту визначали методом кислотно-основного титрування суспензії сорбенту за різницею об'ємів кислоти, що була витрачена на титрування відфільтрованої аліквоти експериментальних та "холостого" розчинів, користуючись формулою (2.3):

$$C_{к.г.} = \frac{(V_{хол.} - V_e) \cdot C_{NaOH}}{m_{гуг.}} \cdot K; \quad (2.3)$$

де $V_{хол.}$ – об'єм H_2SO_4 , витрачений на титрування "холостого" розчину, см³;

V_e – об'єм H_2SO_4 , витрачений на титрування розчину NaOH, що був у контакті з

вугіллям, см³;

C_{NaOH} – концентрація NaOH, моль/дм³;

$m_{\text{вуг.}}$ – наважка вугілля, г;

K – коефіцієнт аліквотності, який дорівнює відношенню об'єму розчину NaOH, що був у контакті з вугіллям, до об'єму розчину, взятого з нього на титрування.

Результати потенціометричного кислотно-основного титрування обраховували за методом Грана для визначення точок еквівалентності кривих титрування та загальної концентрації приєднаних протонів (TOTN) [15].

Питому площу поверхні сорбенту розраховували за величиною граничної питомої сорбції метиленового синього, адсорбованого у моношарі [11].

Питому сорбційну ємність сорбенту a (мг/г) розраховували за формулою:

$$a = \frac{(C_o - C_p) \cdot V}{m},$$

де C_o і C_p - початкова і рівноважна концентрація забруднюючої речовини у воді відповідно, мг/дм³,

V - об'єм проби, дм³;

m - маса внесеного сорбенту, г.

Масову частку (D , %) десорбованих важких металів обчислювали за рівнянням:

$$D = \frac{m_{\text{дес}}}{m_{\text{адс}}} \cdot 100 = \frac{C_{\text{дес}} \cdot V_{\text{дес}}}{(C_o - C_p) \cdot V} \cdot 100 \%,$$

де $m_{\text{дес}}$ – кількість десорбованих йонів важких металів, мг;

$m_{\text{адс}}$ – кількість металу, вилученого сорбентом з розчину, мг;

$C_{\text{дес}}$ – концентрація йонів важких металів у елюаті, мг/дм³;

$V_{\text{дес}}$ – об'єм дистильованої води, використаної для десорбції, дм³;

C_o і C_p – початкова і рівноважна концентрації йонів важких металів, мг/дм³;

V – об'єм розчину йонів важких металів, використаного для адсорбції, дм³.

Загальна ефективність адсорбції (R ,%), яка враховує як адсорбовану, так і десорбовану кількість поллютанту, була розрахована з рівняння:

$$R = \frac{m_{\text{зал}}}{m_0} \cdot 100 = \frac{m_{\text{адс}} - m_{\text{дес}}}{m_0} \cdot 100 = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V - C_{\text{дес}} \cdot V_{\text{дес}}}{C_0 \cdot V} \cdot 100, \%$$

де $m_{\text{зал}}$ – кількість йонів важких металів, що утримується сорбентом після десорбції, мг;

m_0 – вміст йонів важких металів у 100 см³ вихідного розчину, мг.

Отримані дані по залежності зниження концентрації поліютантів від часу контакту зі зразками сорбентів були проаналізовані на відповідність кінетичним моделям псевдо-першого та псевдо-другого порядку, а також дифузійній моделі Вебера-Морріса [14].

Енергія активації процесу сорбції була розрахована, використовуючи рівняння Арреніуса [7].

Величини рівноважних концентрацій були використані для розрахунку ізотерм адсорбції Ленгмюра і Фрейндліха [4].

Для математичного виразу залежності між концентрацією речовини в елюаті та часом сорбції за певної швидкості пропускання розчину через колонку була використана модель Томаса [3].

2.6. Статистична обробка результатів експериментів

Для кожної величини використовували три паралельні вимірювання. Математичну обробку результатів експериментальних даних проводили за такою схемою:

- знаходили середнє арифметичне функції відгуку $\bar{X} = \frac{1}{n} \sum X_i$;
- знаходили одиничне відхилення $\Delta X_i = X_i - \bar{X}$;
- перевіряли відповідність отриманих відхилень умові $\sum X_i = 0$;
- вираховували квадрати відхилень $(\Delta X_i)^2$;
- за формулою $S_n = \sqrt{\frac{\sum (\Delta X_i)^2}{n-1}}$ розраховували середню квадратичну помилку;
- виявляли та виключали промахи;

- знаходили середньоквадратичну помилку середнього $S_{\bar{X}} = \frac{S_n}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum (\Delta X_i)^2}{n(n-1)}}$;
- задавались значенням надійності $\alpha = 0.95$;
- знаходили з таблиць коефіцієнт Стьюдента $t_{\alpha,n}$ для заданих n та α ;
- похибку результатів вимірювання обчислювали за залежністю: $\Delta X = E_\alpha = t_{\alpha,n} S_{\bar{X}}$;
- знаходили відносну похибку $E_X = \frac{\Delta X}{X} 100\%$.

Висновки до розділу 2

В розділі приведені відомості про об'єкти та методи дослідження. Подані характеристики вихідних природних та синтетичних матеріалів, а також методи отримання модифікованих і композиційних сорбентів на їх основі. Описані методики дослідження характеристик отриманих сорбентів та їх сорбційних властивостей. Наведені методики визначення забруднюючих речовин, які використовувались у роботі. Представлені методи математичної обробки результатів експериментів.

РОЗДІЛ 3. МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА МОДИФІКАЦІЇ СОРБЕНТІВ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ПОЛЮТАНТІВ З ВОДИ

3.1. Модифікування відходів деревини розчинами карбаміду та тіокарбаміду

Лігноцелюлозні матеріали (зокрема, деревна тирса) є відходом лісової та деревообробної промисловості і мають низьку вартість; дослідженню їх сорбційних властивостей як сорбентів, що мають низьку вартість (low-cost sorbents) приділяється багато уваги у рамках досліджень європейської наукової спільноти. Наукові публікації вказують, що питома ємність цих матеріалів відносно іонів важких металів відносно низька. Крім того, вони хімічно не надто стійкі і контактуючи з водою виділяють поліфенольні сполуки, які збільшують кольоровість води.

Ряд дослідників запропонували попередню обробку лігноцелюлозних матеріалів з метою покращення їх адсорбційні властивості і збільшити хімічну стабільність [335-338]. З цією метою найчастіше використовують кислоти (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4) – окремо або разом з формальдегідом. Останній викликає утворення фенолформальдегідних полімерів на поверхні сорбенту, оскільки джерелом фенольних сполук є сама лігноцелюлозна сировина. В результаті цих змін лігноцелюлозний матеріал перетворюється на катіоніт і очищувана вода при вилученні металу підкислюється [339, 340]. Проте, зважаючи на токсичність вищезгаданих кислот і формальдегіду, їх використання для попередньої обробки лігноцелюлозного матеріалу носить переважно експериментальний характер і не придатне для застосування в промислових умовах.

Одним зі способів покращення адсорбційних властивостей лігноцелюлозних матеріалів є введення азоту в поверхневі групи сорбенту обробкою його розчином аміаку або синтезом/привиттям на його поверхні полімеру, що містить аміногрупи. Введення в структуру лігноцелюлозних

матеріалів аміно-груп змінює їх хімічні властивості, перетворюючи на поліамфоліт [341-343].

Замінником аміаку для модифікації лігноцелюлозних матеріалів може бути карбамід (H_2NCONH_2) – азотне добриво, продукт масового хімічного виробництва. Це неагресивна, екологічно безпечна хімічна сполука. Карбамід у високих концентраціях (20-65%) посилює біорозкладання лігноцелюлозних матеріалів за кімнатної температури впродовж декількох тижнів або місяців [344], що є небажаним процесом, оскільки викликає надходження у воду великої кількості розчинних органічних сполук. Проте карбамід, застосований у малих концентраціях (2,2 %), призводить лише до екстракції поліфенолів [345]. Тобто, можлива "м'яка" взаємодія карбаміду, що має оснóвні властивості, з кислотними функціональними групами лігноцелюлозного матеріалу, яка сприятиме введенню азотовмісних груп на його поверхню, з одночасним вилученням хімічно нестійких розчинних компонентів субстрату.

У таблиці 3.1 показано вплив рН 5%-го розчину карбаміду, який використовується для обробки соснової тирси, на адсорбцію Cu^{2+} з розчину з вихідною концентрацією 10 мг/дм^3 залежно від того, чи був контроль рН під час модифікації тирси, чи не було. Початковий рН 4 розчинів міді був обраний тому, що важкі метали випадають в осад у вигляді оснóвних солей та гідроксидів при значно більш високих значеннях рН, і навіть якщо рН обробленої води збільшиться, зменшення концентрації розчинених іонів важких металів буде обумовлене переважно адсорбцією, а не осадженням гідроксидів металу.

Характер зміни рН в процесі адсорбції міді відображає механізм її видалення. Тирса хвойних порід містить кислотні групи з широким спектром кислотності [326], тому обробка тирси за рН 2 і 3 перетворює її на катіоніт. В процесі адсорбції міді в статичних умовах протони заміщуються іонами металів і виділяються у розчин. Наявність двох конкуруючих процесів – катіонний обмін в будь-якому напрямку, тобто, між протонами і Cu^{2+} на поверхні тирси приводить до зменшення кількості видаленого Cu^{2+} .

Таблиця 3.1. Ефективність сорбції Cu^{2+} ($C_{\text{Cu поч.}} = 10 \text{ мг/дм}^3$, $\text{pH}_{\text{поч.}} = 4$) сосною тирсою, обробленою 5%-м розчином карбаміду за різних значень рН з контролем та без контролю рН під час обробки ($V_{\text{Cu}} = 100 \text{ см}^3$, $m_{\text{сорб.}} = 2 \text{ г}$)

$\text{pH}_{\text{поч.}}$ модифікації соснової тирси	$\text{pH}_{\text{кінц.}}$ модифікації соснової тирси	$\text{pH}_{\text{кінц.}}$ сорбції Cu^{2+}	Частка видалення Cu^{2+} , % (модифікація тирси без контролю рН)	Частка видалення Cu^{2+} , % (модифікації тирси при контролі рН)
без обробки	-	4,29	87,1	-
2	2,13	3,4	72,6	-
3	3,8	3,8	81,6	-
4	4,77	4,50	86,1	-
5	5,23	4,48	89,7	-
6	5,2	4,44	89,9	99,5
7	5,19	4,51	88,7	99,8
8	5,17	4,44	88,5	99,9
9	5,23	4,51	89,2	99,9
10	5,39	4,49	89,5	99,99

Початкові значення рН в розчинах карбаміду встановлювали між 5 і 10, а кінцеві значення рН після обробки тирси в усіх випадках були близько 5,2 (табл. 3.1). Тому, фактично, модифікація тирси відбувалася за рН 5-6, оскільки лужний розчин карбаміду нейтралізувався карбоксильними групами тирси. Цим вузьким "реальним" діапазоном рН при модифікації пояснюється дуже схожий відсоток видалення для Cu^{2+} з 10 мг/дм^3 розчинів зразками тирси, обробленими за початкового рН 5-10. Надалі підтримували постійне значення рН під час попередньої обробки.

Як свідчать дані, наведені в табл. 3.1, ступінь видалення Cu^{2+} істотно відрізнявся між зразками тирси, оброблених розчинами карбаміду з контролем та без контролю рН під час обробки. Адсорбція йонів металів зразками ТМ-1 в інтервалі значень рН 6-10 була високою – >99%, і різниця між ними практично відсутня. Тому було проведено ряд дослідів за значно більш високими концентраціями йонів металів.

Результати сорбції Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} і Pb^{2+} з розчинів з концентрацією 200 мг/дм^3 необробленою і обробленою 5%-м карбамідом (контроль рН під час модифікації) сосною тирсою наведені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2. Вплив рН розчину карбаміду (контроль рН під час модифікації соснової тирси) на сорбцію важких металів ($C_{\text{поч.}} = 200 \text{ мг/дм}^3$, $V = 100 \text{ см}^3$, $m_{\text{сорб.}} = 2 \text{ г}$).

рН модифікації тирси	Ступінь адсорбції, %			
	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}
без модифікації	41,6	12,8	13,5	61,1
6	56,1	29,2	31,0	91,6
7	59,8	32,8	34,0	92,9
8	61,7	33,3	35,5	94,7
9	69,7	35,2	39,8	96,7
10	84,0	41,8	57,4	99,6
11	96,2	61,0	74,9	99,9

Як видно з рис. 3.1, адсорбція Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} і Pb^{2+} на модифікованій карбамідом тирсі протікає краще, порівняно з адсорбцією на тирсі, обробленій лужним розчином з тим же рН, причому найбільша різниця – 15-30 % – спостерігається за модифікації в нейтральному середовищі. При рН модифікації > 8 різниця в ефективності очистки зменшується, оскільки в сумішах, що містять тільки NaOH , відбувається делігніфікація тирси (лігнін відіграє одну з ключових ролей у зв'язуванні йонів важких металів сорбентами з рослинної сировини), а присутність карбаміду у суміші з лугом пригнічує делігніфікацію, але сприяє частковому розчиненню геміцелюлози і целюлози [346]. Основним механізмом вилучення йонів важких металів з розчину, очевидно, стає їх осадження у порах сорбенту у вигляді гідроксидів.

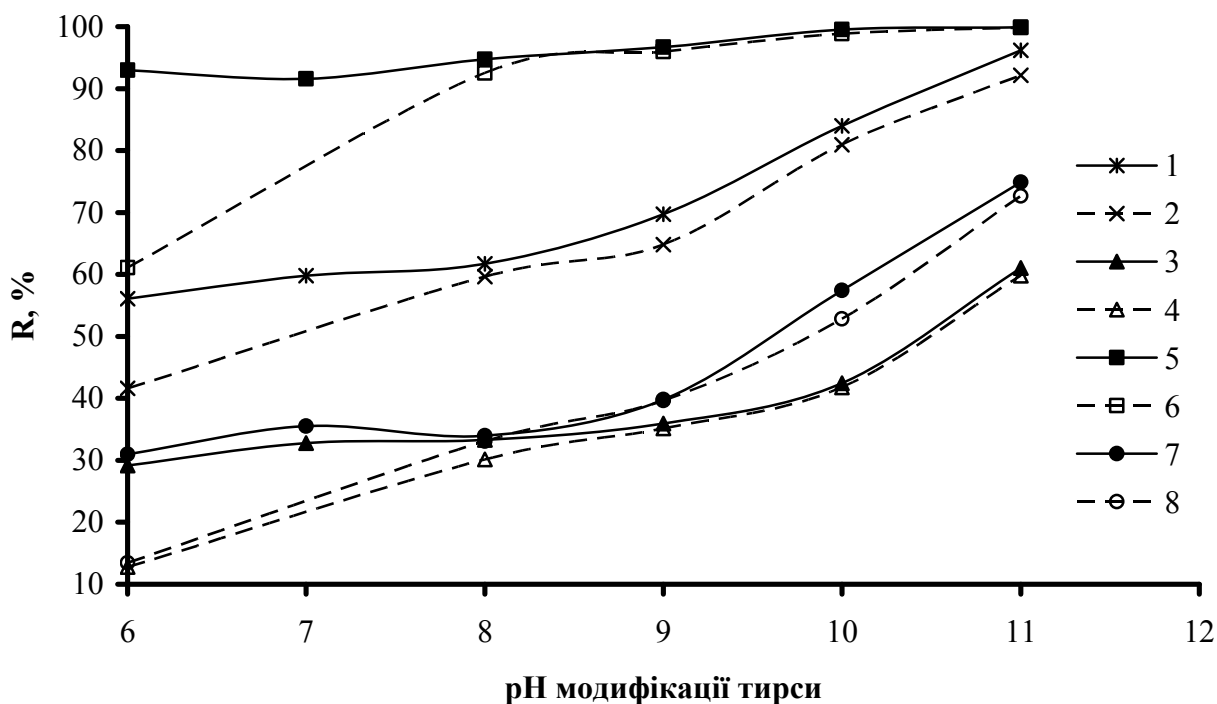
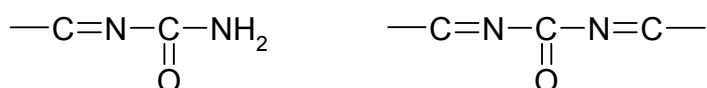


Рисунок 3.1 – Вплив присутності карбаміду при модифікації соснової тирси за різних рН на ефективність вилучення важких металів ($C_{\text{поч. Me}^{2+}}=200 \text{ мг/дм}^3$) (1, 2 – Cu^{2+} ; 3, 4 – Ni^{2+} , 5, 6 – Zn^{2+} ; 7, 8 – Pb^{2+} ; 1, 3, 5, 7 – соснова тирса, модифікована 5%-м розчином карбаміду; 2, 4, 6, 8 – соснова тирса, оброблена водними розчинами без карбаміду)

Ряд авторів вважає, що модифікація лігноцелюлозних матеріалів карбамідом насамперед пов'язана з процесами поліконденсації карбаміду з лігніном, зокрема, з його карбонільними групами [347, 348]. ІЧ-спектроскопія та порівняння елементного складу вихідного лігніну і лігнокарбаміду [349] показали, що кількість карбонільних груп в отриманому препараті значно менша, ніж у вихідному. Взаємодія лігніну з карбамідом протікає з утворенням зв'язків:



Обробка лігноцелюлозної сировини гідроксидом натрію призводить до делігніфікації та розчинення геміцелюлоз. Водний розчин NaOH/карбамід здатний ефективно розчинити складні макромолекули внаслідок руйнування

зв'язків целюлоза-геміцелюлоза-лігнін та водневих зв'язків у целюлозі. Na^+ , OH^- і карбамід у водному середовищі знаходяться у гідратованому стані. Гідрати Na^+ , OH^- і карбаміду, між якими існує іонна і донорно-акцепторна взаємодія, утворюють захисний шар, який перешкоджає асоціації макромолекул целюлози [350].

Карбамід утворює асоціати з гідроксильними групами целюлози і запобігає агрегації ланцюжків целюлози через утворення внутрішніх та зовнішніх міжмолекулярних водневих зв'язків. Розчинення целюлози відбувається безпосередньо, без утворення проміжних похідних [351]. Таким чином, модифікуючий вплив лужних розчинів карбаміду на деревну тирсу полягає у частковому розчиненні лігніну, целюлози і геміцелюлози, що призводить до підвищення хімічної стійкості отриманого матеріалу, і приєднанні азотовмісних груп внаслідок протікання реакції поліконденсації з карбонільними групами сировини, що призводить до утворення додаткових сорбційних центрів, активних відносно іонів важких металів.

Найвищий ступінь вилучення іонів важких металів спостерігався для зразків тирси, обробленої при високому значенні рН, Zn^{2+} і Cu^{2+} вилучалися майже повністю. З підвищенням рН модифікуючого розчину різниця ефективності очистки у випадках з карбамідом/без карбаміду зменшується і практично зникає у сильнолужному середовищі. Крім комплексоутворення, це може пояснюватись також частковим осадженням гідроксидів металів на поверхні тирси.

При адсорбції іонів металів на немодифікованій тирсі рН розчину знизилося від початкового значення 4 на 0,7, в той час для модифікованої карбамідом соснової тирси рН розчинів збільшилося до 5,5-7 залежно від рН модифікуючого розчину, що вказує на переважний катіонообмінний механізм вилучення металів в першому випадку і його менше значення у другому.

Кращі результати сорбції Cu^{2+} отримані у випадках обробки соснової тирси за рН 10 і 11. Проте значення рН > 10 не бажані для модифікації тирси з економічної точки зору, оскільки це тягло б за собою підвищені витрати луку

для хімічної обробки сорбенту та значні обсяги води для промивання після обробки для зменшення рН елюату до нейтрального значення, щоб уникнути вторинного забруднення очищених стічних вод.

З практичної точки зору, задовільні результати видалення іонів важких металів зі стічних вод можуть бути отримані у випадку обробки соснової тирси карбамідом за значень рН, близьких до нейтральних. Модифікація за рН 6-7 досягається без подальшого додавання лугу, оскільки розчин карбаміду сам має лужну реакцію (рН 8,5-9). У подальших експериментах, в тому числі для побудови ізотерм сорбції та у кінетичних дослідженнях використовували соснову тирсу, оброблену 5%-м розчином карбаміду за рН 6.

Процеси адсорбції на поверхні відіграють вирішальну роль у виробництві вуглецевих сорбентів, композиційних матеріалів, при видаленні забруднюючих домішок з газоподібного і рідкого середовища. Характер і глибина протікання адсорбційних процесів визначаються величиною площі, хімічним складом і структурними особливостями вуглецевої поверхні. Основними характеристиками дисперсних вуглецевих матеріалів є питома поверхня і вміст поверхневих функціональних груп кислотного та оснóвного характеру. Однак точне кількісне визначення цих показників пов'язане з рядом труднощів.

Одним з найбільш об'єктивних методів визначення питомої поверхні порошкових матеріалів є метод низькотемпературної адсорбції азоту або інертних газів (метод БЕТ). Однак цей метод тривалий, трудомісткий і вимагає досить складного обладнання.

Метод повітропроникності експресний, простий, але дозволяє отримати величину так званої "зовнішньої" питомої поверхні, істотно занижену порівняно з істинним значенням.

З точки зору об'єктивності одержуваних результатів і простоти здійснення цікавими є методи дослідження поверхні дисперсних матеріалів, що ґрунтуються на застосуванні адсорбції з розчинів різних органічних речовин [352]. Як адсорбати найчастіше використовують барвники, які мають інтенсивні смуги поглинання в ультрафіолетовій і видимій ділянках спектра,

тому їх концентрацію зручно контролювати. Величину адсорбції визначають спектрофотометричним методом за зниженням концентрації барвника в розчині при досягненні адсорбційної рівноваги.

Однозначна інтерпретація отриманих результатів в ряді випадків буває утруднена, оскільки величина адсорбції барвника на твердій поверхні залежить як від величини цієї поверхні, так і від її хімічного складу – природи і вмісту поверхневих функціональних груп. Розділити ці чинники часто неможливо.

Згідно з літературними даними [353, 354], найбільш інформативним при вивченні геометричної величини і фізико-хімічного стану вуглецевої поверхні є метод визначення адсорбції з водних розчинів барвників метиленового синього (МС) і метанілового жовтого (МЖ).

Кислотно-основний індикатор МС адсорбується на активних центрах поверхні сорбентів як кислотного, так і оснóвного характеру [355], тому отриману за його сорбцією величину питомої поверхні можна вважати ближчою до реальної, доступної у процесі сорбції поліютантів з водного середовища.

Визначення адсорбційної здатності сорбентів за ізотермами сорбції метиленового синього відноситься до статичних методів і може застосовуватися для дослідження речовин з переважаючими мезопорами (2-50 нм) і макропорами (>50 нм). Через просторові обмеження молекули метиленового синього (їх розмір 1,7 x 0,76 x 0,325 нм) майже не проникають у мікропори.

Ізотерми адсорбції метиленового синього відносяться до ізотерм першого типу (молекулярна адсорбція, яка описується рівнянням Ленгмюра), за концентрації барвника до 0,3% вони мають горизонтальну ділянку, яка відповідає заповненню моношару. За величиною питомої адсорбції, що відповідає горизонтальній ділянці, легко визначити питому поверхню адсорбенту, якщо відома площа, що припадає на одну молекулу барвника. За горизонтальної орієнтації на поверхні адсорбенту молекула метиленового синього повинна займати площу 1,35 нм², за вертикальної – 0,75 нм². Насправді

площа, яка припадає на одну молекулу метиленового синього, при адсорбції на вуглецевих поверхнях коливається від 0,78 до 1,3 нм², діаметр йона 1,25 нм.

Оскільки процес фізичної адсорбції ускладнюється іонним обміном (він є одним із механізмів вилучення катіонів металів з води), даний метод оцінки питомої площі поверхні застосовувався лише для макропористих сорбентів, отриманих за допомогою хімічної модифікації лігноцелюлозних матеріалів.

Ізотерми сорбції метиленового синього на зразках немодифікованої та обробленої розчином карбаміду сосновій тирсі наведені на рис 3.2.

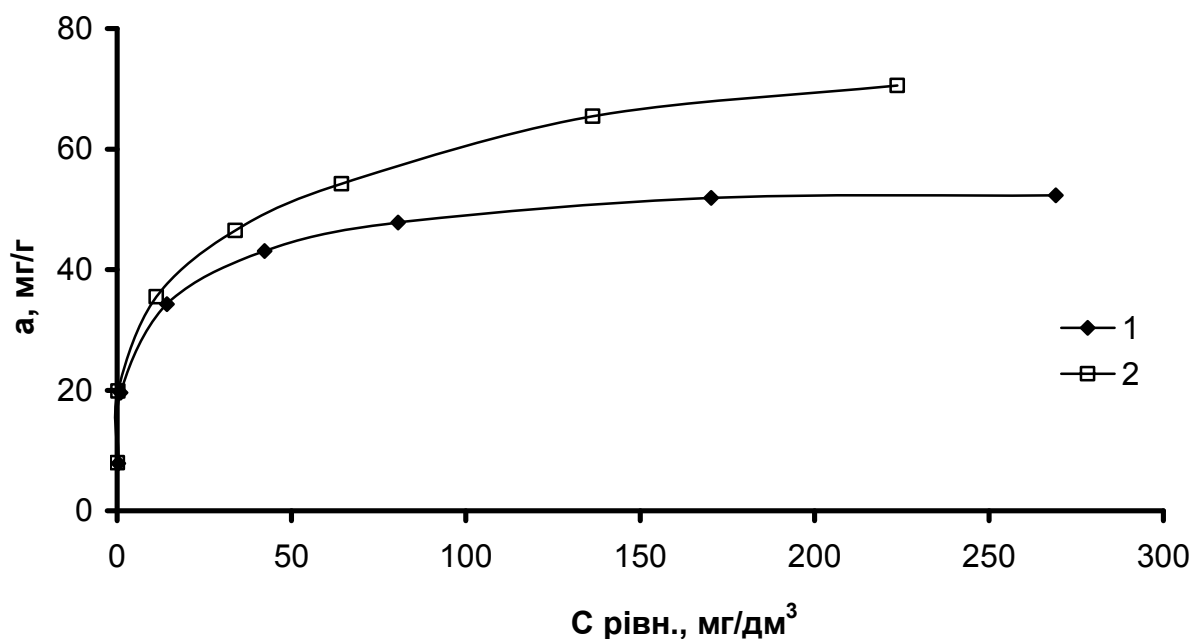


Рисунок 3.2 – Ізотерми сорбції метиленового синього на немодифікованій тирсі (1) та тирсі, обробленій розчином карбаміду (2) для визначення питомої поверхні

В результаті обробки соснової тирси розчином карбаміду (рН 6) обчислена питома поверхня тирси зросла з 109 до 147 м²/г. Ці значення здаються великими, порівняно зі значенням, отриманим для соснової тирси в роботі [356] по адсорбції N₂ – 0,32 м²/г. Пояснення цього явища наведені авторами [357], які випробували 5 різних методів, включаючи і ті, що ґрунтуються на адсорбції азоту та метиленового синього, для визначення питомої поверхні ґрунтів і отримали аналогічні співвідношення між

значеннями питомих поверхонь. Основна причина такої великої різниці полягає в тому, що сорбція азоту відбувається абсолютно сухим адсорбентом з газової фази, і в цих умовах значно більша поверхня стає недоступною для адсорбції, порівняно з адсорбцією вологою поверхнею. Лігноцелюлозні матеріали складаються з природних полімерів і мають здатність до набухання у воді.

Друга причина полягає в тому, що кількість активних центрів, доступних для адсорбції нейтральними молекулами азоту, які слабо адсорбуються, досить мала. Таким чином, питома поверхня, обчислена за адсорбцією N_2 , є значною мірою заниженою.

Адсорбція метиленового синього призводить до деякого завищення питомої площі поверхні адсорбенту в зв'язку з припущенням, що його молекула покриває поверхню своєю найбільшою площиною, яка становить $1,3 \text{ nm}^2$, що не завжди вірно. Проте адсорбція метиленового синього проводиться вологим адсорбентом, тому отримані результати більш реалістично відображають стан адсорбенту, що застосовується для очищення води. У будь-якому випадку, для ідентичних за властивостями сорбентів зміна питомої сорбції МС може характеризувати відносну зміну питомої сорбційної поверхні мезопор.

Функціональний аналіз зразків тирси методом кислотно-основним титрування до і після обробки її розчином карбаміду показав, що загальна кількість кислотних активних центрів немодифікованої соснової тирси склала $1,1 \text{ ммоль-екв/г}$. Після обробки соснової тирси розчином карбаміду концентрація карбоксильних активних центрів зменшилася майже у чотири рази – з $0,23$ до $0,06 \text{ ммоль-екв/г}$, в той час як концентрація фенольних кислотних груп залишилася тією ж ($0,84 \text{ ммоль-екв/г}$).

Для останнього аналізу, титрування за реакціями як з $Ba(OH)_2/Ca(CH_3COO)_2$, так і з $Na_2CO_3/NaHCO_3$, дали подібні результати. Надлишок протонів, що виділяються у розчин карбоксильними групами, помітно пригнічує процес адсорбції металу за катіонообмінним механізмом. Таким чином, їх часткова нейтралізація покращує адсорбційні властивості модифікованої тирси. Кількість основних центрів практично подвоїлося: з

0,24 ммоль-екв/г до 0,45 ммоль-екв/г. Оскільки модифікацію тирси проводили в розчині з рН, що не перевищує 6, різке збільшення кількості основних груп можна пояснити введенням азотовмісних груп в результаті хімічної взаємодії карбаміду з компонентами соснової тирси. Зростання кількості основних і часткова нейтралізація кислотних центрів на поверхні тирси приводить до збільшення величини точки нульового заряду з 4,20 до 5,82.

Було визначено вміст азоту в зразках тирси до і після модифікації карбамідом. Він складав (середнє значення з трьох паралельних вимірювань) 0,32% в Т і 0,42% в ТМ-1, в той час як вміст вуглецю дещо знизився – 50,84% і 49,76% відповідно. Це підтверджує, що обробка тирси карбамідом призводить до зростання відносної частки азотовмісних груп на поверхні тирси.

Криві титрування суспензій модифікованої карбамідом і немодифікованої соснової тирси наведено на рис. 3.3.

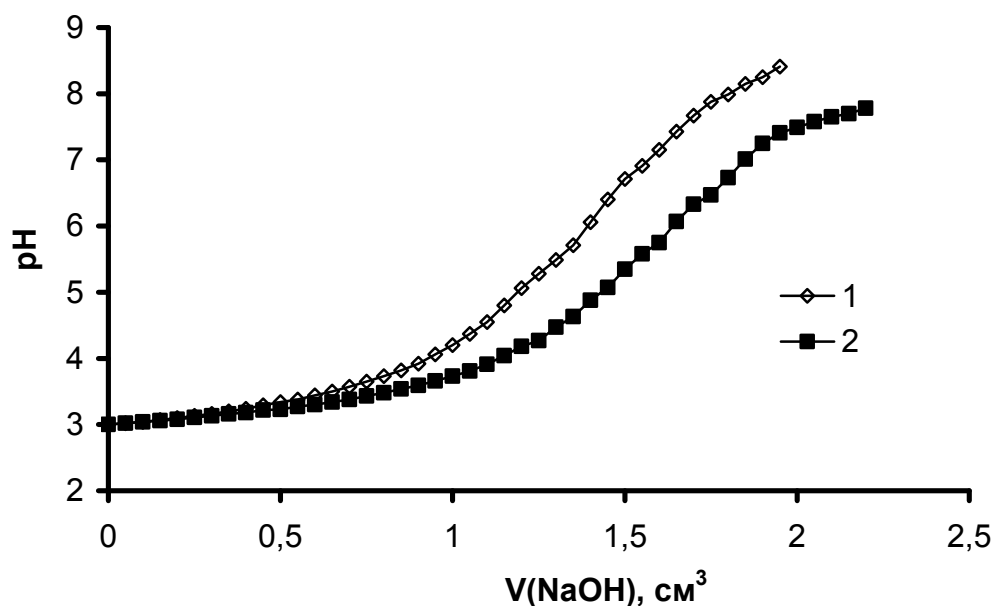
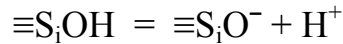


Рисунок 3.3 – Криві титрування тирси, обробленої розчином карбаміду (1) та немодифікованої тирси (2)

Функція Грана для кислотно-основного титрування немодифікованої і модифікованої карбамідом соснової тирси представлена на рис. 3.4.

Для обробки даних потенціометричного титрування суспензії соснової тирси у воді була використана неелектростатична модель комплексоутворення

на поверхні (Non-electrostatic Surface Complexation Model). Дисоціація протонів кислих поверхневих груп соснової тирси описується реакцією:



Константи дисоціації кислот і концентрація активних поверхневих центрів, які приєднують протони, можна обчислити на основі закону діючих мас:

$$K_{ai} = \frac{[\equiv S_iO^-] \cdot [H^+]}{[\equiv S_iOH]}$$

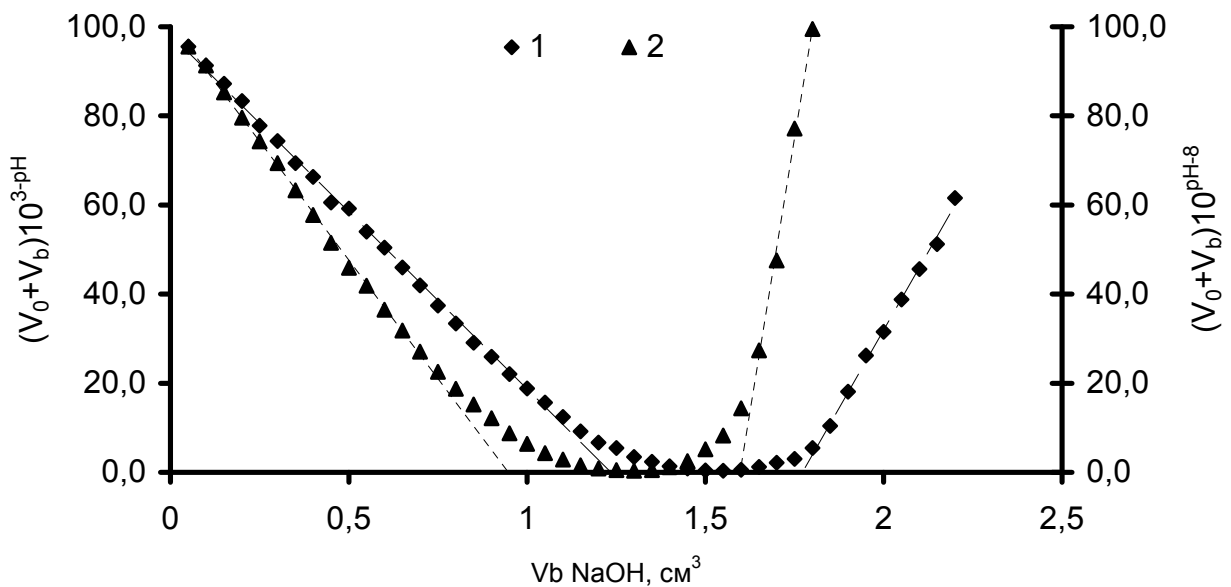


Рисунок 3.4 – Функція Грана при титруванні немодифікованої (1) та модифікованої карбамідом (2) тирси

Результати титрування були оброблені із застосуванням програми ProtoFit [358] з метою визначити концентрацію поверхневих активних центрів, логарифми констант дисоціації поверхневих протоноактивних центрів $\log K_{ai}$ і буферну ємність Q_{ads}^* адсорбентів. Для цього використовувалися дані титрування після першої точки еквівалентності, визначеної за методом Грана. Параметри моделі комплексоутворення на поверхні отримані шляхом мінімізації суми квадратів різниці між модельованою кривою інтенсивності буферизації і експериментальними даними. У моделі протонування

поверхневих дискретних активних центрів кожному піку функції Q_{ads}^* відповідає окрема реакція дисоціації.

Значення $\log K_{ai}$ активних центрів ТМ-1 і Т були також розраховані з використанням програмного забезпечення FITEQL 4,0 [359].

Отримані результати титрування були використані для моделювання із застосуванням програмного забезпечення ProtoFit, беручи до уваги можливу присутність двох, трьох різних за силою кислотних активних центрів, а також трьох кислотних і одного оснóвного центрів, здатних до участі у протоннообмінних реакціях. Найкращі результати було отримано при моделюванні 3-х кислотних активних центрів у випадку немодифікованої тирси і 3-х кислотних і 1-го основного активних центрів у випадку модифікованої тирси (табл. 3.3). Значення ТНЗ, розраховані в ProtoFit, близькі до експериментально отриманих.

Таблиця 3.3. Концентрація (C_i), логарифми констант дисоціації (pK_a) поверхневих функціональних груп і точка нульового заряду (ТНЗ) сорбентів Т і ТМ-1, визначені з використанням програм ProtoFit і FITEQL

Зразок тирси	Типи активних центрів	ProtoFit				FITEQL		
		pK_a	Питома конц. C_i , ммоль/г	ТНЗ модел.	ТНЗ експерим.	$\lg K_{di}$	Питома конц. C_i , ммоль/г	WSOS/DF
Т	карбокисильні	4,43	0,21	4,34	4,2	-4,42	0,27	2,83
	лактонні	6,91	0,11			-5,87	0,28	
	фенольні	8,4	0,28			-7,99	0,55	
ТМ-1	карбокисильні	4,58	0,14	5,75	5,82	-4,34	0,17	4,86
	лактонні	6,01	0,16					
	фенольні	8,5	1,12			-7,85	0,97	
	оснóвні (гидрокисильні і аміно-групи)	8,77	0,19			-5,36	0,38	

Кислотні центри Т видно як максимуми на графіку залежності буферної ємності Q^*_{ads} адсорбентів від рН в процесі титрування (рис. 3.5).

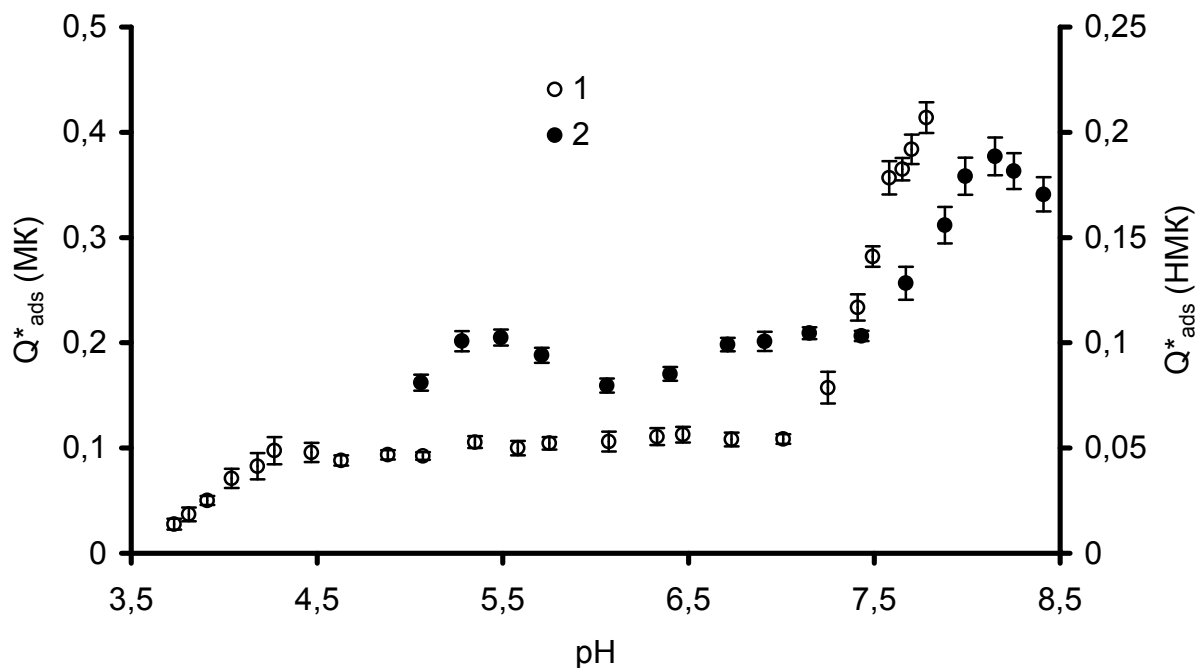


Рисунок 3.5 – Залежність буферної ємності Q^*_{ads} модифікованої карбамідом (1) та немодифікованої (2) соснової тирси від рН

Для ТМ-1 піки на графіках нечіткі, ймовірно, через реакції між кислотними центрами і карбамідом. Введення основних протонозв'язуючих груп (аміногруп) на додаток до протонодисоціюючих кислотних груп в модельованій системі значно збільшили точність результатів як в ProtoFit, так і в FITEQL. Найкращі результати представлені в табл. 3.3. Значення WSOS/DF (weighted sum of squares of the difference in value between model simulations and experimental data points / the degree of freedom – зважена сума квадратів нев'язок, поділена на число ступенів свободи) вказує на хорошу відповідність моделі експериментальним даним (WSOS/DF < 10) [359].

На кривих зміни загальної концентрації приєднаних протонів (TOTN) від рН під час титрування (рис. 3.6) точки над нульовою лінією вказують на приєднання протонів, а під нею – на вивільнення протонів в досліджуваному діапазоні рН.

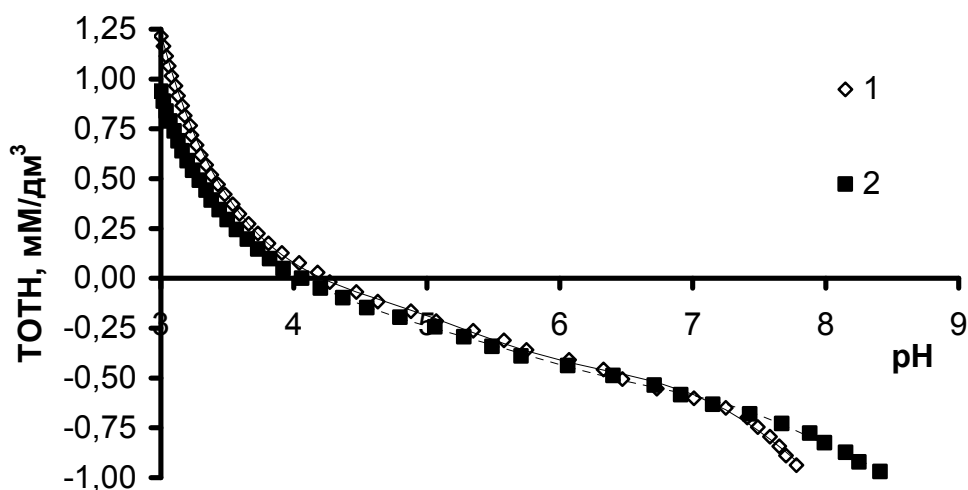


Рисунок 3.6 – Зміна загальної концентрації реагуючих протонів залежно від рН: 1 – тирса, оброблена розчином карбаміду; 2 – немодифікована тирса

Тюкавкіною Н. І. зі співробітниками [360] в тирсі сосни звичайної виявлено такі кислоти: кавова, ферулова, ванілінова, п-гідроксибензойна, протокатехова і п-кумарова; константи їх дисоціації визначені в [361] і представлені в табл. 3.4.

Таблиця 3.4. Фенольні кислоти тирси сосни звичайної та їх константи дисоціації

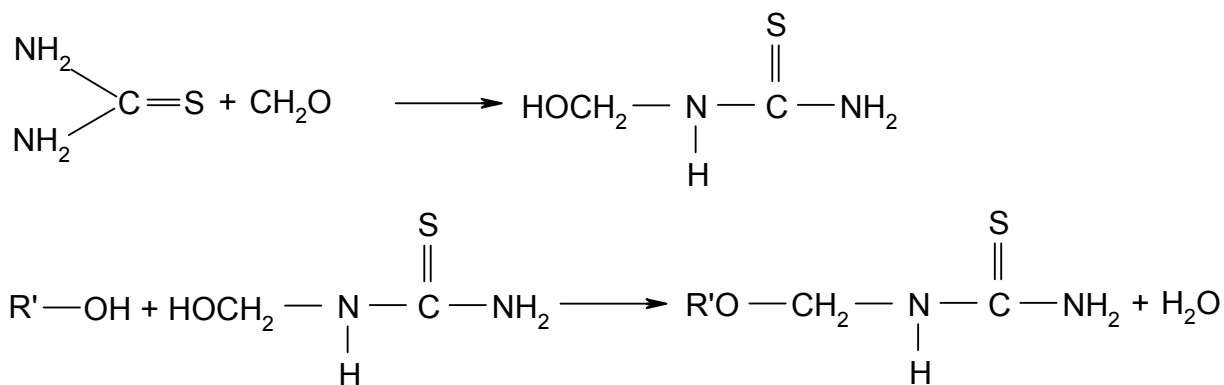
Фенольні кислоти	pK_1	pK_2	pK_3
кофейна	4,47	8,32	-
ферулова	4,56	8,65	-
ванілінова	4,31	8,81	-
п-гідроксибензойна	4,38	8,97	-
протокатехова	4,38	8,74	10,67
п-кумарова	4,39	8,37	-

Як видно, pK_1 і pK_2 цих кислот близькі. Їх сукупний ефект виражається у вигляді двох піків, розрахованих в ProtoFit з $pK_1 = 4,58$ і $pK_2 = 8,77$, які, зазвичай, називають сильними карбоксильними і фенольними кислотними

групами відповідно. Третій пік з $pK_3 = 6,01$ можна віднести до лактонних (слабких карбоксильних) груп.

Атоми азоту та сірки мають неподілену електронну пару, завдяки чому здатні до комплексоутворення з іонами важких металів (d-метали) за донорно-акцепторним механізмом. Зважаючи на це, іншим напрямком модифікації лігноцелюлозного матеріалу було хімічне привиття функціональних груп, що містять вказані гетероатоми.

Як модифікатор були взяті параформ і тіокарбамід. Їх кількість розраховували, виходячи з наступних реакцій взаємодії і приймаючи загальну масу модифікатора – тіокарбаміду і параформу – 10% від сухої маси деревної тирси.



Для приготування модифікуючого розчину тіокарбамід брали з надлишком 20% від стехіометричної кількості.

Гравіметричним методом було встановлено, що в результаті такої модифікації маса лігноцелюлозного матеріалу зростає на 13%. Вміст загальної сірки у сорбенті становив 3,1%.

3.2. Модифікування відходів деревини карбонізацією в присутності активаторів

Лігноцелюлозні матеріали є сировиною для отримання активованого вугілля. Для збільшення пористості, міцності, сорбційної здатності, виходу вугілля, зниження температури карбонізації вихідні матеріали просочують піролітичними добавками (активаторами), найчастіше з яких застосовують ортофосфорної кислоти з концентрацією 65-80% [361-365]. В результаті

карбонізації у присутності активатора при температурах $>400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в структуру вуглецевої поверхні впроваджуються гетероатоми фосфору, що призводить до значного покращення сорбційних властивостей вуглецю за катіонами внаслідок зростання кількості кислотних поверхневих груп [366, 367].

Істотний недолік фосфорної кислоти як активатора – це агресивна рідина, яка потребує при поводженні з нею підвищених заходів безпеки. Зазначеного недоліку позбавлені амонійні солі цієї кислоти, зокрема $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$.

Для поліпшення сорбційних властивостей деревної тирси було проведено її просочення розчинами NH_4OH ; NH_4Cl ; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$; $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ з наступною термічною обробкою при відносно невисоких температурах. При цьому зростає ймовірність включення сульфатних та фосфатних груп в молекули целюлози.

Ефективність карбонізованого сорбенту оцінювали за сорбцією іонів міді в статичних умовах з модельних розчинів CuSO_4 об'ємом 100 cm^3 (початкове рН 4,94) наважками сорбентів 2 г при перемішуванні магнітною мішалкою протягом 2 год.

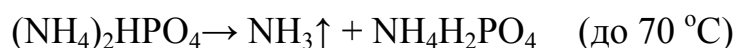
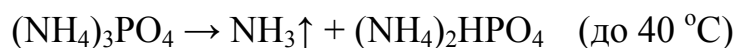
Різні модифікатори по-різному впливали на соснову тирсу. Як видно з табл. 3.5, найнижчих залишкових концентрацій міді досягнуто при використанні фосфату та сульфату амонію за умови термічної обробки. Вплив розчинів аміаку на покращення сорбційних властивостей був незначний. Аміак як лужний агент, до певної міри вимивав поліфенольні сполуки з тирси і розчин забарвлювався у коричневий колір, інтенсивність якого зростала зі збільшенням концентрації модифікатора.

Розчини $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ і $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ використані для більш детального їх вивчення як модифікаторів лігноцелюлозного матеріалу. Серію наважок тирси оброблено розчинами вказаних амонійних солей різної концентрації з подальшою термічною обробкою за $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 6 год (тирса висихала і карбонізувалася).

Таблиця 3.5. Вплив модифікуючих добавок на ефективність вилучення Cu^{2+} ($C_{\text{поч.}} = 80 \text{ мг/дм}^3$).

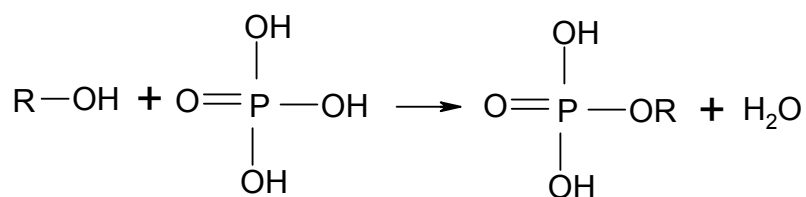
Вид модифікатора тирси	Залишкова концентрація Cu^{2+} , мг/дм ³	Питома сорбція Cu^{2+} , мг/г
немодифікована тирса	67,8	2,6
NH_4OH 1%	35,6	2,8
NH_4OH 2%	32,4	3,0
NH_4OH 5%	30,9	3,1
NH_4OH 10%	29,6	3,2
NH_4Cl 10%	38,5	2,6
NH_4Cl 10%, 160 °C	26,7	3,3
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 15%	38,4	2,6
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 15%, 160 °C	17,4	3,9
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, 15%	32,9	2,9
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, 15%, 160 °C	16,9	3,9

Висушування просякнутої тирси з подальшим нагріванням до 160 °C супроводжувалося термічним розкладом амонійних солей з утворенням кислих солей (гідросульфатів, гідрофосфатів, дигідрофосфатів) та фосфорної кислоти, яка має водовіднімаючі властивості. Вказані процеси описуються наступними реакціями:



Обробка розчином сульфату натрію та водою з наступним нагріванням до зміни кольору сорбента не приводила, очевидно, внаслідок відсутності хімічних трансформацій у структурі речовини; тирса лише дещо темніла від нагрівання, її сорбційні властивості також не покращувалися.

Фосфорна кислота і кислі фосфати з лігноцелюлозним матеріалом вступають в реакцію фосфорилування. Фосфорилування целюлози призводить до включення в структуру однієї ланки однієї, двох, трьох фосфатних груп, які формують основний обмінно-сорбційний потенціал одержуваних матеріалів. Основна дія H_3PO_4 зводиться до каталізу реакції дегідратації, що протікає як по внутрішньо-молекулярному механізму, так і на міжмолекулярному рівні. Крім того, H_3PO_4 може вступати в реакцію етерифікації з частиною гідроксильних груп з утворенням кислих ефірів.



Утворення газоподібних продуктів розкладу $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, очевидно, сприяє формуванню пористої структури утвореного сорбенту. Деревна тирса, яка є відходом деревообробного виробництва, має низьку вартість і зручну для сорбентів форму, велику кількість функціональних груп як в структурі целюлози, так і лігніну, що є центрами прищеплення функціональних іонообмінних груп.

Сорбція міді фосфорильованою деревиною відбувається в результаті двох взаємопов'язаних процесів: іонного обміну на групах P-OH і утворення координаційних зв'язків на групах P=O . Внесок останнього процесу, очевидно, зростатиме зі збільшенням вмісту фосфоровмісних груп у матеріалі.

Результати сорбції міді отриманими сорбентами в умовах, аналогічних попередній серії дослідів, наведені у табл. 3.6. Величини рН були виміряні наприкінці сорбції.

При сорбції Cu^{2+} з розчину CuSO_4 зі збільшенням концентрації $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, взятої для модифікації, питома ємність сорбенту зростала з 2,8 до 11,1 мг/г, при цьому спостерігалось зниження рН розчину, яке було тим більше, чим вища концентрація модифікатора.

Таблиця 3.6 – Вплив концентрації $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ і $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ($T_{\text{карб.}} = 160\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{карб.}} = 1\text{ год}$, співвідношення тирса:розчин = 1:5) на ефективність вилучення Cu^{2+} карбонізованими сорбентами ($C_{\text{поч.}} = 150\text{ мг/дм}^3$)

Вид модифікатора	$\text{Cu}^{2+}_{\text{зал}}$, мг/дм ³	Вміст Р у сорбенті, %	Питома сорбція Cu^{2+} , мг/г	$\text{pH}_{\text{кін}}$	
без модифікації	120,1	-	2,8	4,72	
	1,5	80,7	0,2	6,8	3,42
	3	56,5	0,4	9,2	3,29
	6	47,5	1,1	10,1	3,15
	9	43,0	1,6	10,5	3,11
	12	39,4	2,3	10,9	3,10
	15	37,7	2,7	11,1	3,05
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ω, %	1	80,2	-	0,9	3,40
	5	70,3	-	1,4	3,34
	10	58,3	-	2,0	3,25

За аналогічних умов модифікація розчинами $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ привела до росту питомої сорбції, хоча pH при цьому знижувалась не так різко, як у випадку $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$.

Умови отримання фосфорильованого вуглецевого сорбенту в залежності від коефіцієнту просочування соснової тирси розчином $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ (співвідношення маси модифікатора до маси сухого лігноцелюлозного матеріалу) та тривалості карбонізації при температурі $170\text{ }^\circ\text{C}$ були вивчені більш детально. Коефіцієнтам просочування 0,14, 0,35, 0,7 і 1 відповідала концентрація фосфату амонію 2, 5, 10 і 14 % при співвідношенні тирса:розчин = 1:6. Це співвідношення було взяте таким чином, щоб розчин активатора повністю поглинувся лігноцелюлозним матеріалом. Наважки тирси, витримані у відповідних розчинах $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ різної концентрації протягом 1 доби, висушували за $105\text{ }^\circ\text{C}$ і витримували за $170\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 1-5 годин, а потім промивали дистильованою водою до відсутності фосфатів у промивних водах.

Зі збільшенням коефіцієнта просочування і за нетривалої карбонізації сорбційні властивості фосфоровмісних вуглецевих матеріалів зростають (рис. 3.7). Тривала карбонізація, навіть без збільшення температури вище 170 °С, очевидно, спричиняє значний деструктивний вплив на склад функціональних груп, внаслідок чого, незалежно від коефіцієнта просочування, сорбційна ємність залишалася низькою і практично не залежала від концентрації активатора.

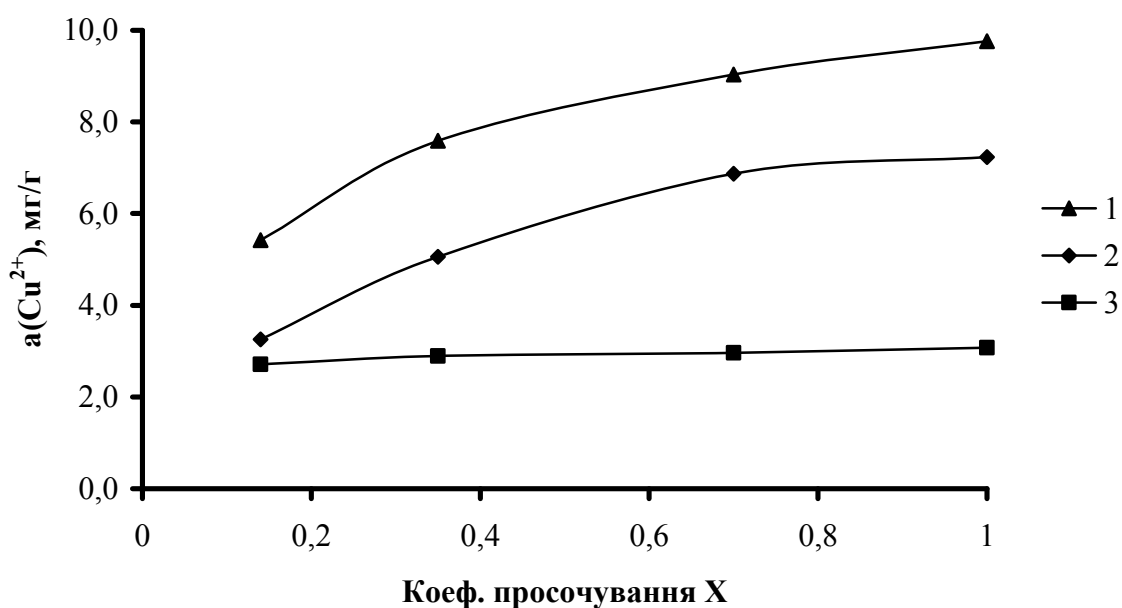


Рисунок 3.7 – Залежність питомої сорбції Cu^{2+} від коефіцієнта просочування фосфорильованого вуглецевого матеріалу та тривалості карбонізації за 170 °С та співвідношення тирса:розчин = 1:6 (сорбція зі 100 см³ розчину з $C(\text{Cu}^{2+}) = 153 \text{ мг/дм}^3$, наважки 1 г): 1 – 1 год; 2 – 2 год; 3 – 5 год

Для зразків з тривалістю карбонізації 1 годину рН розчинів Cu^{2+} після сорбції знижується з 5,35 до 3,8-3,5 в залежності від коефіцієнта просочування. При карбонізації впродовж 5 год рН після сорбції практично не залежала від коефіцієнту просочування і становила 3,7-3,76.

Вплив температури карбонізації соснової тирси на ефективність вилучення міді показана у табл. 3.7.

Таблиця 3.7. Питома ємність фосфорильованого вуглецевого сорбенту за різних температур карбонізації ($C(Cu^{2+})_{поч.} = 153 \text{ мг/дм}^3$, t карбонізації 1 год, коефіцієнт просочування 0,7)

$T, ^\circ\text{C}$	$C(Cu^{2+})_{зал.}, \text{ мг/дм}^3$	$a, \text{ мг/г}$
160	65,1	8,79
165	63,1	8,99
170	62,5	9,05
175	69,4	8,36
185	122,7	3,03

При нетривалій (1-1,5 год) термічній обробці соснової тирси за температури 160-170 $^\circ\text{C}$, просоченої розчином активатора карбонізації $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, у фосфорильованому лігноцелюлозному матеріалі частково зберігаються функціональні групи, перш за все кисневмісні, здатні фіксувати іони важких металів, і додатково утворюються фосфоровмісні активні центри, здатні до катіонного обміну і хелатоутворення. Частка останніх зростає з ростом коефіцієнту просочування. При підвищенні температури вище 175 $^\circ\text{C}$ або часу карбонізації довше 2 год фосфорильований вуглецевий сорбент різко втрачає сорбційну ємність за важкими металами і починає проявляти себе значною мірою як катіонообмінник внаслідок глибшого окиснення поверхневих карбонільних груп до карбоксильних. Так само низьку сорбційну ємність за Cu^{2+} проявляє активоване вугілля БАУ – 3,3 мг/г [368].

Сорбенти відрізнялися за зовнішнім виглядом, зокрема, отриманий за 160 $^\circ\text{C}$ мав коричневий колір з чорними вкрапленнями, обумовлений частковим обвуглюванням вихідного лігноцелюлозного матеріалу. З підвищенням температури карбонізації сорбент набував більш рівномірного майже чорного кольору.

Підвищення концентрації активатора вище 10% не призводить до значного росту питомої сорбції, але суттєво збільшує витрату води на промивку, тому для подальших дослідів вуглецевий сорбент готували з використанням 10%-го розчину $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ (сорбент ТМ-3, коефіцієнт просочування 0,7).

Після термічної обробки, синтезований сорбент необхідно відмити від непрореагованих залишків активатора. Температура промивної води істотно впливає на розвиток пористості вуглецевого матеріалу. Це видно з ізотерм сорбції барвника метиленового синього, що має вигляд ленгмюрівських – мономолекулярної адсорбції з насиченням сорбенту в моношарі (рис. 3.8). Так, для сорбенту, отриманого при коефіцієнті просочування 0,7 і часу карбонізації 1 год величина питомої сорбції, a , отже, і питомої сорбційної поверхні, зростала зі збільшенням температури води при промиванні (табл. 3.8).

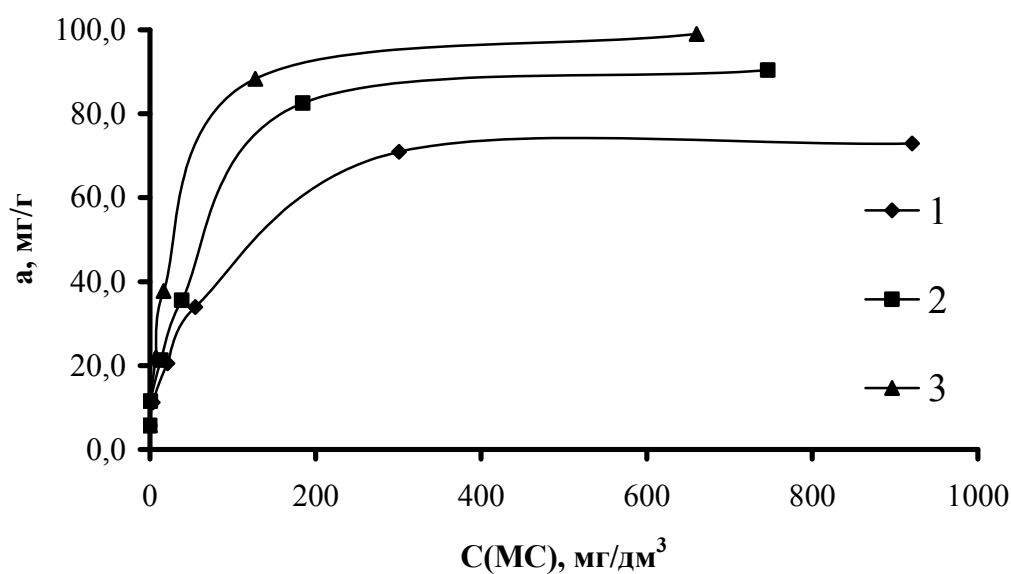


Рисунок 3.8 – Ізотерми сорбції метиленового синього (МС) сорбентом ТМ-3 при його промиванні після карбонізації холодною (1), гарячою водою (2) та гарячою водою з попереднім кип'ятінням сорбенту (3) для визначення питомої поверхні сорбентів

Кип'ятіння фосфорильованого сорбенту після карбонізації не тільки підвищувало ефективність відмивання сорбенту від фосфатів і дозволяло зменшити витрату води на промивку, а й полегшувало вимивання з пористого простору продуктів піролізу деревини, що сприяло розвитку пористої структури фосфоровмісних сорбентів. У свою чергу, збільшення пористості і, як наслідок, зростання питомої поверхні сорбенту приводили до зниження залишкової концентрації Cu^{2+} (зростання питомої сорбції). Тому всі отримані в

даній роботі сорбенти після карбонізації промивали гарячою водою з їх попереднім кип'ятінням.

Таблиця 3.8. Вплив температури промивної води на властивості фосфорильованого вуглецевого сорбенту ТМ-3 ($C(Cu^{2+})_{\text{поч.}} = 100 \text{ мг/дм}^3$)

Промивка	Властивості сорбенту			
	Питома сорбція МС, мг/г	Питома площа (по МС), м ² /г	Залишкова концентрація Cu^{2+} , мг/дм ³	Питома сорбція Cu^{2+} , мг/г
Холодна (20 °С)	72,95	153	61,2	5,04
Гаряча (60-70 °С)	90,39	189	59,5	5,21
Кип'ятіння 2 год + гаряча промивка	99,02	207	53,0	5,86

Вихід сорбенту становив 96%. За сорбцією парів бензолу було розраховано загальний об'єм пор отриманого вуглецевого сорбенту - 0,04 см³/г.

На рис. 3.9 наведено крива титрування суспензії фосфорильованого вуглецевого сорбенту.

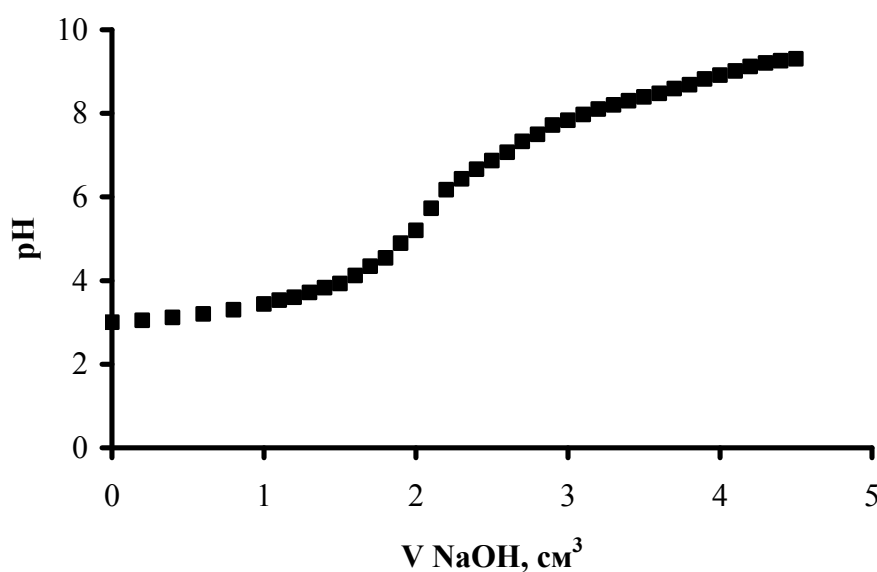


Рисунок 3.9 – Крива титрування суспензії ТМ-3

Функція Грана для кислотно-основного титрування фосфорильованого вуглецевого сорбенту і зміна загальної концентрації приєднаних протонів (ТОГН) від рН під час титрування представлена на рис. 3.10 і 3.11 відповідно.

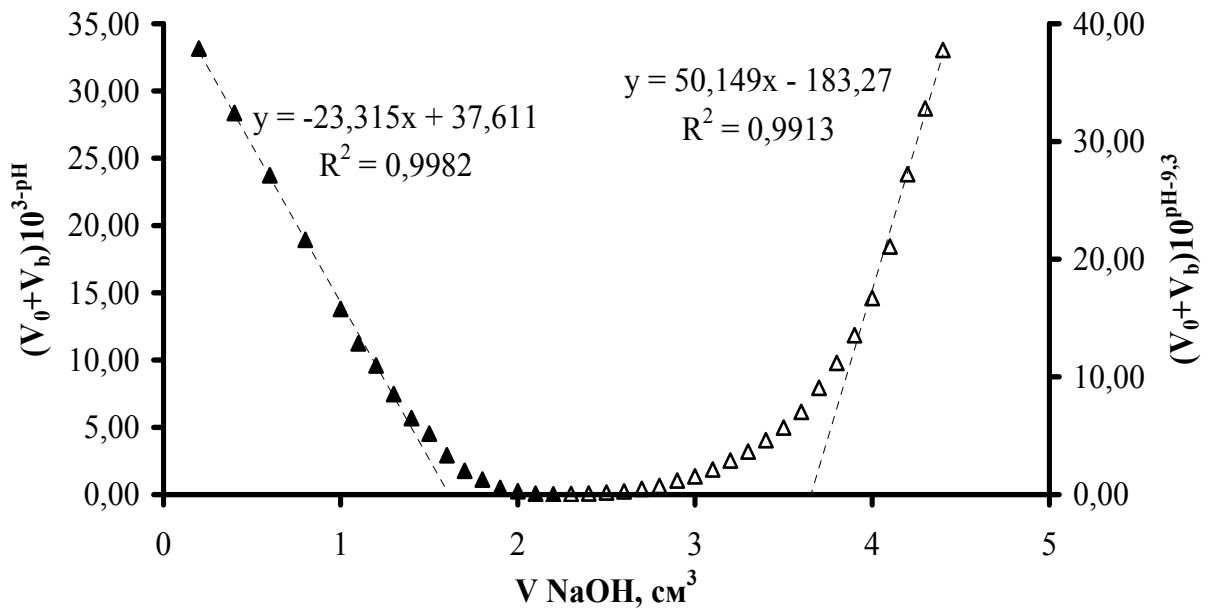


Рисунок 3.10 – Функція Грана при титруванні суспензії ТМ-3

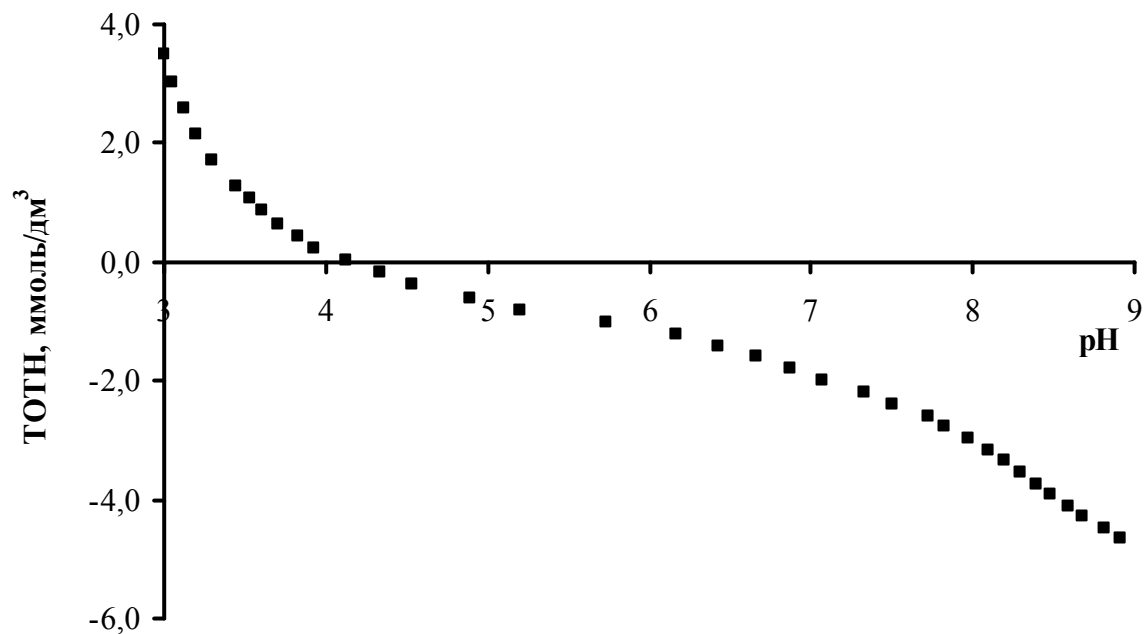


Рисунок 3.11 – Зміна загальної концентрації реагуючих протонів у суспензії ТМ-3 залежно від рН

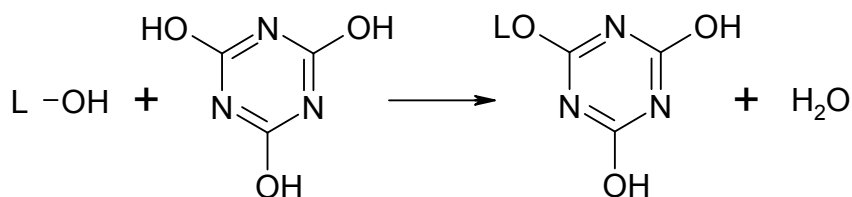
Для фосфорилування деревини часто використовують ортофосфорну кислоту у суміші з карбамідом для зниження деструктивної дії кислоти на лігноцелюлозний матеріал [369]. Тому частину наважок соснової тирси перед карбонізацією просочували розчином, що містив 10% $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ і 5% карбаміду.

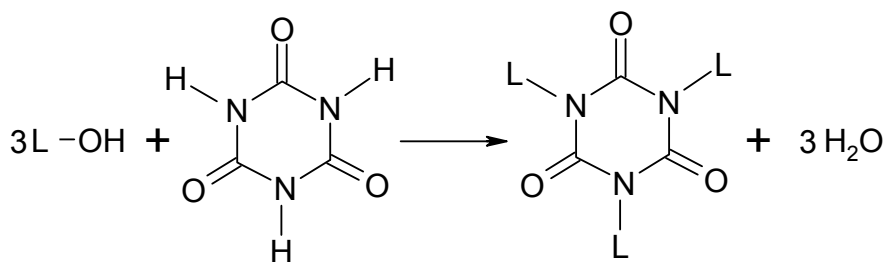
При фосфорилуванні хімічної трансформації зазнає перш за все целюлоза, вміст фосфору у ній може досягати 16%, в той час як лігнін фосфорилується у меншій мірі і вміст фосфору у ньому складає 2,3% [370].

Взаємодію карбаміду та H_3PO_4 з лігніном вивчено недостатньо, але відомо, що карбамід активує компоненти деревини [371]. Шамаєв та ін. [372] виявили, що карбамід активніше діє на лігнін, ніж на целюлозу.

Відомо [373], що карбамід з H_3PO_4 утворює фосфат карбаміду $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, який повністю дисоціює у розчині, але після випаровування утворює кристали. Фосфорилування лігніну є найбільш ефективним за великого надлишку карбаміду (співвідношення молярних концентрацій карбамід : $\text{H}_3\text{PO}_4 = 3,3 : 1,5$).

Під час термічної обробки карбамід розкладається на ціанову кислоту HCNO та аміак [373]. Карбамід починає розкладатися за $132,7^\circ\text{C}$, тобто в умовах, які використовували для карбонізації соснової тирси. Виявлено, що продукти розкладу карбаміду безпосередньо реагують з лігніном [372]. Ціанова кислота дуже реакційноздатна і частково утворює біурет з карбамідом. Він також полімеризується в ціанурову кислоту в кето-формі і перетворюється на меламін, амеліди та інші продукти [371, 372]. У кислотному середовищі ціанурова кислота реагує з лігніном:





Ці сполуки нестійкі і в присутності мінеральних кислот розкладаються. Таким чином, карбамід сприяє реакції $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ з лігніном – поглиблюється фосфорилування деревної тирси і створюються додаткові активні центри фіксації йонів важких металів.

3.3. Отримання нових композиційних сорбентів на основі мінеральної сировини (цеоліт-гумінові кислоти)

Природні мінеральні сорбенти, завдяки адсорбційним та іонообмінним властивостям, є перспективними для використання у різних галузях промисловості і, зокрема, у технологіях захисту довкілля. Цеоліти – природні алюмосилікати каркасної будови [374, 375], мають ряд унікальних властивостей – здатність до катіонного обміну, ситові властивості, високу хімічну і термічну стабільність, які використовують у процесах водоочистки [376-381].

Гумінові кислоти (ГК) відносяться до складних природних сполук і є групою аморфних високомолекулярних органічних кислот, схожих за своєю будовою, які мають відмінності залежно від типу вихідної сировини [382].

Одним з недоліків практичного використання гумінових кислот як сорбентів екоотоксикантів є складність їх відділення від очищеної води, тому у даній роботі був створений новий композиційний сорбент, який поєднує у собі переваги цеоліту (пориста структура, сорбційні властивості і доступність) і гумінових кислот (висока хімічна активність до йонів важких металів, широка сировинна база). Для цього використовувалися гумінові кислоти, отримані екстракцією з торфу водним розчином NaOH , і цеоліт Сокирницького родовища фракції (75% клиноптилоліту) 3-5 мм.

В процесі модифікації цеоліту гуматами була визначена залежність впливу початкового рН розчину гуматів перед обробкою цеоліту на ефективність вилучення іонів міді отриманими композиційними сорбентами. Слід відмітити, що під час встановлення рН з певним кроком виникла необхідність контролювати рН та коректувати його значення підлужнюванням середовища впродовж кількох годин до стабілізації значення. При тривалому витримуванні цеоліту у лужному розчині гуматів спостерігалось незначне підкислення розчину.

Залежність ефективності видалення іонів міді від рН гуматів при модифікації цеоліту, показана на рис. 3.12.

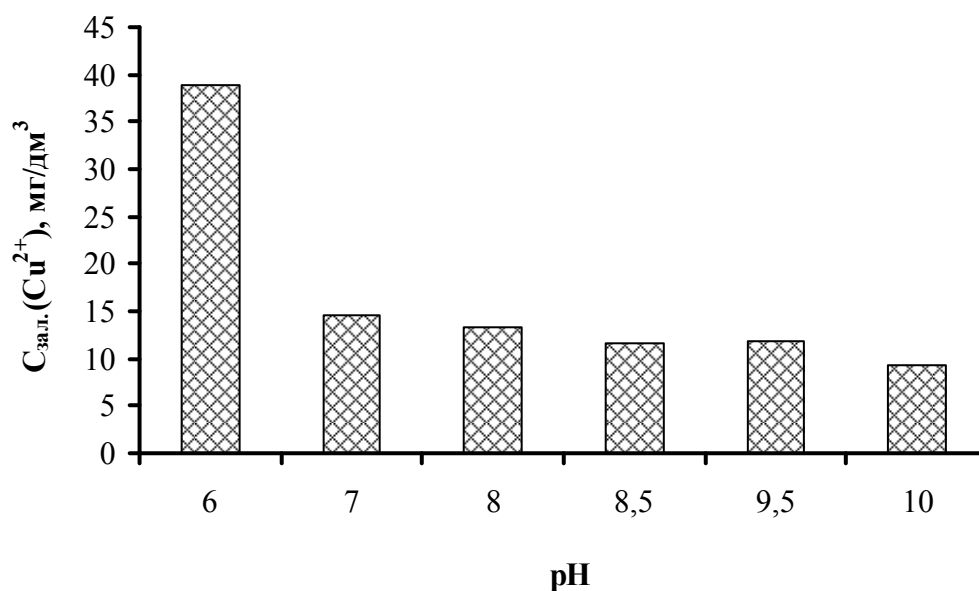


Рисунок 3.12 – Залежність залишкової концентрації Cu^{2+} від рН суспензії гуматів при модифікації цеоліту ($C(\text{Cu}^{2+})_{\text{поч.}} = 50 \text{ мг/дм}^3$, $m_{\text{сорб}} = 2 \text{ г}$, $V = 100 \text{ см}^3$, $\text{pH}_{\text{Cu}^{2+}} = 5$, $t_{\text{сорб}} = 1 \text{ год}$)

Гумінові кислоти розчинні у лужному середовищі і переходять в солі - гумати, тому цілком зрозуміло, що за рН, близьких до нейтрального, вони утворюють колоїд, який мало сприяє видаленню Cu^{2+} з розчину. При збільшенні рН суспензії гуматів при модифікації цеоліту залишкова концентрація Cu^{2+} зменшувалася. Причиною може бути те, що розчинність гумінових кислот збільшується зі збільшенням рН і зростає глибина їх

проникнення у приповерхневі пори цеоліту. Оскільки цеоліт відноситься до алюмосилікатних мінералів з мікропористою структурою, то маловірогідно, що гумінові кислоти проникають в глибинний пористий простір цеоліту. Надалі композиційний сорбент отримували при обробці розчином гумінових кислот з рН 9,5.

Ефективність вилучення міді залежала від концентрації гуматів при модифікації цеоліту. Сорбційну здатність отриманих зразків оцінювали за ефективністю вилучення іонів Cu^{2+} з модельних розчинів. Результати наведено на рис. 3.13.

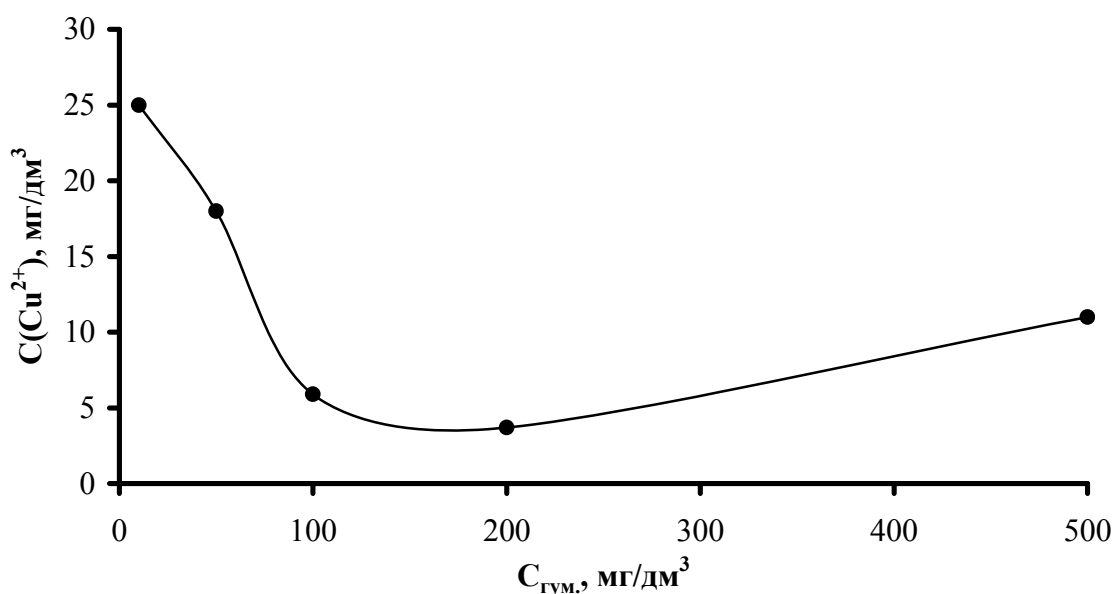


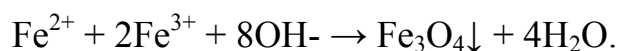
Рисунок 3.13 – Залежність залишкової концентрації Cu^{2+} від концентрації суспензії гуматів при модифікації цеоліту ($C(\text{Cu}^{2+})_{\text{поч.}} = 32,5 \text{ мг/дм}^3$, $m_{\text{сорб}} = 2 \text{ г}$, $V = 100 \text{ см}^3$, $\text{pH}_{\text{Cu}^{2+}} = 5$, тривалість сорбції 1 год)

За низьких концентрацій гуматів у приповерхневих порах цеоліту осідає лише невелика їх частина, тому ефективність вилучення іонів міді мала і обумовлена катіонообмінними властивостями самого цеоліту. Залишкова концентрація Cu^{2+} знижується з підвищенням концентрації гуматів до певної межі – 100-200 мг/дм^3 . Подальший ріст концентрації модифікуючого розчину викликає збільшення залишкової концентрації міді, очевидно, з наступних причин:

- в результаті різкого зменшення питомої сорбційної поверхні внаслідок щільного заповнення приповерхневих мікропор гуміновими кислотами (стає недоступним внутрішній простір цеоліту);
- гумінові кислоти за їх високих концентрацій у розчині при підкисленні осідають на поверхні цеоліту товстим шаром, який механічно нестійкий і відділяється від зерен цеоліту при перемішуванні, тобто сорбовані гуміновими кислотами Cu^{2+} фактично лишаються у розчині у вигляді суспензії;
- гумати здатні утворювати надмолекулярні асоціати, які погано сорбуються на мікропористому цеоліті і при підкисленні вони у вигляді колоїдів лишаються у розчині.

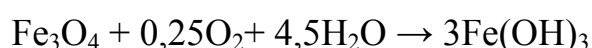
3.4. Отримання модифікованого феритного сорбенту

Феритні сорбенти у вигляді суспензій успішно використовують для очистки промислових стічних вод від кольорових металів [383]. У даній роботі вони отримувалися за реакцією:

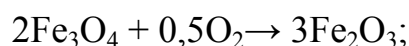


Залежно від співвідношення солей 2-х і 3-хвалентного заліза та рН можливе також протікання інших паралельних реакцій:

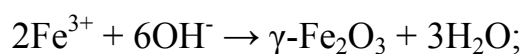
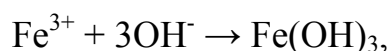
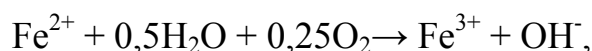
- окислення Fe^{3+} з утворенням гідроксиду



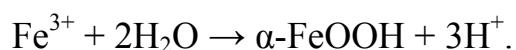
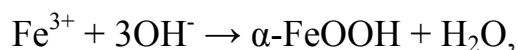
або маггеміту



- часткове окислення Fe^{2+} до Fe^{3+} з подальшим гідролізом з утворенням гідроксиду і $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

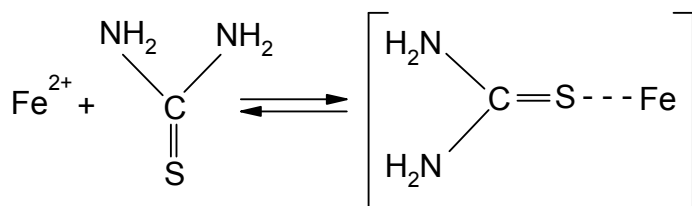


- утворення гетиту $\alpha\text{-FeOOH}$

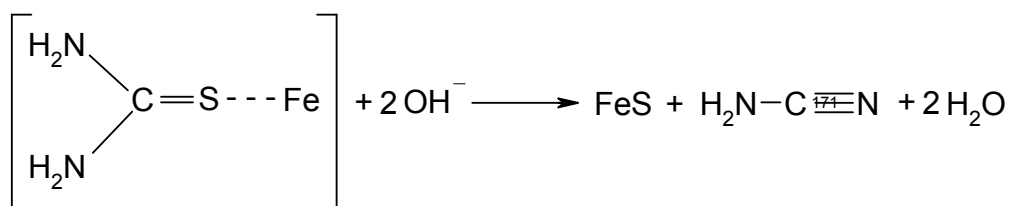


Завдяки високій дисперсності вони мають велику питому поверхню і ефективно вилучають забруднюючі речовини. Підвищити їх сорбційну здатність стосовно важких металів можна шляхом введення добавок, які містять сульфідну сірку, наприклад, тіокарбамід. Його додавали у суміш солей Fe^{2+} і Fe^{3+} перед додаванням лугу.

Механізм взаємодії тіокарбаміду з металом у лужному середовищі можна подати у такому вигляді. Спочатку утворюється комплекс тіокарбамід-метал:



При додаванні лугу комплекс руйнується з утворенням сульфїду металу і ціанамїду.



Крім того, тіокарбамід у розчинах з концентрацією лугу понад 0,4 М розкладається до ціанамїду і сірководню, який у свою чергу утворює сульфїди металів [384].

3.5. Отримання композиційного сорбенту на основі іонообмінної смоли КУ-2-8

Більшість катіонітів, які використовують на практиці, характеризується недостатньою селективністю по відношенню до іонів міді та інших важких металів при сорбції їх з вод складного сольового складу. Так, ємність найбільш поширеного сильноокислотного катіоніту КУ-2-8 по міді при вилученні її з шахтних вод в сотні разів поступається вилученню з них лужноземельних елементів - кальцію і магнію [207]. У зв'язку з цим універсальні катіоніти не знайшли широкого практичного застосування для вибіркового вилучення міді зі стічних вод з високим сольовим фоном, в тому числі і з промислових вод.

У той же час відома відносно висока селективність феритних сорбентів до важких металів. Однак їх використання в безперервному технологічному процесі в динамічних умовах вимагає переведення їх в гранульовану форму. Застосування для цієї мети методу криогранулювання знижує сорбційну здатність фериту внаслідок значного зменшення площі контакту сорбенту з розчином, і за відносної трудомісткості процесу приготування шляхом заморожування призводить до отримання гранул з невисокою механічною міцністю. Ці недоліки можуть бути усунені в композиційних сорбентах.

У зв'язку з цим особливо перспективні композиційні сорбенти, в яких іоніт виступає в ролі матриці для активної диспергованої феритної фази. Завдяки стабілізуючій дії пористого носія диспергована фаза у складі композиту має розвинену поверхню, яка обумовлює його високу сорбційну здатність, проте відомостей про сорбенти такого типу в літературі недостатньо.

Слід відзначити, що магнітні властивості композиційного сорбенту, отриманого з катіоніту КУ-2-8 і магнетиту (КУ2-8-М) виявлялися відразу після його синтезу, а КУ2-8-М-Т, що містив добавку тіокарбаміду і набував коричнювато-червоного кольору – через добу.

Фотографії поверхні КУ-2-8 і КУ-2-8-М зі збільшенням в 50 раз представлені на рис. 3.14. Крім кольору, також змінилася структура і зернистість поверхні. На відміну від відносно однорідної поверхні полімеру смоли, на композиційному сорбенті видно кристали оксидів заліза.

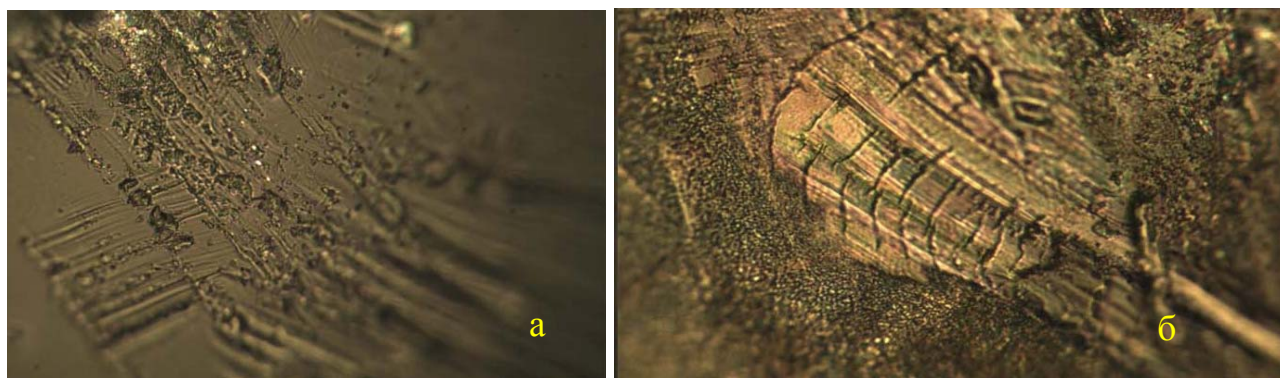


Рисунок 3.14 – Поверхні сорбентів на оптичному мікроскопі МЕІІ МТ8500 Series з 50-ти-кратним збільшенням: а – катіоніт КУ-2-8; б – синтезований композиційний сорбент КУ-2-8-М.

Більш детально було вивчено елементний склад КУ-2-8-М. Рентгеноспектральний мікрозондовий аналіз здатний визначити співвідношення обраних елементів по атомній масі, починаючи з магнію, тому аналіз розподілу елементів у вихідному КУ-2-8 не проводили через малу інформативність результатів.

Точки проведення рентгеноспектрального мікроаналізу на растровому електронному мікроскопі Selmi PEM-106И мікрозондом площею 2 мкм² вказані на рис. 3.15, відносний вміст елементів в зазначених точках представлені в табл. 3.9. Залізо внаслідок катіонообмінних реакцій осідає в порах по всьому об'єму іоніту, а у великих зернах – переважно на глибину до 20 мкм.

КУ-2-8-М мав чорний колір і притягувався до магніту, оскільки, очевидно, основною формою знаходження у ньому заліза є Fe₃O₄. Як показали попередні досліди з сорбції іонів міді, у розчин з сорбенту вимивалася досить помітна кількість солей заліза, яка, очевидно, не перейшла у фазу магнетиту і була витіснена з катіонообмінних центрів.

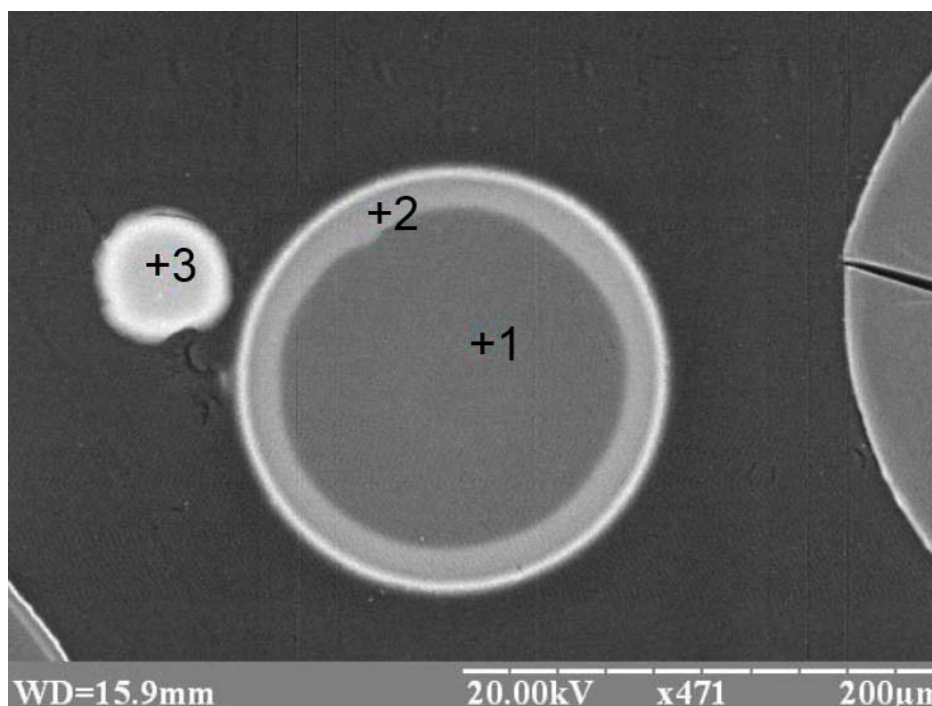


Рисунок 3.15 – Сорбент КУ-2-8-М, зафіксований в епоксидній смолі, на растровому електронному мікроскопі Selmi PEM-106И з показаними точками, для яких проводився рентгеноспектральний мікрозондовий аналіз (збільшення в 471 раз).

Таблиця 3.9. Результати рентгеноспектрального аналізу для КУ-2-8-М

Елемент	Точка №1		Точка №2		Точка №3	
	Відн. частка, %	Похибка, %	Відн. частка, %	Похибка, %	Відн. частка, %	Похибка, %
S	67,33	2,23	23,83	2,38	15,59	1,80
Fe	32,67	3,66	76,17	2,79	84,41	3,15

Для уникнення вторинного забруднення очищеної води сорбент після синтезу висушували у сушильній шафі при 60 °С. При цьому з капілярної структури катіоніту випаровувалася вода і відбувався гідроліз, окиснення і дегідратація солей заліза з переходом у більш стабільні і нерозчинні оксиди. Різні відтінки на знімку поперечного перерізу КУ-2-8-М (рис 3.15) найімовірніше свідчать про різні форми знаходження заліза у товщі композиційного сорбенту.

За хімічним складом КУ-2-8 є співполімером стиrolу і дивінілбензолу, а сірка належить сульфогрупам – активним катіонообмінним центрам, оскільки КУ-2-8 – сильнокислотний катіоніт.

3.6. Отримання композиційного сорбенту-каталізатора осадженням MnO_2 на активованому вугіллі

Значну частку забруднювачів, що скидаються підприємствами у промислову каналізацію, складають сполуки, що мають відновні властивості. Їх видаляють багатьма методами, найбільш уживаними серед яких є методи хімічного та біологічного окислення. Сорбція використовується або як самостійний ефективний метод вилучення органічних сполук з можливістю їх екстракції з сорбенту і наступним повторним використанням у виробничих процесах, або як метод глибокої доочистки води для видалення продуктів окиснення забруднювачів після деструктивних методів.

Інтенсифікувати процес видалення іонів відновників як органічного, так і

неорганічного походження можна, поєднавши переваги сорбційного методу з методом хімічного окиснення, в якому окисником може бути MnO_2 . Порівняно з суспендованим MnO_2 , активоване вугілля має значно більш розвинену поверхню, тобто, процес окислення забруднювачів відбуватиметься на площі кількесот квадратних метрів.

Пошук наукових публікацій показав, що інформація про осадження сполук мангану на поверхні вуглецевих сорбентів обмежена. В літературі описано кілька способів осадження плівки MnO_2 на твердому носії [385-387], серед яких на особливу увагу заслуговує метод окиснення-відновлення внаслідок простоти виконання. Окисником є перманганат калію, а відновником – вугілля. Таким чином, для утворення плівки MnO_2 на вугіллі солі Mn^{2+} не потрібні.

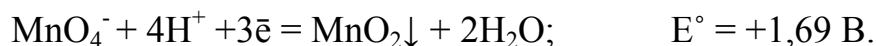
Для експериментів обрали вугілля марки Filtrasorb 300, яке має високу адсорбційну здатність та велику кількість транспортних пор і призначене для видалення з води органічних сполук. Площа поверхні F300 за методом БЕТ складає $950 \text{ м}^2/\text{г}$, середній розмір гранул 1,6 мм.

Агломерованим гранульованим видам вугілля на основі кам'яного вугілля притаманні ряд властивостей, що визначають їхню ефективність у різноманітних способах застосування:

- однорідна активність гранул по всьому об'єму, що забезпечує дуже високі адсорбційні властивості;
- висока механічна міцність;
- можуть бути багаторазово реактивовані, на відміну від деревних і торф'яних;
- швидке змочування, відсутність плаваючих часток завдяки агломерованій структурі;
- збереження структури й адсорбційного профілю вугільного шару після багаторазового зворотного промивання, що подовжує час життя шару до проскоку.

Згідно [325], F300 має приблизно рівні площі поверхні, що припадають на мікро-, мезо- і макропори.

Дослідження показали, що реакція активованого вугілля з KMnO_4 за кімнатної температури протікає досить швидко. Перманганат-іон розриває зв'язки С-С і на звільнене місце вбудовується MnO_2 [388]. Утворення диоксиду мангану у порах вугілля описується рівнянням напівреакції:



При збільшенні тривалості контакту вуглецевого сорбенту з перманганатом калію зростає кількість MnO_2 , яка осіла у порах, при цьому масова частка MnO_2 у вугіллі майже не залежала від концентрації розчину перманганату калію. Так, при часі контакту 1 доба і концентраціях KMnO_4 1,3 і 48 г/дм³ $\omega(\text{MnO}_2)$ складала відповідно 35,4 і 39,7%, що підтверджує результати, отримані у [388].

На рис. 3.16 представлено ізотерму осадження MnO_2 на вугіллі F300.

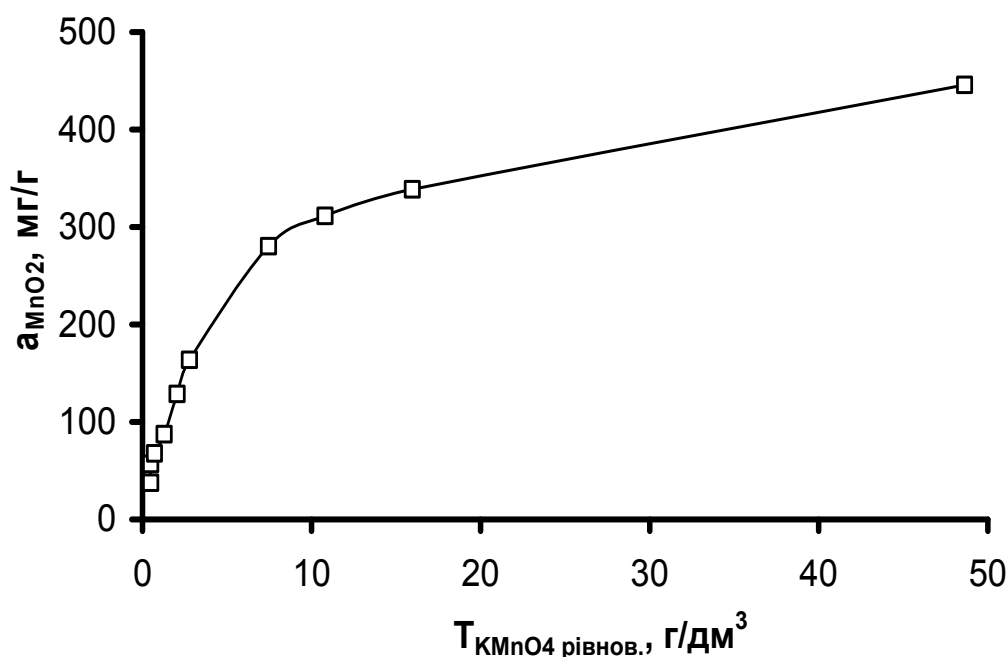


Рисунок 3.16 – Ізотерма осадження MnO_2 на вугіллі F300

Згідно [388], при збільшенні концентрації перманганату і часу контакту питома площа поверхні адсорбенту зменшується, що дослідники пояснюють тим, що MnO_2 має більшу щільність і тому важчий. Тобто, 1 г обробленого вугілля займає менший об'єм і площа пор, яка припадає на одиницю маси вугілля, знижується. Фотографії, отримані методом тунельної електронної

мікроскопії [387], свідчать про те, що MnO_2 утворює наночасточки, які поступово заповнюють пори вуглецевого сорбенту. Тому у подальших дослідках для модифікації вугілля використовували низькі концентрації перманганату калію і короткотривалий контакт вугілля з окисником.

При обробці активованого вугілля розчином перманганату калію вугілля набувало фіолетового відтінку (за високих концентрацій використаного розчину перманганату або при значному часі його контакту з вугіллям).

За допомогою кислотно-основного титрування було встановлено, що після модифікації вугілля загальна кількість кислотних функціональних груп на поверхні сорбенту зросла вдвічі – з 0,55 ммоль-екв/г до 1,1 ммоль-екв/г – внаслідок розриву вуглецевих зв'язків на поверхні вугілля та їх окиснення перманганат-іоном.

Метод титрування суспензії, обробленої кислотою, широко використовується для дослідження характеристики поверхні сорбентів. При цьому усі кислотні функціональні групи на поверхні вугілля переходять у H^+ -форму. При титруванні суспензії лугом спочатку відтитровуються вільні непрореаговані протони, а потім протони слабких кислот на поверхні сорбенту. Для переведення суспензії вугілля в H^+ -форму використовували сірчану кислоту, а не азотну чи хлоридну, оскільки остання буде окиснюватись осаждением на поверхні вугілля MnO_2 , а HNO_3 можздатна окиснювати поверхневі функціональні групи та збільшувати кількість кислотних груп, що призведе до спотворення результатів титрування.

На діаграмах кислотно-основного титрування суспензії вугілля у кислоті, розрахованих і побудованих за методом Грана (рис. 3.17), видно, що у випадку немодифікованого вугілля прями з кислотного і основного боку майже сходяться в одній точці, що вказує на відносно невелику різницю значень констант дисоціації кислотних функціональних груп на поверхні вугілля. В той же час при окисненні вугілля виникають кислотні групи з ширшим спектром констант дисоціації (умовно, кілька точок еквівалентності при титруванні), причому різноманітність груп дещо більша, ніж у вихідному вугіллі.

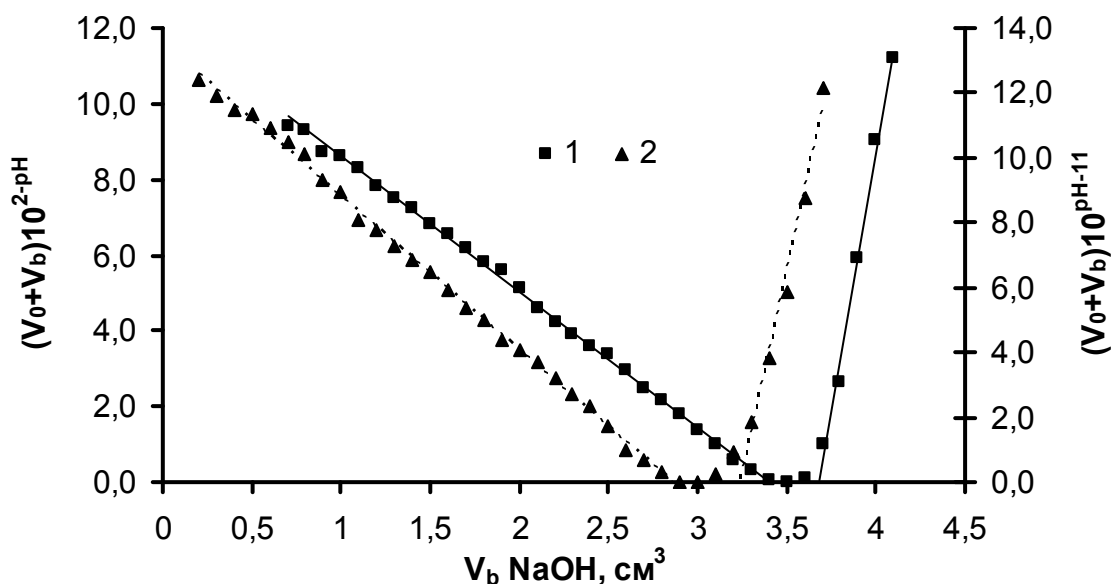


Рисунок 3.17 – Значення функції Грана при титруванні лугом суспензії немодифікованого вугілля (1) та модифікованого (2) F300-MnO₂

Із зростанням концентрації KMnO₄ частка MnO₂ на вугіллі буде вища, тому таке вугілля матиме більший запас окислювальної здатності і працюватиме без регенерації довше. З іншого боку, надто велика частка MnO₂ суттєво знижує площу контакту адсорбенту з розчином, тому швидкість окислення сповільнюється. Достатньою тривалістю модифікації вугілля можна вважати 15 хв при концентрації розчину KMnO₄ 0,025 моль-екв/дм³. Такий сорбент містить 0,5% MnO₂.

Висновки до Розділу 3

1. Розроблено метод хімічної модифікації деревної тирси 5%-м розчином карбаміду за рН 6 впродовж 24 год. Внаслідок модифікації зростає кількість азотовмісних функціональних груп, активних по відношенню до іонів важких металів, приблизно на 30% збільшилася питома площа сорбенту. Методом кислотно-основного титрування встановлено, що після обробки тирси модифікатором у ній зменшується кількість карбоксильних кислотних груп, не змінюється кількість фенольних кислотних груп і з'являються основні групи.

2. Отримано сорбент ТМ-2 при обробці деревної тирси розчином суміші тіокарбаміду і параформу.

3. Вивчено вплив модифікуючих добавок – активаторів карбонізації – амонійних солей ортофосфорної та сульфатної кислот, а також сумішей фосфату амонію і карбаміду – на сорбційні властивості соснової тирси по відношенню до іонів міді. Найвищу активність проявили $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ і $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ при нагріванні просякнutoї ними тирси за $160\text{ }^\circ\text{C}$. З підвищенням їх концентрації у модифікуючому розчині ступінь вилучення міді з водних розчинів зростала.

4. Розроблено метод отримання карбонізованого сорбенту просочуванням деревної тирси активатором – розчином фосфату амонію або суміші фосфату амонію і карбаміду – з наступним висушуванням і карбонізацією за $170\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 год. Встановлено вплив концентрації активатора, температури і тривалості термічної обробки на ефективність вилучення іонів міді з водних розчинів.

5. Створено композиційний сорбент Ц-ГК на основі природного мінерального носія – цеоліту – осадженням на його поверхні гумінових кислот при підкисленні до рН 4 лужних розчинів гуматів. Визначено вплив умов синтезу (рН і концентрації гуматів) сорбенту на глибину вилучення іонів міді.

6. Отримано модифікований феритний сорбент додаванням розчину тіокарбаміду у суміш солей заліза під час синтезу магнетиту.

7. Синтезовано композиційний сорбент КУ-2-8-М на основі синтетичного носія – катіонообмінної смоли КУ-2-8, який містить у порах осаджені наночасточки магнетиту. Для посилення сорбційних властивостей композиційного сорбенту його синтез проведено з додаванням тіокарбаміду у суміш солей заліза (II) і (III) перед внесенням КУ-2-8 і додаванням луку.

8. Розроблено метод отримання композиційного сорбенту F300- MnO_2 , в якому матрицею-носієм виступає активоване вугілля Filtrasorb 300, а дисперсною фазою – MnO_2 .

РОЗДІЛ 4. ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ МОДИФІКОВАНИМИ ЛІГНОЦЕЛЮЛОЗНИМИ СОРБЕНТАМИ

Сорбенти, що мають низьку вартість (low-cost sorbents), з відходів сільського господарства і переробки деревини вважаються раціональним рішенням у технологіях водочищення з точки зору підходів сталого розчитку. Основні компоненти таких матеріалів включають целюлозу, геміцелюлозу, лігнін, прості цукри, крохмаль, які містять широкий спектр функціональних груп, здатних затримувати полютанти різної природи з навколишнього середовища. Лігноцелюлозні відходи можуть використовуватися у вихідній формі або після модифікації, яку проводять для підвищення сорбційного потенціалу внаслідок зростання кількості активних центрів.

4.1. Дослідження процесу сорбції важких металів деревною тирсою модифікованою карбамідом

4.1.1. Залежність сорбції від рН середовища і концентрації важких металів

Швидкість видалення важких металів має велике значення у розробці сорбентів. Було проведено експерименти для визначення часу досягнення рівноважних концентрацій та кінетичних параметрів процесу сорбції міді та нікелю модифікованою карбамідом та немодифікованою сосною тирсою.

Залежність сорбції міді та нікелю від часу на Т та ТМ-1 показана на рис. 4.1. Сорбційна рівновага була досягнута після 2 годин контакту тирси з розчинами металів. Триваліший контакт недоцільний, оскільки не веде до помітного зниження концентрації металів, тому в усіх наступних експериментах час контакту становив 2 год.

Адсорбція міді та нікелю зразками ТМ-1 та Т відбувалася досить швидко. Впродовж перших 15 хв сорбції Т та ТМ-1 видаляли відповідно 65% та 80% Cu^{2+} , що становило 81 % та 85 % загальної кількості адсорбованого металу.

Відповідні показники для нікелю становили 46 % і 56 % адсорбованого металу протягом перших 15 хв, що становило 87 % та 64 % від загальної кількості адсорбованих Т та ТМ-1, відповідно. Досягнута концентрація обох металів у випадку застосування ТМ-1 після 15 хв сорбції була навіть нижчою, ніж у випадку сорбції на Т після 5 год контакту з розчином.

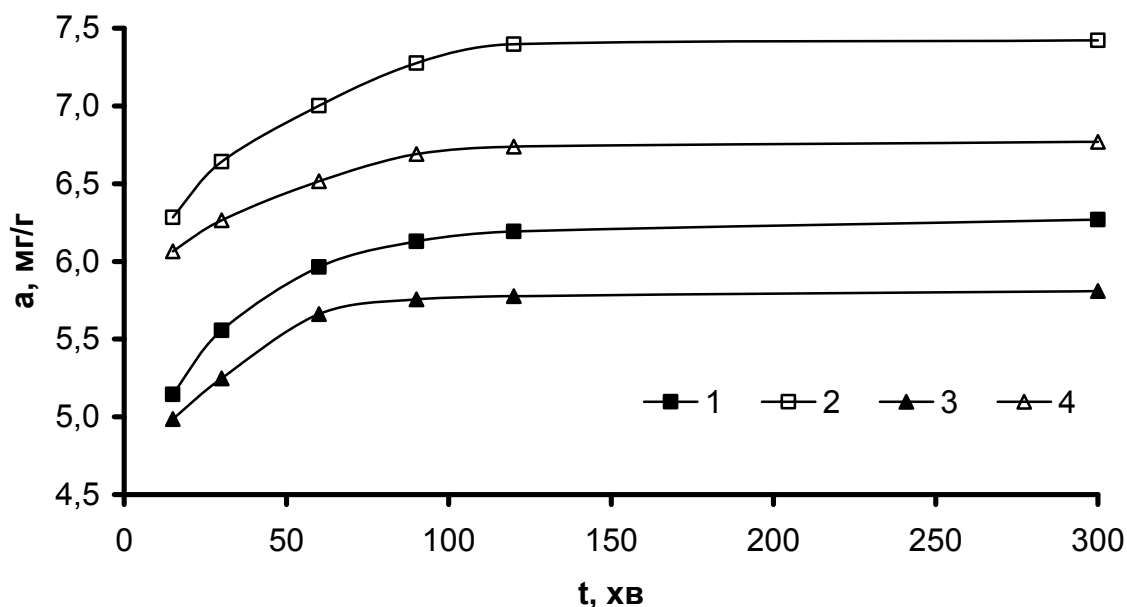


Рисунок 4.1 – Зміна питомої ємності немодифікованої тирси (криві 1, 3) та ТМ-1 (криві 2, 4) за Cu^{2+} (1, 2) і Ni^{2+} (3, 4) ($m_{\text{сорб.}} = 1$ г, $C_{\text{поч.}} = 100$ мг/дм³, рН = 5,5) від часу сорбції

Експериментальні дані були оброблені у відповідності з кінетичними моделями псевдо-першого та псевдо-другого порядків. Константи швидкостей k_1 , k_2 та гранична питома ємність a_p отримані з лінійних залежностей $\ln(a_p - a_t) - t$ для моделі Лагергена (псевдо-першого, рис. 4.2) та $t/a - t$ для моделі псевдо-другого (рис. 4.3) порядків і наведені у табл. 4.1.

Кінетика адсорбції металів може бути адекватно описана як моделями псевдо-першого, так і псевдо-другого порядків ($R^2 > 0,95$), хоча остання підходить краще. Обидві моделі дають дуже подібні значення рівноважної концентрації, які, у свою чергу, дуже близькі до одержаної експериментально.

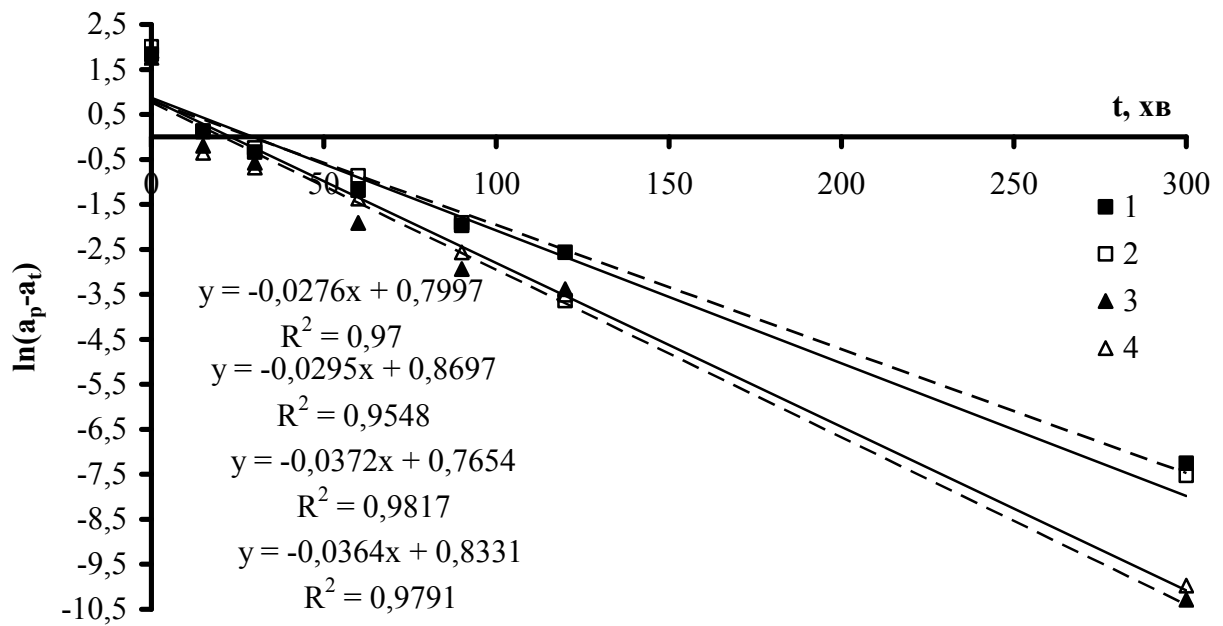


Рисунок 4.2 – Графік у координатах $\ln(a_p - a_t) - t$ для кінетичної моделі псевдо-першого порядку: 1, 3 – немодифікована тирса; 2, 4 – ТМ-1; 1, 2 – Cu^{2+} ; 3, 4 – Ni^{2+}

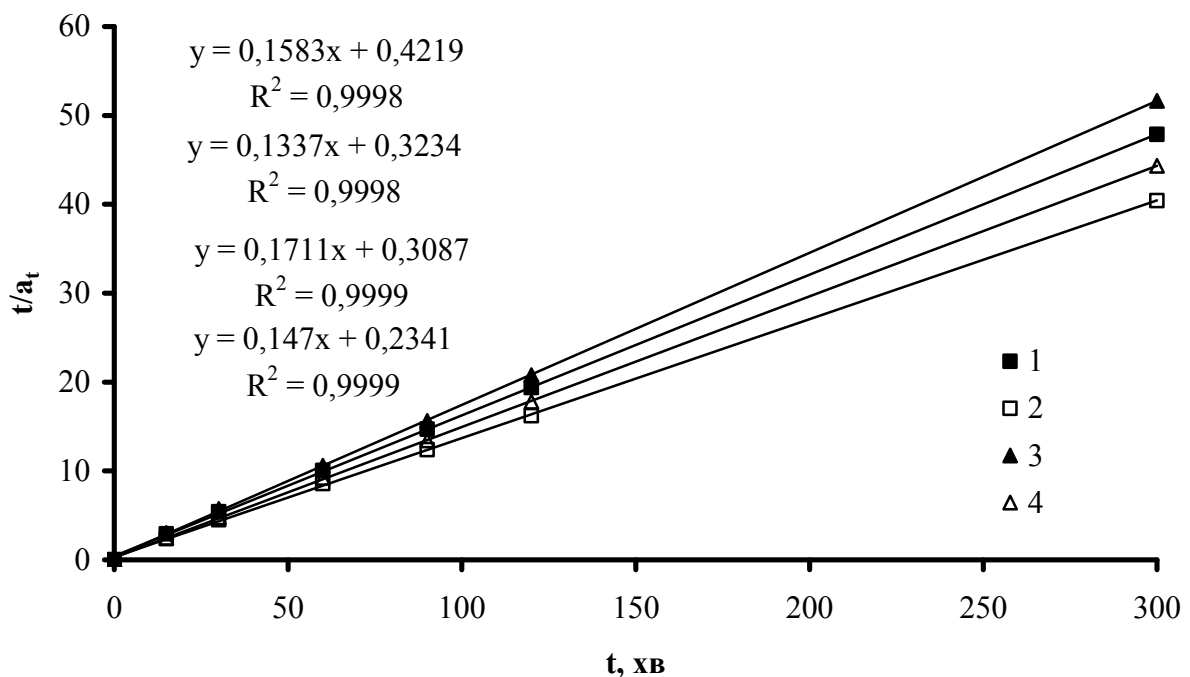


Рисунок 4.3 – Графік у координатах $t/a_t - t$ для кінетичної моделі псевдо-другого порядку: 1, 3 – немодифікована тирса; 2, 4 – ТМ-1; 1, 2 – Cu^{2+} ; 3, 4 – Ni^{2+}

Таблиця 4.1. Кінетичні параметри псевдо-першого та псевдо-другого порядку.

Метал	Сорбент	$a_{p \text{ експ.}}$ мг/г	Порядок реакції						
			псевдо-перший			псевдо-другий			
			a_p , мг/г	k_1 , хв ⁻¹	R^2	a_p , мг/г	$k_2 \cdot 10^3$, г/(мг·хв)	h , мг/(г·хв)	R^2
Cu ²⁺	Г	6,32	6,31	0,0276	0,9700	6,32	59,40	2,37	0,9998
	ТМ-1	7,47	7,41	0,0295	0,9548	7,48	55,27	3,09	0,9998
Ni ²⁺	Г	5,84	5,83	0,0372	0,9817	5,84	94,83	3,24	0,9999
	ТМ-1	6,81	6,81	0,0364	0,9791	6,80	92,31	4,27	0,9999

При дослідженні впливу рН водної фази на сорбцію важких металів необхідно враховувати можливість сорбції гідролітичних форм іонів металів, включаючи колоїдні форми в межах рН 1-7.

Термодинамічно стійкою іонною формою металів за їх концентрації в розчині $10^{-3} - 10^{-4}$ моль/дм³ в кислому діапазоні рН, згідно діаграми Пурбе ($\varphi - \text{pH}$) [389], може бути тільки Me^{+2} , оскільки в умовах експериментів в процесі міжфазних взаємодій окисно-відновні процеси не відбуваються, і метал зберігає ступінь окиснення (+2) як у водному середовищі, так і на поверхні сорбентів.

Інтервали рН, в яких існують стійкі іонні форми металів за вказаних концентрацій, і процеси, які у них протікають, вказані в табл. 4.2. Іони металів (II) у водному розчині, залежно від рН середовища, можуть перебувати в різних формах, які пов'язані відповідними рівновагами. При цьому зв'язок спряжених форм металів визначається рівняннями, що дозволяють оцінити співвідношення цих форм в заданих межах рН середовища.

У дисертаційній роботі сорбція іонів важких металів досліджена в кислотному середовищі, що не перевищує рН 7; переважною формою металів в цьому інтервалі є форма Me^{2+} , виходячи як з діаграми Пурбе, так і з аналітичних рівнянь, що пов'язують можливі рівноважні гідролізовані форми (Me^{2+} , HMeO_2^- , $\text{Me}(\text{OH})_2$).

Таблиця 4.2 - Межі існування стійких іонних форм металів і процеси, які у них протікають ($C_{Me^{2+}} = 10^{-4}$ моль/л)

Метал	Область рН	Процеси	ДР (Me(OH) ₂)
Cu(II)	-2÷6	$Cu^{2+} + 2H_2O = HCuO_2^- + 3H^+$ $lg(HCuO_2^-/Cu^{2+}) = -31,58 + 3pH$	$2,2 \cdot 10^{-20}$
Ni(II)	-2÷8	$Ni^{2+} + 2H_2O = HNiO_2^- + 3H^+$ $lg(HNiO_2^-/Ni^{2+}) = -30,4 + 3pH$	$2,0 \cdot 10^{-15}$
Zn(II)	-2÷7,5	$Zn^{2+} + 2H_2O = HZnO_2^- + 3H^+$ $lg(HZnO_2^-/Zn^{2+}) = -27,63 + 3pH$	$7,1 \cdot 10^{-18}$

Слід зазначити, що для малорозчинних у воді гідроксидів важких металів (II) добутки розчинності малі. Однак у кислому середовищі (рН 1-7) за малих ($10^{-3} - 10^{-4}$ моль/дм³) концентрацій розчинених солей осад Me(OH)₂ не утворюється.

Для запобігання утворенню гідроксидів перехідних металів і випаданню їх в осад (ДР (Me(OH)₂ = $10^{-15} - 10^{-20}$) [390] величину рН розчинів солей контролювали до початку сорбції та після досягнення рівноваги. В умовах окремих експериментів значення рН вихідних водних розчинів сульфатів металів не перевищували 7, а у більшості випадків знаходилося в діапазоні 3,5 – 6. За таких рН величини добутків розчинності гідроксидів металів не досягаються, і метали знаходяться в розчині у вигляді двозарядних катіонів. Все це дає підстави знехтувати гідролізованою формою розчинених солей металів (II) в кислій ділянці рН. Тому складний характер сорбції можна віднести на рахунок зміни стану сорбційних центрів залежно від рН водної фази.

На рис. 4.4 показано вплив рН модельних розчинів Cu^{2+} , Ni^{2+} і Zn^{2+} на їх адсорбцію. Видалення міді з розчину з рН 3 на Т була трохи вищою, ніж на ТМ-1. Адсорбція нікелю та цинку на ТМ-1 вища, ніж на Т у всьому дослідженому діапазоні рН. За низьких значень рН протоновані карбоксильні функціональні групи виступають як первинні центри зв'язування іонів металів,

за більш високих значень рН катіони вилучаються за рахунок депротонування фенольних функціональних груп. На додаток до катіонного обміну, в інтервалі рН 5-7 важливішим при адсорбції металу стає хелатоутворення, при цьому спостерігається найбільша різниця в ефективності адсорбції двома зразками соснової тирси.

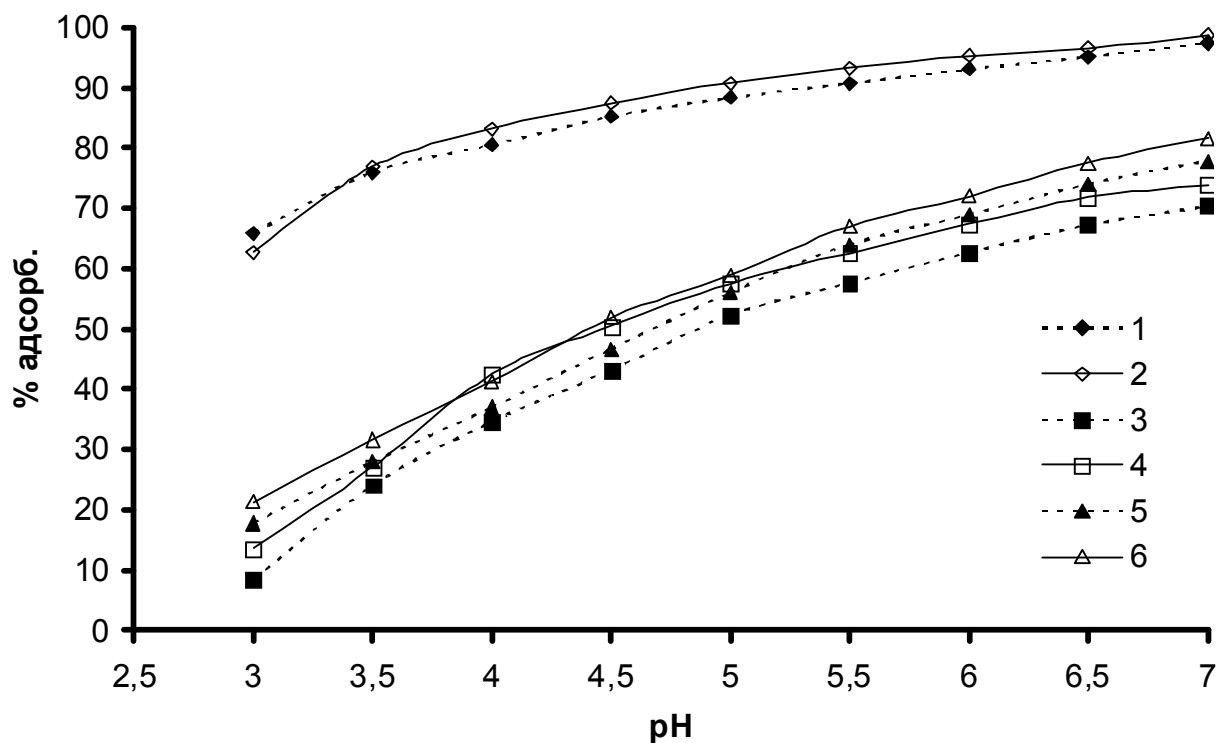


Рисунок 4.4 – Залежність адсорбції Cu^{2+} (1, 2), Ni^{2+} (3, 4) і Zn^{2+} (5, 6) з 25 мг/дм^3 розчинів немодифікованою сосною тирсою (1, 3, 5) і ТМ-1 (2, 4, 6) від рН розчину

В іонообмінній сорбції іонів металів в області $\text{pH} < 5$ беруть участь головним чином групи $-\text{COOH}$, в той час як при вищих рН в якості активних сорбційних центрів виступають головним чином OH -групи фенолів. Фенольні групи – основи Льюїса – внаслідок наявності неподіленої електронної пари мають негативний заряд і високе відношення заряду до радіусу, що вносить великий іонний внесок в утворення комплексу. Аміногрупи, на відміну від них, мають нейтральний формальний заряд, в зв'язку з чим іонний внесок у зв'язування іонів металів обмежується взаємодією заряду катіонів та

дипольного моменту аміногруп. Оскільки іон-дипольні взаємодії слабкі, внесок аміногруп в іонний зв'язок незначний. Однак велика поляризованість електронних пар азоту збільшує частку ковалентного зв'язку в утворенні комплексів.

При обробці соснової тирси карбамідом питома концентрація кислотних центрів зменшилася, а основних – збільшилася; при цьому досягалася вища ступінь вилучення іонів металів, тому можна зробити висновок про зміщення способу фіксації іонів важких металів на поверхні модифікованого карбамідом сорбенту у бік переважання комплексоутворення за донорно-акцепторним механізмом з неподіленими електронними парами атомів О і N лігноцелюлозного матеріалу.

У табл. 4.3 наведено параметри ізотерм Ленгмюра і Фрейндліха сорбції Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} і Pb^{2+} на модифікованій карбамідом (ТМ-1) та немодифікованій (Т) сосновій тирсі. Ізотерми показані на рис. 4.5 і 4.6.

Таблиця 4.3. Параметри ізотерм адсорбції Ленгмюра та Фрейндліха при сорбції іонів Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} і Pb^{2+}

Катіон	Сорбент	a_m експерим., мг/г	Ізотерма						
			Ленгмюра				Фрейндліха		
			K_L	a_m , мг/г	R^2	R_L	n	K_F	R^2
Cu^{2+}	Т	7,5	0,0270	7,4	0,996	0,446- 0,002	2,61	59,924	0,898
	ТМ-1	12,1	0,0369	10,0	0,999	0,283- 0,0011	2,77	127,233	0,899
Ni^{2+}	Т	8,3	0,061	8,19	0,955	0,367- 0,0014	2,19	16,315	0,992
	ТМ-1	11,7	0,071	10,86	0,964	0,335- 0,0012	2,08	19,806	0,984
Zn^{2+}	Т	5,1	0,0766	4,14	0,997	0,725- 0,0123	2,73	42,044	0,945
	ТМ-1	9,9	0,0712	9,24	0,989	0,739- 0,0135	2,58	58,641	0,952
Pb^{2+}	Т	67,3	0,0855	62,36	0,935	0,146- 0,0017	3,11	497,966	0,984
	ТМ-1	104,1	0,0691	102,92	0,956	0,174- 0,0021	2,72	387,972	0,989

Значення коефіцієнта розділення Холла R_L (табл. 4.3) між 0 та 1 вказують на сприятливі умови сорбції металів як на модифікованих, так і на

немодифікованих зразках тирси. Нижчі значення R_L вказують на більш сильну адсорбцію металів у моношарі на сорбентах. За найвищих досліджуваних концентрацій металів значення $R_L \rightarrow 0$, що означає майже незворотну адсорбцію.

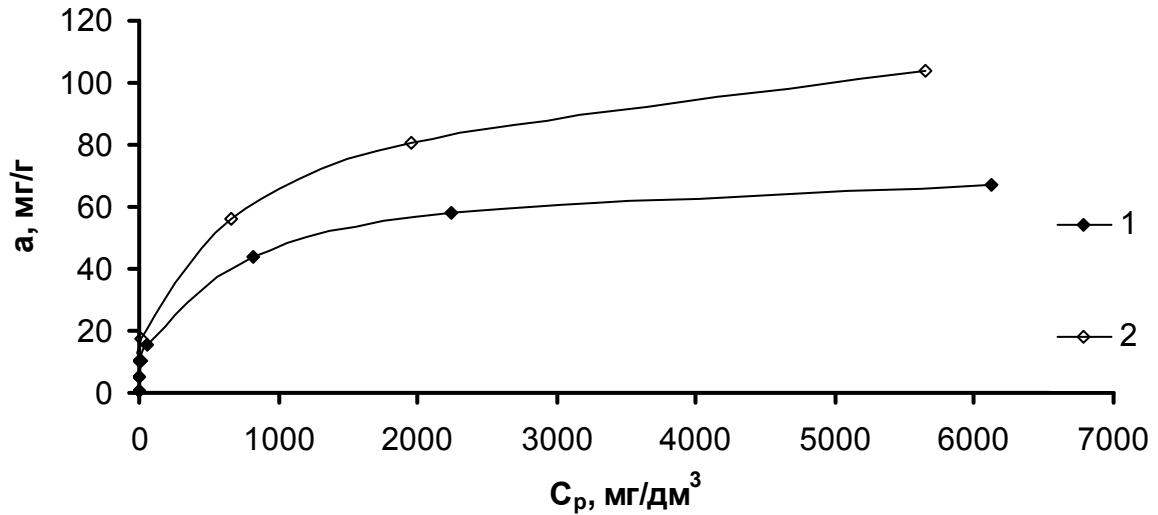


Рисунок 4.5 – Ізотерми адсорбції Pb^{2+} немодифікованою (1) та обробленою карбамідом (2) сосною тирсою

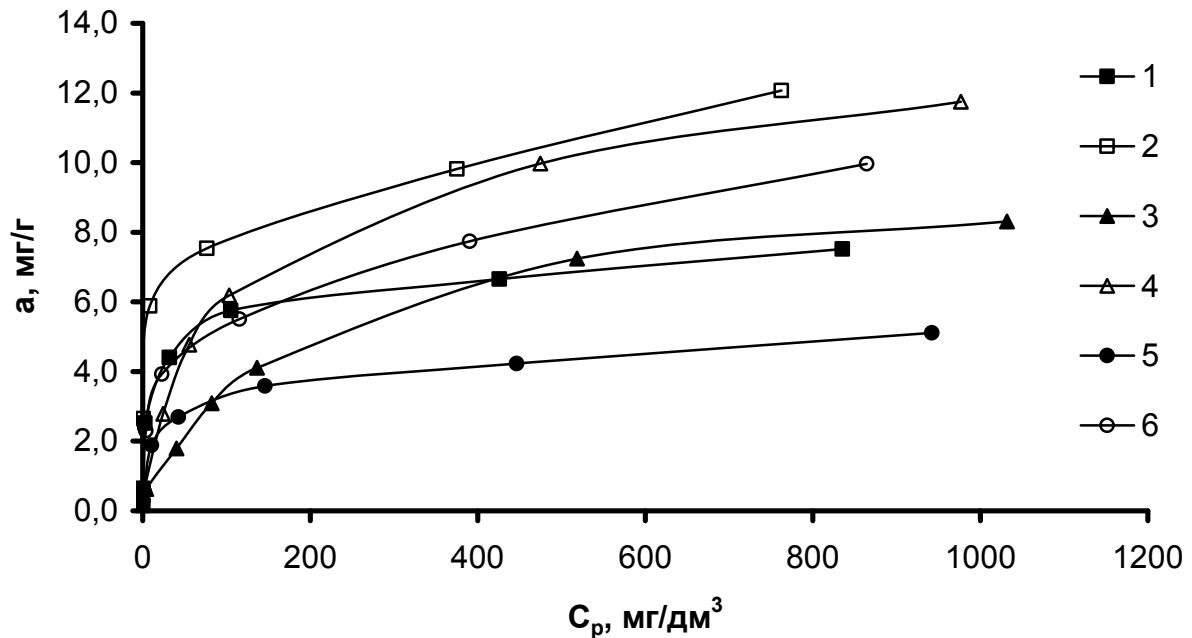


Рисунок 4.6 – Ізотерми адсорбції Cu^{2+} (1, 2), Ni^{2+} (3, 4) і Zn^{2+} (5, 6) немодифікованою (1, 3, 5) та обробленою карбамідом (2, 4, 6) сосною тирсою

Експериментально отримані значення максимальної питомої адсорбції для ТМ-1 були більші, ніж для Т. Величини константи K_L зменшуються в порядку $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$. Константа n вказує, що іони Pb^{2+} адсорбуються найшвидше, а іони Ni^{2+} – найбільш повільно, як на ТМ-1, так і на Т.

Експериментально отримані значення максимальної адсорбційної ємності для іонів були близькі до теоретично обчислених на основі рівняння Ленгмюра, вказуючи, що ці іони сорбуються переважно в моношарі. Коефіцієнт кореляції в даному випадку вище в моделі Ленгмюра, ніж в адсорбційній моделі Фрейндліха.

У табл. 4.4 зведені експериментально отримані значення максимумів сорбції металів, виражених в моль-екв/г, а також іонних (Z^2/r) і ковалентних ($X_m^2 r$) індексів. X_m – електронегативність іона металу, Z – його формальний заряд, r – іонний радіус, який відповідає координаційному числу, що зустрічається найчастіше. Ковалентний індекс є мірою відносної важливості ковалентної взаємодії порівняно з іонною для даного конкретного металу. Іонний індекс є мірою залучення іона металу в електростатичні взаємодії.

Таблиця 4.4. Кореляція між іонним, ковалентним індексами і кількістю металу, адсорбованого модифікованою карбамідом (ТМ-1) і немодифікованою (Т) тирсою

Іон металу	Іонний індекс, Z^2/r	Ковалентний індекс, $X_m^2 r$	a_m , ммоль-екв/г	
			Т	ТМ-1
Zn^{2+}	5,33	2,16	0,1564	0,3049
Cu^{2+}	5,48	2,97	0,2366	0,3798
Ni^{2+}	5,71	2,56	0,2833	0,4002
Pb^{2+}	4,26	3,28	0,65	1,005

Оскільки на поверхні соснової тирси є багато кисневмісних функціональних груп, важкі метали можуть бути вилучені з води завдяки ряду різних механізмів, включаючи іонний обмін, комплексоутворення з різними активними центрами, а також осадження. І йонна, і ковалентна взаємодія вносять свій внесок в утворення зв'язків між атомами з неврівноваженою електронегативністю. Дуже різні іонні і ковалентні індекси та різні величини питомої адсорбції наводять на думку, що розглянуті метали взаємодіють з деревною тирсою за різними механізмами.

Мідь, нікель і цинк знаходяться в IV періоді Періодичної системи елементів. З них цинк має найменші значення обох індексів і його адсорбція найменша. Свинець перебуває в VI періоді і його здатність взаємодіяти за іонним механізмом найменша, проте він має найбільший ковалентний індекс і нафвищу значення питомої сорбції. Таким чином, свинець, найбільш ймовірно, адсорбується на поверхні тирси з утворенням ковалентних зв'язків з неподіленими електронними парами атомів кисню та азоту відповідних функціональних груп.

В [391] було запропоновано розділити метали на три групи залежно від співвідношення іонного і ковалентного індексів. Кожна з трьох груп металів має ліганди, з якими вони переважно утворюють зв'язки. Всі розглянуті метали належать до однієї, межової групи, яка має спорідненість з широким спектром лігандів. Серед цих лігандів знаходяться різні аміни та інші азотовмісні групи. Всі згадані азотвмісні ліганди не вказуються у переліку тих, до яких мають спорідненість метали інших двох груп.

У той час як карбоксильні групи можуть функціонувати як катіонообмінники, аміновмісні ліганди зв'язують метали головним чином шляхом утворення комплексу. Ці процеси також, скоріше за все, протікають при адсорбції металів на тирсі, обробленій розчином карбаміду. Комплексоутворення, а не катіонний обмін, є важливим механізмом захоплення металів ТМ-1, оскільки рН розчинів металів не знижується під час адсорбції, як цього слід було б очікувати в реакції обміну катіон металу-протон. Зростання

величини рН розчинів металів під час адсорбції може пояснюватись обмінними процесами між аніонами солей і ОН-групами тирси.

Здатність соснової тирси сорбувати важкі метали з розчинів, що містять окремі види металів, широко вивчені і описані в науковій літературі [335, 340, 392, 393]. Загалом, такі експерименти, як правило, проводять, використовуючи досить концентровані розчини солей металів (від десятків до сотень мг/дм³), приготовані на дистильованій воді. Це створює, в деякій мірі, ідеальні умови для сорбції, які, в більшості випадків, далекі від тих, що реально присутні в стічних водах, оскільки конкуруючі процеси майже не спостерігаються в процесі сорбції металу в таких експериментах. Концентрації металів у суміші зазвичай становить від десятків до сотень мг/дм³ [342, 392, 394], що підходить для початкового дослідження сорбційних властивостей, але не для оцінки сорбції за менших концентрацій металів у стічних водах багатьох підприємств.

Тому провели дослідження сорбції міді, нікелю, цинку і свинцю в умовах низької концентрації (менше 1 мг/дм³) в багатокомпонентних розчинах металів. Попередні експерименти показали, що сорбція одного металу не залежить від присутності інших, коли вони знаходяться в концентраціях від декількох мг/дм³ і нижче. Також вимірювалися значення рН після сорбції та, у деяких випадках, також проводилися експерименти за певних значень рН, які підтримували на фіксованому рівні, оскільки зміна рН в розчині металу істотно змінює картину адсорбції металу.

Метою цих дослідів було оцінити сорбційний потенціал Т і ТМ-1 для видалення іонів важких металів з розчинів за низьких, але екологічно значимих концентрацій металів і визначення найнижчої залишкової концентрації металів, яку при цьому можна досягнути.

Ефективність видалення важких металів як немодифікованою, так і попередньо обробленою тирсою становила 90-100%, в залежності від їх вихідної концентрації (табл. 4.5).

Таблиця 4.5. Залишкові концентрації при вилученні металів немодифікованою і модифікованою сосною тирсою за різних рН модифікації та початкових концентрацій металів у багатокомпонентних сумішах

Метал	Соснова тирса	Суміш металів									
		1		2		3		4			
		$C_{\text{поч.}}$, мкг/дм ³	$C_{\text{зал.}}$, мкг/дм ³	$C_{\text{поч.}}$, мкг/дм ³	$C_{\text{зал.}}$, мкг/дм ³	$C_{\text{поч.}}$, мкг/дм ³	$C_{\text{зал.}}$, мкг/дм ³	$C_{\text{поч.}}$, мкг/дм ³	$C_{\text{зал.}}$, мкг/дм ³		
Cu	T	76	7	100	6	195	6	670	15		
	TM-1 (6)		7		4		5		7		
	TM-1 (9)		4		3		5		4		
	TM9		3		3		4		4		
Ni	T	61	2	187	2	331	3	638	24		
	TM-1 (6)		2		2		1		5		
	TM-1 (9)		2		1		2		4		
	TM9		2		3		2		8		
Zn	T	66	2	164	5	310	5	495	9		
	TM-1 (6)		<0.03*		<0.03*		<0.03*		<0.03*		
	TM-1 (9)		<0.03*		<0.03*		<0.03*		<0.03*		
	TM9		<0.03*		<0.03*		<0.03*		<0.03*		
Pb	T	56	2	103	3	249	2	554	3		
	TM-1 (6)		<0.8*				<0.8*			<0.8*	<0.8*
	TM-1 (9)		<0.8*				<0.8*			<0.8*	<0.8*
	TM9		<0.8*				<0.8*			<0.8*	<0.8*

TM-1 (6), TM-1 (9) – соснова тирса, модифікована розчином карбаміду відповідно за рН 6 і 9;
 TM9 – соснова тирса, модифікована за рН 9 розчином луку у відсутності карбаміду;

* – концентрація нижче межі виявлення ААС з атомізацією в графітовій печі.

З попередньо обробленими сорбентами досягалися такі ж або нижчі залишкові концентрації, порівняно з використанням немодифікованої тирси. Ефективність видалення металів також була досить стабільною в досліджуваному діапазоні концентрацій металів. При модифікації сорбенту розчином карбаміду за рН 6 спостерігалася менша ефективність сорбції в порівнянні з модифікацією за рН 9. Цинк і свинець були видалені зразками модифікованої тирси практично повністю. У разі сорбції на немодифікованих зразках тирси, найнижча залишкова концентрація обох металів становила приблизно 2 мкг/дм³ і поступово збільшувалася зі збільшенням їх початкової концентрації. Залишкові концентрації нікелю були 1-2 мкг/дм³ для діапазона початкових концентрацій від 50 до 200 мкг/дм³, в той час як для міді відповідні значення були 3-7 мкг/дм³ у всьому діапазоні досліджених концентрацій. Проте

слід зазначити, що у випадку сорбції на немодифікованій тирсі залишкова концентрація нікелю різко зростала зі збільшенням вихідної концентрації.

Значення ефективності сорбції на модифікованій карбамідом сосновій тирсі за рН 6 і 9 були досить близькими. З практичної точки зору, легше провести обробку тирси розчином карбаміду за нижчого значення рН.

Як видно з табл. 4.5, концентрація Zn^{2+} і Pb^{2+} може бути знижена до значень нижче рівня ГДК для рибогосподарських водойм [395] (табл. 4.6) усіма дослідженими зразками тирси, в той час як концентрація Ni^{2+} може бути знижена модифікованою тирсою нижче рівня ГДК_{рг} у всьому діапазоні випробуваних початкових концентрацій, що не спостерігається у разі використання немодифікованої тирси. Концентрація міді не може бути зменшена нижче рівня ГДК_{рг} сорбцією модифікованою карбамідом і немодифікованою сосною тирсою.

Табл. 4.6. Референтні значення для Cu, Ni, Pb, Zn в мкг/дм³ у природних водах

Метал	Для водойм рибогосподарського призначення (ГДК _{рг}), мкг/дм ³	Для водойм господарсько-побутового використання (ГДК _{гп}), мкг/дм ³
Мідь	1	1000
Нікель	10	100
Цинк	10	1000
Свинець	6	30

З табл. 4.5 можна зробити висновок, що при малих концентраціях важких металів присутність одних металів не впливає на сорбцію інших, оскільки відсутня конкуренція за фіксацію іонів металів на активних центрах сорбентів. При значно більших концентраціях металів проявляється певна селективність. Результати сорбції Cu^{2+} і Zn^{2+} з еквімолярних розчинів по 4 ммоль-екв/дм³ кожного металу показані у табл. 4.7.

Таблиця 4.7 – Ефективність сорбції іонів Cu^{2+} в присутності іонів Zn^{2+} модифікованою карбамідом сосною тирсою

Сорбент	a , ммоль-екв/г			
	У суміші		В індивідуальних розчинах	
	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
ТМ-1	0,081	0,062	0,192	0,14
Т	0,059	0,034	0,148	0,095

У іонів Cu^{2+} більший іонний і ковалентний індекси, ніж у Zn^{2+} (табл. 4.4), тому він більш активно вступає в реакцію іонного обміну та за донорно-акцепторним механізмом з функціональними групами як немодифікованої, так і модифікованої карбамідом тирси. У суміші питома сорбція Cu^{2+} і Zn^{2+} як на ТМ-1, так і на Т, знижувалася в 2-3 рази, порівняно із сорбцією з відповідних однокомпонентних розчинів, що може свідчити про конкурентну взаємодію за одні й ті ж центри сорбції.

4.1.2. Вилучення іонів важких металів в присутності сторонніх електролітів

Була досліджена ефективність вилучення іонів Cu^{2+} і Ni^{2+} з модельних розчинів в присутності Na^+ , Ca^{2+} і Fe^{3+} як представників одно-, дво- і трьохзарядних катіонів, присутніх у природних і стічних водах. Як видно з рис. 4.7, іони Na^+ в розчині не впливають на процес сорбції міді і нікелю немодифікованою та обробленою карбамідом сосною тирсою, оскільки вони зв'язується з субстратом як за механізмом комплексоутворення, так і за іонним обміном, витісняючи в конкуруючих реакціях натрій як катіон з меншим зарядом.

Зі збільшенням концентрації іонів Ca^{2+} сорбційна ємність обох сорбентів зменшується (збільшується залишкова концентрація Cu^{2+} і Ni^{2+}), оскільки Ca^{2+} витісняє іони металів в іонообмінних активних центрах, не зачіпаючи центри комплексоутворення. Падіння сорбційної здатності модифікованої тирси помітно менше, в порівнянні з не модифікованою. Це говорить про те, що іони Ca^{2+} поступово займають усі неспецифічні (катіонообмінні) центри сорбції, тоді

як іони Cu^{2+} і Ni^{2+} специфічно зв'язуються матеріалом, оскільки при обробці тирси розчином карбаміду вводяться додаткові активні азотовмісні центри сорбції, до яких іони міді мають спорідненість, на відміну від іонів кальцію.

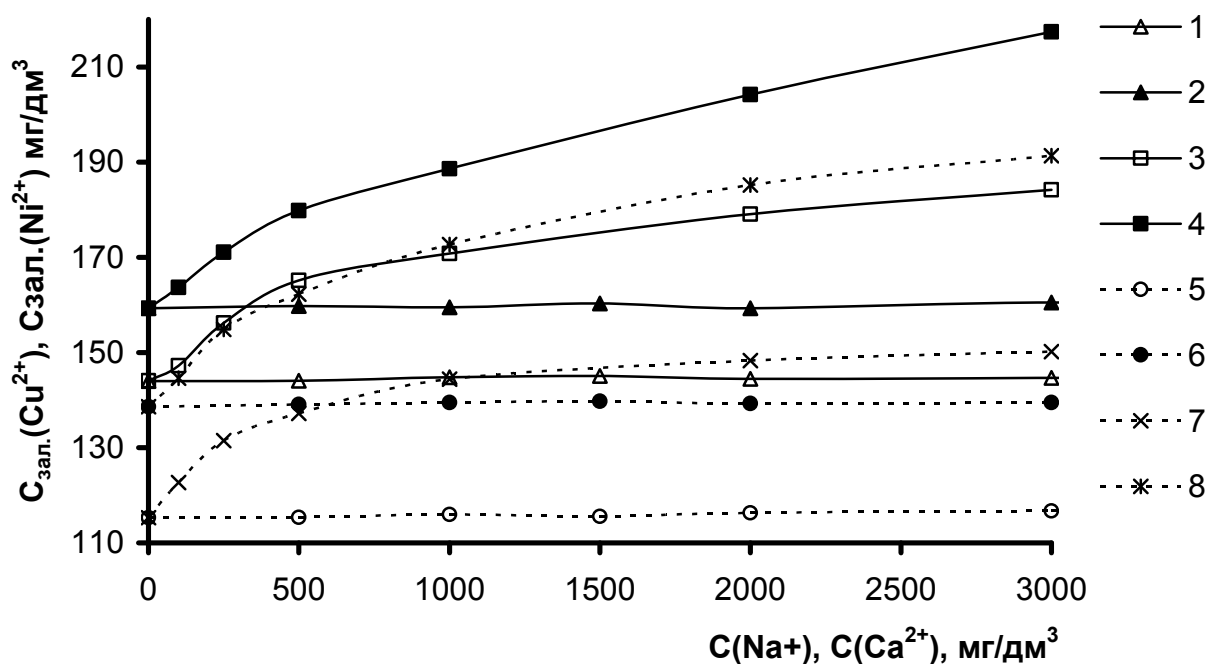


Рисунок 4.7 – Залежність сорбції Cu^{2+} (1-4) і Ni^{2+} (5-8) з 250 мг/дм³ розчинів на ТМ-1 (1, 3, 5, 7) і Т (2, 4, 6, 8) від вмісту Na^+ (1, 2, 5, 6) і Ca^{2+} (3, 4, 7, 8)

Іони заліза трьохзарядні і на поверхні тирси сорбуються швидше, ніж іони міді. Маючи вищий заряд, ніж іони міді і нікелю, вони активніше конкурують у катіонообмінних реакціях. Залізо, як d-метал, вступає в реакції комплексоутворення за донорно-акцепторним механізмом з фенольними сполуками лігноцелюлозного сорбенту, витісняючи мідь з активних сорбційних центрів. При цьому, очевидно, залізо у вигляді іонів Fe^{3+} і гідроксидів (внаслідок гідролізу) сорбується при вході в пори сорбента, надаючи цим ділянкам поверхні надлишкового позитивного заряду. Тобто, пори фактично блокуються і стають недоступними для сорбції іонів міді. Тому внаслідок електростатичного відштовхування навіть за невеликих вихідних концентраціях заліза (~ 5 мг/дм³) сорбція іонів Cu^{2+} і Ni^{2+} значно погіршується (рис 4.8), а за більших взагалі припиняється.

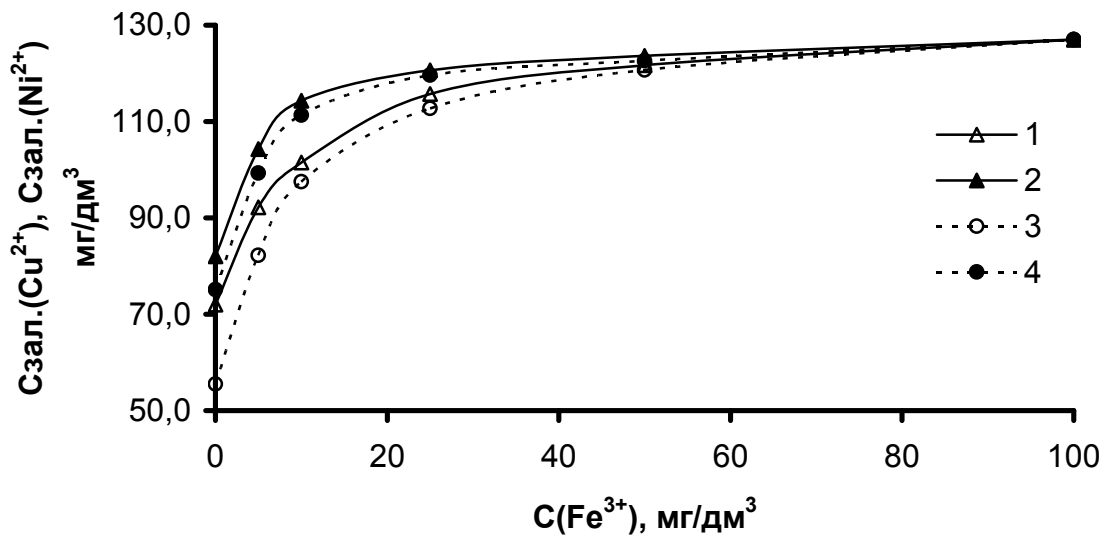


Рисунок 4.8 – Залежність сорбції Cu^{2+} (1, 2) і Ni^{2+} (3, 4) сосною тирсою ($C_{\text{поч.}} = 127 \text{ мг/дм}^3$) від вмісту іонів Fe^{3+} : 1, 3 – ТМ-1; 2, 4 – Т

Коефіцієнти розподілу Cu^{2+} і Ni^{2+} за різних концентрацій сторонніх електролітів наведені у табл. 4.8.

Таблиця 4.8. Коефіцієнти розподілу K_d Cu^{2+} і Ni^{2+} при сорбції в присутності Na^+ , Ca^{2+} і Fe^{3+} .

$C_{\text{мет.}}, \text{мг/дм}^3$	$K_d \text{Cu}^{2+}$		$K_d \text{Ni}^{2+}$	
	Т	ТМ-1	Т	ТМ-1
Na^+ ($C \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}_{\text{поч.}} = 250 \text{ мг/дм}^3$)				
0	28,5	36,8	40,2	58,4
500	28,2	36,7	39,9	58,3
1000	28,4	36,3	39,6	57,8
1500	28,0	36,1	39,4	58,1
2000	28,5	36,5	39,7	57,5
3000	27,9	36,4	39,6	57,1
5000	27,7	35,9	39,0	56,7
Ca^{2+} ($C \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}_{\text{поч.}} = 250 \text{ мг/дм}^3$)				
0	28,5	36,8	40,2	58,4
100	26,4	34,9	36,4	51,9
250	23,1	30,0	30,7	45,1
500	19,5	25,7	27,0	41,1
1000	16,3	23,2	22,4	36,6
2000	11,2	19,8	17,5	34,3
3000	7,5	17,9	15,3	33,2

продовження табл. 4.8

Fe^{3+} (C Cu^{2+} , Ni^{2+} _{поч.} = 127 мг/дм ³)				
0	29,4	38,2	43,2	64,4
5	10,9	18,9	13,9	27,3
10	5,6	12,6	7,1	15,1
25	2,6	4,9	3,1	6,3
50	1,4	2,2	1,8	2,6
100	0,0	0,0	0,0	0,0

4.1.3. Вилучення іонів важких металів в присутності гуматів

Одним з чинників, який суттєво впливає на величину сорбції важких металів та їх утримування фільтруючим завантаженням, є присутність розчинних органічних сполук, перш за все гумінових речовин. У дослідженні [396] було встановлено, що утримування важких металів з фільтратів звалищ побутових відходів активним фільтруючим матеріалом – сосною тирсою – було менше, ніж отримано у попередніх лабораторних дослідах, і значна кількість міді вимивалася з фільтруючого матеріалу, коли її концентрація у фільтраті зменшувалася. Однією з важливих причин цього є присутність РОВ, оскільки наступні експерименти показали, що його присутність значно зменшує адсорбцію металу сосною тирсою [397].

Високий вміст органічних речовин у воді є одним з чинників, що значно зменшує ступінь вилучення важких металів на станція водоочистки [398]. У [399] встановлено, що мідь, нікель та цинк у стічних водах перебувають переважно у вигляді комплексу з гуміновими речовинами. Коефіцієнт розподілу важких металів між твердою матрицею і водною фазою зменшується в 2-6 разів внаслідок утворення комплексу, особливо це актуально для нікелю [400].

З розчиненим органічним вуглецем також в значній мірі пов'язане підвищене вимивання вже адсорбованих металів з сорбентів, відкладень і ґрунту [401, 402], оскільки РОВ слабо зв'язується з твердою матрицею-носієм і легко переноситься з потоком води [403]. Комплекси метали-РОВ збільшують рухливість важких металів [400, 404] та доступність для поглинання кореневою

системою рослин [405, 406], а їх стійкість більша, ніж стійкість комплексів метал-фільтруючий матеріал.

Деякі автори пропонують використовувати мембранні [407, 408] або сорбційні [409, 410] методи для видалення гумусових речовин разом зі зв'язаними у комплекси важкими металами. Публікацій, присвячених вивченню сорбції важких металів в присутності гумінових сполук недорогими сорбентами, мало [411-413]. Відсутні дослідження щодо сорбції комплексів важкі метали-гумінові кислоти на целюлозовмісних матеріалах.

Було проведено серію дослідів з метою визначення чутливості сорбції важких металів модифікованою карбамідом і немодифікованої сосною тирсою в присутності різних концентрацій розчиненого органічного вуглецю.

Як свідчать отримані результати, зі збільшенням концентрації РОВ значно зменшується сорбція металів на сосновій тирсі (рис. 4.9).

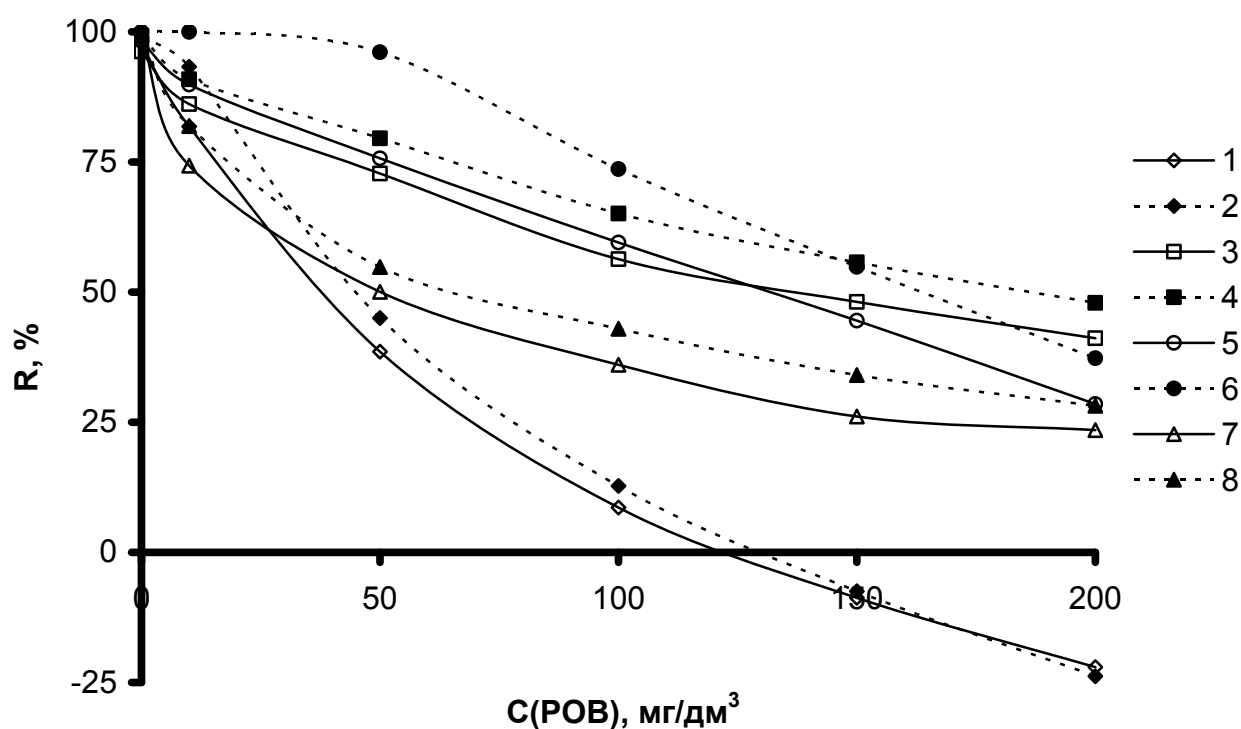


Рисунок 4.9 – Залежність ефективності видалення металів Т (1, 3, 5, 7) і ТМ-1 (2, 4, 6, 8) від концентрації РОВ. Розчин важких металів містив суміш $0,71 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cu}^{2+}$, $0,71 \text{ мг/дм}^3 \text{ Ni}^{2+}$, $0,52 \text{ мг/дм}^3 \text{ Zn}^{2+}$ та $0,74 \text{ мг/дм}^3 \text{ Pb}^{2+}$. 1, 2 – Cu^{2+} ; 3, 4 – Ni^{2+} ; 5, 6 – Zn^{2+} ; 7, 8 – Pb^{2+}

Аналогічні результати були отримані у [397] для немодифікованої тирси. Не дивлячись на пригнічення сорбції присутністю РОВ, залишкові концентрації всіх розглянутих металів були нижчі у випадку використання обробленої карбамідом соснової тирси, а їх залишкові концентрації знаходилися в межах 10-60 мкг/дм³. Більша різниця залишкових концентрацій металів для різних зразків тирси спостерігалася за нижчих концентрацій РОВ.

Серед розглянутих металів, сорбція іонів міді була найбільш чутлива щодо присутності РОВ. Залишкова концентрація міді швидко зростала зі збільшенням концентрації РОВ. При $C_{\text{РОВ}} > 120$ мг/дм³ спостерігалася зростання вмісту міді у модельному розчині. Джерелом надлишкової міді в розчині є сама соснова тирса, оскільки вона містить невелику кількість важких металів: 6,6 мкг/г Cu^{2+} , 0,84 мкг/г Ni^{2+} , 13,2 мкг/г Zn^{2+} і 4,6 мкг/г Pb^{2+} – їх було визначено промиванням тирси 1 М HNO_3 з наступним визначенням методом атомно-адсорбційної спектrophотометрії з атомізацією у графітовій печі. Це, ймовірно, відбувається через утворення стійких комплексів Cu^{2+} з гуміновими речовинами. Аналогічне явище описане в роботі [397], хоча концентрація РОВ, за якої спостерігалася десорбція, була нижчою (~80 мг/дм³), що може бути пояснено меншими концентраціями металів у вихідних розчинах.

Сорбція цинку модифікованою карбамідом тирсою була малочутливою до наявності РОВ. У діапазоні концентрацій гуматів до 50 мг/дм³ Zn^{2+} поглинався майже повністю. В присутності РОВ сорбція Ni^{2+} була значно вище, ніж Pb^{2+} . В аналогічних експериментах без РОВ результат був протилежний.

Початкове значення рН розчинів металів склало 4, але рН розчинів після сорбції металів сосною тирсою збільшувався. Вимірювання дрейфу рН під час сорбції показало, що рН зростало досить швидко, досягаючи свого остаточного значення протягом 0,5 год. Збільшення рН був вище у випадках використання модифікованої тирси, ніж для немодифікованої соснової тирси. Фактично, процес сорбції протікав при рН~5 для немодифікованої тирси і ~5,5 для тирси, модифікованої карбамідом.

Сорбцію важких металів на Т і ТМ-1 досліджували за фіксованих значень рН в діапазоні 4-9 зі 100 см^3 багатокомпонентних розчинів металів з концентрацією кожного металу в діапазоні $0,5-0,7 \text{ мг/дм}^3$ і концентрацією РОВ 50 мг/дм^3 .

Попередньо розчини металів змішували з розчином РОВ, встановлювали необхідне значення рН і витримували 48 год для якомога більш повного зв'язування металів у комплекс. У випадку комплексоутворення за рН 8 і 9, метали перебували в контактi з гуміновими кислотами за рН 7 впродовж перших 24 год, щоб уникнути осадження у вигляді гідроксидів, і вже потім доводили рН до потрібного значення. Через 2 год сорбції розчини відфільтровували і визначали концентрацію металів.

На рис. 4.10 показано вплив рН на сорбцію міді, нікелю, цинку та свинцю на немодифікованій та модифікованій сосновій тирсі з багатокомпонентних розчинів ($0,68 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cu}^{2+}$, $0,56 \text{ мг/дм}^3 \text{ Ni}^{2+}$, $0,51 \text{ мг/дм}^3 \text{ Zn}^{2+}$ та $0,61 \text{ мг/дм}^3 \text{ Pb}^{2+}$) у присутності 50 мг/дм^3 РОВ.

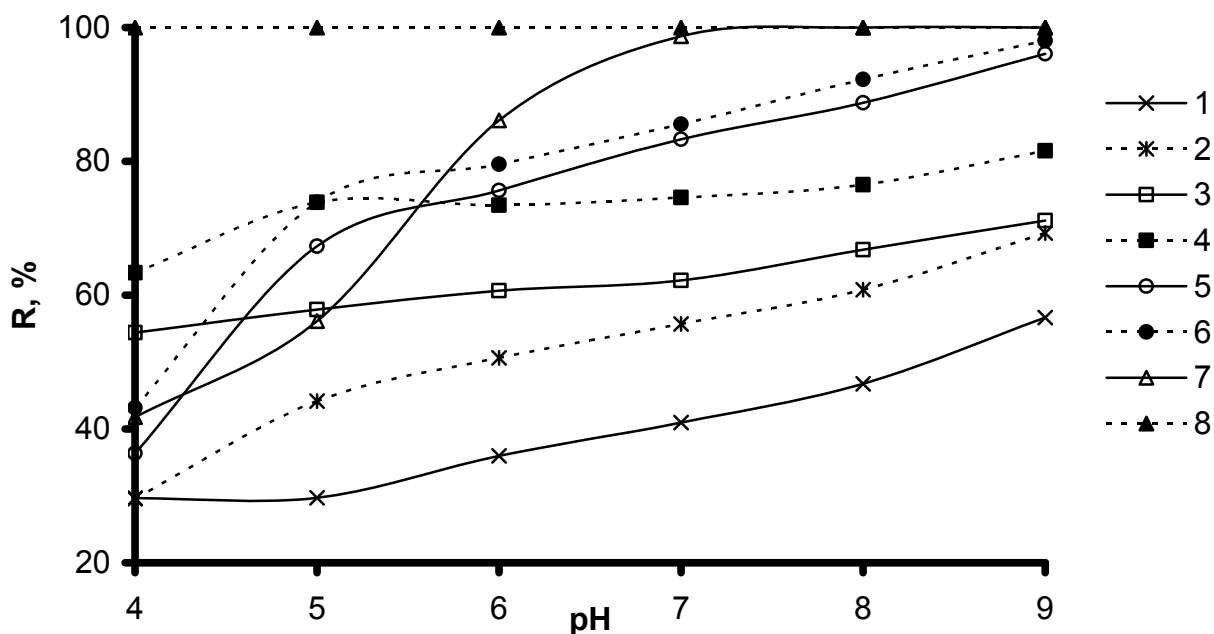


Рисунок 4.10 – Вплив рН сорбції на ефективність вилучення важких металів Т (1, 3, 5, 7) і ТМ-1 (2, 4, 6, 8) в присутності 50 мг/дм^3 РОВ: 1, 2 – Cu^{2+} ; 3, 4 – Ni^{2+} ; 5, 6 – Zn^{2+} ; 7, 8 – Pb^{2+}

Порівняно з необробленою тирсою, тирса, оброблена карбамідом, показала кращі результати у всьому діапазоні значень рН. Сорбція металів збільшувалася з підвищенням рН. Сорбція нікелю мало залежала від рН, тоді як сорбція свинцю на модифікованій тирсі становила близько 100% і не залежала від рН. Процес сорбції металів модифікованою карбамідом тирсою був менш чутливим до рН розчинів, порівняно з немодифікованими зразками тирси.

Залишкова концентрація цинку дуже швидко зменшувалася в діапазоні рН 4-5, а потім – повільніше. Результати, отримані для Zn^{2+} , підтверджують спостереження дослідників [414], які показали, що розчинені органічні сполуки відіграють незначну роль у іммобілізації важких металів за $pH < 4,5$, оскільки вони переходять у протонований стан і поступово втрачають здатність утворювати комплекси з важкими металами. Зв'язування Zn^{2+} залежить від рН, але не присутності розчиненої органіки внаслідок низької стійкості органічних комплексів.

Було досліджено вплив тривалості обробки (1, 2, 3 і 5 діб) соснової тирси 5%-м розчином карбаміду за рН 6 на ефективність сорбції важких металів.

Сорбцію металів на зразках тирси Т і ТМ-1 проводили протягом 2 год з багатокомпонентних розчинів важких металів ($0,68 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cu}^{2+}$, $0,56 \text{ мг/дм}^3 \text{ Ni}^{2+}$, $0,51 \text{ мг/дм}^3 \text{ Zn}^{2+}$ та $0,61 \text{ мг/дм}^3 \text{ Pb}^{2+}$) у присутності 50 мг/дм^3 РОВ при фіксованій рН 7.

Сорбція міді і нікелю дещо погіршилася зі збільшенням тривалості обробки соснової тирси карбамідом (рис. 4.11). Обробка соснової тирси карбамідом протягом відносно короткого часу (1 доба), ймовірно, призводить до слабкої деградації та деполімеризації поліфенольних сполук тирси, тим самим сприяючи видаленню відносно легкорозчинних компонентів та створюючи нові активні центри для зв'язування іонів важких металів у комплекси. Проте більш тривала обробка, очевидно, не сприяє покращенню сорбції металів. Тривалий контакт тирси з карбамідом посилює деградацію тирси і помітно зменшує хімічну стійкість сорбційного матеріалу.

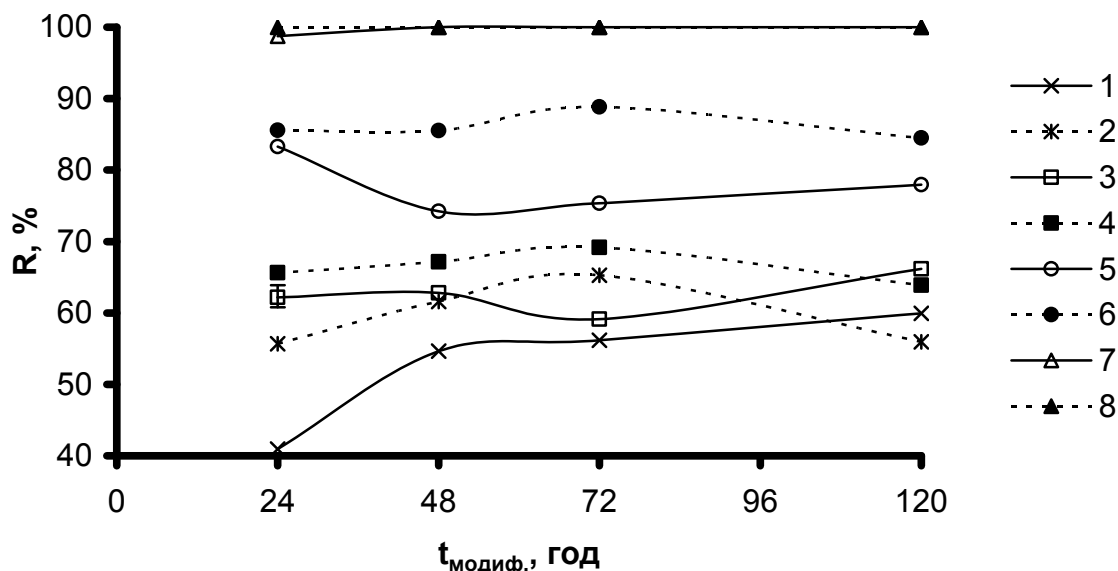


Рисунок 4.11 – Вплив тривалості обробки немодифікованої (1, 3, 5, 7) та модифікованої розчином карбаміду (2, 4, 6, 8) соснової тирси на ефективність вилучення важких металів у присутності 50 мг/дм³ РОВ при рН 7: 1, 2 – Cu²⁺; 3, 4 – Ni²⁺; 5, 6 – Zn²⁺; 7, 8 – Pb²⁺

4.1.4. Дослідження десорбції важких металів з модифікованого лігноцелюлозного сорбенту у статичних і динамічних умовах

Стійкість асоціатів метал-сорбент є одним з ключових факторів, що впливають на ступінь очищення води. У табл. 4.9 наведені результати експериментів по десорбції металів з ТМ-1 і Т, які контактували з монокомпонентними розчинами металів 200 мг/дм³, і загальна ефективність видалення металів з розчинів. Обробка тирси карбамідом сприяє суттєвому зниженню кількості металу, які перейшли назад в розчин. Це особливо яскраво видно на прикладі нікелю, свинцю і цинку. Ступінь десорбції також знижувалася при збільшенні рН розчину, використаного для отримання ТМ-1. Табл. 4.9 показує, що, незважаючи на відносно невелику різницю між ТМ-1 та Т в ефективності адсорбції металів, покращена здатність ТМ-1 утримувати адсорбовані метали призводить до збільшення загальної ефективності видалення металів: в 1,5 рази для Cu²⁺ і Pb²⁺, в 2,7 рази для Zn²⁺ і в 3,5 рази для Ni²⁺.

Таблиця 4.9 - Десорбція (D) іонів Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} і Pb^{2+} зі зразків модифікованої і немодифікованої соснової тирси деіонізованою водою і загальна ефективність вилучення металів з розчинів (R)

рН модифікації тирси карбамідом	Катіони							
	Cu^{2+}		Ni^{2+}		Zn^{2+}		Pb^{2+}	
	D %	R %	D %	R %	D %	R %	D %	R %
без модифікації	8,1	36,0	46,2	6,9	22,3	10,5	1,1	60,4
6	4,3	53,1	17,7	24,0	8,2	28,4	0,02	92,9
9	2,4	66,8	12,3	30,6	5,0	37,9	0,02	96,7
10	0,8	83,0	10,9	37,2	2,8	55,8	0,05	99,5
11	0,3	95,7	6,7	57,0	1,4	73,8	0,07	99,9

Результати десорбції важких металів, сорбованих з багатокомпонентних розчинів при їх низьких концентраціях 0,5-0,7 мг/дм³, наведені у табл. 4.10.

Таблиця 4.10 - Десорбція важких металів, сорбованих не модифікованою (Т) та модифікованою карбамідом (ТМ-1) сосновою тирсою за рН 5 та 7 при їх низьких вихідних концентраціях

Соснова тирса	% десорбції							
	Cu^{2+}		Ni^{2+}		Zn^{2+}		Pb^{2+}	
	рН5	рН7	рН5	рН7	рН5	рН7	рН5	рН7
Т	4,3	2,9	5,2	5,4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
ТМ-1	4,0	1,6	2,2	3,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Початкова концентрація металів 0,5-0,7 мг/дм³

Десорбція була незначною (менше 0,1%) для Pb^{2+} та Zn^{2+} і не залежала від рН сорбції та модифікації тирси, використаної для сорбції. Для Cu^{2+} та Ni^{2+} , десорбція металів була меншою для модифікованої карбамідом тирси. Ступінь десорбції Cu^{2+} та Ni^{2+} також залежав від рН при сорбції. Попередні холості

експерименти не виявили вилуговування металів з немодифікованих та модифікованих зразків соснової тирси.

Присутність розчиненого органічного вуглецю під час сорбції впливає на ступінь десорбції та загальну ефективність (з урахуванням ефективності адсорбції металів та відсотку металу, що десорбується) вилучення важких металів зразками немодифікованої та модифікованої карбамідом соснової тирси (табл. 4.11). Порівнюючи результати з попередніми, отриманими в експериментах з сорбції-десорбції з концентрованих розчинів без РОВ, слід відмітити, що, незважаючи на невелике покращення ефективності сорбції та дещо кращого утримання металів в досліді з десорбції, загальна кількість важких металів, що вилучаються тирсою, обробленою карбамідом, значно більша, ніж у випадку необроблених зразків тирси.

Таблиця 4.11 - Загальна ефективність (%) утримання металу немодифікованою та модифікованою карбамідом сосновою тирсою, з урахуванням процесів адсорбції та десорбції при різних рН

рН сорбції		Cu ²⁺		Ni ²⁺		Zn ²⁺		Pb ²⁺	
		Т	ТМ-1	Т	ТМ-1	Т	ТМ-1	Т	ТМ-1
у присутності РОВ ^{1,2}	5	27,2	42,4	54,9	72,3	67,3	73,9	54,4	97,5
	7	39,7	54,8	58,9	74,9	83,2	85,5	96,9	97,5
у відсутності РОВ ¹	5	91,6	92,7	83,8	87,0	77,5	97,2	92,9	98,0
	7	92,3	93,3	88,6	90,3	99,7	99,7	97,0	98,0

¹ Початкова концентрація металів 0,5-0,7 мг/дм³.

² Концентрація РОВ становила 50 мг/дм³.

У динамічних умовах десорбція Cu²⁺ у дистильовану воду практично відсутня (рис. 4.12). Десорбція Ni²⁺ у воду дещо більша, ніж Cu²⁺. Фактично у розчин вимився метал, який знаходився у пористому просторі сорбенту і не був зв'язаний з активними центрами тирси.

В присутності РОВ (додавалися у розчини металів у вигляді гуматів) десорбція металів помітно посилювалася. У пропущений об'єм води виділилося

0,38 мг і 6,12 мг Cu^{2+} (у дистильовану воду і розчин РОВ відповідно) і 0,70 мг і 1,69 мг Ni^{2+} (у дистильовану воду і розчин РОВ відповідно).

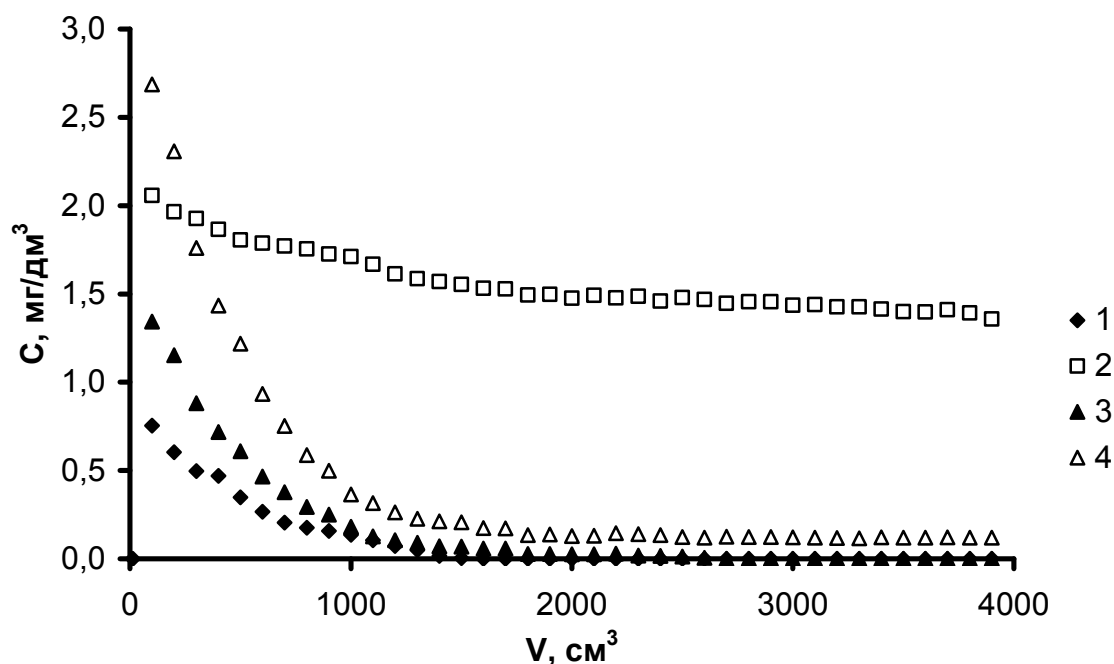


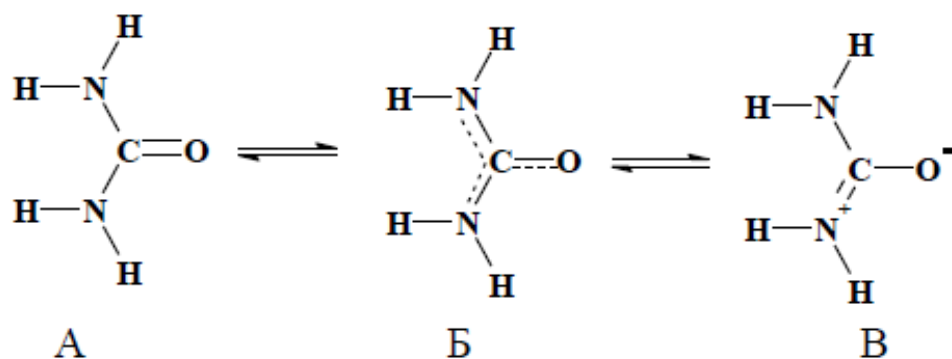
Рисунок 4.12 – Десорбція Cu^{2+} (1, 2) і Ni^{2+} (3, 4) дистильованою водою (1, 3) та розчином РОВ (2, 4) у динамічних умовах з модифікованої карбамідом соснової тирси, яка містила 200 мг попередньо сорбованого металу ($m_{\text{тирси}} = 60$ г, швидкість пропускання 0,3 м/год).

Десорбцію сорбованих важких металів можна проводити розчинами сильних кислот, але у цьому випадку целюлозних сорбент, найімовірніше, втратить свою здатність до утворення комплексів з d-металами і перетвориться на катіонообмінник. Була проведена спроба десорбції сорбованих тирсою йонів міді, використовуючи азотовмісні ліганди. Для цього проводили попередню сорбцію на наважках модифікованої тирси масою 2 г при початковій концентрації Cu^{2+} 130 мг/дм³ та об'єму проби 100 см³. Десорбція проводилась 5 і 10 %-м розчинами $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ та 1 і 5 %-м розчинами NH_4OH . Результати наведені у табл. 4.12.

Таблиця 4.12 – Ефективність десорбції Cu^{2+} розчинами карбаміду та аміаку ($C_{\text{поч.}}(\text{Cu}^{2+}) = 130 \text{ мг/дм}^3$)

Регенераційний розчин	m сорб. Cu^{2+} , мг	Ступінь сорбції, %	m десорб. Cu^{2+} , мг	Ступінь регенерації, %
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 5%	4,45	34,2	1	22,5
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 10%			1,7	37,5
NH_4OH 1%			2	44,9
NH_4OH 5%			4,0	90,1

Очевидно, міцність мідно-карбамідних комплексів нижча, ніж більшої частини зв'язків міді з активними центрами модифікованої тирси, тому десорбція відбувалася погано. Вивчення форм знаходження карбаміду у розчині показало [415], що на форму (В) припадає до 30%. Можна зробити висновок, що атом кисню при координуванні є більш сильним донором електронної пари, ніж атом азоту, який є відносно електропозитивним.



Тому у комплексних сполуках d-метали координуються з карбамідом переважно через атом кисню [416-419].

Значно кращі результати отримані при використанні аміачного розчину. Згідно проведених розрахунків, 5%-ної (1,5 М) розчину аміаку достатньо для зв'язування міді у комплекс на 99%, що дещо більше, ніж реальний отриманий ступінь десорбції.

Після регенерації тирси було проведено повторну сорбцію міді з початковою концентрацією 127 мг/дм^3 . Результати представлені в табл. 4.13.

Таблиця 4.13 – Результати повторної сорбції Cu^{2+} на регеноерованих сорбентах ($C_{\text{поч.}}(\text{Cu}^{2+}) = 127 \text{ мг/дм}^3$)

Регенераційний розчин	$C_{\text{кінц.}}(\text{Cu}^{2+})$, мг/дм ³	Супінь сорбції після регенерації, %
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 5%	130	0
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 10%	114	12,3
NH_4OH 1%	108	16,9
NH_4OH 5%	89	32

З точки зору практичного використання, звичайно, простіше і дешевше використовувати необроблену соснову тирсу. Проте матеріал, який має як високу сорбційну здатність, так і нижчу десорбцію, повинен бути екологічно безпечним, що виправдало б його дещо вищу вартість. На відміну від раніше згаданих методів попередньої обробки лігноцелюлозної сировини, де використовуються високотоксичні та канцерогенні речовини, такі як формальдегід, карбамід не спричиняє ніякого токсичного впливу. Більше того, він дозволений до застосування у харчовій промисловості як добавка E927b. Однак, карбамід є азотовмісною сполукою, і у разі використання у надлишкових кількостях, при потраплянні у поверхневі води може спричинити евтрофікацію. Однак у даному варіанті застосування це маловірогідно.

4.1.5. Вплив кліматичних умов навколишнього середовища на десорбцію важких металів з модифікованого лігноцелюлозного сорбенту

На фільтрувальні матеріали у водоочисних спорудах, розміщених на відкритих майданчиках, впливає зміна умов навколишнього середовища. Потік забрудненої води (фільтрат звалищ, стічні води) не є постійним у часі. Після деякого періоду роботи водовідвід може бути перерваний, а фільтрувальний матеріал може висохнути, замерзнути або залишатися вологим залежно від сезону. Адсорбовані метали можуть вимиватися з адсорбенту наступними порціями води, яка надходить на очисні споруди. Ступінь вимивання металу

може залежати від умов середовища, в яких залишався фільтрувальний матеріал.

У дослідах по визначенню ступеня утримання адсорбованих металів від погодних умов перебування фільтруючого матеріалу для сорбції брали розчини Cu^{2+} , Ni^{2+} та Zn^{2+} з вмістом кожного металу 10 мг/дм^3 оскільки у попередніх дослідах було встановлено відсутність конкуренції металів у процесі сорбції при таких відносно невеликих концентраціях. Адсорбція цих металів на зразках ТМ-1 була вищою, порівняно з Т (табл. 4.14), що підтверджує раніше отримані результати.

Таблиця 4.14 - Адсорбція металів необробленою та обробленою карбамідом сосною тирсою ($C_{\text{поч. мет.}} = 10 \text{ мг/дм}^3$)

Зразок тирси	Питома сорбція і % вилучення					
	Cu^{2+}		Ni^{2+}		Zn^{2+}	
	мг/г	%	мг/г	%	мг/г	%
Т	0,29	87,7	0,23	58,4	0,18	50,1
ТМ-1	0,32	93,9	0,33	86,4	0,28	79,6

У холостих дослідах не спостерігалось вилуговування міді та нікелю зі зразків тирси Т та ТМ-1. Вилуговування цинку було виявлено тільки з Т і воно залежало від умов імітації навколишнього середовища (зволоження, висушування або заморожування) перед дослідом та склало $2,1 \text{ мкг/г}$ для зразків вологої та замороженої тирси та $3,6 \text{ мкг/г}$ для сухої тирси.

Не можна однозначно стверджувати, що одна зміна стану навколишнього середовища стимулює вилуговування досліджуваних металів більше, ніж інші (табл. 4.13). Для кожного металу в межах одного виду сорбенту – Т чи ТМ-1 – не спостерігалось значних відмінностей в результатах вилуговування. Однак вилуговування важких металів з ТМ-1 було у кілька разів нижче, порівняно з десорбцією із зразків Т, що призвело до значно вищої загальної здатності до

видалення металів з водних розчинів. Для Т та ТМ-1 десорбція була найвищою для Zn^{2+} , а найнижчою – для Cu^{2+} (табл. 4.15).

Загалом, вміст важких металів у перших елюатах був найнижчий (крім вилуговування міді з Т), коли зразки тирси залишалися вологими перед вилуговуванням (W1).

Таблиця 4.15 - Вилуговування металів з Т та ТМ-1 в залежності від попередньої обробки зразків тирси, за різних умов навколишнього середовища

Схеми десорбції	Десорбція важких металів, мкг/г (%)					
	Сумарна десорбція, %					
	Cu^{2+}		Ni^{2+}		Zn^{2+}	
	Т	ТМ-1	Т	ТМ-1	Т	ТМ-1
W1	6,02 (2,04)	0,31 (0,12)	26,82 (11,94)	10,33 (3,11)	34,07 (18,14)	11,82 (4,22)
W2	4,29 (1,45)	<0,3 (<0,1)	21,19 (9,43)	10,33 (3,11)	28,89 (16,41)	11,57 (4,13)
Сумарно W1W2	(3,49±0,04)	(0,21±0,01)	(21,38±0,25)	(6,22±0,15)	(34,55±0,42)	(8,36±0,31)
D1	5,44 (1,84)	0,88 (0,23)	27,93 (12,44)	17,00 (5,12)	35,51 (18,14)	18,94 (6,77)
D2	3,59 (1,22)	<0,3 (<0,1)	17,40 (7,75)	15,33 (4,61)	26,43 (15,02)	17,74 (6,34)
Сумарно D1D2	(3,06±0,07)	(0,33±0,01)	(20,18±0,30)	(9,73±0,02)	(33,16±0,77)	(13,11±0,34)
F1	6,57 (2,23)	1,59 (0,50)	28,00 (12,47)	14,94 (4,50)	35,77 (19,12)	14,21 (5,08)
F2	4,41 (1,49)	<0,3 (<0,1)	16,71 (7,44)	10,75 (3,23)	24,80 (14,09)	11,90 (4,25)
Сумарно F1F2	(3,72±0,04)	(0,60±0,01)	(19,91±0,36)	(7,73±0,12)	(32,71±0,43)	(9,33±0,10)
DF	5,30 (1,79)	0,61 (0,19)	27,26 (12,14)	14,50 (4,36)	34,16 (18,21)	16,58 (5,92)
FD	5,84 (1,98)	1,11 (0,35)	30,57 (13,61)	17,50 (5,27)	36,49 (18,70)	17,89 (6,39)

W1/W2 – тирсу тримали вологою перед кожною з двох десорбцій;

D1/D2 – тирсу висушували на повітрі перед кожною з двох десорбцій;

F1/F2 – вологу тирсу заморожували перед кожною з двох десорбцій;

DF – перед десорбцією тирса була висушена на повітрі і потім заморожена;

FD – перед десорбцією вологу тирсу заморожували і потім висушували на повітрі

Десорбція міді з Т було вищою в експериментах, де зразки тирси не висушували (W1/W2, F1/F2). У вологому адсорбенті можуть відбуватися процеси аеробної деградації лігноцелюлозних матеріалів, що сприяє вимиванню РОВ. Вище було показано, що серед досліджених металів найчастіше іони міді найбільш чутливі до присутності розчинних органічних речовин і десорбуються

навіть при малих концентраціях розчиненої органіки. Вміст міді у елюаті після другої десорбції (де проводилася) був приблизно в 1,5 рази нижчим, ніж у першому елюаті після першої десорбції для зразків Т, і був нижчим межі виявлення для зразків ТМ-1.

Заморожування вологої соснової тирси спричиняло найбільший вплив на вилуговування важких металів зі зразків немодифікованої тирси. Це може бути пояснено тим, що під час замерзання води кристали льоду в тирсі пошкоджують клітинні стінки, тим самим стимулюючи вивільнення РОВ у оточуючий розчин під час відтавання. Цей тип РОВ раніше утримувався в клітинах і не був доступним при контакті тирси з водою у звичайних умовах. Інтенсифікацію десорбції важких металів внаслідок збільшення концентрації РОВ після відтавання було також відзначено у [420].

Картина у випадку з ТМ-1 помітно відрізняється, оскільки значна кількість РОВ була вилучена із соснової тирси розчином карбаміду на стадії попередньої обробки.

Слід зазначити, що вміст десорбованих металів у елюаті після другої десорбції менше, порівняно з першою, для зразків Т, що означає, що більша частина сорбованих важких металів вимивається з першої промивкою води (першим потоком). Для зразків ТМ-1 це зниження концентрації металів набагато менше, що означає, що адсорбовані метали будуть, хоча і в значно менших кількостях, порівняно з Т, виділятися у воду внаслідок кращої утримуючої здатності модифікованої карбамідом тирси.

4.2. Дослідження процесу сорбції важких металів деревною тирсою модифікованою тіокарбамідом і параформом

4.2.1. Ізотерми сорбції, залежність сорбції від температури

Для визначення часу настання сорбційної рівноваги та розрахунку енергії активації сорбції при вилученні міді немодифікованою та модифікованою тіокарбамідом і параформом сосновою тирсою були проведені дослідження

кінетики процесу при температурах 15, 20, 30 °С. Кінетичні криві наведені на рис. 4.13.

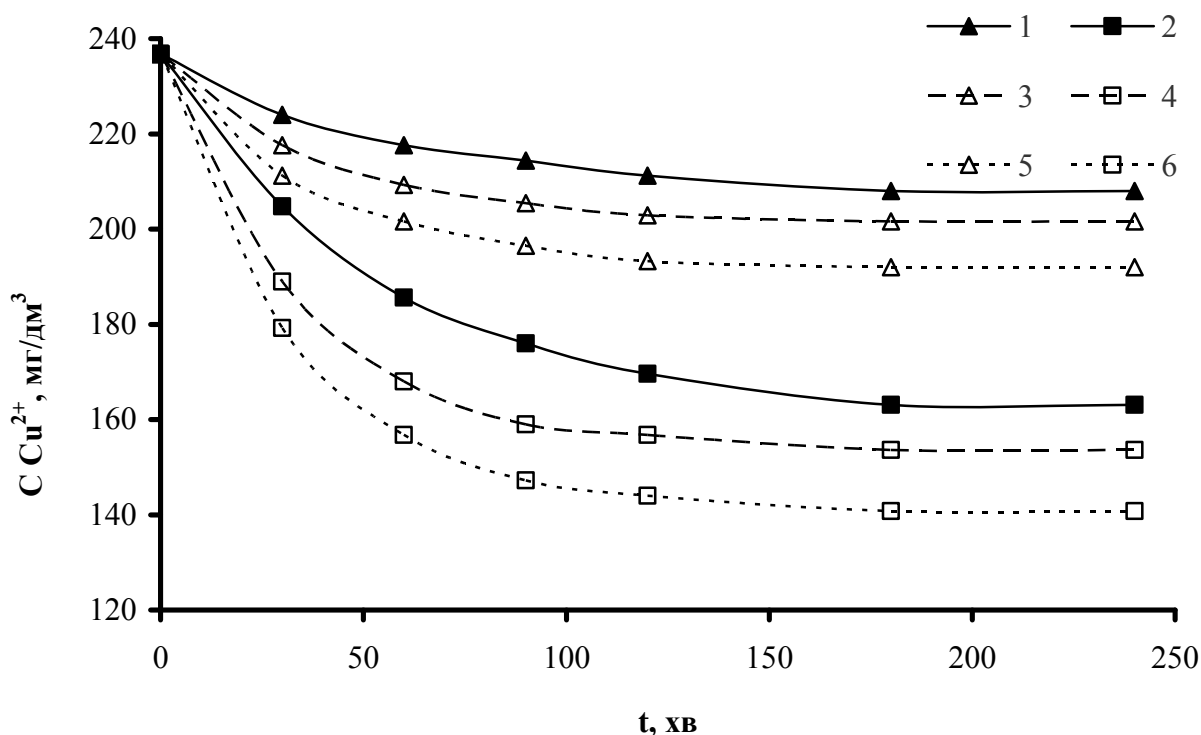


Рисунок 4.13 – Зміна залишкової концентрації Cu^{2+} від часу сорбції на Т (1, 3, 5) і ТМ-2 (2, 4, 6) при температурі 1,2 – 15 °С; 3, 4 – 20 °С; 5, 6 – 30 °С ($m_{\text{сорб.}} = 2$ г, $C_{\text{поч.}} = 240$ мг/дм³, $V = 200$ см³, рН = 5,5)

Підвищення температури модельного розчину сприяло зниженню залишкової концентрація міді, а також збільшенню швидкості сорбції на початковому етапі – протягом перших 60 хв. Рівновага встановлювалася через 3 години, тому такий час контакту сорбенту з розчином використовували для всіх подальших дослідів.

Отримані експериментальні дані були оброблені відповідно до кінетичних моделей псевдо-першого (рис. 4.14) та псевдо-другого порядків (рис. 4.15). Константи швидкості псевдо-першого порядку було отримано з лінійної графічної залежності, побудованої у координатах $\ln(a_p - a_t) - t$ для модифікованої та немодифікованої тирси.

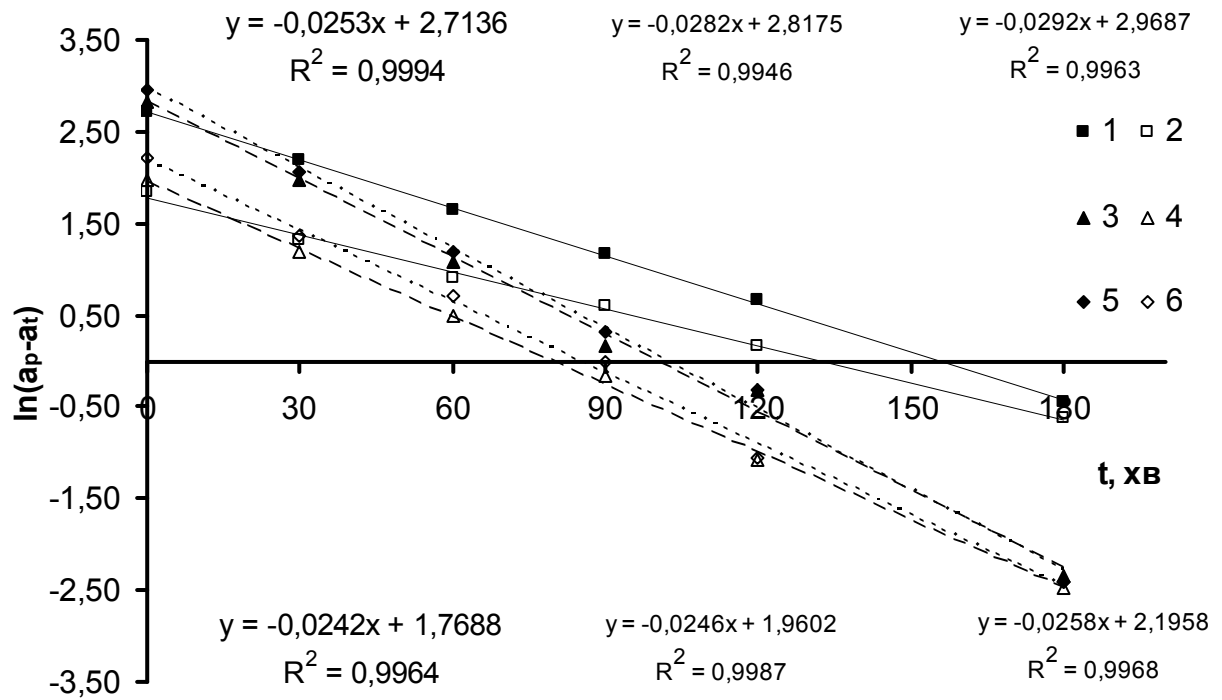


Рисунок 4.14 – Графіки у координатах $\ln(a_p - a_t) - t$ для кінетичної моделі псевдо-першого порядку при температурах 1,2 – 15 °C; 3, 4 – 20 °C; 5, 6 – 30 °C сорбції Cu^{2+} на ТМ-2 (1, 3, 5) та на Т (2, 4, 6)

З рівнянь лінійної апроксимації після відповідних розрахунків були отримані параметри кінетичної моделі псевдо-першого порядку для модифікованої і немодифікованої тирси, які наведено у табл. 4.16.

Таблиця 4.16 - Параметри кінетичної моделі псевдо-першого порядку для сорбції Cu^{2+} на модифікованій (ТМ-2) та немодифікованій (Т) тирсі

T, °C	T				ТМ-2			
	$k_1, \text{ хв}^{-1}$	а експ, мг/Г	$a_e, \text{ мг/Г}$	R^2	$k_1, \text{ хв}^{-1}$	а експ, мг/Г	$a_e, \text{ мг/Г}$	R^2
15	0,0242	5,86	5,76	0,9964	0,0253	14,74	15,26	0,9946
20	0,0246	7,10	7,04	0,9980	0,0282	16,73	16,64	0,9946
30	0,0258	8,99	8,96	0,9968	0,0292	19,47	19,2	0,9963

Для отримання коефіцієнтів кінетичної моделі псевдо-другого порядку, були побудовані графічні залежності у координатах $t/a_t - t$ для модифікованої та немодифікованої тирси.

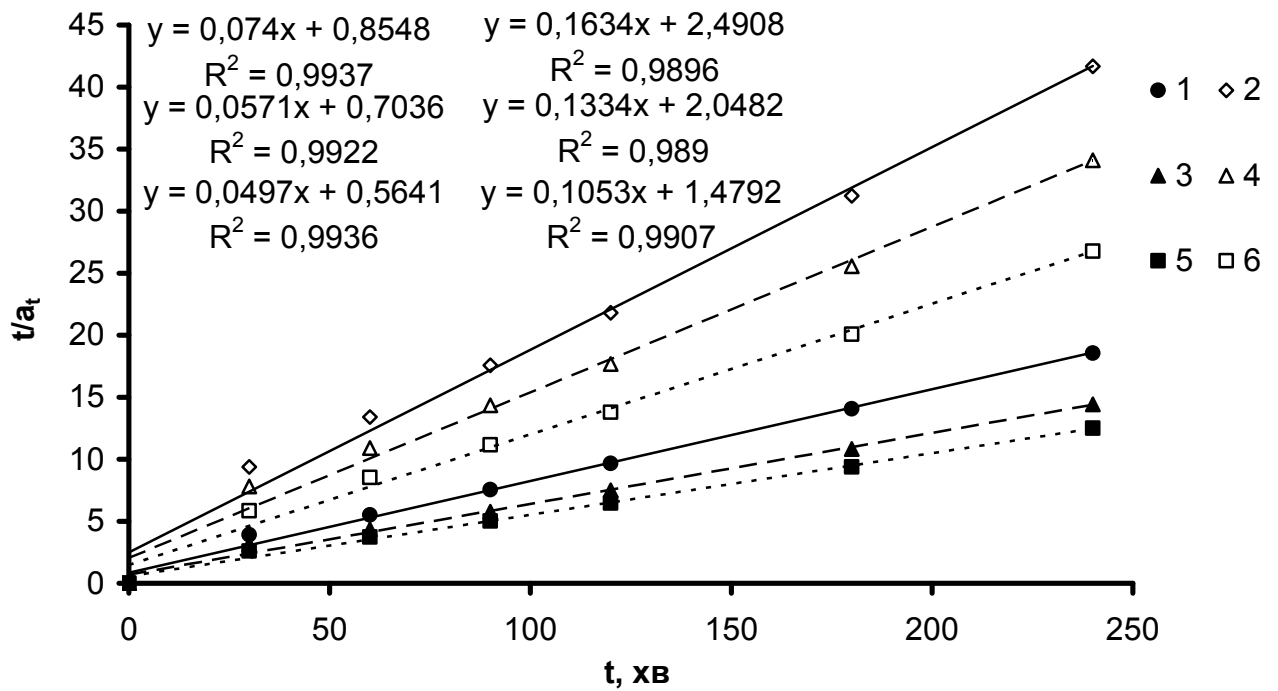


Рисунок 4.15 – Графік у координатах $t/a_t - t$ для кінетичної моделі псевдо-другого порядку при температурах 1,2 – 15 °С; 3, 4 – 20 °С; 5, 6 – 30 °С сорбції Cu^{2+} на ТМ-2 (1, 3, 5) та Т (2, 4, 6)

З рівнянь лінійної апроксимації після відповідних розрахунків були отримані параметри кінетичної моделі псевдо-першого порядку для модифікованої і немодифікованої тирси, які наведено у табл. 4.17.

Таблиця 4.17 - Параметри кінетичної моделі псевдо-другого порядку для сорбції Cu^{2+} на модифікованій (ТМ-2) та немодифікованій (Т) тирсі

Т, °С	Т				ТМ-2			
	$k_2, \text{хв}^{-1}$	$a_e, \text{мг/г}$	$h, \text{мг}/(\text{г}\cdot\text{хв})$	R^2	$k_2, \text{хв}^{-1}$	$a_e, \text{мг/г}$	$h, \text{мг}/(\text{г}\cdot\text{хв})$	R^2
15	0,00563	6,37	0,23	0,9689	0,00641	16,26	1,17	0,9718
20	0,00869	7,49	0,49	0,989	0,00463	17,51	1,42	0,9922
30	0,0075	9,5	0,68	0,9907	0,00438	20,12	1,77	0,9936

Порівнюючи величини коефіцієнтів детермінації R^2 у табл. 4.16 та 4.17 бачимо, що $R^2 \geq 0,95$, тобто, модель і псевдо-першого, і псевдо-другого порядку адекватно описують кінетику сорбції міді для модифікованої сумішшю

параформ-тіокарбамід та немодифікованої тирси.

Питома сорбція модифікованої тирси через 4 годин контакту з модельним розчином міді була більш як вдвічі вища, порівняно з необробленою тирсою. Також вищою була і початкова швидкість сорбції h (табл. 4.15). Тіокарбамід-формальдегідний комплекс внаслідок реакції конденсації закріплюється на поверхні лігноцелюлозного матеріалу. Таким чином, в поверхневу структуру сорбенту вбудовується сульфідна сірка і тіокарбамідний азот, які виступають додатковими центрами утворення комплексів субстрату з іонами міді.

Оскільки кінетична модель псевдо-першого порядку загалом більш точно описує кінетику сорбції міді, її константи швидкості k_1 були використані для розрахунку енергії активації сорбції за допомогою рівняння Арреніуса. Для цього будували графічну залежність у координатах $\ln k_1 - 1/T$ (рис. 4.16). Отримані точки практично лягають на пряму.

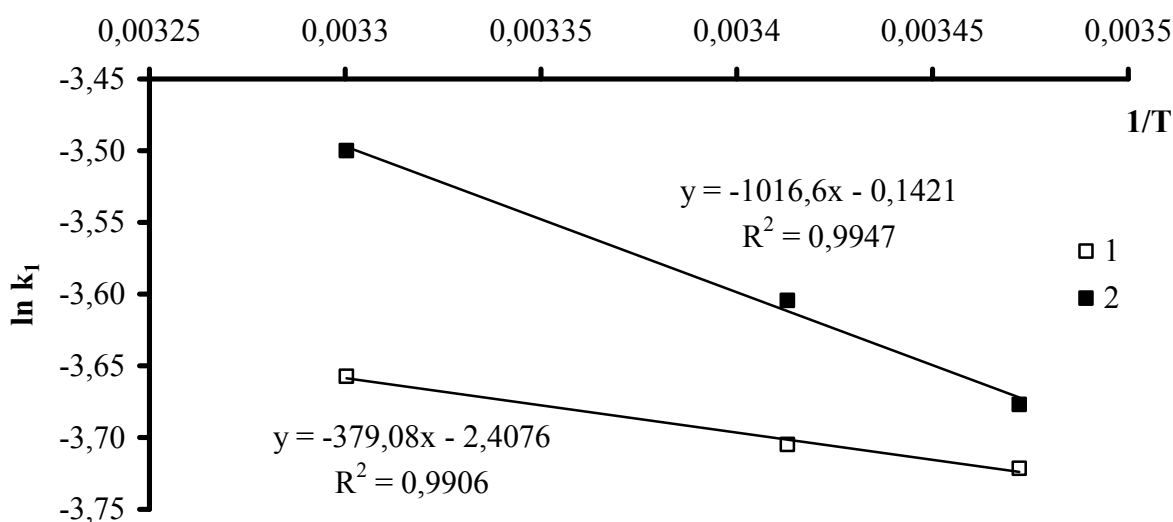


Рисунок 4.16 – Графік у координатах $\ln k_1 - 1/T$ (рівняння Арреніуса) для адсорбції Cu^{2+} на Т (1) та ТМ-2 (2)

Розраховані значення величини енергії активації сорбції для модифікованої тирси дорівнює 15,46 кДж/моль, а для немодифікованої тирси – 8,17 кДж/моль. Тобто процес сорбції міді сосною тирсою має ендотермічний характер і за числовим значенням енергія активації лежить в області, яка відноситься до переважно фізичної сорбції. Посилення сорбції може бути

пояснено тим, що з ростом температури збільшується набухання лігноцелюлозних матеріалів, і іони отримують можливість проникати вглиб сорбенту, прискорюється дифузія у пористому просторі сорбенту. Підвищення температури також призводить до зростання кінетичної енергії часточок у системі, внаслідок чого зростає частота зіткнень між сорбентом і сорбатом, що має приводити до збільшення сорбції на поверхні сорбенту з привитими активними О-, S- і N- місткими центрами, і збільшується доступність функціональних груп, що також відображається у зростанні сорбції іонів металів.

Хоча вплив температури на сорбцію d-металів може бути і зворотнім. Так, згідно спостережень авторів [421], відзначається екзотермічний ефект сорбції Fe^{2+} , яка при високих температурах була низькою і підвищувалася зі зниженням температури.

Сорбція іонів важких металів є комплексним процесом, який включає хемосорбцію, комплексоутворення, адсорбцію на поверхні і у порах, іонний обмін, адсорбцію за рахунок фізичних сил, проникнення у внутрішні капіляри в структурі целюлозної матриці під дією градієнта концентрацій і за рахунок дифузії через клітинну стінку. Крім того, за певних значень рН, при яких утворюються гідроксидів металів, може відбуватися їх осадження на поверхні сорбентів. Очевидно, що знак і величина результуючого теплового ефекту процесу сорбції буде визначатися накладенням теплових ефектів усіх процесів, які при цьому протікають.

Відомо, що температура по-різному впливає на фізичну і хімічну адсорбцію. При фізичній адсорбції взаємодія адсорбенту і адсорбату здійснюється за рахунок сил Ван-дер-Ваальса і водневих зв'язків. Хемосорбція обумовлена силами хімічної природи між адсорбентом і адсорбатом. Підвищена температура зменшує фізичну адсорбцію і, навпаки, сприяє хемосорбції, яка зазвичай вимагає більшої енергії активації. Якщо хемосорбція відбувається з малим тепловим ефектом, то це часто вказує на протікання паралельного процесу, який йде з витратою енергії. У той же час не завжди

можна провести чітку межу між фізичною та хімічною адсорбцією, особливо при слабкій хемосорбції, так само як взагалі між фізичним і хімічним взаємодіями. Фізична адсорбція відрізняється універсальністю і малою специфічністю. Хемосорбція характеризується специфічністю взаємодії, що приводить зазвичай до утворення хімічної сполуки на поверхні матеріалу. Нерідко фізична адсорбція передує хемосорбції.

На рис. 4.17 представлено ізотерми сорбції іонів Cu^{2+} на модифікованій та немодифікованій тирсі сосни. На немодифікованій тирсі іони Cu^{2+} сорбуються за рахунок утворення хелатних сполук з функціональними групами целюлози і лігніну. На модифікованій тирсі сорбція проходить краще за рахунок хелатоутворення з сульфідною групою, а також амідно-групами тіокарбаміду.

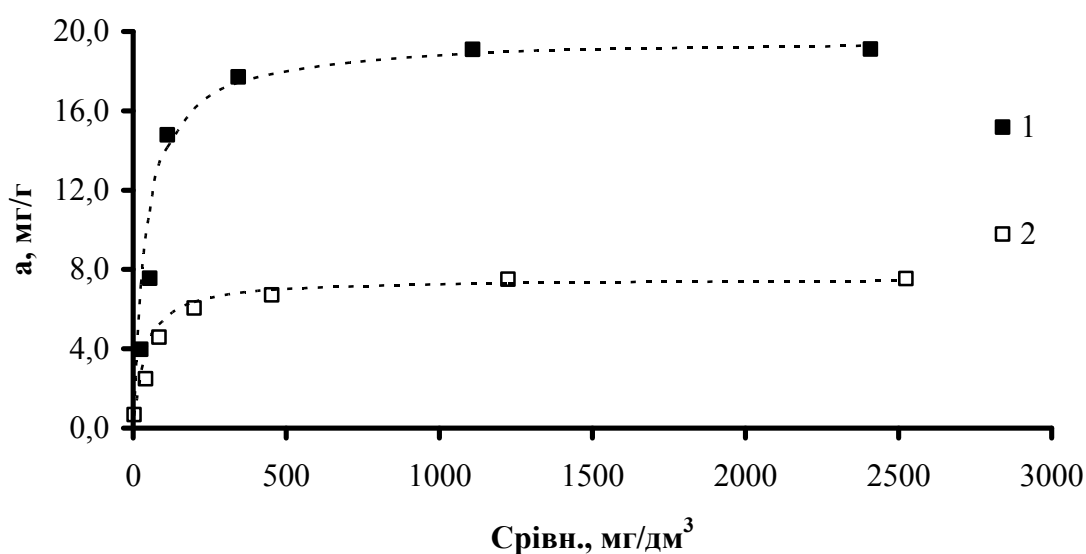


Рисунок 4.17 – Ізотерми сорбції іонів Cu^{2+} та модельні ізотерми Ленгмюра на ТМ-2 (1) та Т (2).

Були побудовані ізотерми сорбції іонів Cu^{2+} згідно моделей Ленгмюра і Фрейндліха у лінійній формі (рис. 4.18 і 4.19) і, користуючись методом найменших квадратів, були отримані математичні вирази для обох зразків сорбенту.

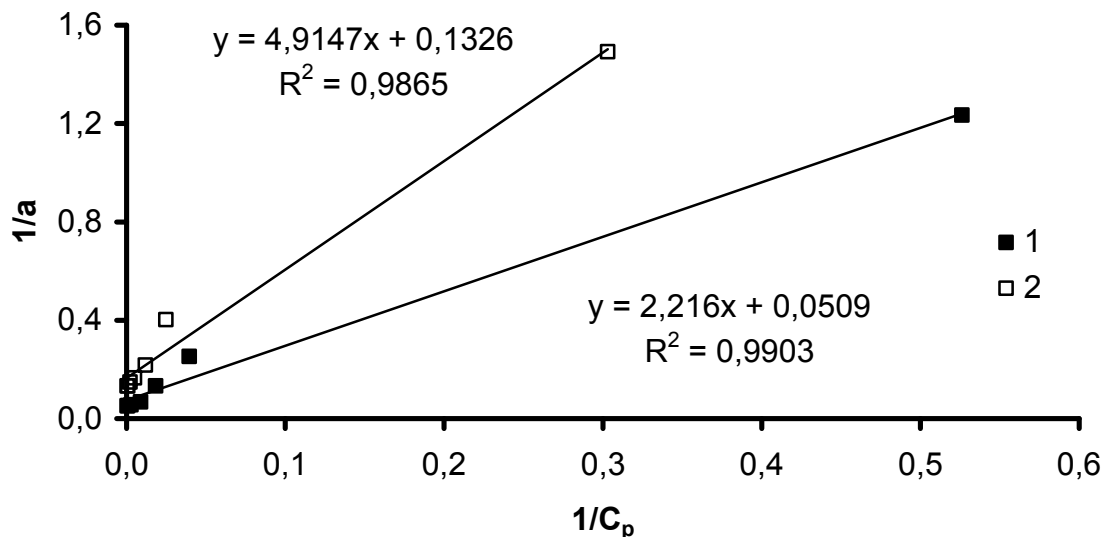


Рисунок 4.18 – Ізотерми Ленгмюра у лінійній формі для сорбції іонів Cu^{2+} на ТМ-2 (1) та Т (2)

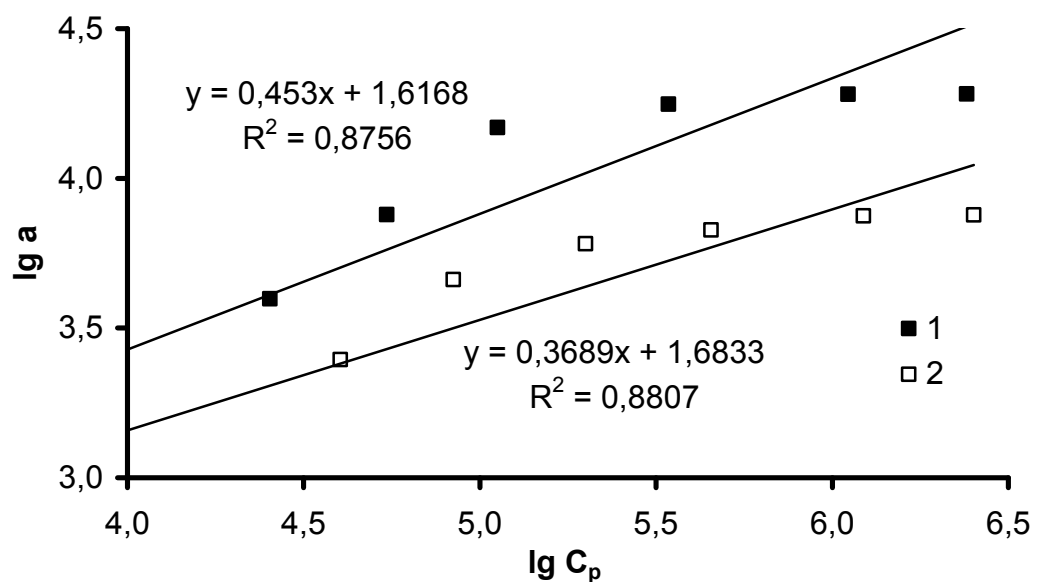


Рисунок 4.19 – Ізотерми Фрейдліха у лінійній формі для сорбції іонів Cu^{2+} на ТМ-2 (1) та Т (2)

Найвищі значення коефіцієнтів детермінації спостерігаються для модифікованої та немодифікованої тирси сосни в моделі Ленгмюра, тому для неї були розраховані константа сорбції та гранична сорбційна ємність (табл. 4.18).

Таблиця 4.18. Параметри ізотерми Ленгмюра для сорбції Cu^{2+} на модифікованій (ТМ-2) та немодифікованій (Т) тирсі

Сорбент	a_m експ., мг/г	K_L	a_m , мг/г	R^2
ТМ-2	19,11	0,0230	19,30	0,9903
Т	7,54	0,0270	7,43	0,9865

4.2.2. Вплив солей Ca^{2+} та Fe^{3+} на процес сорбції Cu^{2+} модифікованою та немодифікованою тирсою

Дослідження впливу вмісту солей на процес сорбції іонів міді проводились в присутності катіонів Ca^{2+} та Fe^{3+} . Вплив іонів Ca^{2+} на процес сорбції міді наважками тирси 2 г з розчинів об'ємом 100 см^3 при початковій концентрації Cu^{2+} 100 мг/дм^3 представлений на рис. 4.20

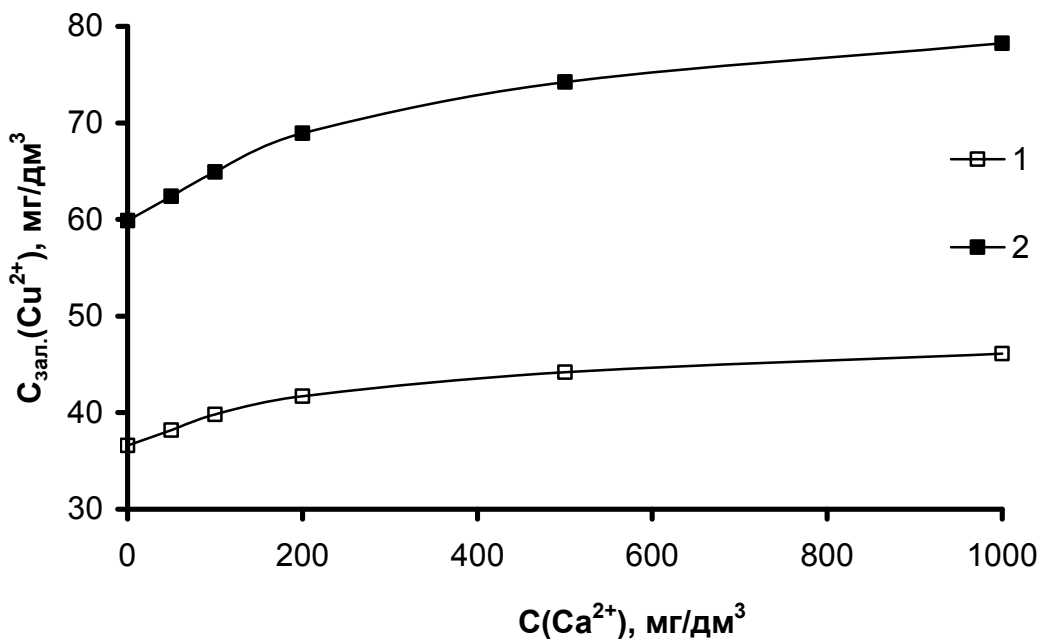


Рисунок 4.20 – Залежність залишкової концентрації іонів Cu^{2+} при сорбції ТМ-2 (1) та Т (2) (початкова концентрація Cu^{2+} 100 мг/дм^3) від вмісту іонів Ca^{2+}

З графіків видно, що із зростанням концентрації іонів кальцію у розчині зростає залишкова концентрація міді, тобто, сорбційна здатність немодифікованої тирси падає. Кальцій, як двозарядний катіон, вступає в реакцію з карбоксильними катіонообмінними групами лігноцелюлозного

матеріалу, таким чином блокуючи іонообмінні активні центри, здатні фіксувати Cu^{2+} .

Зниження сорбційної здатності на ТМ-2 при десятикратному надлишку іонів Ca^{2+} помітно менше (табл. 4.19), оскільки під час модифікації в тирсу вводяться додаткові активні азото- та сірковмісні центри сорбції, до яких іони міді мають спорідненість, на відміну від іонів кальцію. Для немодифікованої тирси падіння питомої ємності було втричі більшим, ніж для тирси, модифікованої тіокарбамідно-параформовою сумішшю. Це можна пояснити зменшенням кількості катіонообмінних центрів за рахунок їх реакції з модифікатором. Тобто, катіонообмінна ємність, доступна для іонів кальцію, внаслідок модифікації зменшувалася.

Таблиця 4.19. Падіння ємності сорбенту і коефіцієнти розподілу (K_d) Cu^{2+} при різних концентраціях Ca^{2+} (початкова концентрація Cu^{2+} 100 мг/дм³)

С Ca^{2+} , мг/дм ³	Коеф. надл. Ca^{2+}	Т			ТМ-2		
		$a_{\text{Cu}^{2+}}$, мг/г	Δa , %	K_d	$a_{\text{Cu}^{2+}}$, мг/г	Δa , %	K_d
0	0	2,01		33,5	3,17		86,6
50	0,5	1,88	6,3	30,1	3,09	2,5	80,9
100	1	1,75	12,6	27,0	3,01	5,0	75,6
200	2	1,55	22,6	22,5	2,92	8,0	69,9
500	5	1,29	35,8	17,4	2,79	12,0	63,1
1000	10	1,09	45,8	13,9	2,69	15,0	58,5

В присутності навіть незначної кількості іонів трьохвалентного заліза сорбція міді різко знижувалася (рис. 4.21, табл. 4.20).

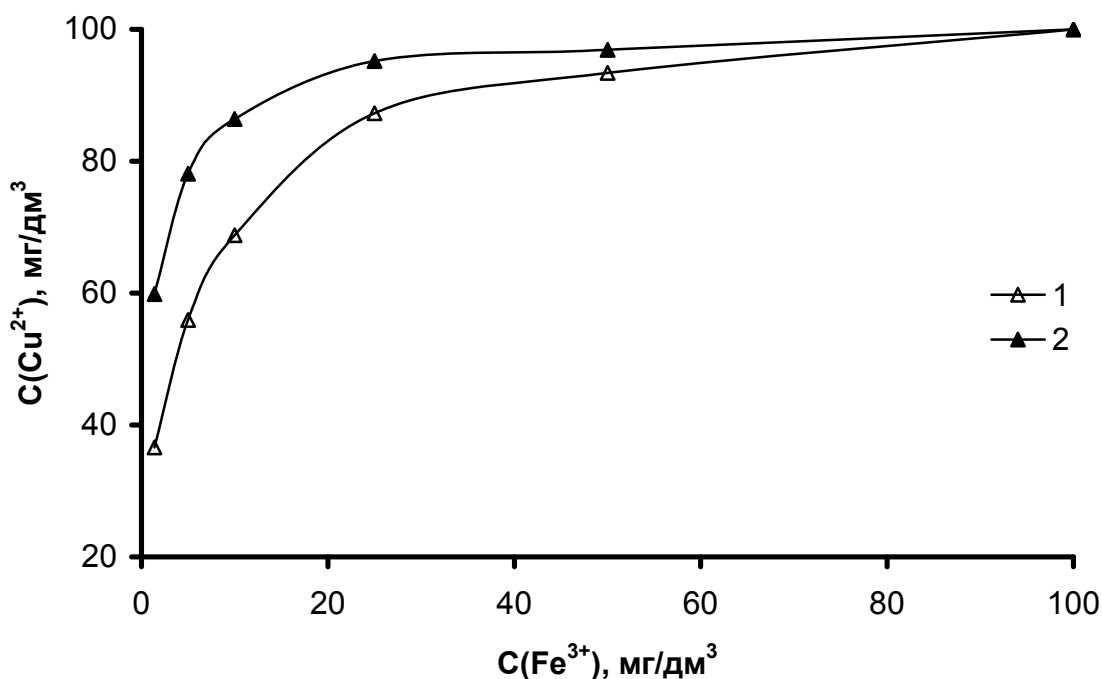


Рисунок 4.21 – Залежність сорбції Cu^{2+} Т і ТМ-2 ($C_{\text{поч.}} = 100 \text{ мг/дм}^3$) від вмісту іонів Fe^{3+} : 1 – ТМ-2; 2 - Т

Таблиця 4.20. Падіння ємності сорбенту і коефіцієнти розподілу (K_d) Cu^{2+} при різних концентраціях Fe^{3+} (початкова концентрація Cu^{2+} 100 мг/дм^3)

$C \text{ Fe}^{3+}$, мг/дм^3	Т			ТМ-2		
	$a_{\text{Cu}^{2+}}$, мг/г	Δa , %	K_d	$a_{\text{Cu}^{2+}}$, мг/г	Δa , %	K_d
0	2,01		33,5	3,17		86,6
5	1,10	45,4	14,0	2,21	30,4	39,4
10	0,68	66,1	7,9	1,56	22,3	22,7
25	0,24	88,0	2,5	0,64	68,4	7,3
50	0,16	92,3	1,6	0,33	83,6	3,5
100	0,00	100	0,0	0	100	0,0

Оскільки іони Fe^{3+} мають вищий заряд і менший іонний радіус, ніж у Cu^{2+} (0,064 і 0,073 нм відповідно), вони є більш активними у катіонообмінних реакція і в першу чергу займають іонообмінні активні центри. Крім того, ферум, як і купрум, є d-металом і здатен утворювати зв'язки з сірко- і

азотовмісними активними центрами за донорно-акцепторним механізмом, тим самим конкуруючи з Cu^{2+} . Також імовірно, що ферум у вигляді гідроксидів (внаслідок гідролізу) сорбується при вході в пористу структуру сорбенту, надаючи цим ділянка поверхні надлишкового позитивного заряду, створюючи електростатичні утруднення для проникнення Cu^{2+} всередину пор. Усі ці чинники призводять до помітного погіршення сорбції Cu^{2+} навіть при відносно невеликих концентраціях заліза (~ 5 мг/дм³). Коефіцієнт розподілу Cu^{2+} до концентрації феруму ≤ 50 мг/дм³ був у 2-2,5 рази вище для ТМ-2, а при вищих концентраціях сорбція міді припинялася. Однак у стічних та оборотних водах, які пройшли попередню очистку, концентрація Fe^{3+} буде значно менша внаслідок його гідролізу і випадіння у вигляді малорозчинних сполук та легкої іммобілізації з розчиненими органічними сполуками, перш за все гуміновими і фульво-кислотами.

4.3. Дослідження вилучення іонів важких металів фосфорильованим вуглецевим сорбентом

Властивості вуглецевих сорбентів обумовлені не тільки їх пористою структурою, але і хімічними властивостями поверхні, наприклад, присутністю гетероатомів. Гетероатоми можуть як заміщувати атоми вуглецю у структурі сорбенту, так і впроваджуватися у структуру поверхневих функціональних груп, приєднаних до зовнішніх атомів вуглецю. Вплив фосфору на сорбційні властивості вуглецевих матеріалів, зокрема, відносно іонів важких металів, вивчені недостатньо.

4.3.1. Кінетика, ізотерми сорбції

У системі фосфорильований сорбент – сорбат рівновага встановлювалася через 1,5 год з початку перемішування фаз; при цьому половина вмісту міді вилучалася протягом перших 30 хв (рис. 4.22).

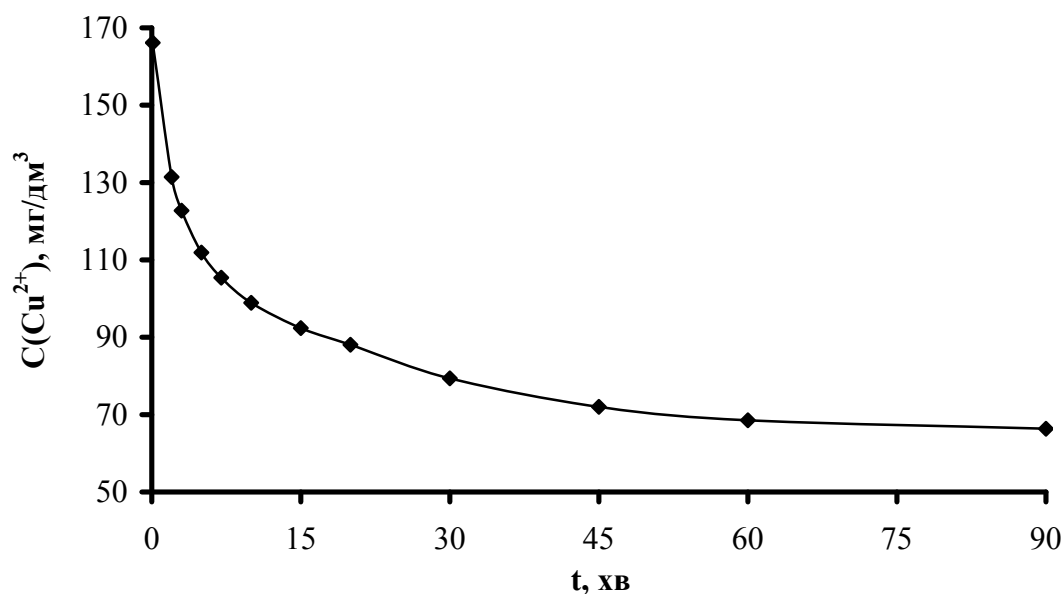


Рисунок 4.22 – Залежність залишкової концентрації Cu^{2+} від часу сорбції на ТМ-3

На першій стадії відбувається іонний обмін на фосфатних групах, які мають слабокислотні властивості. Дисоціація таких груп досить ефективно протікає до рН 3,5-4,2 і супроводжується швидким іонним обміном. На кривих сорбції це відображається у значному зниженні рН розчину в перші хвилини сорбції. Однак по мірі підкислення розчину дисоціація фосфорнокислих функціональних груп утруднюється і процес обміну іонів наближається до рівноважного стану. Йони водню залишаються в приповерхневому шарі і ускладнюють відщеплення кожного наступного протона від ще непродуктивних груп Р-О-Н, і процес сорбції Cu^{2+} загальмовується. Це відображається у вигляді більш пологої ділянки на кривій сорбції. Кожен елементарний акт іонізації груп Р-О-Н призводить до ще більшого накопичення заряджених частинок на поверхні сорбенту і, відповідно, до уповільнення процесу іонного обміну [18].

Неоднорідність структури сорбенту – нерегулярне розташування гідроксо-, фосфатних та інших кисневмісних груп на поверхні карбонізованої деревини, здатних впливати на ступінь дисоціації кислотних груп – обумовлюється наявністю в складі деревини лігніну. У слабокислотних і

нейтральних розчинах функціональна група дисоційована переважно по I ступені. Можна припустити, що у слабкокислих розчинах функціональні групи -ОН, Р-ОН також можуть утворювати з сорбованим катіоном координаційні зв'язки, міцність яких буде залежати від природи катіона. Утворення зв'язків в таких комплексах відбувається за рахунок йонної взаємодії іонів металу з іонізованими гідроксогрупами Р-ОН і координаційної – за рахунок фосфорильного кисню Р=О. На міцність таких комплексів, їх стійкість істотно впливають кислотність середовища, природа матеріалу, іонна сила розчину. Крім того, не слід виключати можливість комплексоутворення у водних розчинах і гідроліз сорбованих іонів металів [18].

Початкова ділянка прямих дифузійної моделі Вебера-Морріса у графічному вигляді (рис. 4.23) проходить через початок координат, що є прямим доказом відсутності зовнішнього граничного дифузійного шару на адсорбенті. Це визначається параметрами пористої структури сорбенту – величина зовнішнього дифузійного шару залежить від об'єму мікропор, які контактують безпосередньо з розчином і буде малою або відсутньою, якщо відносна частка таких пор мала [18].

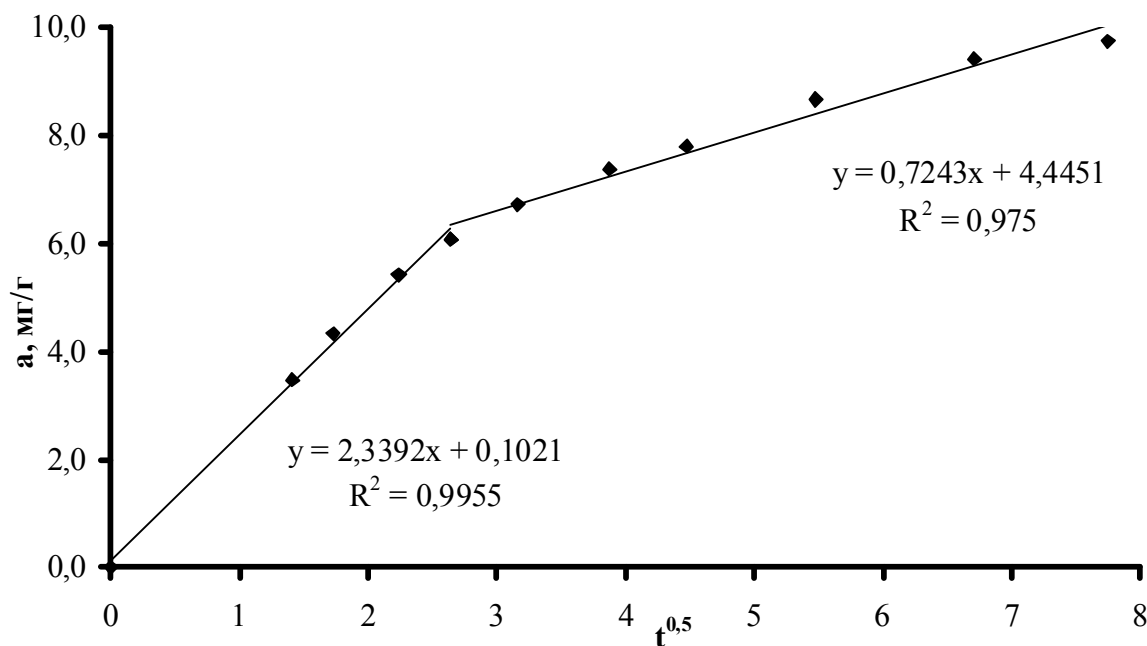


Рисунок 4.23 – Дифузійна модель Вебера-Морріса сорбції Cu^{2+} сорбентом ТМ-3

З рис. 4.22 і 4.23 видно, що перші 10 хв, яким відповідає найбільш швидке зниження концентрації Cu^{2+} , сорбція протікає в мезо- і макропорах (початкова лінійна ділянка з найбільшим кутом нахилу). Далі відбувається дифузія іонів металу вглиб мікропор з подальшим встановленням адсорбційної рівноваги в гетерофазній системі (невеликий кут нахилу другої ділянки), коефіцієнт дифузії всередині зерен падає в 3,2 рази. Отже, можна припустити, що лімітуючою стадією процесу адсорбції йонів міді фосфорильованим сорбентом з водних розчинів є дифузія йонів всередині мікропористого простору сорбенту [16].

Графічна інтерпретація рівнянь рівнянь хімічної кінетики у лінійній формі показана на рис. 4.24 і 4.25. Сорбція Cu^{2+} на карбонізованому фосфоровмісному сорбенті краще описується кінетичною моделлю псевдо-другого порядку, що в свою чергу свідчить про певну частку хемосорбції, яка супроводжує процес вилучення міді з розчину [18].

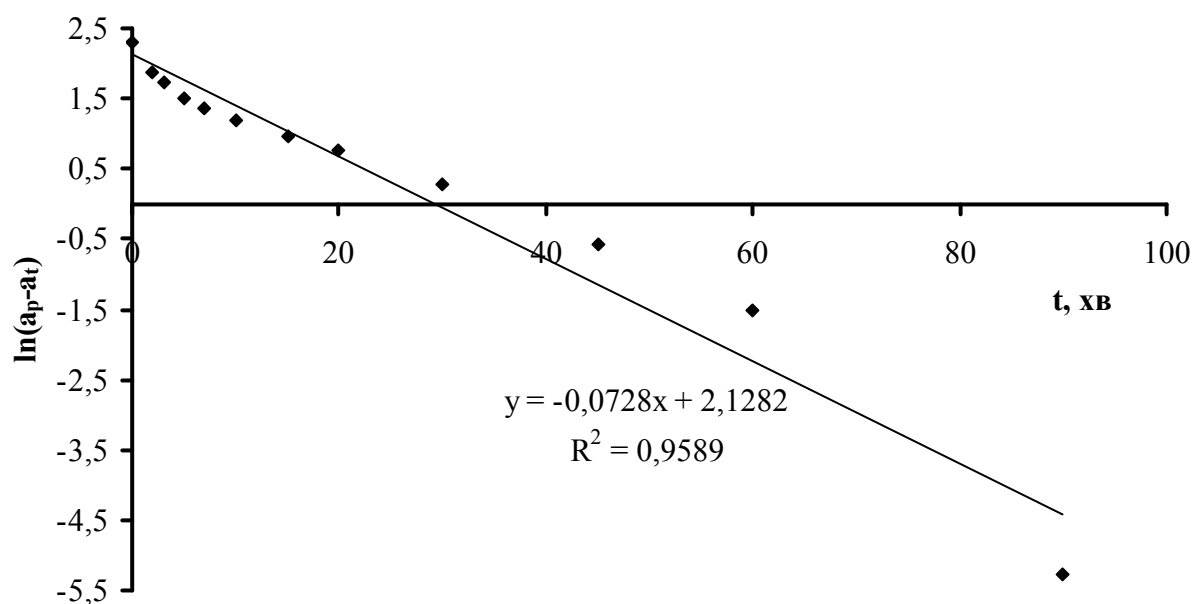


Рисунок 4.24 – Кінетична модель псевдо-першого порядку сорбції Cu^{2+} сорбентом ТМ-3

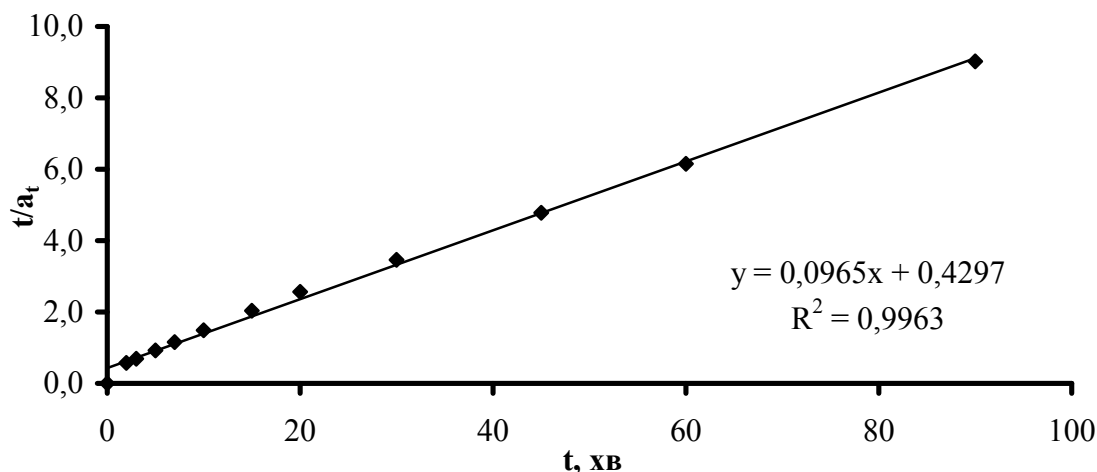


Рисунок 4.25 – Кінетична модель псевдо-другого порядку сорбції Cu^{2+} сорбентом ТМ-3

Розраховані параметри моделей зведено у табл. 4.21 і 4.22.

Таблиця 4.21. Параметри кінетичних моделей сорбції Cu^{2+} на ТМ-3

a_e експ., мг/г	Кінетична модель псевдо-першого порядку			Кінетична модель псевдо-другого порядку			
	k_1 , хв ⁻¹	a_e , мг/г	R^2	k_2 , г/(мг·хв)	a_e , мг/г	h , мг/(г·хв)	R^2
9,97	0,0728	8,40	0,959	0,0217	10,36	2,33	0,996

Таблиця 4.22. Параметри дифузійної моделі Вебера-Морріса сорбції Cu^{2+} на ТМ-3

k_{id1} , мг/(г·хв ^{1/2})	R^2	k_{id2} , мг/(г·хв ^{1/2})	R^2
2,339	0,996	0,724	0,975

Розрахована за моделлю псевдо-другого порядку величина максимальної питомої ємності найближча до експериментально отриманого значення. Початкова швидкість сорбції $h = 2,33$ мг/(г·хв).

Ізотерми адсорбції Cu^{2+} і Ni^{2+} на фосфорильованому сорбенті ТМ-3 в H^+ - і Na^+ -формах представлені на рис. 4.26. Для порівняння наведено ізотерми сорбції на необробленій сосновій тирсі. Ізотерми мають вигляд кривих моделі Ленгмюра.

Параметри ізотерм Ленгмюра і Фрейндліха сорбції і Ni^{2+} на вказаних сорбентах були розраховані з відповідних графічних залежностей у лінійній формі відповідно (рис. 4.27, 4.28) і наведені у табл. 4.22.

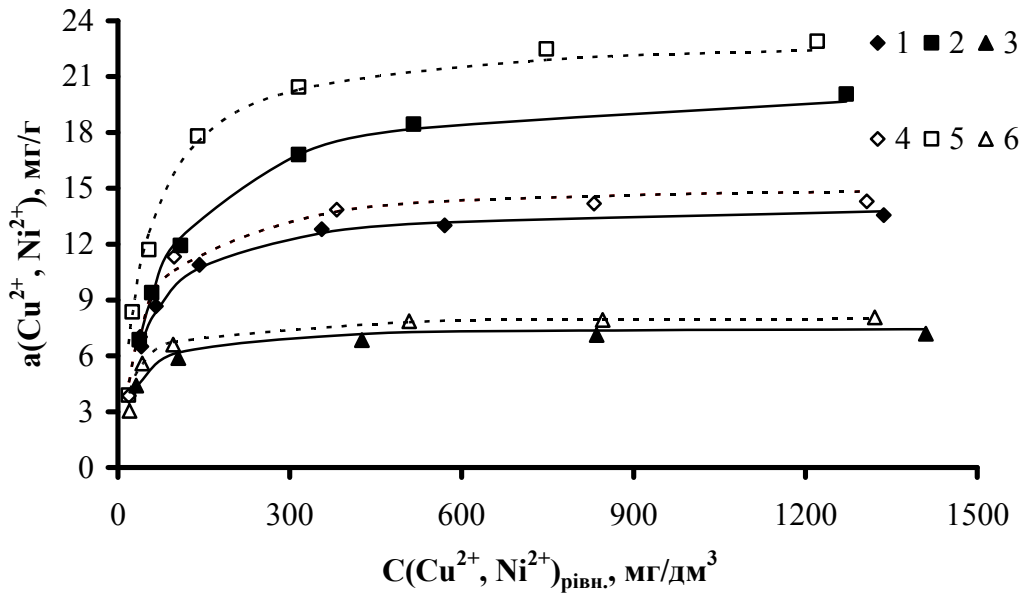


Рисунок 4.26 – Ізотерми адсорбції Cu^{2+} (1-3) і Ni^{2+} (4-6) сорбентом ТМ-3: 1, 4 – H^+ -форма; 2, 5 – Na^+ -форма; 3, 6 – Т

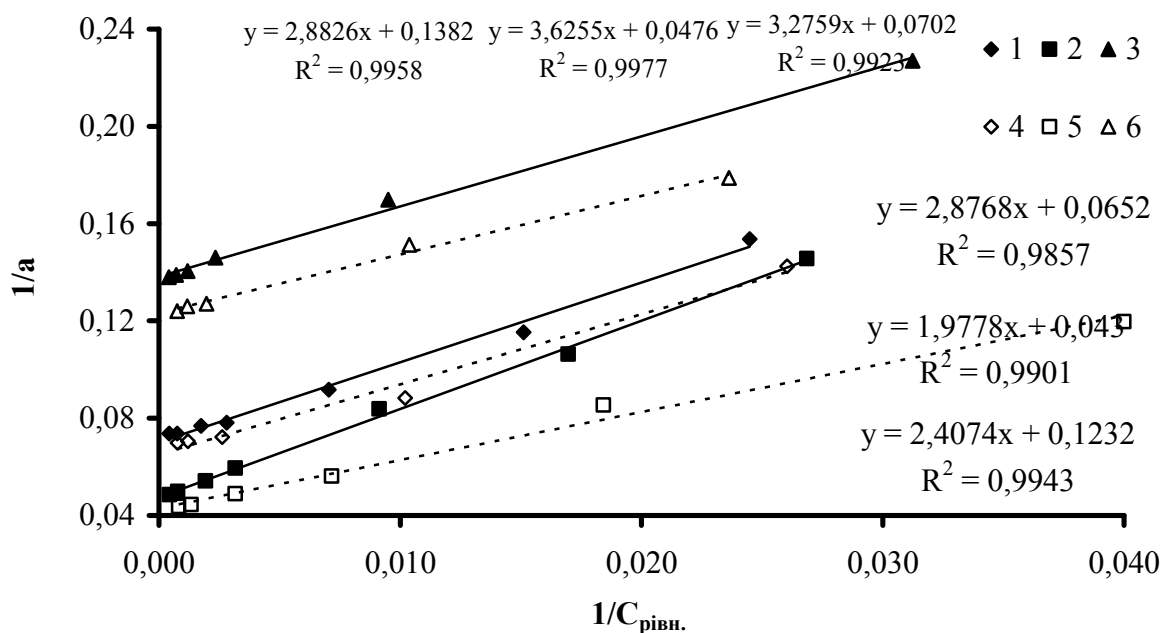


Рисунок 4.27 – Спрямлені ізотерми адсорбції Cu^{2+} (1-3) і Ni^{2+} (4-6) сорбентом ТМ-3 в координатах рівняння Ленгмюра: 1, 4 – H^+ -форма; 2, 5 – Na^+ -форма; 3, 6 – Т

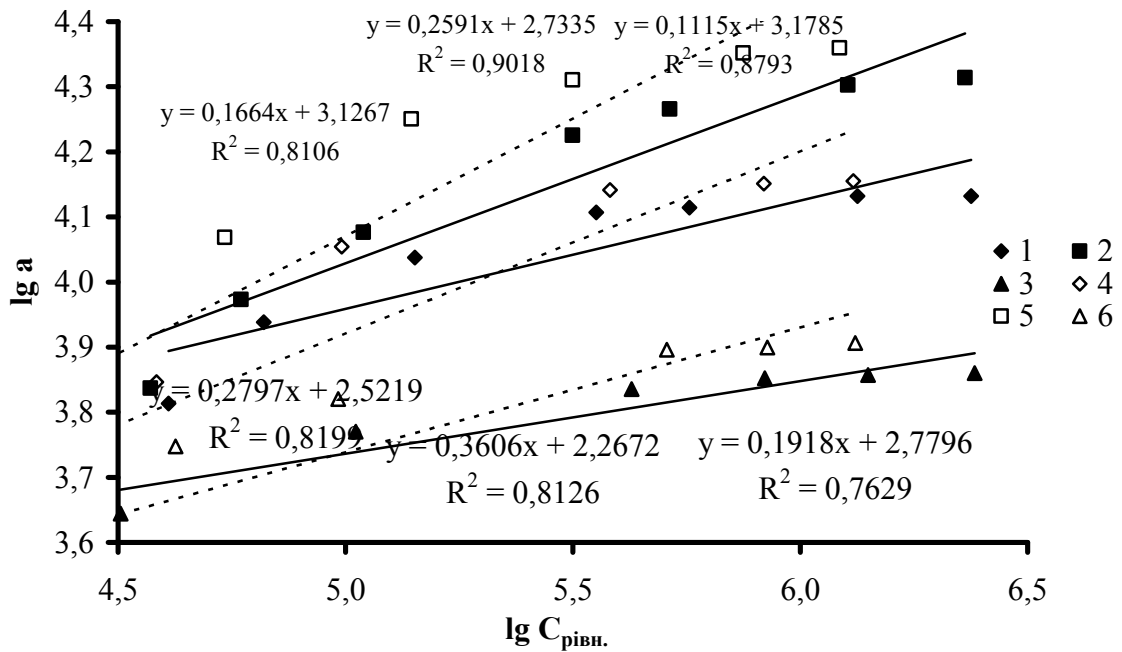


Рисунок 4.28 – Спрямлені ізотерми адсорбції Cu^{2+} (1-3) і Ni^{2+} (4-6) сорбентом ТМ-3 в координатах рівняння Фрейндліха: 1, 4 – H^+ -форма; 2, 5 – Na^+ -форма; 3, 6 – Т

Таблиця 4.23. Параметри ізотерм сорбції Cu^{2+} і Ni^{2+} на ТМ-3 та Т

Сорбент	Катіон	a_m експерим, мг/г	Ізотерма					
			Ленгмюра			Фрейндліха		
			K_L	a_m , мг/г	R^2	$1/n$	K_F	R^2
ТМ-3 у H^+ -формі	Cu^{2+}	13,56	0,0214	14,25	0,9923	0,1664	1338,75	0,8106
	Ni^{2+}	14,30	0,0227	15,34	0,9857	0,2797	332,58	0,8199
ТМ-3 у Na^+ -формі	Cu^{2+}	20,61	0,0133	20,83	0,9943	0,2611	550,94	0,9053
	Ni^{2+}	22,90	0,0217	23,26	0,9901	0,3606	172,66	0,8126
Т	Cu^{2+}	7,75	0,0424	7,56	0,9778	0,1296	1232,54	0,9319
	Ni^{2+}	8,06	0,0512	8,12	0,9943	0,1918	602,00	0,7629

Найкраща кореляція експериментальних даних з моделлю Ленгмюра – коефіцієнт детермінації $R^2 > 0,95$ і розрахункові значення максимальної сорбційної ємності близькі до експериментально отриманих.

Сорбційна ємність необробленої тирси обумовлена наявністю як іонообмінних центрів карбоксильних і фенольних кислотних груп, так і присутністю атомів кисню і відносно невеликої кількості гетероатомів нітрогену, які здатні утворювати з металами координаційні зв'язки. Під час сорбції на необробленій тирсі у розчин виділялися поліфенольні сполуки, які надавали очищуваному розчину світло-жовтого забарвлення і внаслідок комплексоутворення з Cu^{2+} і Ni^{2+} сприяли десорбції вилучених з розчину металів. У той же час під час карбонізації в присутності фосфоровмісних активаторів піролізу ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, H_3PO_4) створювалися як фосфатні кислотні центри, так і додаткові центри комплексоутворення. Сумарно сорбційна ємність збільшувалася.

Сорбент ТМ-3 в у H^+ -формі в процесі сорбції внаслідок іонного обміну виділяв у розчин протони, рН знижувалася до 3,2-3,5 і падіння рН не було пропорційним зниженню концентрації металів, що свідчить про відносно невеликий вклад іонного обміну у процесах їх вилучення з водних розчинів фосфорильованим сорбентом. ТМ-3 у Na^+ -формі мав найвище значення сорбційної ємності серед досліджених сорбентів, оскільки зниження рН в процесі сорбції було невеликим і у системі був відсутній зворотній конкуруючий процес заміщення сорбованої міді виділеними протонами [18].

Іони міді, сорбовані фосфорильованим вуглецевим сорбентом, практично не переходять назад у розчин при тривалому контакті з водою. Так, наважкою сорбенту 1 г, отриманого з використанням 10%-го $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, при сорбції міді зі 100 см^3 модельного розчину з початковою концентрацією 137 мг/дм^3 було вилучено 8,13 мг іонів міді, а при наступному її контакті з 20 см^3 дистильованої води протягом тижня при періодичному струшуванні у розчин перейшло лише 2,3 мкг, що становить 0,03% від адсорбованої кількості [18].

4.3.2. Дослідження сорбції іонів важких металів сорбентом, отриманим з використання активатора карбонізації $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$

Для фосфорилування деревини часто використовують ортофосфору кислоту у суміші з карбамідом для зниження деструктивної дії кислоти на лігноцелюлозний матеріал [369].

Криві залежності сорбції Cu^{2+} і Ni^{2+} від співвідношення $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$:соснова тирса і присутності карбаміду при фосфорилуванні за різної тривалості карбонізації показані на рис 4.29 і 4.30.

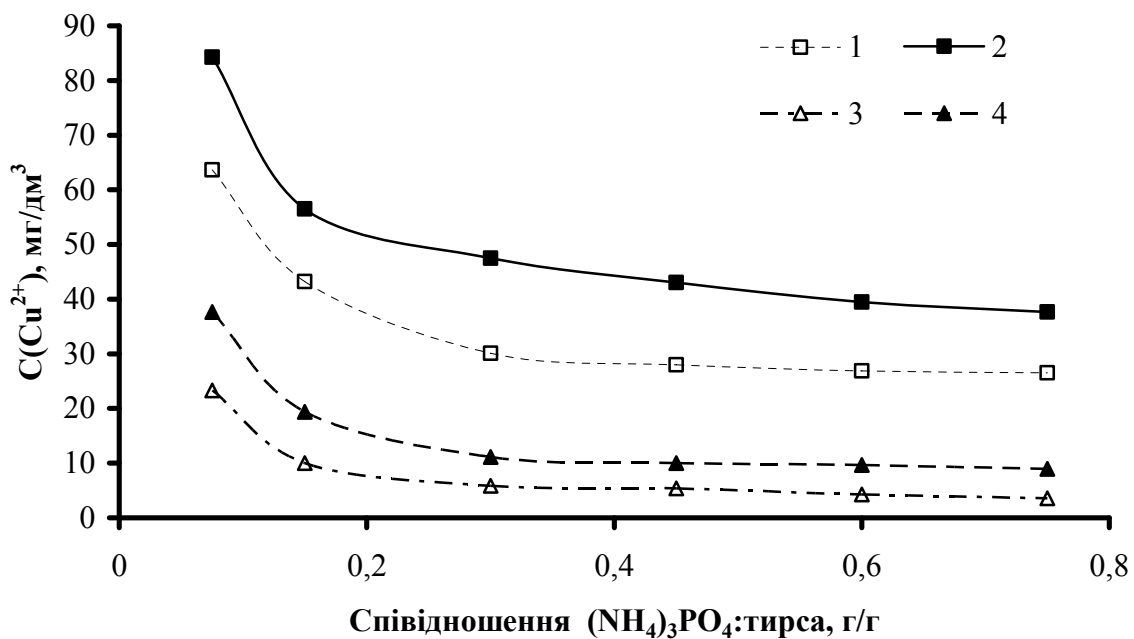


Рис. 4.29. Залежність залишкової концентрації Cu^{2+} від співвідношення $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$:тирса при фосфорилуванні та від тривалості карбонізації ($C_{\text{поч.}} = 165 \text{ мг/дм}^3$): 1, 2 – сорбенти отримані у відсутності карбаміду; 3, 4 – сорбенти отримані з додаванням 5% карбаміду; 1, 3 – тривалість карбонізації 1 год; 2, 4 – тривалість карбонізації 5 год.

Вилучення металів було кращим при меншій тривалості термічної обробки. Нижчих концентрацій металу досягали у випадку сорбентів, отриманих карбонізацією в присутності карбаміду.

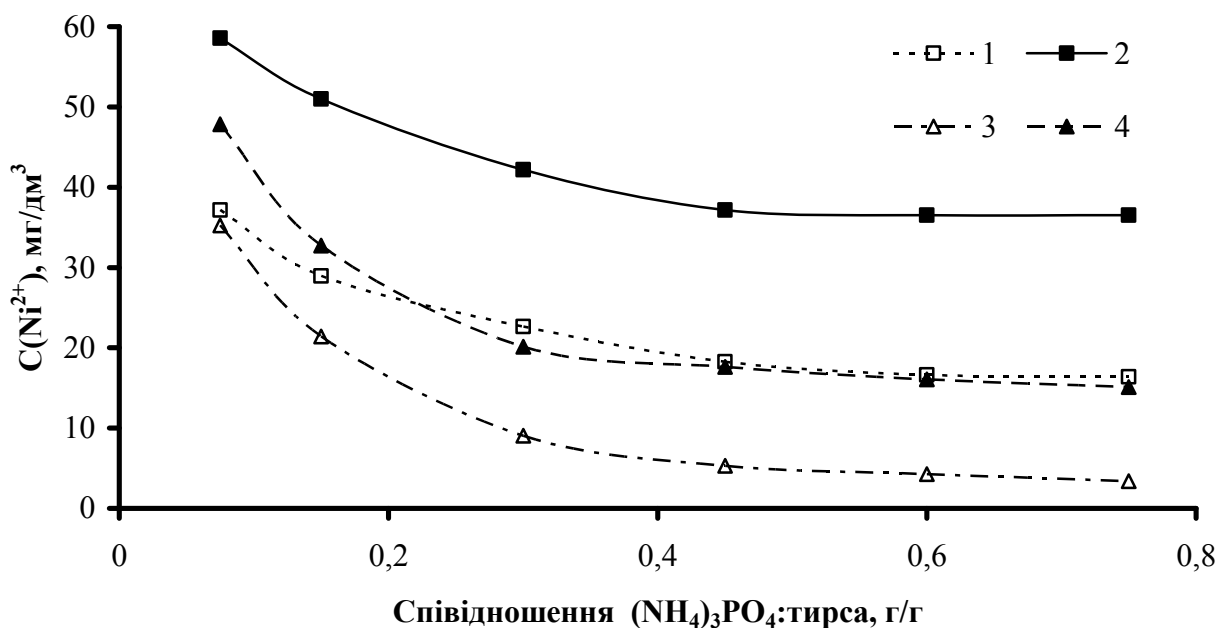


Рис. 4.30. Залежність залишкової концентрації Ni^{2+} від співвідношення $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$:тирса при фосфорилуванні та від тривалості карбонізації ($C_{\text{поч.}} = 100 \text{ мг/дм}^3$): 1, 2 – сорбенти отримані у відсутності карбаміду; 3, 4 - сорбенти отримані з додаванням 5% карбаміду; 1, 3 – тривалість карбонізації 1 год; 2, 4 - тривалість карбонізації 5 год.

У процесі сорбції металів рН знижувалася з 5,12 до 3,05-3,82 для Cu^{2+} і з 5,38 до 3,5-4,9 для Ni^{2+} . У випадку сорбентів, отриманих при карбонізації протягом 1 год, зниження рН було меншим. Глибина зниження збільшувалася при зростанні співвідношення $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$: тирса, а також при збільшенні тривалості карбонізації. У розчинах з сорбентами, отриманими у присутності карбаміду, зниження рН було меншим, ніж у його відсутності.

Порівнюючи зниження концентрацій іонів Cu^{2+} і Ni^{2+} і зміну рН у процесі сорбції, слід відмітити, що найбільша різниця спостерігається у випадку сорбентів, отриманих при низькому вмісті активатора карбонізації – 1,5 і 3%. З ростом % активатора у модифікуючому розчині різниця концентрації становила 2-5 мг/дм^3 . При вилученні Cu^{2+} модельні розчини підкислювалися більш помітно, ніж при вилученні Ni^{2+} , що може певною мірою свідчити про

зміну балансу механізмів фіксації металів поверхневими групами сорбентів – катіонний обмін і комплексоутворення.

Порівнюючи зростання концентрації протонів і зниження концентрації металів під час сорбції можна помітити (табл. 4.24 і 4.25), що частка металів, яка вилучається з розчинів на катіонообмінних центрах, відносно невелика: сягала 25% при сорбції Cu^{2+} і найбільше зростала у випадку сорбентів з тривалим часом карбонізації.

Таблиця 4.24 – Зміна частки Cu^{2+} , вилученої з розчинів за рахунок іонного обміну за різної тривалості карбонізації

Співвіднош. (NH_4) ₃ PO ₄ :тирса, г/г	1 год			5 год		
	$\Delta\text{C}(\text{H}^+)$, ммоль- екв/дм ³	$\Delta\text{C}(\text{Cu}^{2+})$ ммоль- екв/дм ³	частка іон. обміну, %	$\Delta\text{C}(\text{H}^+)$, ммоль- екв/дм ³	$\Delta\text{C}(\text{Cu}^{2+})$ ммоль- екв/дм ³	частка іон. обміну, %
Карбонізація у відсутності карбаміду						
0,075	0,105	2,65	3,96	0,375	2,00	17,73
0,15	0,181	3,29	5,52	0,508	2,87	18,69
0,3	0,284	3,70	7,67	0,703	3,15	22,30
0,45	0,33	3,76	10,45	0,771	3,29	23,43
0,6	0,463	3,80	12,19	0,790	3,40	23,19
0,75	0,584	3,81	15,34	0,886	3,46	25,61
Карбонізація у присутності 5% карбаміду						
0,075	$5,00 \cdot 10^{-2}$	3,91	1,28	0,288	3,46	8,31
0,15	$5,13 \cdot 10^{-2}$	4,32	1,19	0,409	4,03	10,15
0,3	$6,08 \cdot 10^{-2}$	4,46	1,36	0,505	4,29	11,78
0,45	$8,79 \cdot 10^{-2}$	4,47	1,97	0,542	4,32	12,53
0,6	0,113	4,50	2,50	0,568	4,33	13,10
0,75	0,144	4,53	3,18	0,581	4,36	13,34

Таблиця 4.25 – Зміна частки Ni^{2+} , вилученої з розчинів за рахунок іонного обміну за різної тривалості карбонізації

Співвіднош. (NH_4) ₃ PO ₄ :тирса, г/г	1 год			5 год		
	$\Delta\text{C}(\text{H}^+)$, ммоль- екв/дм ³	$\Delta\text{C}(\text{Ni}^{2+})$ ммоль- екв/дм ³	частка іон. обміну, %	$\Delta\text{C}(\text{H}^+)$, ммоль- екв/дм ³	$\Delta\text{C}(\text{Ni}^{2+})$ ммоль- екв/дм ³	частка іон. обміну, %
0,075	$1,45 \cdot 10^{-3}$	2,08	0,07	$4,74 \cdot 10^{-3}$	1,35	0,35
0,15	$3,42 \cdot 10^{-3}$	2,36	0,14	$7,90 \cdot 10^{-2}$	1,61	4,90
0,3	$5,16 \cdot 10^{-3}$	2,58	0,20	0,134	1,91	7,00
0,45	$6,30 \cdot 10^{-3}$	2,73	0,23	0,162	2,08	7,76
0,6	$7,85 \cdot 10^{-3}$	2,78	0,28	0,170	2,11	8,06
0,75	$8,42 \cdot 10^{-3}$	2,79	0,30	0,174	2,11	8,25
Карбонізація у присутності 5% карбаміду						
0,075	$7,85 \cdot 10^{-3}$	2,15	0,37	$9,32 \cdot 10^{-3}$	1,72	0,54
0,15	$2,34 \cdot 10^{-2}$	2,62	0,89	$6,50 \cdot 10^{-2}$	2,23	2,91
0,3	0,108	3,04	3,55	0,170	2,66	6,37
0,45	0,122	3,17	3,84	0,241	2,75	8,77
0,6	0,147	3,21	4,59	0,271	2,80	9,68
0,75	0,162	3,24	5,00	0,312	2,84	11,00

При збільшенні часу термічної обробки, очевидно, вуглецевий матеріал окислювався більше, що призводило до зростання поверхневої концентрації карбоксильних катіонобмінних груп. Роль карбаміду у реакціях фосфорної кислоти з лігноцелюлозним матеріалом полягає у поглибленні фосфорилування.

Частину наважок соснової тирси перед карбонізацією було просочено розчином, що містив 10% (NH_4)₃PO₄ і 5% карбаміду (сорбент ТМ-4) і досліджено сорбційні властивості отриманого вуглецевого матеріалу в H^+ - і Na^+ -формах по ефективності вилучення іонів міді з розчинів (табл. 4.26).

Таблиця 4.26. Порівняння сорбційних властивостей зразків сорбентів ТМ-3 і ТМ-4 в H^+ - і Na^+ -формі.

№	Сорбент	Форма	$C(Cu^{2+})_{поч.}$, мг/дм ³	$pH_{поч.}$	$pH_{кін.}$	a , мг/г
1	ТМ-3	H^+	153	5,43	3,37	8,86
2		Na^+			3,98	9,76
3	ТМ-4	H^+			3,66	9,58
4		Na^+			4,73	10,66

При переході з H^+ -форми в Na^+ -форму питома сорбція зростає.

Було проведено дослідження залежності ефективності вилучення іонів міді при різних температурах модельних розчинів (рис. 4.31). З підвищенням температури з 20 до 40 °С рівноважна концентрація знижувалася з 70,7 до 46,8 мг/дм³.

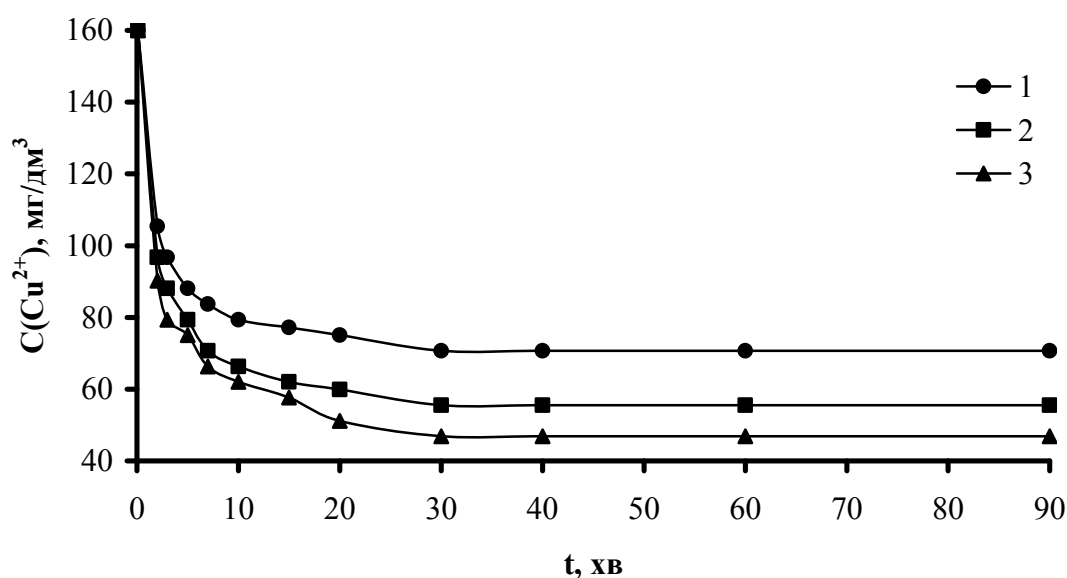


Рисунок 4.31 – Зміна концентрації Cu^{2+} з часом при сорбції сорбентом ТМ-3 за різних температур: 1 – 20 °С; 2 – 30 °С; 3 – 40 °С

Після обробки отриманих даних відповідно до кінетичних моделей псевдо-першого і псевдо-другого порядків (рис 4.32 і 4.33), було отримано рівняння лінійної апроксимації. Кінетика сорбції найкраще описується моделлю псевдо-другого порядку, з якої було розраховано параметри моделі (табл. 4.27).

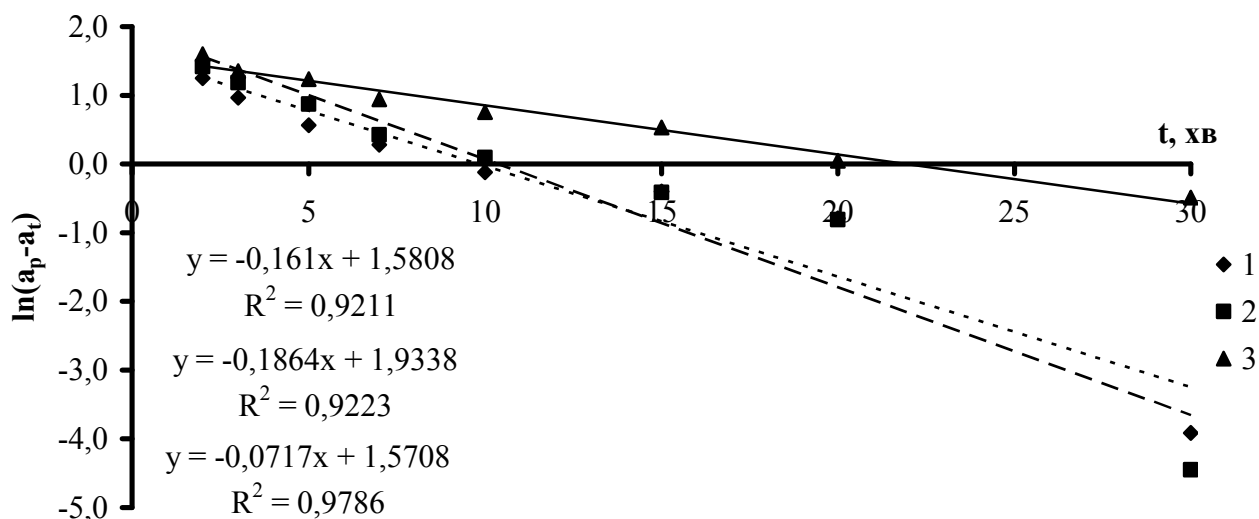


Рисунок 4.32 – Графіки у координатах $\ln(a_p - a_t) - t$ для кінетичної моделі 1-го порядку: 1 – 20 °C; 2 – 30 °C; 3 – 40 °C

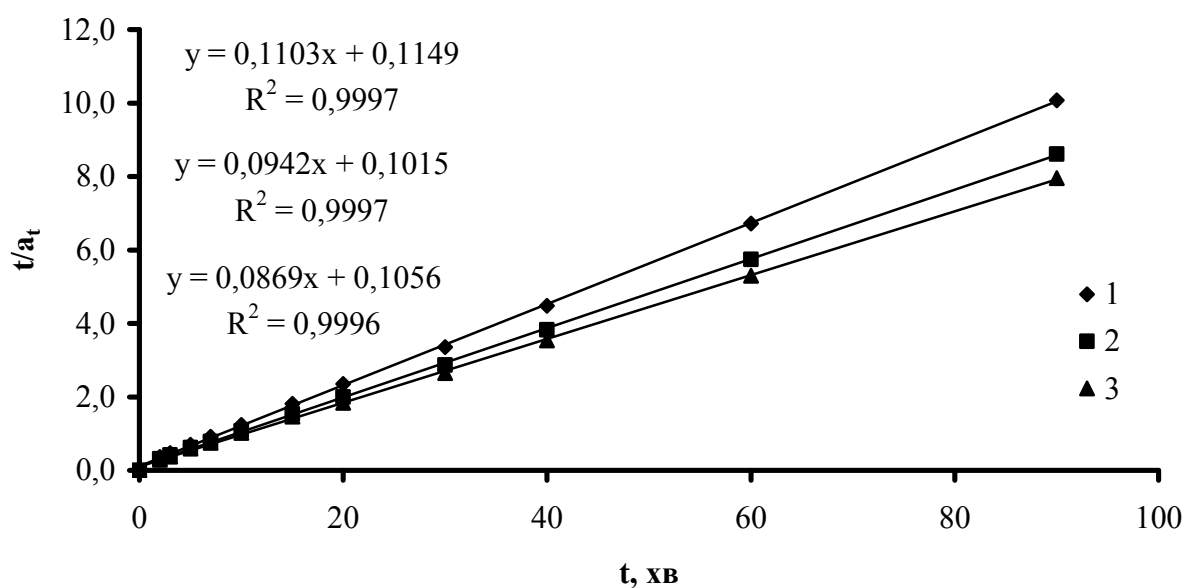


Рисунок 4.33 – Графік у координатах $t/a_t - t$ для кінетичної моделі 2-го порядку: 1 – 20 °C; 2 – 30 °C; 3 – 40 °C

Таблиця 4.27 – Параметри кінетичної моделі псевдо-другого порядку сорбції Cu^{2+} на ТМ-3 при різних температурах

T, K	a_e експ., мг/г	k_2 , г/(мг·хв)	a_e , мг/г	h , мг/(г·хв)	R^2
293	8,93	0,1059	9,07	8,70	0,9997
303	10,45	0,0875	10,61	9,47	0,9997
313	11,32	0,0715	11,51	9,85	0,9996

Оскільки кінетична модель псевдо-другого порядку більш точно описує процес сорбції міді, її константи швидкості k_2 були використані для розрахунку енергії активації сорбції за допомогою рівняння Арреніуса з графічної залежності у координатах $\ln k_2 - 1/T$ (рис. 4.34).

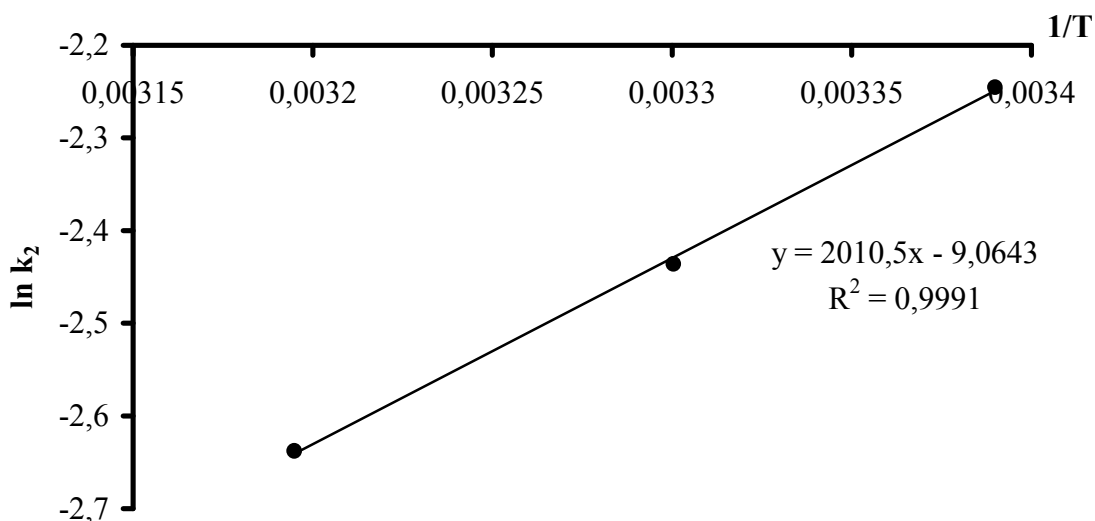


Рисунок 4.34 – Графік у координатах $\ln k_2 - 1/T$ для адсорбції Cu^{2+} на сорбенті ТМ-3

Величина енергії активації в межах 5-40 кДж/моль вказує на те, що процес контролюється дифузією. Розраховане значення величини енергії активації сорбції для фосфорильованого вуглецевого сорбенту складало 16,72 кДж/моль, що є підтвердженням, що йони міді утримуються на поверхні фосфорильованого сорбенту переважно за рахунок фізичної сорбції.

4.3.3. Дослідження впливу солей Ca^{2+} на сорбцію іонів Cu^{2+} фосфорильованим вуглецевим сорбентом

Як відомо, присутність інших електролітів, особливо іонів жорсткості, суттєво впливає на ступінь вилучення іонів важких металів у процесах, де одним з механізмів є іонний обмін. За значного надлишку солей кальцію досягнути помітного зниження вмісту іонів міді у катіонообміннику практично неможливо [18].

Ефективність вилучення міді в присутності солей кальцію сорбентом ТМ-3 в H^+ -формі зменшилася на третину при зростанні концентрації Ca^{2+} з 50 мг/дм^3 до $\sim 1 \text{ г/дм}^3$ (співвідношення $[Ca^{2+}] : [Cu^{2+}] = 6:1$) (табл. 4.28).

Таблиця 4.28. Ефективність вилучення Cu^{2+} з водних розчинів сорбентом ТМ-3 в H^+ -формі в присутності Ca^{2+} ($C(Cu^{2+}_{\text{поч.}}) = 154 \text{ мг/дм}^3$)

$C(Ca^{2+}_{\text{поч.}})$, мг/дм ³	$C(Ca^{2+}_{\text{кінц.}})$, мг/дм ³	$\Delta C(Ca^{2+})$	$C(Cu^{2+}_{\text{кінц.}})$, мг/дм ³	$a_{Cu^{2+}}$, мг/г	$a_{Ca^{2+}}$, мг/г	$pH_{\text{п. оч.}}$	$pH_{\text{кінц.}}$	ΔpH
0	–	–	66,1	8,79	–	5,86	3,65	2,21
50	0	50	69,8	8,42	4,8	5,91	3,57	2,34
110	49	61	77,0	7,70	6,1	5,96	3,50	2,46
150	89	61	80,6	7,34	6,1	5,96	3,42	2,54
250	178	72	84,2	6,98	7,2	6,00	3,35	2,65
480	407	73	91,5	6,25	7,3	6,09	3,3	2,86
970	895	75	98,7	5,53	7,5	6,16	3,26	2,83

При цьому залишкова концентрація кальцію зменшувалася на відносно сталу величину в діапазоні $50\text{-}75 \text{ мг/дм}^3$, яка мало залежала від початкового його вмісту. Тобто, йони Ca^{2+} при зростанні їх концентрації поступово займають всю доступну іонообмінну ємність, яка є відносно невеликою, а Cu^{2+} витісняється з карбоксильних катіонообмінних центрів і фіксується на поверхні сорбенту за механізмами катіонного обміну на фенольних кислотних центрах, а також за рахунок хелатоутворення і донорно-акцепторної взаємодії. Реакції осадження при взаємодії з гідроксогрупами целюлозного сорбенту при цьому малоймовірні, оскільки рН розчинів під час сорбції знижується.

При вилученні Cu^{2+} в присутності Ca^{2+} сорбент ТМ-4 також проявив вищу сорбційну здатність по іонам міді в присутності різних концентрації солей жорсткості, порівняно з активацією без карбаміду (табл. 4.29) і показав кращу ефективність очистки (рис. 4.35).

Таблиця 4.29. Ефективність вилучення Cu^{2+} з водних розчинів сорбентом ТМ-4 в H^+ -формі в присутності Ca^{2+} ($C(\text{Cu}^{2+}_{\text{поч.}}) = 154 \text{ мг/дм}^3$)

$C(\text{Ca}^{2+}_{\text{поч.}})$, мг/дм ³	$C(\text{Ca}^{2+}_{\text{кінц.}})$, мг/дм ³	$\Delta C(\text{Ca}^{2+})$	$C(\text{Cu}^{2+}_{\text{кінц.}})$, мг/дм ³	$a \text{ Cu}^{2+}$, мг/г	$a \text{ Ca}^{2+}$, мг/г	$\text{pH}_{\text{поч.}}$	$\text{pH}_{\text{кінц.}}$	ΔpH
0	–	–	44,5	10,95	–	5,86	4,82	1,04
50	10	40	48,1	10,59	4,0	5,91	3,92	1,99
110	57	53	55,3	9,87	5,1	5,96	3,75	2,21
150	98	52	58,9	9,51	5,1	5,96	3,71	2,25
250	201	49	62,5	9,15	4,2	6,00	3,66	2,34
480	428	52	69,8	8,42	5,3	6,09	3,63	2,46
970	914	56	78,8	7,52	4,5	6,16	3,64	2,52

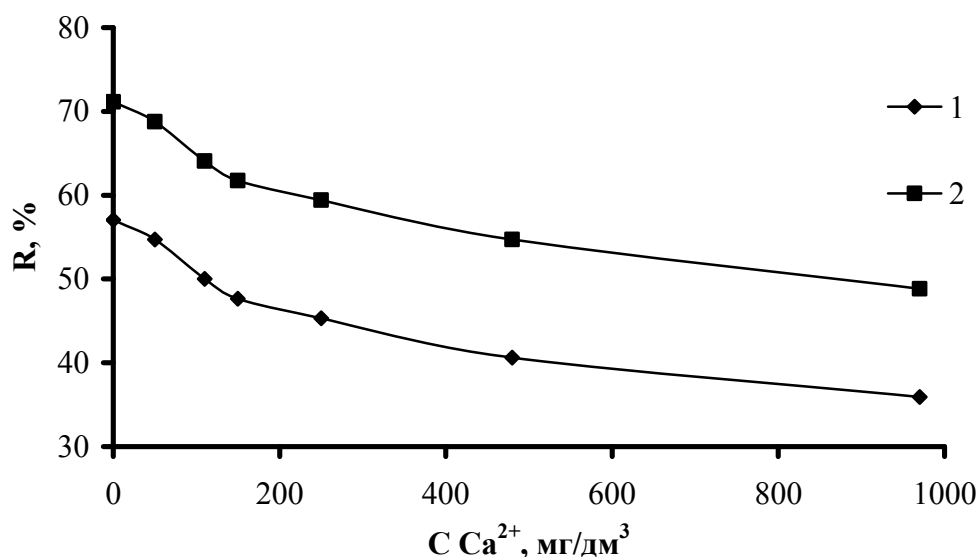


Рисунок 4.35 – Залежність ступеня вилучення Cu^{2+} фосфорильованими вуглецевими сорбентами від концентрації Ca^{2+} ($C(\text{Cu}^{2+}_{\text{поч.}}) = 154 \text{ мг/дм}^3$):

1 – ТМ-3; 2 – ТМ-4

Порівнюючи дані табл. 4.28 і 4.29, питома сорбційна ємність по Cu^{2+} була приблизно на 2 мг/г вища при кожній з концентрацій кальцію, при цьому падіння рН було меншим, особливо за нижчих концентрацій кальцію, а концентрація Ca^{2+} зменшувалася на меншу величину – 40-56 мг/дм³ в усьому досліджуваному діапазоні. Очевидно, присутність карбаміду під час

модифікації позитивно впливає на сорбційні властивості отриманих матеріалів [55].

У табл. 4.30 наведено коефіцієнти розподілу Cu^{2+} і Ca^{2+} та коефіцієнти розділення при їх одночасній присутності на фосфорильованих вуглецевих сорбентах, отриманих з різними активаторами карбонізації.

Таблиця 4.30. Коефіцієнти розподілу (K_d) та коефіцієнти розділення Cu^{2+} і Ca^{2+} ($C(\text{Cu}^{2+}_{\text{поч.}}) = 154 \text{ мг/дм}^3$)

C $\text{Ca}^{2+}_{\text{поч.}}$ мг/дм ³	Коеф. надл. Ca^{2+}	ТМ-4			ТМ-3		
		$K_d(\text{Cu}^{2+})$	$K_d(\text{Ca}^{2+})$	К розд.	$K_d(\text{Cu}^{2+})$	$K_d(\text{Ca}^{2+})$	К розд.
0	0	246	–	–	133	–	–
50	0,3	220	400	0,6	121	–	–
110	0,7	178	86,4	2,1	100	124,5	0,8
150	1,0	161	51,5	3,1	91	68,5	1,3
250	1,6	146	20,2	7,2	83	40,4	2,0
480	3,1	121	12,4	9,7	68	17,9	3,8
970	6,3	95	4,9	19,6	56	8,4	6,7

У обох випадках з ростом концентрації кальцію коефіцієнти розподілу Cu^{2+} і Ca^{2+} знижуються, однак для міді він падає повільніше, що відображається у зростанні коефіцієнта розділення. У разі використання активатора суміші карбаміду з фосфатом амонію $K_{\text{розд.}}$ втричі більший, ніж у випадку використання тільки фосфату амонію. Тобто, введення карбаміду при карбонізації лігноцелюлозної сировини сприяє зростанню селективності отриманого сорбента по відношенню до іонів важких металів.

Вплив концентрації іонів Ca^{2+} на коефіцієнт розподілу іонів Cu^{2+} (K_d) між водним розчином і сорбентом описується емпіричною лінійною залежністю у логарифмічних координатах ($\lg K_d$) – ($-\lg C(\text{Me}^{m+})$) з високим коефіцієнтом кореляції (рис. 4.36).

$$\lg K_d = \text{const} - n (\lg C\text{Me}^{m+})$$

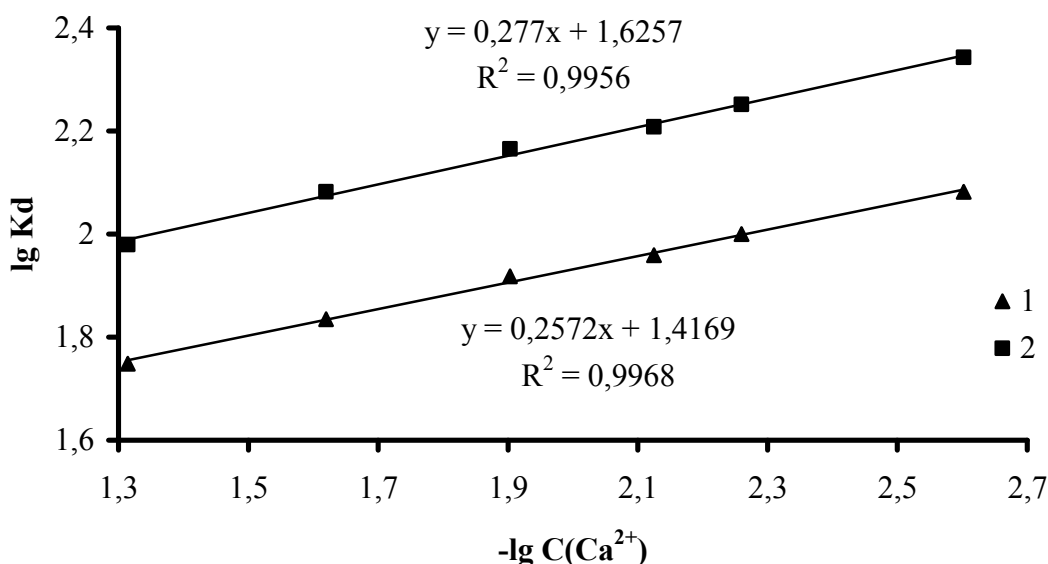


Рисунок 4.36 – Залежність сорбції іонів Cu^{2+} фосфорильованими вуглецевими сорбентами від концентрації іонів Ca^{2+} в координатах $(\lg K_d) - (-\lg C(\text{Ca}^{2+}))$: 1 – ТМ-3; 2 – ТМ-4

За умови сорбції міді виключно за рахунок іонного обміну і повного стехіометричного витіснення одним катіоном іншого з катіонообмінних активних центрів $n = 1$. Значення *const* відмінне від 0 означає, що іони міді вилучаються з розчину сорбентами не лише за рахунок іонного обміну, і чим більша ця відмінність, тим більша частка некатіонообмінного (специфічного) зв'язування металу.

Оскільки обидві залежності коефіцієнту розподілу міді від концентрації кальцію лінійні у логарифмічних координатах, мають близькі величини кута нахилу і високі значення коефіцієнту детермінації, це може означати, що мідь витісняється саме з кислотних (карбоксильних і фосфатних) іонообмінних центрів, в той час як вона утримується на специфічних центрах сорбції. За інших рівних умов також можна зробити висновок, що в обох зразках кількість катіонообмінних центрів близька.

Чотирикратна відмінність експериментально отриманих значень n від 1 вказує на складний характер взаємодії іонів у гетерогенній системі, яка, крім власне катіонів міді і кальцію та кислотних центрів сорбентів, включає також

протони, які виділяються у іонообмінних реакціях, та аніони солей і аніоноактивні центри сорбентів.

Отже, при сорбції катіонів d-металів повинні бути враховані два чинники: катіони металу Me^{2+} термодинамічно стійкі тільки в кислому середовищі при $pH < 7$ (при вищих pH вони утворюють малорозчинні гідроксиди), і протон, як сильний електроноакцептор, буде витіснити катіони металів з їх комплексів при $pH < 3$. Тому інтервал кислотності, сприятливий для сорбції катіонів металу, буде обмежений діапазоном pH 3-7 і в цій області pH сорбція важких металів лігноцелюлозним сорбентом буде визначатися природою сорбційних центрів гідроксильних і карбоксильних груп лігноцелюлозного матеріалу і електронодонорних N-, S- та P-містких груп, прищеплених внаслідок хімічної чи фізико-хімічної модифікації.

На думку авторів [422, 423], міцність зв'язування іонів металів залежить від природи функціональних груп целюлози, а механізм сорбції іонів важких металів на фосфоровмісному целюлозному волокнистому сорбенті полягає в значному накладанні хімічної адсорбції на фізичну. Основним механізмом процесу є іонний обмін, що супроводжується утворенням комплексних сполук.

4.3.4. Десорбція іонів Cu^{2+} розчинами кислот, солей та комплексоутворювачів

Для дослідів з десорбції наважку сорбенту ТМ-4 витримали протягом доби у розчині $CuSO_4$ з концентрацією Ca^{2+} 500 мг/дм³, при цьому величина питомої сорбції становила 10,2 мг/г. Через колонки з наважками насиченого сорбенту пропускали елюенти, які здатні витіснити сорбовані іони міді як за рахунок іонного обміну (H_2SO_4 , $CaCl_2$), так і за механізмом комплексоутворення (Трилон Б, $(NH_4)_2C_2O_4$). Криві елюювання показані на рис. 4.37.

Очевидно, 0,01 М кислота і розчин солі кальцію не спричиняють помітної десорбуючої дії. Криві практично зливаються і концентрація Cu^{2+} в елюаті не перевищувала 1 мг/дм³, а частка десорбованих іонів міді не перевищувала 1%.

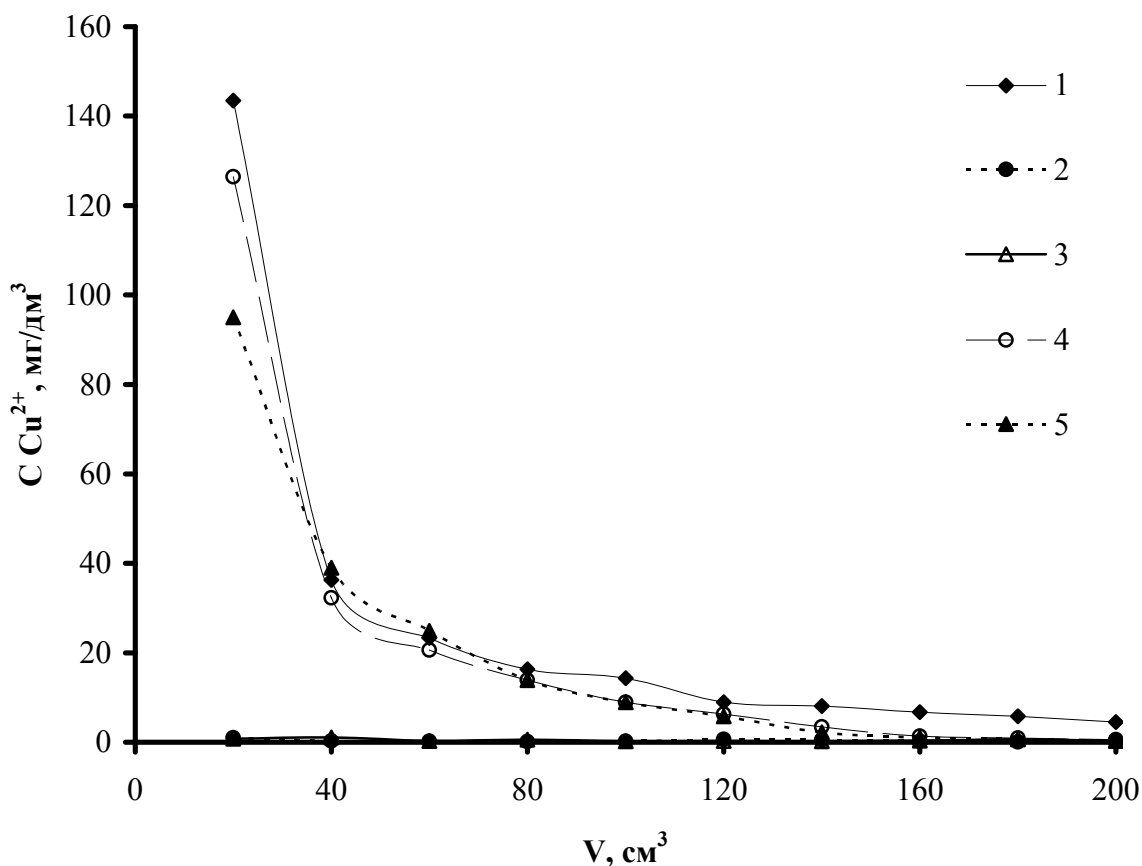
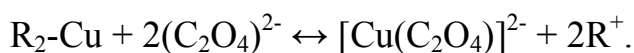
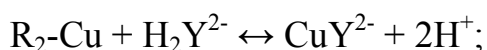


Рисунок 4.37 – Залежність десорбції іонів Cu^{2+} з ТМ-4 від типу та об'єму елюенту ($m = 1$ г, $h = 7$ см, $d = 1$ см, шв. пропускання 0,4 м/год): 1 – H_2SO_4 0,1М; 2 – H_2SO_4 0,01М; 3 – Ca^{2+} 500 мг/дм³; 4 – Трилон Б 0,1 моль екв/дм³; 5 – $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 1 моль-екв/дм³

Значно більш помітний десорбуючий вплив мали розчини комплексоутворювачів. Це пов'язано з тим, що іони Cu^{2+} утворюють досить міцні трилонатний і оксалатний комплекси, які мають логарифми констант стійкості 18,8 і 10,3 відповідно.

У загальному вигляді процес десорбції можна описати рівняннями:



Очевидно, що константи стійкості фосфатних комплексів міді на поверхневих групах сорбенту та міцність утримування на іонообмінних центрах менші констант стійкості з комплексоутворювачами, тому і спостерігається десорбція.

Найкращу десорбуючу здатність показав 0,1 М розчин H_2SO_4 . Тобто, більш концентрований розчин кислоти витісняв іони Cu^{2+} як з карбоксильних і фосфатних катіонообмінних центрів, так і з центрів, де іони Cu^{2+} були зв'язані у комплекси з поверхневими активними центрами сорбенту. У табл. 4.31 показані розраховані результати десорбції для кожної порції елюатів.

Таблиця 4.31 – Ефективність десорбції іонів Cu^{2+} з ТМ-4 різними елюентами (питома ємність 10,2 мг Cu^{2+} /г)

№	V елюату, см ³	m, мг Cu в пробах елюатів				
		H_2SO_4 0,01 М	Ca^{2+} 500 мг/дм ³	$(NH_4)_2C_2O_4$ 1 моль- екв/дм ³	Трилон Б 0,1 моль- екв/дм ³	H_2SO_4 0,1 М
1	20	0,02	0,02	1,90	2,53	2,87
2	40	0,01	0,02	0,78	0,65	0,73
3	60	0,00	0,01	0,50	0,41	0,47
4	80	0,00	0,01	0,28	0,28	0,33
5	100	0,00	0,00	0,18	0,18	0,29
6	120	0,01	0,01	0,12	0,13	0,18
7	140	0,01	0,00	0,04	0,07	0,16
8	160	0,004	0,01	0,02	0,03	0,13
9	180	0,001	0,01	0,01	0,02	0,12
10	200	0,001	0,01	0,01	0,01	0,09
Σ m, мг		0,06	0,91	3,84	4,29	5,36
% десорбції		0,6	0,9	37,6	42,1	52,5

Як видно з таблиці, для останніх трьох елюентів половина десорбованої міді вимивалася з першою порцією елюату. Повної десорбції не спостерігалось. Для більш повного вилучення сорбованих іонів Cu^{2+} слід збільшити час контакту елюентів з насиченим металом сорбентом і використовувати більш концентрований розчин кислоти.

Висновки до розділу 4

1. Досліджено залежність сорбції важких металів від часу контакту при різних температурах, побудовано ізотерми сорбції важких металів на модифікованих лігноцелюлозних сорбентах. Встановлені величини граничної питомої ємності по Cu^{2+} становили: Т – 7,5 мг/г, ТМ-1 – 12,1 мг/г, ТМ-2 – 19,3 мг/г, ТМ-3 в H^+ - і Na^+ -формах – 13,6 і 20,2 мг/г відповідно. Для всіх зразків модифікованих сорбентів процес сорбції найкраще описується кінетичним рівнянням псевдо-другого порядку і рівнянням ізотерми Ленгмюра.

2. Вилучення важких металів модифікованими лігноцелюлозними сорбентами найкраще протікає при рН 4-7 і значною мірою залежить від природи сорбційних центрів лігноцелюлозного матеріалу, які містять гідроксильні і карбоксильні, а також електронодонорні N-, S- та P-місткі груп, прищеплені в результаті хімічної чи фізико-хімічної модифікації.

3. Досліджено вплив Na^+ , Ca^{2+} і Fe^{3+} як сторонніх електролітів на сорбцію важких металів з водних розчинів. Лужні метали не впливають на ефективність вилучення важких металів. Зменшення частки іонного обміну і збільшення частки комплексоутворення як домінуючого механізму зв'язування іонів важких металів модифікованими лігноцелюлозними сорбентами призводить до зменшення негативного впливу іонів лужноземельних металів, присутніх в природних і стічних водах, на ефективність вилучення важких металів з водних середовищ. Присутність трьохвалентного заліза значно пригнічує сорбцію міді аж до повного припинення.

4. Основним механізмом у вилученні іонів міді фосфорильованими вуглецевими сорбентами є хелатоутворення з неподіленими електронними

парами кисню, нітрогену, фосфору; на катіонний обмін припадало 8-11% видаленого металу. Сорбція краще протікала у випадку використання як активатора суміші 10%-го $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ і 5%-го карбаміду з наступним переведення отриманого вуглецевого сорбенту в Na^+ -форму. Процес вилучення іонів Cu^{2+} зразками фосфорильованих вуглецевих сорбентів виявився менш чутливим до присутності іонів Ca^{2+} .

5. У присутності розчинних органічних сполук (гуматів) сорбція важких металів сосною тирсою значно зменшується. Сорбція важких металів модифікованою карбамідом тирсою була дещо кращою, ніж немодифікованою, хоча різниця в залишкових концентраціях була значно меншою при зростанні концентрації гуматів.

6. Метали, адсорбовані модифікованими лігноцелюлозними сорбентами, десорбуються значно менше, порівняно з немодифікованою вихідною сировиною, тобто зростає загальна ефективність вилучення металів з води.

7. Іони Cu^{2+} , сорбовані ТМ-4, помітно десорбуються при пропусканні через сорбент 0,1 М H_2SO_4 , 0,1 моль-екв/дм³ Трилону Б або 1 моль-екв/дм³ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, в той час як розчини 0,01 М H_2SO_4 і 500 мг/дм³ CaCl_2 помітної десорбуючої дії не спричиняють (десорбція < 1%).

РОЗДІЛ 5. ОЧИЩЕННЯ ВОДИ КОМПОЗИЦІЙНИМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВІ ЦЕОЛІТІВ І ФЕРИТІВ

Однією з найбільш серйозних проблем, що обмежують ефективність вилучення важких металів при їх низьких концентраціях, є складний хімічний склад промислових стічних і оборотних вод. Перспективним рішенням цієї проблеми є розробка і впровадження нових, більш досконалих сорбційних матеріалів, селективних до тих чи інших іонів металів, практичне використання яких дозволить домогтися ефективного вилучення цільових компонентів з розчинів самого різного сольового складу. Особливу перспективу в зв'язку з цим мають композиційні сорбенти, які складаються з пористої матриці природного чи синтетичного походження, на поверхню якої нанесено активну фазу, що має високу сорбційну здатність до відношенню до тих чи інших поліютантів. Їх використання дозволить досягти бажаних результатів при більш глибокому очищенні промислових стічних вод і більш повному вилученні цінних компонентів з технологічних розчинів.

5.1. Дослідження процесу сорбції важких металів на цеолітному композиційному сорбенті

5.1.1. Кінетика, ізотерми сорбції іонів Cu^{2+} композиційним сорбентом Ц-ГК та немодифікованим цеолітом

Такі характеристики поглиначів, як сорбційна ємність, селективність, комплексоутворюючі властивості, мають важливе практичне і теоретичне значення. Для розуміння механізмів протікання процесу адсорбції необхідно знати лімітуючу стадію даного явища. Кінетичні дослідження процесів вилучення і поглинання дозволяють визначити час, необхідний для досягнення адсорбційної рівноваги "адсорбент-адсорбат".

На рис. 5.1 показана залежність сорбції Cu^{2+} від часу на вихідному цеоліті та цеоліт-гуматному композиційному сорбенті.

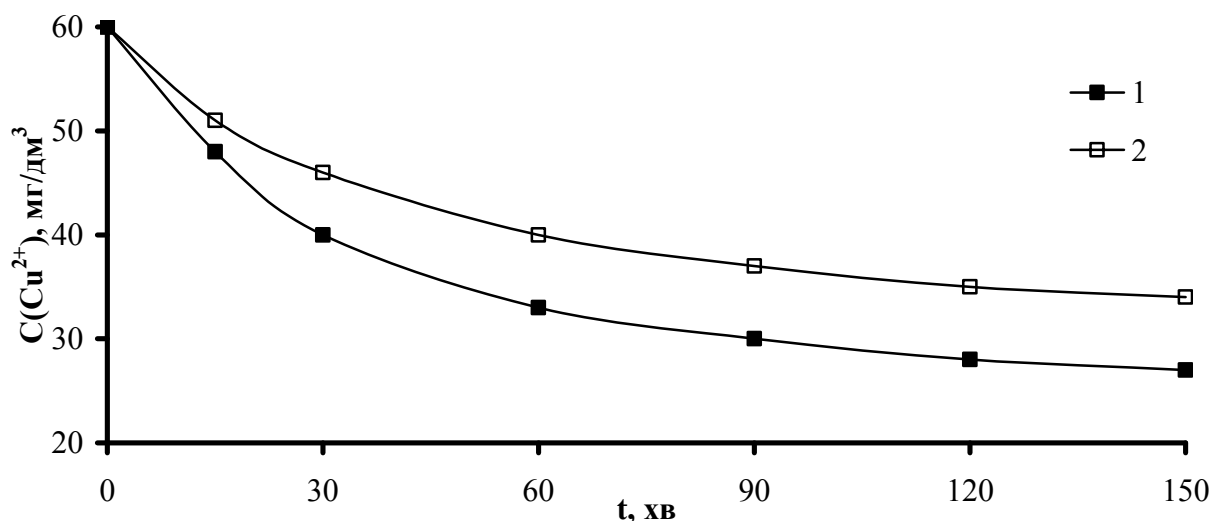


Рисунок 5.1 – Зміна концентрації Cu^{2+} від часу сорбції композиційним сорбентом Ц-ГК (1) і немодифікованим цеолітом (2)

Отримані дані були проаналізовані, використовуючи кінетичні моделі псевдо-першого, псевдо-другого порядків та дифузійної моделі Вебера-Морріса.

Графічне зображення кінетичних моделей псевдо-першого і псевдо-другого порядку у лінійному вигляді показані на рис. 5.2 і 5.3 відповідно. Розраховані параметри кінетичних моделей наведено у табл. 5.1.

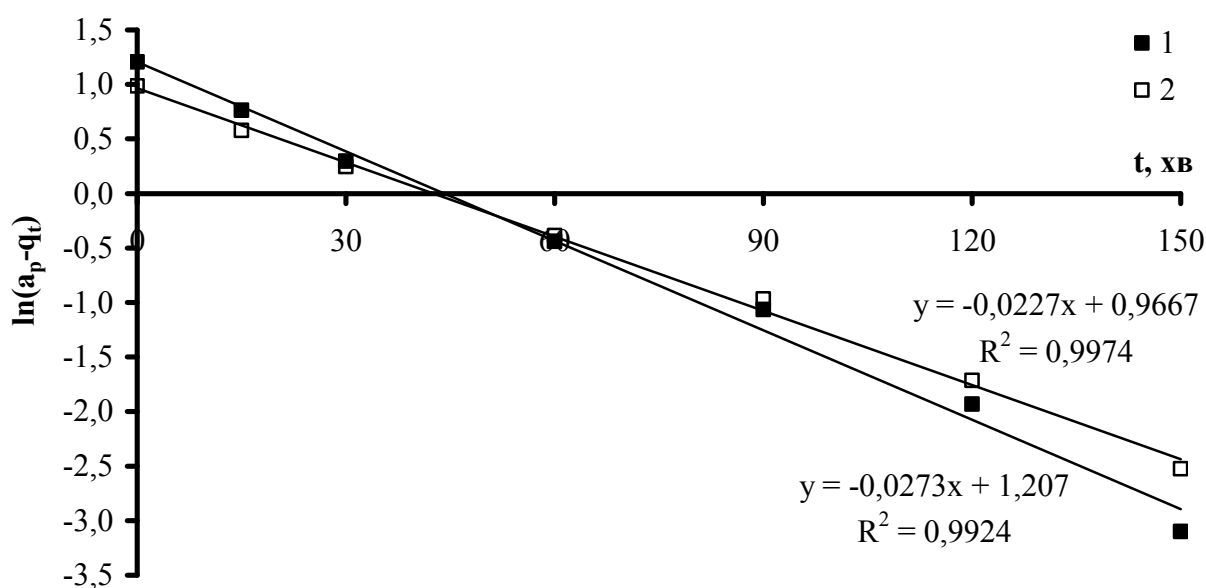


Рисунок 5.2 – Графіки у координатах $\ln(a_p - q_t) - t$ для кінетичної моделі псевдо-першого порядку: 1 – Ц-ГК; 2 – немодифікований цеоліт

Таблиця 5.1. Параметри кінетичних моделей псевдо-першого і псевдо-другого порядків для сорбції іонів Cu^{2+} композиційним сорбентом цеоліт-гумінові кислоти і необробленим цеолітом.

Цеоліт	$a_{\text{експ}}$, мг/г	Кінетична модель						
		псевдо-першого порядку			псевдо-другого порядку			
		k_1 , хв ⁻¹	$a_{\text{модель}}$, мг/г	R^2	k_2 , г/(мг·хв)	$a_{\text{модель}}$, мг/г	h , мг/(г·хв)	R^2
Ц-ГК	3,35	0,0273	3,34	0,9924	0,007665	4,05	0,13	0,9983
НЦ	2,68	0,0227	2,63	0,9974	0,007502	3,32	0,08	0,9997

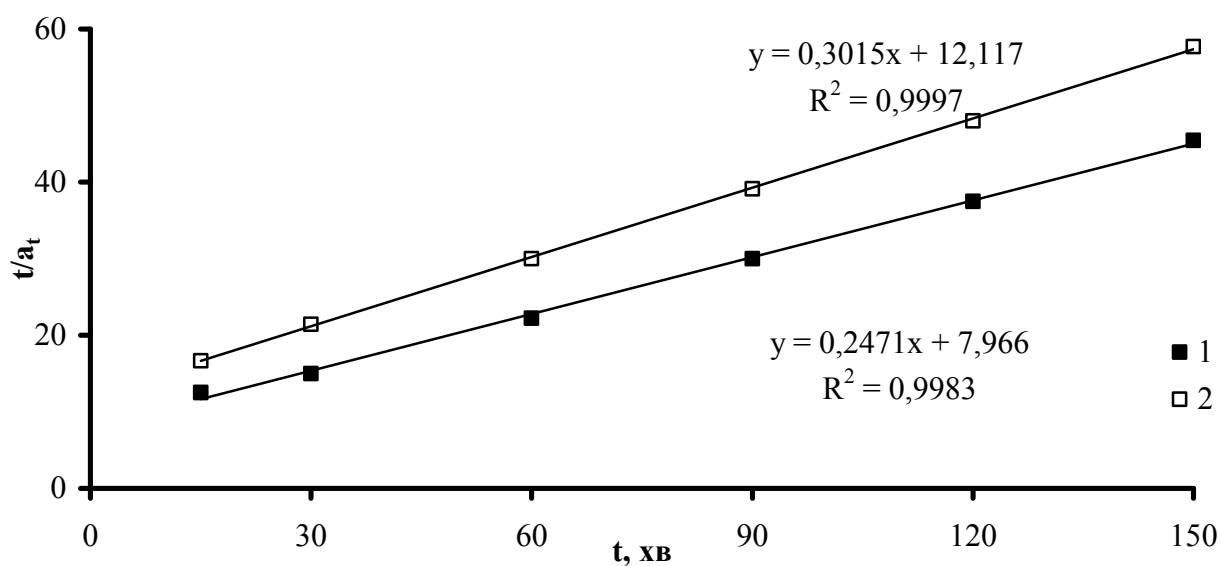


Рисунок 5.3 – Графік у координатах $t/a_t - t$ для кінетичної моделі псевдо-другого порядку: 1 – Ц-ГК; 2 – немодифікований цеоліт

Константи сорбції розраховані з рівнянь лінійної апроксимації. Обчислені значення граничної питомої сорбції близькі до експериментальних. Для всіх модельних прямих коефіцієнт детермінації $R^2 > 0,99$, що свідчить про адекватність вказаних моделей. Початкова швидкість сорбції Cu^{2+} на Ц-ГК у півтора рази вища, ніж на НЦ.

Поглинання іонів міді цеолітом відбувається у кілька стадій, загальний процес адсорбції може лімітуватися однією чи кількома стадіями: дифузійною у тонкій плівці, дифузійною у порах, адсорбцією на поверхні сорбента. Для опису механізму процесу адсорбції іонів міді на композиційному сорбенті і визначення його лімітуючої стадії була використана дифузійна модель Вебера-Морріса, яка у графічному вигляді показана на рис. 5.4.

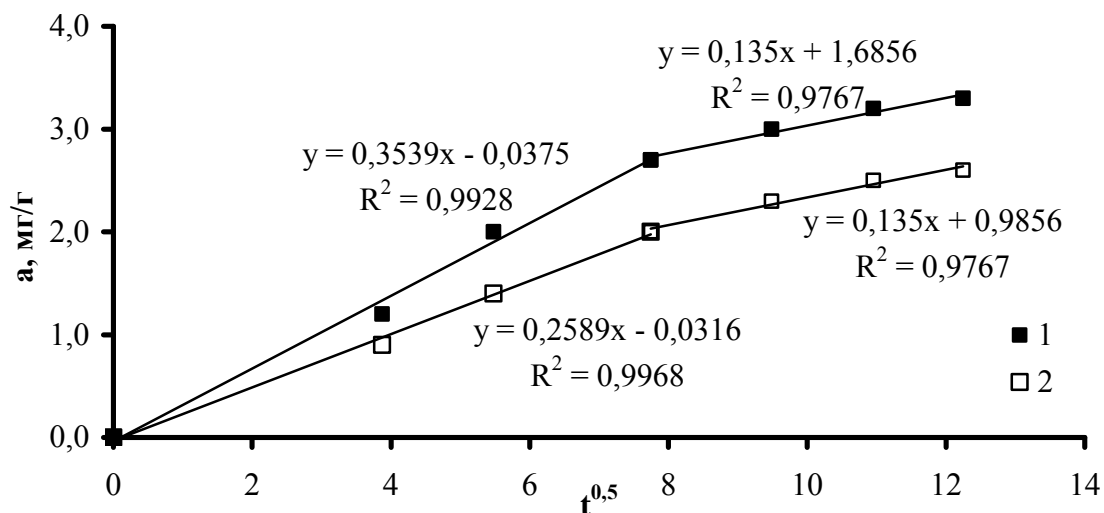


Рисунок 5.4 – Дифузійна модель Вебера-Морріса для сорбції іонів Cu^{2+} композиційним сорбентом Ц-ГК (1) і немодифікованим цеолітом (2)

В результаті апроксимації експериментальних даних виразом лінійної функції для всіх досліджених іонів важких металів виділені два прямолінійних ділянки. Перша ділянка кривих проходить через початок координат, що є доказом відсутності зовнішнього приграничного дифузійного шару на адсорбенті. Кут нахилу першої прямолінійної ділянки більше, ніж другої. Це пояснюється тим, що швидкість адсорбції іонів важких металів на початковому етапі досить висока і відбувається внаслідок зв'язування Cu^{2+} з активними центрами гумінових кислот (Ц-ГК) або іонообмінними центрами НЦ. Тому і спостерігається різниця у питомій сорбції саме в області приповерхневих пор. Далі відбувається дифузія іонів металу вглиб мікропор, з подальшим встановленням в гетерофазній системі адсорбційної рівноваги (невеликий кут нахилу другої ділянки). Кут нахилу другої ділянки у обох випадках однаковий [14]. Це наводить на думку, що обробка цеоліту гуміновими кислотами не зачіпає поверхні в глибинних структурах цеоліту. В залежності від молекулярної маси, розмір молекул гумінових кислот коливається від 2,3 до 9 нм [424]. Внаслідок просторових обмежень, гумінові кислоти лише частково проникають у мікропори, тому коефіцієнт дифузії (пропорційний куту нахилу пологих ділянок графіків) для обох сорбентів однаковий. Мідь зв'язується з

активними центрами алюмосилікату за однаковим механізмом – катіонним обміном, оскільки цеоліти є природними мінеральними катіонітами.

Отже, можна припустити, що лімітуючою стадією процесу адсорбції іонів важких металів з водних розчинів цеолітом і композиційним сорбентом Ц-ГК є дифузія іонів всередині мікропористого простору сорбентів.

Ізотерми сорбції іонів Cu^{2+} на композиційному сорбенті і немодифікованому цеоліті зображено на рис. 5.5. На немодифікованому цеоліті адсорбція проходить за рахунок іонообмінних властивостей природного цеоліту. На модифікованому цеоліті адсорбція проходить краще в першу чергу за рахунок зв'язування з карбоксильними і фенольними гідроксидними групами гумінових кислот, осаджених у порах і на поверхні сорбенту.

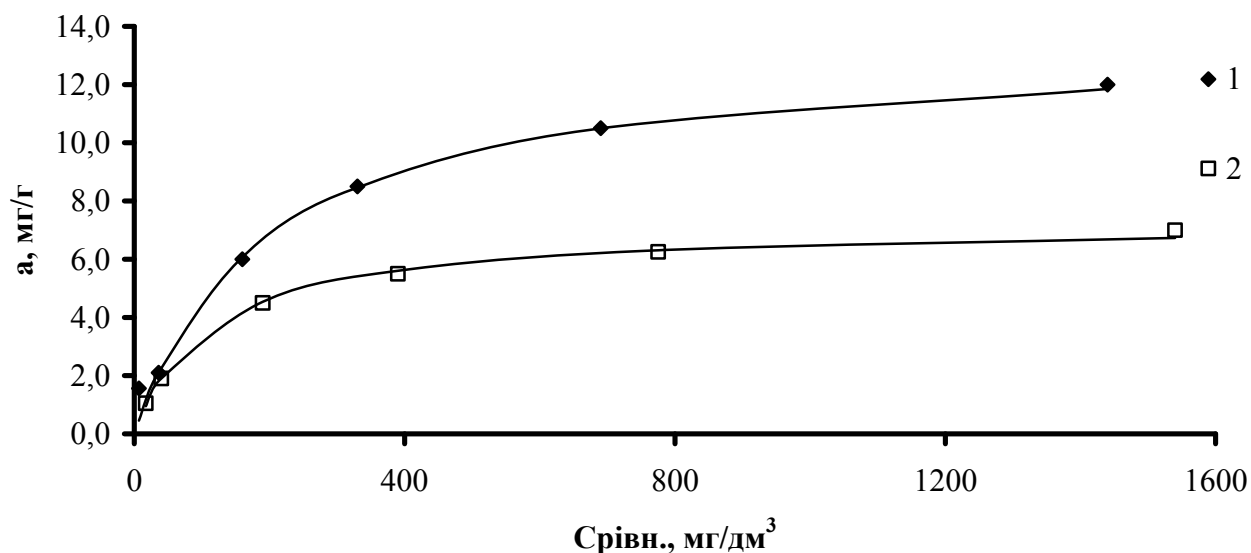


Рисунок 5.5 – Ізотерми сорбції іонів Cu^{2+} на Ц-ГК (1) і немодифікованому цеоліті (2)

Отримані дані були оброблені згідно моделей Ленгмюра і Фрейндліха, графіки яких у лінійній формі показані на рис. 5.6 і 5.7.

Модель Ленгмюра найкраще описує отримані ізотерми (має найвищі коефіцієнти детермінації R^2), що свідчить про мономолекулярну адсорбцію міді на цеолітних сорбентах. Користуючись методом найменших квадратів, були розраховані параметри моделі Ленгмюра, для обох сорбентів (табл. 5.2).

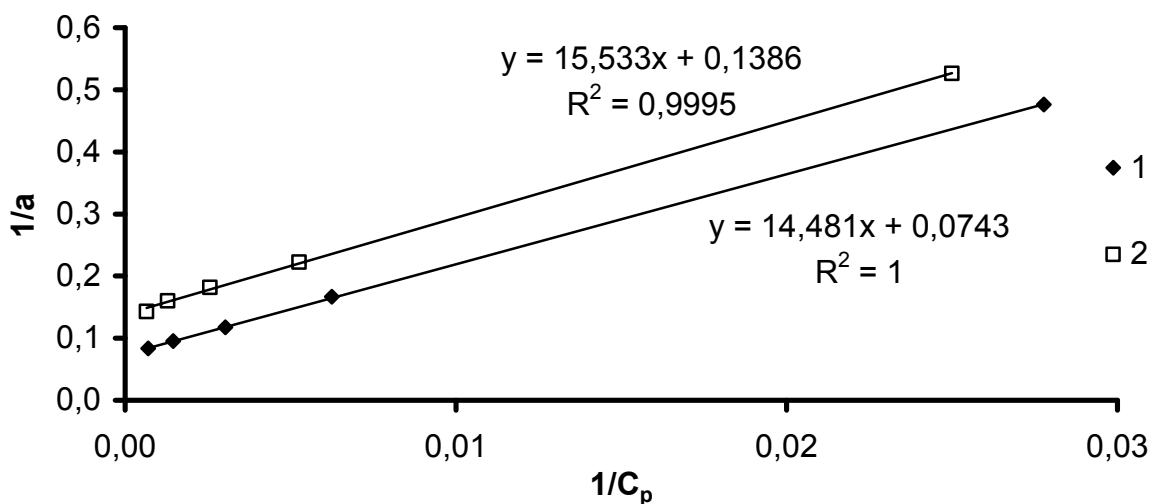


Рисунок 5.6 – Ізотерми Ленгмюра у лінійній формі для сорбції іонів Cu^{2+} на Ц-ГК (1) та немодифікованому цеоліті (2)

Таблиця 5.2. Параметри ізотерми Ленгмюра для сорбції Cu^{2+} на немодифікованому цеоліті (НЦ) та цеоліт-гуматному композиційному сорбенті (Ц-ГК).

Сорбент	$a_{\text{експ.}}$, МГ/Г	K_L	a , МГ/Г	R^2
Ц-ГК	12,05	0,085	13,46	1
НЦ	6,95	0,051	7,22	0,9995

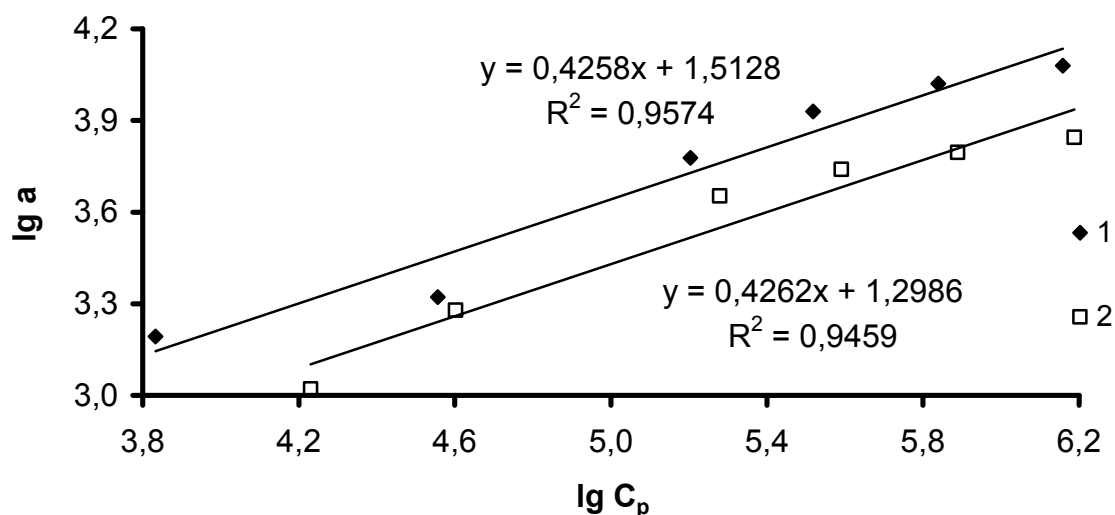


Рисунок 5.7 – Ізотерми Фрейндліха у лінійній формі для сорбції іонів Cu^{2+} на Ц-ГК (1) і немодифікованому цеоліті (2)

5.1.2. Вплив концентрації іонів Na^+ , Ca^{2+} та Fe^{3+} на процес сорбції іонів Cu^{2+} композиційним сорбентом Ц-ГК та немодифікованим цеолітом

Дослідження впливу вмісту хлоридних солей Na^+ , Ca^{2+} та Fe^{3+} на процес сорбції іонів міді проводились наважками немодифікованого цеоліту та композиційного сорбенту по 2 г з розчинів об'ємом 100 см^3 при початковій концентрації Cu^{2+} 100 мг/дм^3 , результати представлені на рис. 5.8.

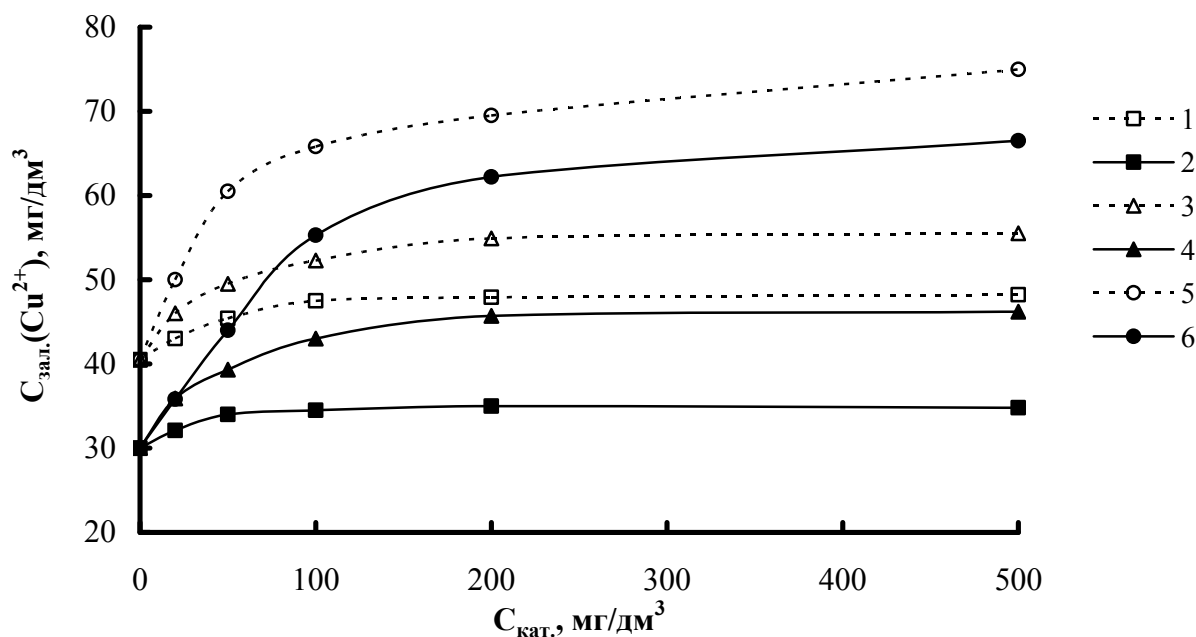


Рисунок 5.8 – Залежність залишкової концентрації іонів Cu^{2+} немодифікованим цеолітом (1, 3, 5) та Ц-ГК (2, 4, 6) (початкова концентрація Cu^{2+} 100 мг/дм^3) від вмісту іонів Na^+ (1, 2), Ca^{2+} (3, 4) та Fe^{3+} (5, 6).

Найменший вплив на процес сорбції міді зразками НЦ і Ц-ГК спостерігається у випадку присутності іонів натрію. Це, очевидно, пов'язано з недостатньою конкуруючою здатністю іона Na^+ . Натрій – однозарядний катіон, зв'язується з сорбентом за іонообмінним механізмом і легко витісняється іонами Cu^{2+} під час сорбції.

Із зростанням концентрації іонів кальцію у розчині сорбційна здатність модифікованого та немодифікованого цеоліту помітно знижується. Кальцій, як двозарядний катіон, вступає в іонообмінні реакції з кислотними центрами цеоліту та композиційного сорбенту, таким чином конкуруючи з іонами Cu^{2+} .

Тому при зростанні концентрації іонів Ca^{2+} у модельних розчинах залишкова концентрація Cu^{2+} зростає.

Іони заліза трьохзарядні і вступають в реакції іонного обміну і комплексоутворення з тими ж активними центрами, що й іони Cu^{2+} , але значно активніше, витісняючи мідь у конкурентних реакціях, оскільки мають вищий заряд і менший іонний радіус.

В усіх випадках питома сорбційна ємність композиційного сорбенту вища, ніж вихідного цеоліту (табл. 5.3).

Таблиця 5.3. Вплив сторонніх катіонів на сорбцію Cu^{2+} немодифікованим цеолітом (НЦ) та цеоліт-гуматним сорбентом (Ц-ГК) (початкова концентрація Cu^{2+} 100 мг/дм³)

С _{мет.} , мг/дм ³	Коеф. надлишку	С Cu^{2+} _{зал.} мг/дм ³		а, мг/г		Коеф. розподілу	
		НЦ	Ц-ГК	НЦ	Ц-ГК	НЦ	Ц-ГК
Na⁺							
0	0	40,5	30	2,98	3,50	73,5	116,7
20	0,2	43,0	32,1	2,85	3,39	66,3	105,8
50	0,5	45,4	34	2,73	3,30	60,1	97,1
100	1	47,5	34,5	2,63	3,28	55,3	94,9
200	2	47,9	35	2,61	3,25	54,4	92,9
500	5	48,2	34,8	2,59	3,26	53,7	93,7
Ca²⁺							
0	0	40,5	30	2,98	3,50	73,5	116,7
20	0,2	46	35,9	2,70	3,21	58,7	89,3
50	0,5	49,5	39,3	2,53	3,04	51,0	77,2
100	1	52,3	43	2,39	2,85	45,6	66,3
200	2	54,9	45,7	2,26	2,72	41,1	59,4
500	5	55,5	46,2	2,22	2,69	40,1	58,2
Fe³⁺							
0	0	40,5	30	2,98	3,50	73,5	116,7
20	0,2	50	35,8	2,5	3,21	50,0	89,7
50	0,5	60,5	44	1,98	2,8	32,6	63,6
100	1	65,8	55,3	1,71	2,24	26,0	40,4
200	2	69,5	62,2	1,53	1,89	21,9	30,4
500	5	75	66,5	1,25	1,68	16,7	25,2

Це можна пояснити більшою кількістю активних сорбційних центрів на поверхні композиційного сорбенту, створених за рахунок введення у склад сорбенту гумінових кислот. Падіння питомої сорбції Cu^{2+} з ростом концентрації

сторонніх катіонів на композиційному сорбенті і немодифікованому цеоліті практично співпадають. Цеоліт є природним мінеральним іонообмінником, і гумінові кислоти також містять велику кількість карбоксильних та фенольних кислотних груп. Таким чином, при модифікації цеоліту до складу композиційного сорбенту вноситься додаткова кількість активних неспецифічних центрів, кислотних за природою, які не проявляють селективність по відношенню до d-металів.

Вплив концентрації сторонніх іонів на коефіцієнт розподілу іонів Cu^{2+} (K_d) між водним розчином і твердою фазою в координатах $(\lg K_d) - (-\lg C(\text{Me}^{m+}))$ добре описується емпіричними лінійними залежностями (рис. 5.9) з тангенсом кута нахилу, який залежить від виду і заряду катіона, і досить високими коефіцієнтами кореляції (табл. 5.4).

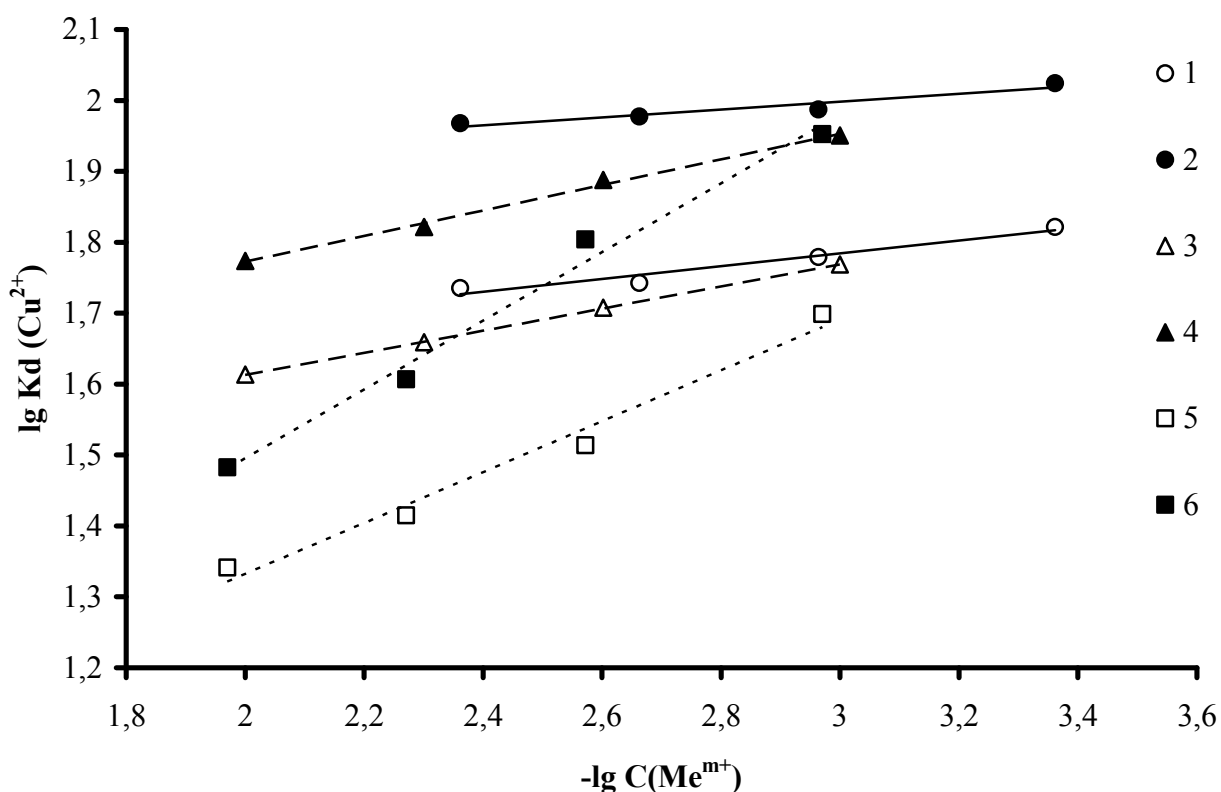


Рисунок 5.9 – Залежність сорбції іонів Cu^{2+} сорбентами НЦ (1, 3, 5) і Ц-ГК (2, 4, 6) від концентрації іонів Na^+ (1, 2), Ca^{2+} (3, 4) і Fe^{3+} (5, 6) в координатах $(\lg K_d) - (-\lg C(\text{Me}^{m+}))$

Десорбуюча дія іонів Ca^{2+} і Fe^{3+} по відношенню до катіонів міді пояснюється тим, що за наявності в розчині іонів різних металів сорбція катіонів відбувається на одних і тих же сорбційних центрах і пов'язана з конкуренцією (спряжені оборотні реакції і процеси). Така катіон-катіонна десорбція описується лінійною емпіричної залежністю (5.1) з $const > 0$, а тангенс кута нахилу (n) при цьому відображає стехіометрію процесу заміщення.

$$\lg K_d = const - n (\lg CMe^{m+}) \quad (5.1)$$

Таблиця 5.4 - Вплив іонів Na^+ , Ca^{2+} і Fe^{3+} на сорбцію Cu^{2+} цеолітними сорбентами. Параметри рівняння $\lg K_d = const - n (\lg C Me^{m+})$

Катіон	Сорбент	n	$const$	R^2
Na^+	Ц-ГК	0,0555	1,8317	0,9681
	НЦ	0,0901	1,514	0,9506
Ca^{2+}	Ц-ГК	0,1804	1,4118	0,9955
	НЦ	0,1556	1,302	0,9999
Fe^{3+}	Ц-ГК	0,4843	0,5268	0,9881
	НЦ	0,3587	0,6149	0,9789

За умови сорбції міді виключно за рахунок іонного обміну і повного стехіометричного витіснення одним катіоном іншого з катіонообмінних активних центрів $n = 1$. Зменшення значення n вказує на зменшення частки металу, який витісняється з іонообмінних центрів стороннім металом. Так, іони натрію у конкурентній сорбції здатні витіснити іони міді лише з катіонообмінних центрів самого цеоліту, в той час як осаждена фаза гумінових кислот міцно утримує Cu^{2+} . Іони Ca^{2+} і Fe^{3+} мають вищий заряд і конкурують з іонами міді також за фіксацію на кислотних центрах гумінових кислот. В обох випадках тангенс кута нахилу для сорбції на Ц-ГК вищий, ніж для НЦ, що відображає збільшення загальної кількості активних центрів сорбції внаслідок обробки цеоліту гуматами саме за рахунок збільшення кількості кислотних іонообмінних центрів, які можуть мати різну активність [21].

5.1.3. Сорбція іонів Cu^{2+} сорбентом Ц-ГК в динамічних умовах

Дослідження процесу сорбції у динамічних умовах проводили з використанням композиційного цеоліт-гуміновому сорбенті в колонці з наступними параметрами: діаметр колонки – 2,1 см, висота завантаження – 17 см, об'єм фільтруючого завантаження $V_{\text{фз}}$ – 59 см^3 , маса завантаження – 52 г. Через колонку було пропущено близько 12 дм^3 модельного розчину. Крива сорбції іонів Cu^{2+} у колонці представлена на рисунку 5.10.

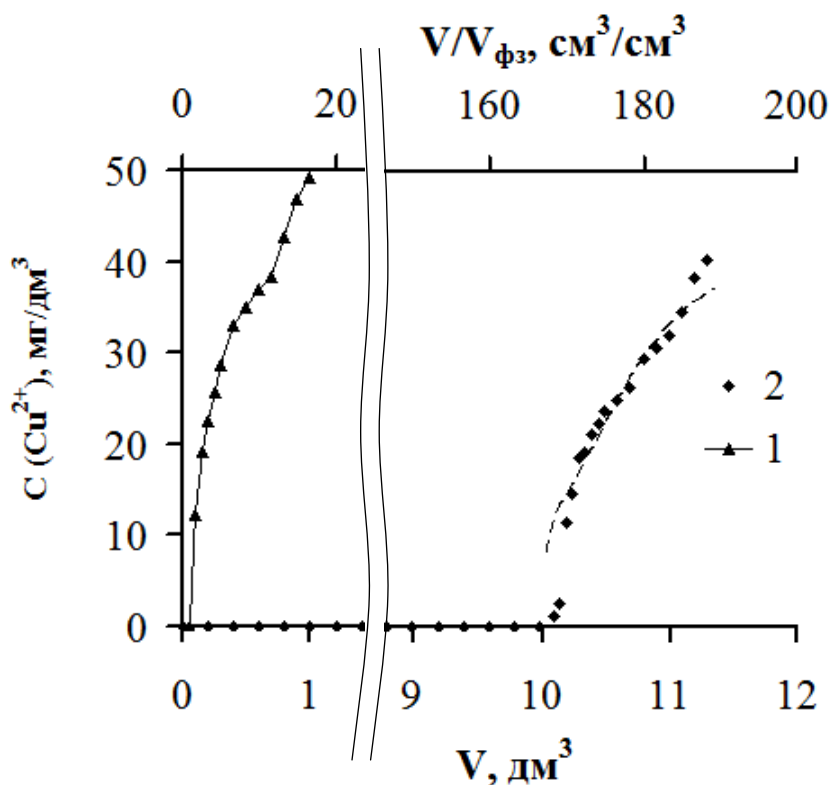


Рисунок 5.10 – Сорбція іонів Cu^{2+} на Ц-ГК в динамічних умовах (точки – експериментальні дані, пунктирна крива – розрахована за моделлю Томаса). Висота завантаження – 8,5 см (1) і 17 см (2), об'єм фільтруючого завантаження – 29 см^3 (1) і 59 см^3 (2). Початкова концентрація розчину Cu^{2+} і швидкість пропускання розчину: 1 – $52,4 \text{ мг/дм}^3$, 0,88 м/год; 2 – $40,3 \text{ мг/дм}^3$, 0,35 м/год

Попередні дослідження показали, що за вищих швидкостях фільтрування і меншій висоті фільтруючого завантаження іони міді затримуються сорбентом не ефективно, прорив спостерігається в межах об'єму пропущеного розчину 1-2 об'єми фільтруючого завантаження. Це може бути пов'язано з коротким

часом контакту міді з сорбентом та обмеженою дифузією іонів в пори сорбенту при вищих швидкостях потоку.

Згідно даних рис. 5.10, профільований об'єм модельного розчину міді по проскоку становив 10 дм³, що еквівалентно 170 об'ємам фільтруючого завантаження при взятій початковій концентрації Cu²⁺. Розрахований ступінь вилучення Cu²⁺ – 93,4%, динамічна ємність до проскоку – 8,1 мг/г, повна динамічна сорбційна ємність становила 8,5 мг/г, що менше, ніж питома ємність у статичних умовах.

Модель Томаса є однією з найбільш загальних та широковживаних методів теоретичної оцінки роботи колонки. Кінетичний коефіцієнт k_{Th} та сорбційну ємність завантаження колонки можна визначити з лінійної

залежності $\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) - t$. Модель Томаса пов'язує концентрацію на виході з колонки зі швидкістю пропускання розчину. І хоча в лінійну залежність об'ємна швидкість безпосередньо не входить, вона входить неявним чином у час сорбції, який дорівнює пропущеному об'єму розчину, поділеному на об'ємну швидкість. Модель застосовується для діапазону вихідних концентрацій $(0,08-0,93) \cdot C_0$ і досить коректно описує процес сорбції, для якої справедлива ізотерма Ленгмюра та кінетика якої відповідає рівнянню другого порядку. Модель також передбачає, що процес сорбції контролюється масообмінними процесами між твердою та рідкою фазами.

Графічна залежність у координатах $\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) - t$ зображена на рис. 5.11. Параметри моделі Томаса та експериментально отримані значення питомої сорбції та ступеня видалення міді з води представлені у табл. 5.5.

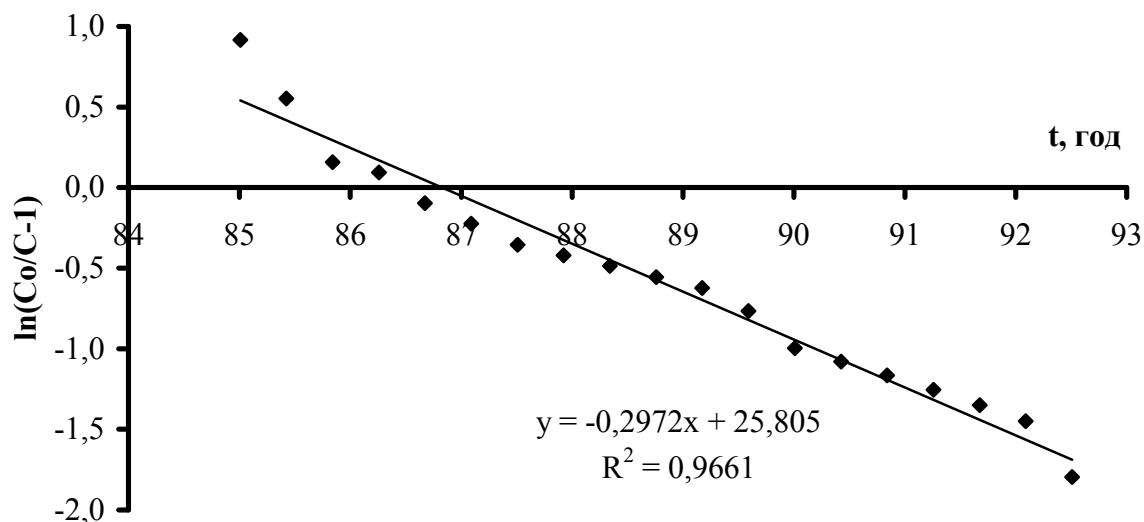


Рисунок 5.11 – Графік у координатах $\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) - t$ для адсорбції іонів міді у колонці з композиційним цеоліт-гуматним сорбентом

Таблиця 5.5. Параметри моделі Томаса та експериментально отримані значення питомої сорбції та ступеня видалення (R) іонів міді з води для сорбції іонів міді на модифікованому цеоліті.

$C_0(\text{Cu}^{2+})$, мг/дм ³	ν , м/год	k_{Th} , дм ³ /(мг·год)	a , мг/г	R , %
40,3	0,35	0,00317	8,47	93,4

Як видно з рис. 5.10, крива проскоку, розрахована на основі моделі Томаса і нанесена у вигляді пунктирної лінії практично співпадає з експериментально отриманими даними. Таким чином, вихідну криву сорбції іонів міді на модифікованому цеоліті при заданій об'ємній швидкості фільтрування цілком задовільно можна описати за допомогою моделі Томаса.

5.1.4. Дослідження сорбції Fe^{2+} цеолітними сорбентами у статичних і динамічних умовах

Було випробувано властивості композиційного сорбенту Ц-ГК у процесах знезалізнення. Ізотерми сорбції іонів Fe^{2+} наважками 2 г з розчинів об'ємом 100 см³ на НЦ і Ц-ГК зображено на рис. 5.12. В цьому і наступних дослідах

після певного часу контакту сорбенту з модельними розчинами заліза у розчинах вимірювали загальний вміст Fe^{2+} і Fe^{3+} , оскільки при перемішуванні за час сорбції двохвалентне залізо може окислитися до трьохвалентного і лишитися у розчиненому стані. Побудувати ізотерми з високими початковими концентраціями двохвалентного заліза неможливо внаслідок його легкого окиснення розчиненим у воді киснем, тому показані лише початкові ділянки.

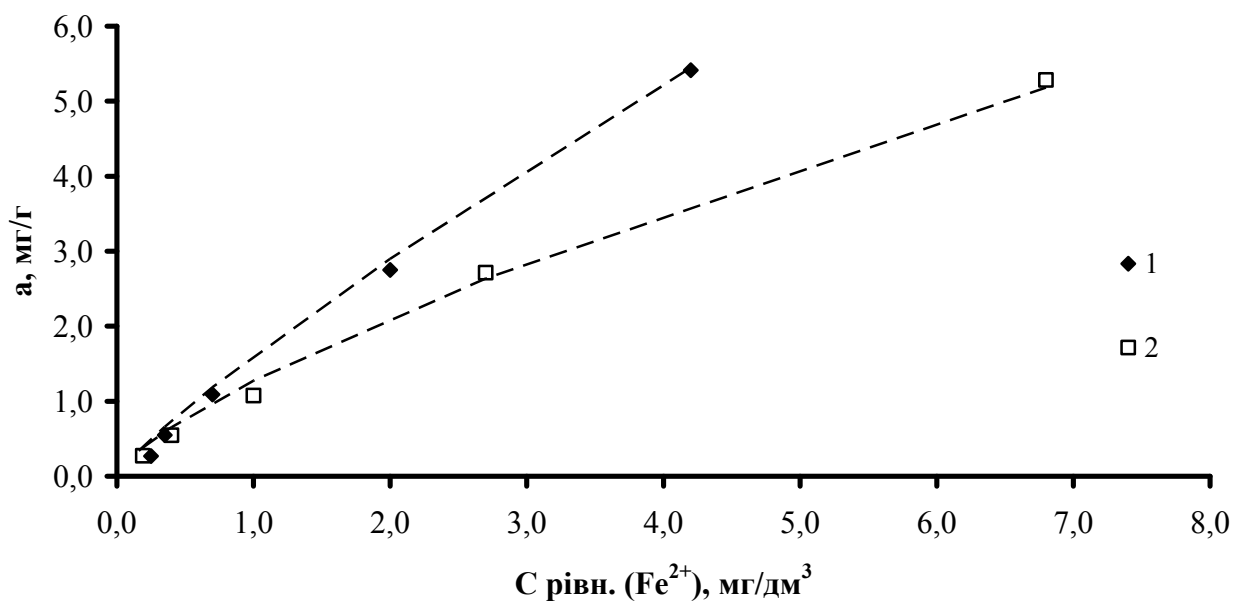


Рисунок 5.12 – Початкові ділянки ізотерм сорбції іонів Fe^{2+} на Ц-ГК (1) та немодифікованому цеоліті (2)

Питомі ємності композиційного сорбенту і немодифікованого цеоліту по іонам Fe^{2+} відрізняються вдвічі і за абсолютним значенням близькі до значень питомої сорбції по Cu^{2+} (табл. 5.2), що наводить на думку про однакові механізми вилучення обох металів з водних розчинів.

На основі отриманих експериментальних даних були побудовані ізотерми сорбції іонів Fe^{2+} згідно моделі Ленгмюра і Фрейндліха у лінійній формі (рис. 5.13 і 5.14) і, користуючись методом найменших квадратів, були отримані їх математичні вирази для обох зразків цеоліту), на основі яких розраховані параметри моделей (табл. 5.6).

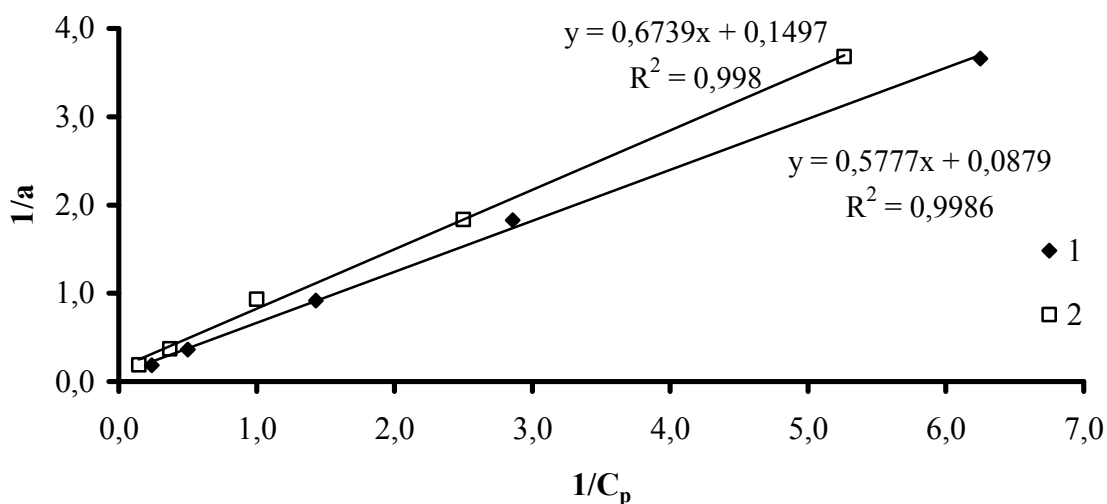


Рисунок 5.13 – Ізотерми Ленгмюра у лінійній формі для сорбції іонів Fe^{2+} на композиційному сорбенті (1) та немодифікованому цеоліті (2)

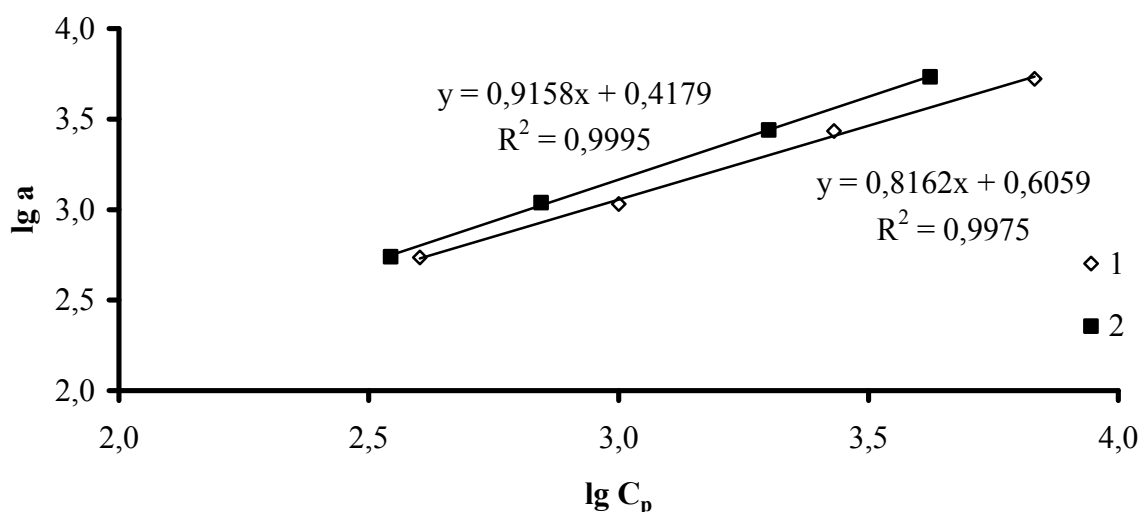


Рисунок 5.14 – Ізотерми Фрейндліха у лінійній формі для сорбції іонів Fe^{2+} на немодифікованому цеоліті (1) та композиційному сорбенті (2)

Таблиця 5.6. Параметри ізотерм Ленгмюра і Фрейндліха при сорбції іонів Fe^{2+} на немодифікованому цеоліті та композиційному сорбенті

Сорбент	Ізотерма сорбції					
	Ленгмюра			Фрейндліха		
	K_L	a , мг/г	R^2	n	K_F	R^2
Ц-ГК	0,1522	11,38	0,9986	1,18	1,608	0,9995
НЦ	0,2221	6,68	0,998	1,37	1,275	0,9975

Залежність залишкової концентрації від часу сорбції іонів Fe^{2+} на композиційному сорбенті та немодифікованому цеоліті представлена на рис. 5.15. Протягом перших хвилин концентрація заліза знижується вдвічі при сорбції на немодифікованому цеоліті і втричі на композиційному цеоліт-гуматному сорбенті.

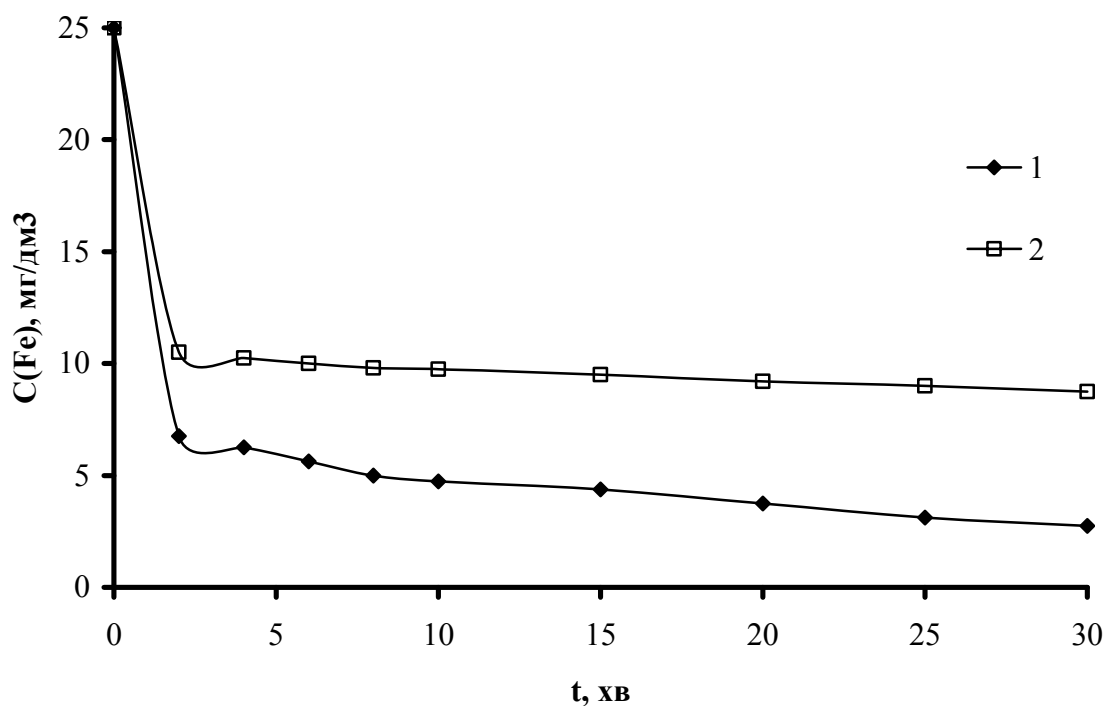


Рисунок 5.15 – Зміна концентрації Fe^{2+} від часу сорбції композиційним сорбентом (1) і немодифікованим цеолітом (2)

Отримані дані були проаналізовані, використовуючи кінетичні моделі псевдо-першого і псевдо-другого порядків (рис. 5.16 і 5.17).

Порівнюючи величини коефіцієнту детермінації R^2 у табл. 3.6, видно, що його значення для моделі псевдо-першого порядку знаходиться у межах 0,46-0,54, в той час як для моделі псевдо-другого порядку значення величини $R^2 \geq 0,99$. Тобто, модель псевдо-другого порядку більш адекватно описує кінетику сорбції феруму як на немодифікованому цеоліті, так і на композиційному сорбенті.

Поглинання іонів заліза цеолітом відбувається у кілька стадій, загальний процес адсорбції може лімітуватися однією чи кількома стадіями: дифузією у тонкій плівці, дифузією у порах, адсорбцією на поверхні сорбента.

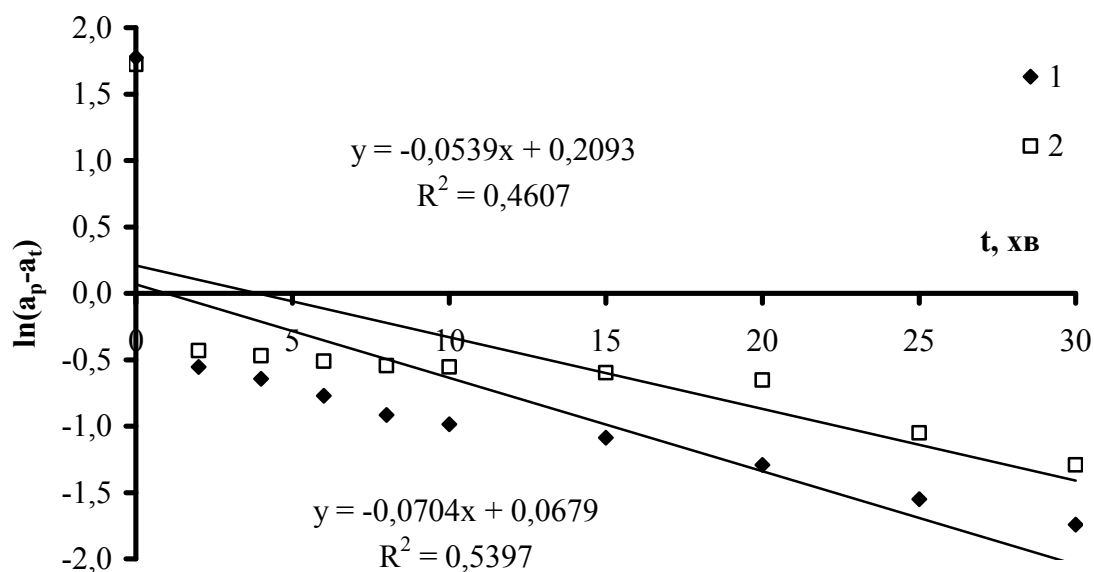


Рисунок 5.16 – Графік у координатах $\ln(a_p - a_t)$ – t для кінетичної моделі псевдо-першого порядку: 1– Ц-ГК; 2 – НЦ

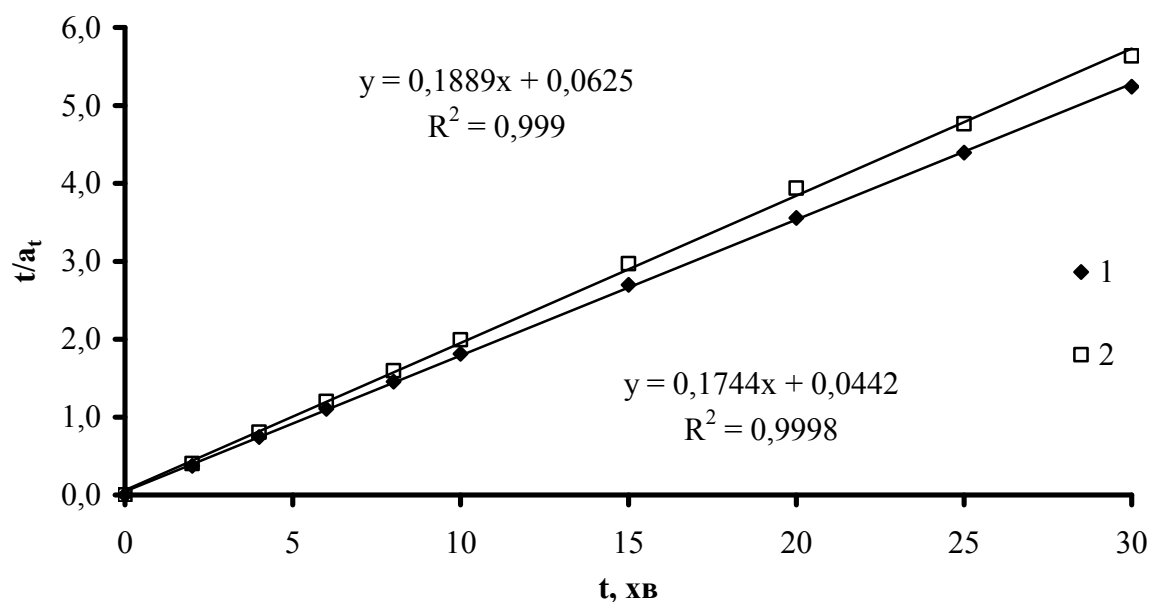


Рисунок 5.17 – Графік у координатах t/a_t – t для кінетичної моделі псевдо-другого порядку: 1– Ц-ГК; 2 – НЦ

Після відповідних розрахунків були отримані параметри кінетичних моделей, які наведено у табл. 5.7.

Таблиця 5.7. Параметри кінетичних моделей псевдо-першого і псевдо-другого порядків для сорбції іонів Fe^{2+} композиційним сорбентом цеоліт-гумінові кислоти і необробленим цеолітом

Цеоліт	$a_{екст}$ мг/г	Кінетична модель						
		псевдо-першого порядку			псевдо-другого порядку			
		$k_1, хв^{-1}$	$a_{модель}$ мг/г	R^2	$k_2,$ г/(мг·хв)	$a_{модель}$ мг/г	$h,$ мг/(г·хв)	R^2
Ц-ГК	3,35	0,0408	1,68	0,5397	0,704059	5,73	23,15	0,9998
НОЦ	2,68	0,011	1,54	0,4607	0,570931	5,29	16,00	0,999

На рис. 5.18 показані кінетичні залежності сорбції заліза (II) у координатах дифузійної моделі Вебера-Морріса.

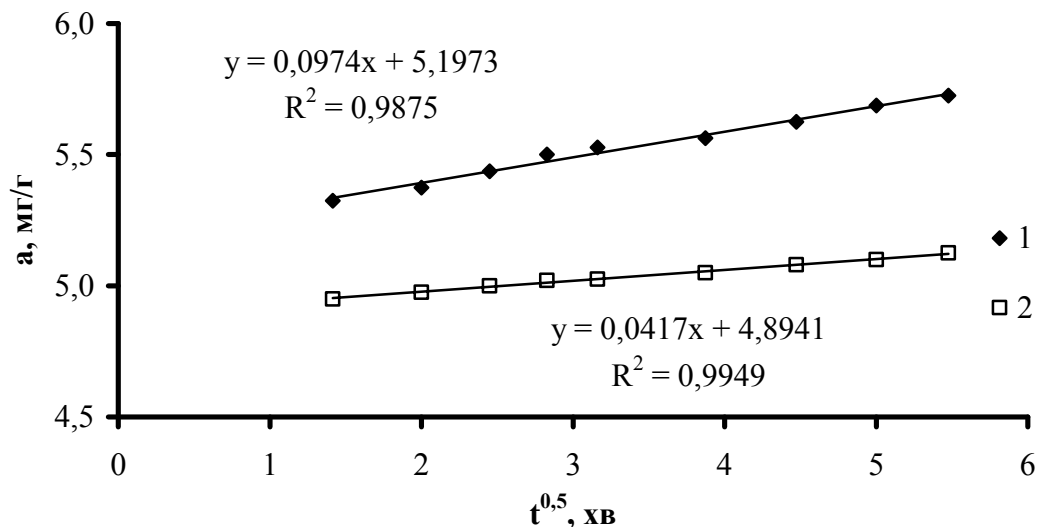


Рисунок 5.18 – Дифузійна модель Вебера-Морріса для сорбції іонів Fe^{2+} композиційним сорбентом Ц-ГК (1) і необробленим цеолітом (2)

В обох випадках графіки мають одну лінійну ділянку, яка відповідає дифузії іонів заліза всередині зерен сорбенту, але не починаються з 0, що свідчить про наявність зовнішнього дифузійного шару на границі розчин-

сорбент. Тобто, фіксація іонів заліза відбувається швидко, але сорбційний процес в цілому лімітується як швидкістю надходження іонів заліза з об'єму розчину до поверхні сорбенту, так і дифузією всередині пор.

Процес сорбції іонів Fe^{2+} в динамічних умовах представлений на рисунку 5.19.

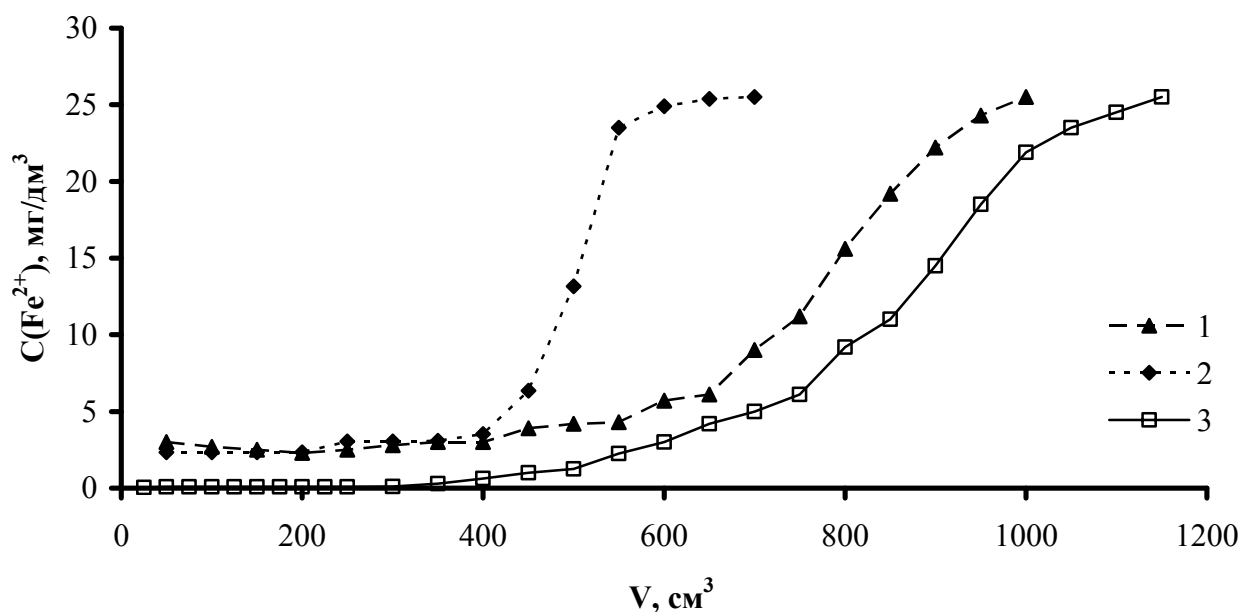


Рисунок 5.19 – Вилучення іонів Fe^{2+} композиційним цеоліт-гуматним сорбентом в динамічних умовах при різних швидкостях пропускання розчину: 1 – 0,88 м/год, 1-е пропускання; 2 – 0,88 м/год, 2-е пропускання; 3 – 0,35 м/год. Діаметр колонки – 2,1 см, висота завантаження – 8 см, маса завантаження 25 г. Початкова концентрація Fe^{2+} - 25,5 мг/дм³.

Після першого пропускання через колонку розчину заліза зі швидкістю 5 см³/хв (0,88 м/год) ефективність сорбції склала 66,7 % (крива 1). Через день розчин заліза з тією ж концентрацією пропустили через ту ж саму колонку і вона знову була здатна вилучати залізо, хоч і не так ефективно (крива 2). В обох випадках відразу спостерігався проскок, залізо з'являлося у фільтраті з концентрацією $C = 2,3\text{-}3$ мг/дм³. Загальна ефективність вилучення за два експерименти 63,8%

При зменшенні швидкості фільтрування спостерігався певний час захисної дії колонки, який відповідав 5 об'ємам фільтруючого завантаження,

коли у фільтраті було відсутнє залізо. Далі його концентрація поступово зростала. Загальна ефективність колонки склала 70%.

Динамічна обмінна ємність становила близько 1 мг/г, що значно менше, ніж у статичних умовах. Очевидно, ефективність роботи сорбенту суттєво обмежується дифузійними процесами всередині зерен цеоліту і часу контакту розчину з сорбентом 10-15 хв недостатньо. Для більш повного використання сорбційної ємності композиційного сорбенту необхідно зменшити розмір зерен цеоліту і пропускати розчин заліза повільніше, а також кількаразово збільшити висоту колонки.

5.1.5. Дослідження умов регенерації цеоліт-гуматного композиційного сорбенту

Дослідження процесу регенерації сорбенту проводився з використанням H_2SO_4 різних концентрацій (рис. 5.20).

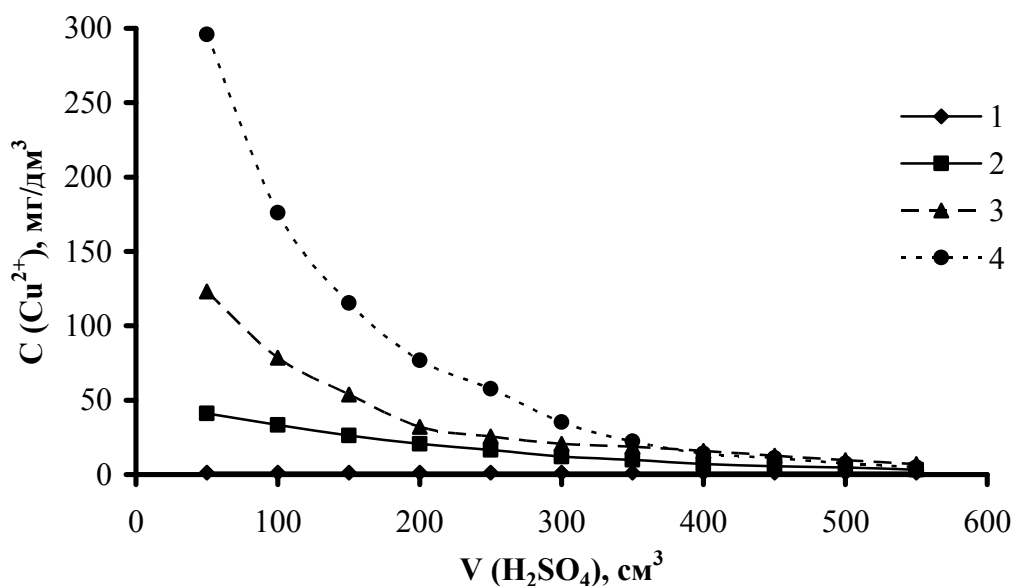


Рисунок 5.20 – Залежність десорбції іонів Cu^{2+} від концентрації пропущеної H_2SO_4 ($m = 5$ г, $h = 7,5$ см, $d = 1$ см, швидкість пропускання 0,4 м/год): 1 – 0,001 М; 2 – 0,01 М; 3 – 0,1 М; 4 – 1 М.

Кислота з концентрацією $C(H_2SO_4) = 0,001$ М практично не вимиває мідь з цеоліт-гуматного композиційного сорбенту (табл. 5.8). При збільшенні

концентрації кислоти до 0,01 М спостерігалось вимивання 21,2% сорбованої міді внаслідок руйнування найменш стійких комплексів гуматів з Cu^{2+} . Кислота з концентрацією 0,1 М вимиває з сорбенту близько половини Cu^{2+} . Вилучення 96,4% міді досяглося при використанні 1 М H_2SO_4 .

Таблиця 5.8 – Ефективність десорбції іонів Cu^{2+} сірчаною кислотою різної концентрації (питома ємність 8,5 мг Cu^{2+} /г)

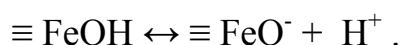
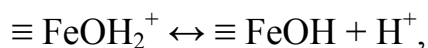
№	V елюату, см ³	m, мг Cu в пробах елюатів			
		0,001 М	0,01 М	0,1 М	1 М
1	50	0,03	2,16	6,16	14,90
2	100	0,03	1,72	3,93	8,93
3	150	0,03	1,31	2,69	5,82
4	200	0,03	1,03	1,6	3,84
5	250	0,03	0,82	1,3	2,93
6	300	0,03	0,60	1,3	1,81
7	350	0,03	0,50	1,4	1,12
8	400	0,03	0,36	0,8	0,71
9	450	0,03	0,28	0,6	0,56
10	500	0,03	0,24	0,48	0,38
Σ m, мг		0,3	9,02	20,26	40,99
% десорбції		0,1	21,2	47,7	96,4

Як видно, сорбент недостатньо ефективно регенерується при малих концентраціях сірчаної кислоти. Метал утримується в сорбенті досить міцно та вимивається тільки кислотою з високою концентрацією, що свідчить про міцне утримування Cu^{2+} активними центрами гумінових кислот та самого цеоліту.

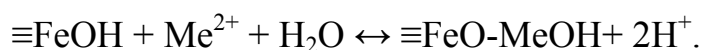
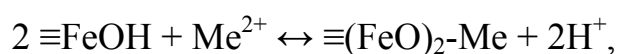
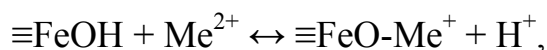
5.2. Дослідження процесів вилучення важких металів феритними сорбентами

Сорбційна здатність магнетиту визначається структурними атомами кисню, які виходять на поверхню і частково гідратовані у водному середовищі.

Стан поверхні можна описати реакціями протонування і депротонування поверхневих гідроксидних груп:



Сорбція катіонів міді на поверхні оксидів заліза з точки зору теорії поверхневого комплексоутворення пояснюється утворенням ковалентного зв'язку з поверхневими ОН-групами (внутрішньосферне комплексоутворення, специфічна адсорбція) за такими схемами:



Підвищення рН розчину зміщує рівновагу цих реакцій у бік утворення поверхневих комплексів, що і є причиною збільшення ефективності вилучення міді із зростанням рН (рис 5.21). У випадку фериту, модифікованого тіокарбамідом, хелатоутворення іонів міді з азотом та сіркою тіокарбаміду є додатковим механізмом зв'язування іонів міді з сорбентом. Найнижчі досягнуті концентрації 26,8 мг/дм³ (величина питомої сорбції 1,22 ммоль-екв/г) і 5,9 мг/дм³ (величина питомої сорбції 2,94 ммоль-екв/г) відповідно для немодифікованого і модифікованого магнетиту.

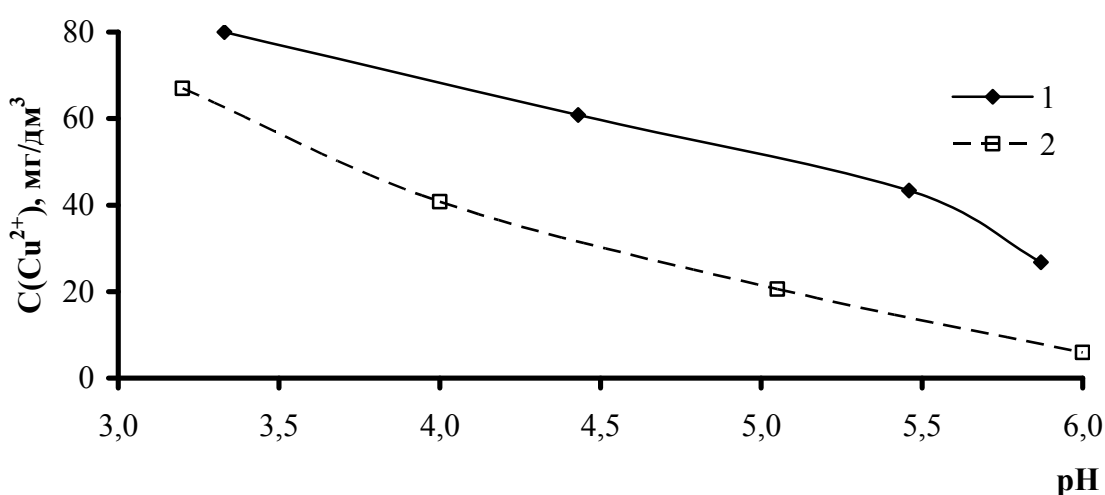


Рисунок 5.21 – Залежність залишкової концентрації іонів Cu^{2+} від рН при сорбції немодифікованим (1) та модифікованим тіокарбамідом (2) магнетитом ($C_{\text{поч. Cu}^{2+}} = 100 \text{ мг/см}^3$, $m_{\text{магн}} = 100 \text{ мг}$, $V = 100 \text{ см}^3$).

Ізотерми сорбції Cu^{2+} на модифікованому і немодифікованому магнетиті показані на рис. 5.22.

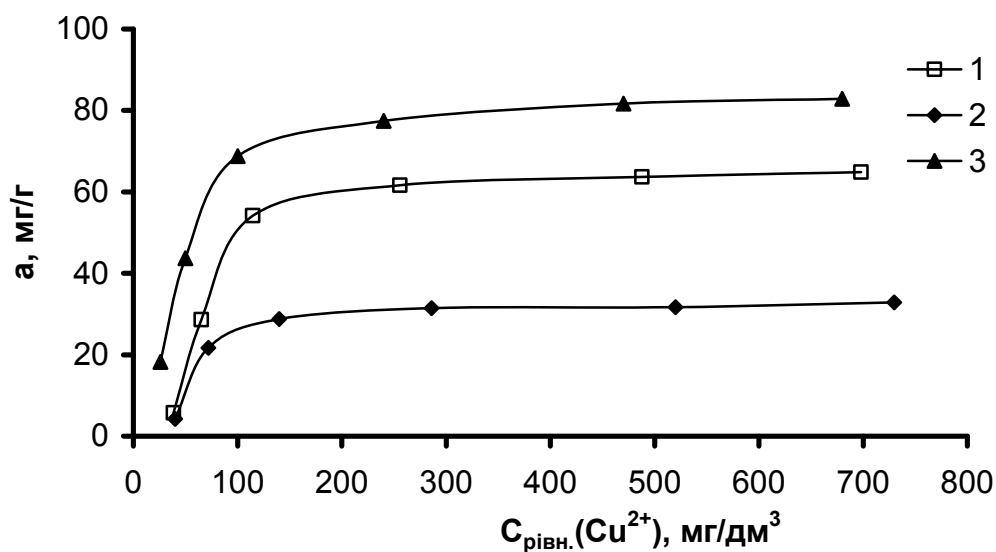


Рисунок 5.22 – Ізотерми сорбції Cu^{2+} на немодифікованому магнетиті (1), модифікованому тіокарбамідом магнетиті свіжоприготованому (2) та через 3 доби (3)

Користуючись методом найменших квадратів, були розраховані ізотерми коефіцієнти Ленгмюра та Фрейндліха у лінійній формі. Найвищі значення коефіцієнтів детермінації спостерігаються у разі застосування моделі Ленгмюра (рис. 5.23). Модель Ленгмюра основана на припущеннях, всі активні центри однорідної поверхні сорбенту мають однакову енергію і ентальпію сорбції, і між адсорбованими молекулами, що утворюють мономолекулярний шар, немає взаємодії. Розраховані параметри ізотерм Ленгмюра наведено в табл. 5.9.

Таблиця 5.9. Параметри ізотерми Ленгмюра для сорбції Cu^{2+} на немодифікованому магнетиті (НММ), на модифікованому тіокарбамідом магнетиті свіжоприготованому (ММ-0) та через 3 доби (ММ-3).

Сорбент	a_m експ., мг/г	a_m експ., ммоль-екв/г	K_L	a_m , мг/г	R^2
НММ	65	2,02	0,015	63	0,9938
ММ-0	33	1,02	0,048	31,5	0,9933
ММ-3	83	2,59	0,013	80	0,9953

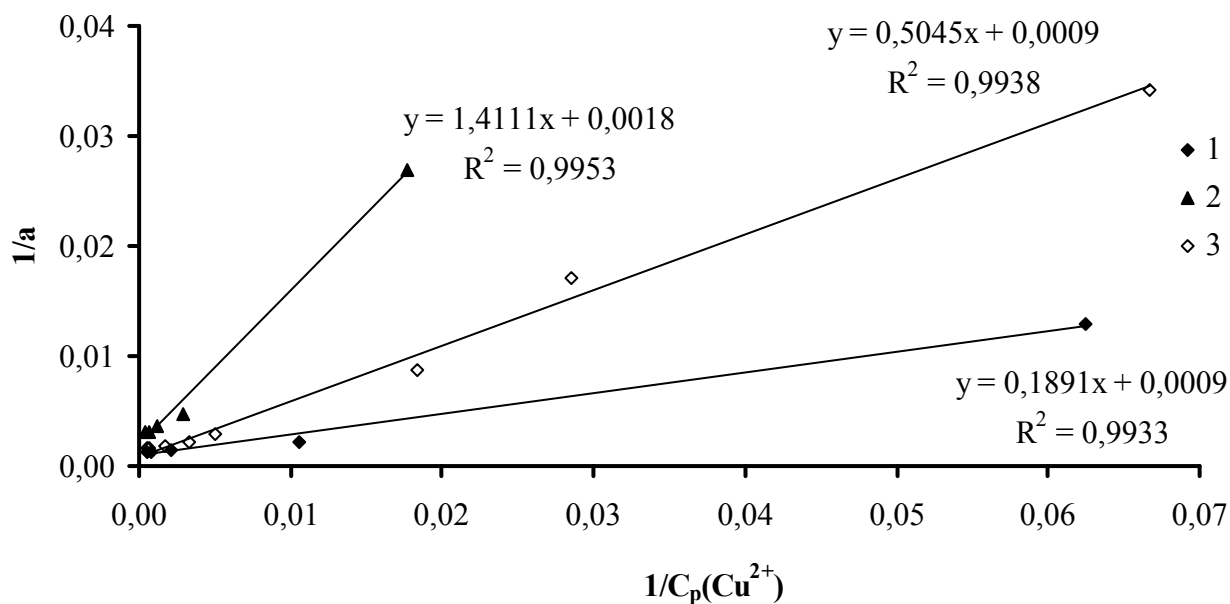


Рисунок 5.23 – Ізотерми Ленгмюра у лінійній формі для сорбції іонів Cu^{2+} на модифікованому магнетиті свіжоприготованому (1), через 3 доби (2) та на немодифікованому магнетиті (3),

Свіжоприготований модифікований тіокарбамідом ферит не проявляв магнітних властивостей і проявляв значно слабші сорбційні властивості, порівняно з немодифікованим феритом. Однак при витримуванні його протягом кількох діб магнітні властивості проявлялися, а з ними і значно зростала гранична сорбційна ємність. Це може бути пояснене упорядкуванням структури фериту і фіксацією на його поверхні молекул тіокарбаміду, які в свою чергу є додатковими активними центрами утримання іонів міді (II).

Дослідження ефективності вилучення іонів Cu^{2+} немодифікованим і модифікованим тіокарбамідом магнетитом, витриманим три доби, в присутності солей Ca^{2+} (рис 5.24) показали, що сорбційні властивості немодифікованого магнетиту знижуються на незначну величину, а у модифікованого магнетиту вони були кращими і лишалися практично незмінними при зростанні концентрації кальцію до 400 мг/дм^3 (8-кратне перевищення концентрації Cu^{2+}). Розраховані коефіцієнти розподілу і величини питомої ємності наведені у табл. 5.10.

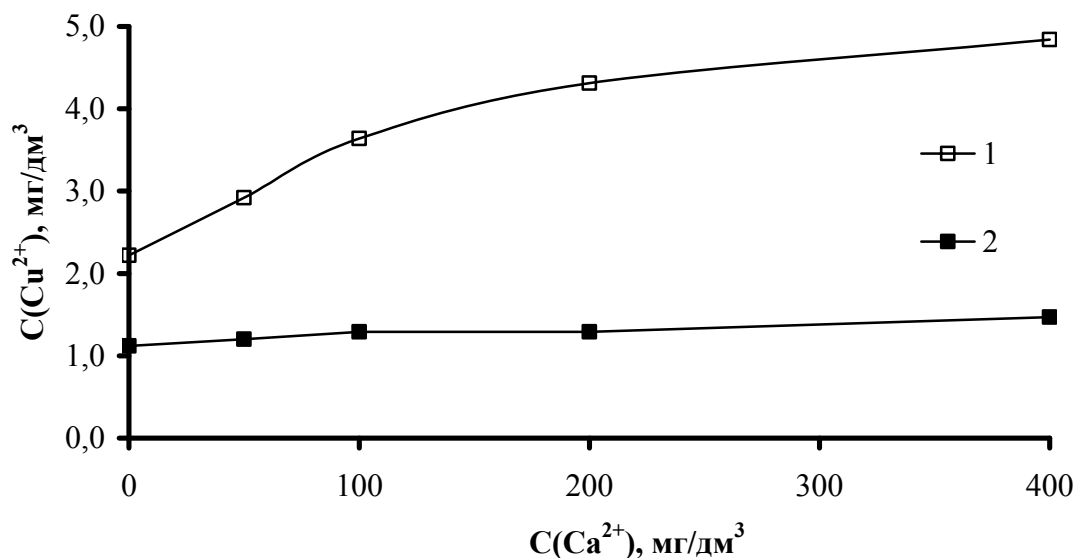


Рисунок 5.24 – Залежність залишкової концентрації іонів Cu^{2+} при сорбції немодифікованим (1) та модифікованим (ММ-3) (2) магнетитом (початкова концентрація Cu^{2+} 50 мг/дм^3) від вмісту іонів Ca^{2+}

Таблиця 5.10. Питома сорбційна ємність сорбенту і коефіцієнти розподілу (K_d) при різних концентраціях Ca^{2+} (початкова концентрація Cu^{2+} 50 мг/дм^3).

C Ca^{2+} , мг/дм ³	Коеф. надл. Ca^{2+}	НММ			ММ-3		
		C Cu^{2+} _{зал.} , мг/дм ³	a, мг/г	K_d Cu^{2+}	C Cu^{2+} _{зал.} , мг/дм ³	a, мг/г	K_d Cu^{2+}
0	0	2,22	47,78	1076	1,12	48,88	2182
50	1	2,92	47,08	806	1,20	48,80	2033
100	2	3,64	46,36	637	1,29	48,71	1888
200	4	4,31	45,69	530	1,29	48,71	1888
400	8	4,84	45,16	467	1,47	48,53	1651

Таким чином, поєднуючи переваги мікроскопічних розмірів часточок фериту (мають значну притому поверхню) і приєднання додаткових активних центрів на поверхні фериту, можна досягти досить глибокого вилучення іонів міді з водних розчинів. Коефіцієнт розподілу Cu^{2+} у випадку НММ був удвічі меншим, порівняно з ММ і зменшувався більш як в два рази при зростанні фонові концентрації кальцію. На відміну від нього, коефіцієнт розподілу Cu^{2+} у випадку ММ з ростом концентрації кальцію до 8-ми кратного надлишку змінювався мало.

5.3. Дослідження сорбційних властивостей композиційних сорбентів на основі катіоніту КУ-2-8 по відношенню до важких металів

5.3.1. Дослідження процесу сорбції важких металів у статичних умовах

Залежність залишкової концентрації Cu^{2+} від часу сорбції сорбентом КУ-2-8-М показана на рис. 5.25. Протягом перших 10 хвилин концентрація міді знижувалася більш як вдвічі.

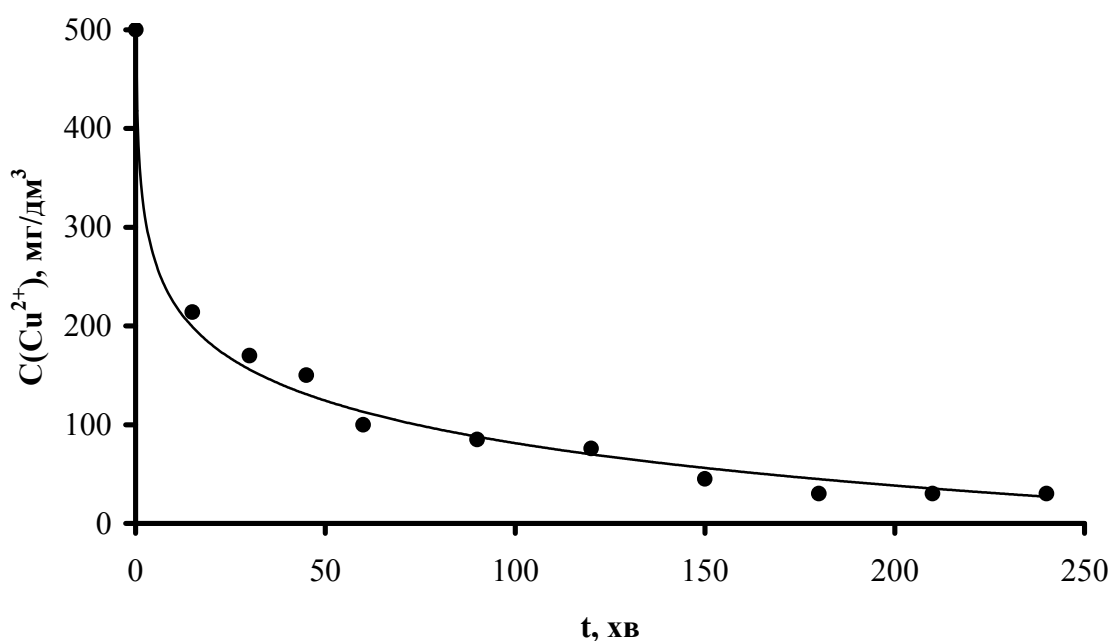


Рисунок 5.25 – Зміна залишкової концентрації Cu^{2+} ($C_{\text{поч}} = 500 \text{ мг/дм}^3$) від часу сорбції на КУ-2-8-М

Дослідження кінетики сорбції було проведено, використовуючи кінетичні моделі псевдо-першого, псевдо-другого порядків та дифузійної моделі Вебера-Морріса.

Отримані результати були проаналізовані у відповідності до моделей псевдо-першого і псевдо-другого порядків, які у графічному вигляді відображаються лінійними залежностями і наведені на рис. 5.26 і 5.27.

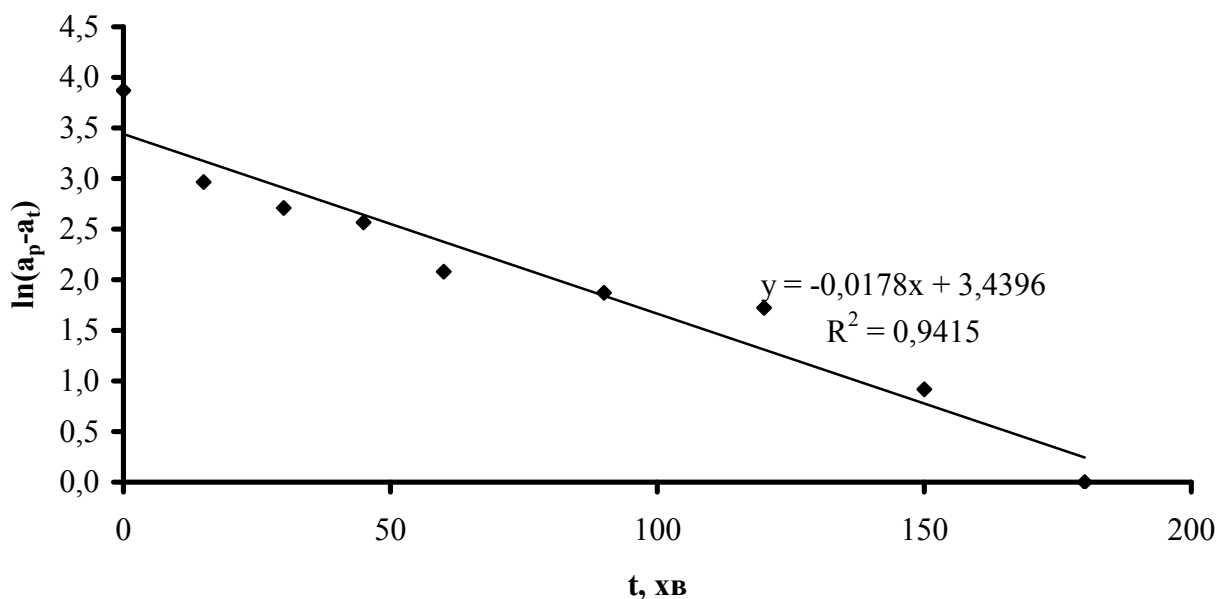


Рисунок 5.26 – Графік у координатах $\ln(a_p - a_t) - t$ для кінетичної моделі 1-го порядку.

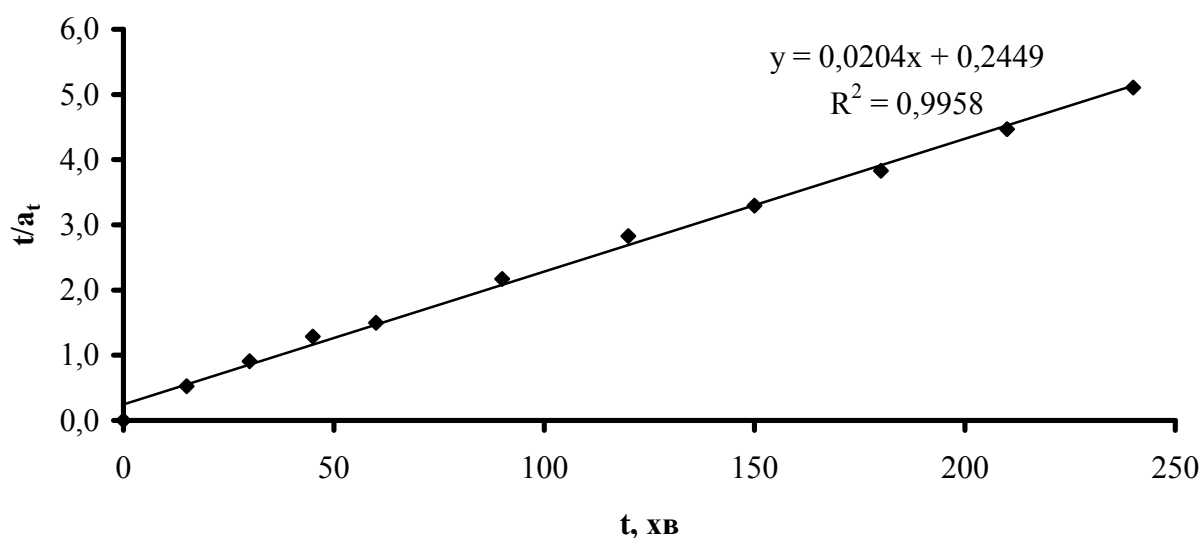


Рисунок 5.27 – Графік у координатах $t/a_t - t$ для кінетичної моделі псевдо-другого порядку.

Порівнюючи величини коефіцієнту детермінації R^2 , видно, що їх значення для моделі псевдо-першого порядку $R^2 < 0,95$, в той час як для моделі псевдо-другого порядку значення величини $R^2 > 0,99$. Розраховане за останньою моделлю значення питомої сорбції (49,02 мг/г) близьке до експериментально отриманого. Тобто, модель псевдо-другого порядку більш адекватно описує

кінетику сорбції іонів міді композиційним сорбентом. Параметри моделі псевдо-другого порядку наведено у табл. 5.11.

Таблиця 5.11. Параметри кінетичної моделі псевдо-другого порядку для сорбції іонів Cu^{2+} композиційним сорбентом КУ-2-8-М.

a_p експерим., мг/г	Кінетична модель псевдо-другого порядку		
	k_2 , г/(мг·хв)	a_p , мг/г	h , мг/(г·хв)
47,0	0,001699	49,02	4,08

Для визначення впливу дифузійних процесів на поглинання іонів міді композиційним сорбентом і визначення його лімітуючої стадії була використана дифузійна модель Вебера-Морріса, яка у графічному вигляді у координатах $a_t - t^{0,5}$ показана на рис 5.28.

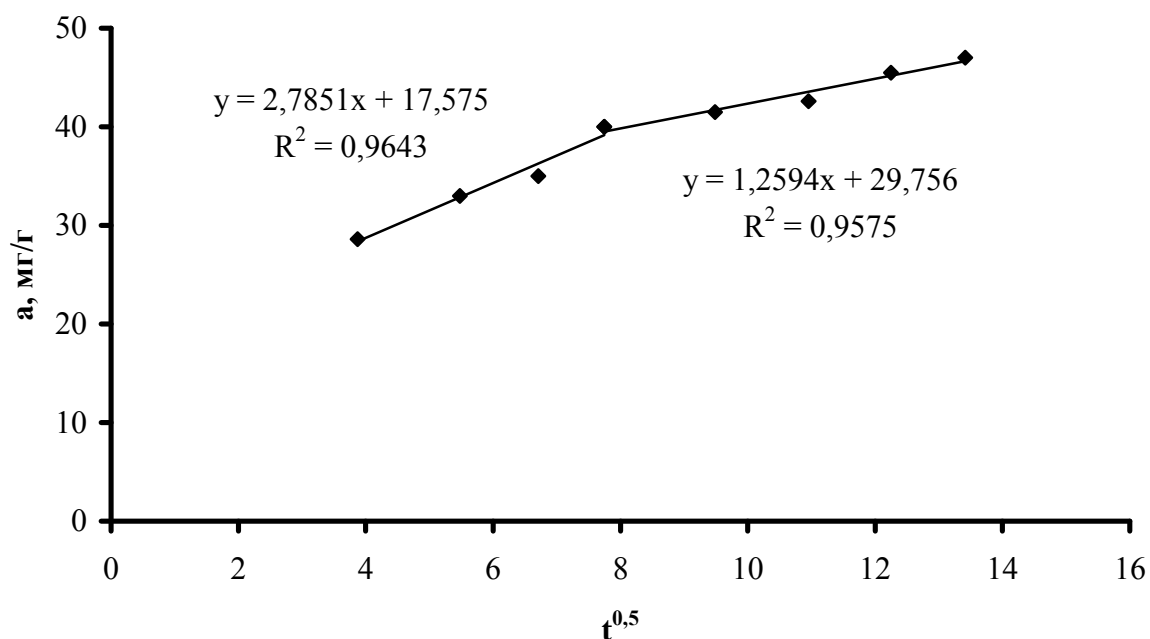


Рисунок 5.28 – Залежність питомої сорбції Cu^{2+} від $t^{0,5}$

У результаті апроксимації експериментальних даних виразом лінійної функції виділені дві прямолінійні ділянки. Перша ділянка не проходить через початок координат, що є прямим доказом існування зовнішнього приграничного дифузійного шару. Це, ймовірно, визначається параметрами

пористої структури сорбенту. Чим більший об'єм мікропор, тим більше величина зовнішнього приграничного шару.

Кути нахилу першої і другої прямолінійних ділянок невеликі і мало відрізняються. Ймовірно, це пов'язано з тим, що пориста структура сорбенту гелева, достатньо однорідна з переважанням мікропор (~5 нм). Отже, сорбція Cu^{2+} на композиційному сорбенті КУ-2-8-М обмежується зовнішньодифузійними процесами.

Ізотерма сорбції іонів міді на композиційному сорбенті КУ-2-8-М показана на рис 5.29.

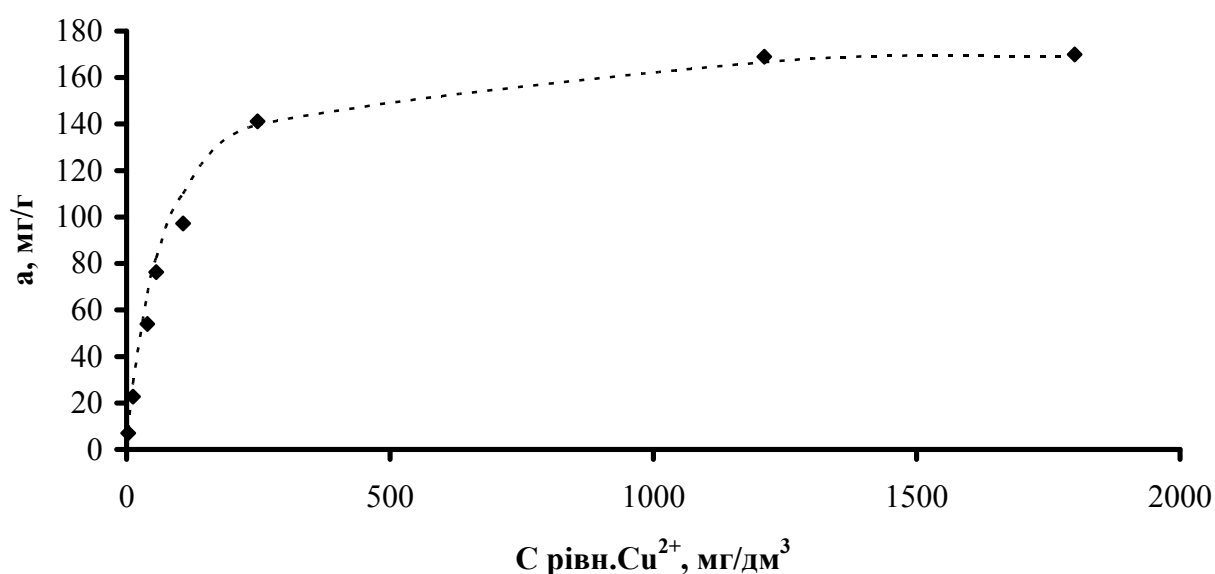


Рисунок 5.29 – Ізотерма адсорбції Cu^{2+} композиційним сорбентом КУ-2-8-М (пунктирна лінія – розрахована ізотерма за моделлю Ленгмюра)

Вона найкраще описується моделлю Ленгмюра (рис. 5.30). Розрахована гранична сорбційна ємність за моделлю Ленгмюра 175 мг/г близька до експериментально отриманої 170 мг/г.

Значне збільшення сорбційної здатності композиційним сорбентом КУ-2-8-М в порівнянні з магнетитом можна пояснити збільшенням активної поверхні першого. Формування фази магнетиту при приготуванні сорбенту відбувається в об'ємі пор іонообмінної смоли за рахунок взаємодії сорбованих іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} з гідроксид-іонами. Відомо, що питома поверхня пор іонообмінних смол

може досягати 150-280 м²/г [425], що в кілька разів перевищує аналогічну величину для магнетиту. Утворена в порах смоли сорбційно активна фаза магнетиту виключає з процесу найбільш вузькі пори іоніта, сприяючи переведенню процесу переважно в кінетичну стадію.

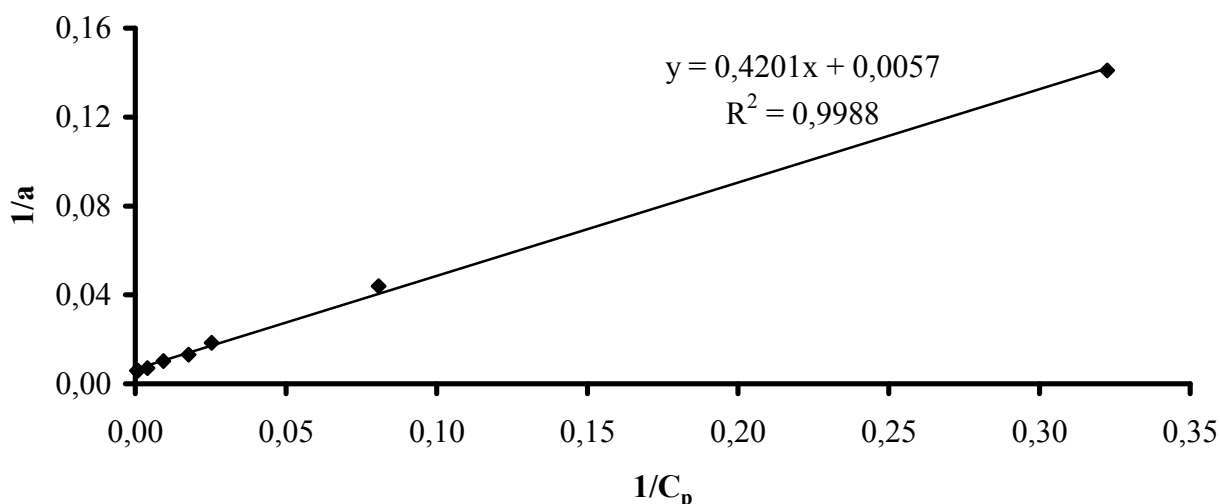


Рисунок 5.30 – Ізотерна Ленгмюра адсорбції Cu^{2+} композиційним сорбентом КУ-2-8-М у лінійній формі

5.3.2. Дослідження сорбційних властивостей композиційних сорбентів у динамічних умовах

При вивченні динаміки сорбції іонів Cu^{2+} загальний пропущений через колонку з КУ-2-8-М об'єм модельного розчину до повного насичення сорбенту склав 18 дм³, що становить 1150 об'ємів фільтруючого завантаження (рис 5.31). При цьому повне видалення іонів міді спостерігалось до об'єму 4 дм³. Загальна ефективність сорбції (відсоток міді, утриманої сорбентом, від загальної кількості, пропущеного через колонку), склала 81,3%, а повна питома динамічна сорбційна ємність – 144 мг/г.

КУ-2-8-М-Т за рахунок присутності сульфідної сірки більш ефективно вилучав іони міді з розчину. Обсяг пропущеного розчину до проскоку склав 7,5 дм³. До 10 дм³ концентрація Cu^{2+} в елюаті коливалася в межах $1 \pm 0,5$ мг/дм³. Об'єм пропущеного модельного розчину склав 22 дм³, загальна ефективність – 85,5%, а повна питома динамічна сорбційна ємність – 186 мг/г.

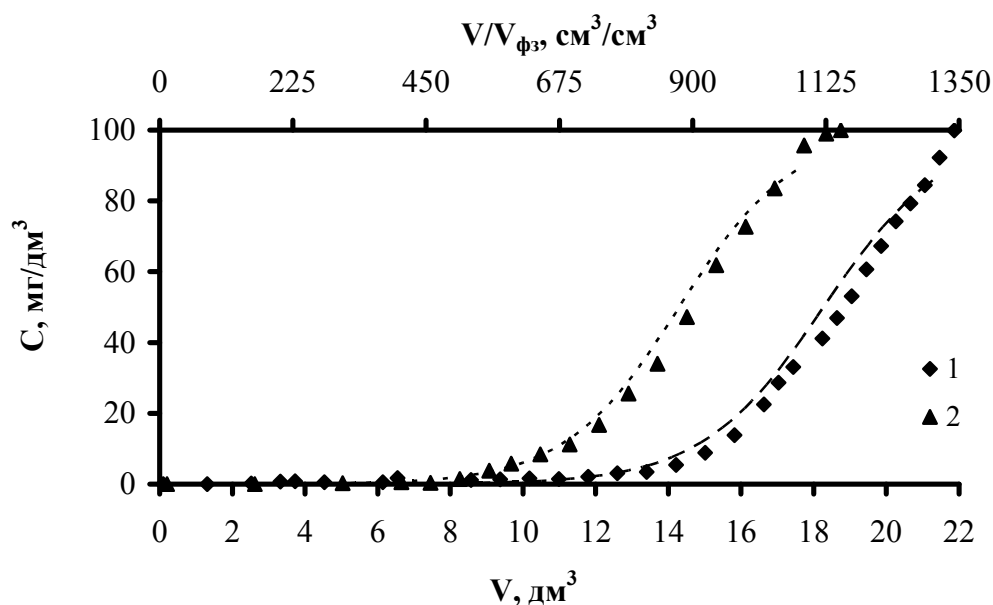


Рисунок 5.31 – Криві сорбції Cu^{2+} на КУ-2-8-М-Т (1) і КУ-2-8-М (2) у динамічних умовах (модельні криві, розраховані відповідно до моделі Томаса, нанесені пунктиром)

Для математичного виразу залежності між концентрацією речовини в елюаті і часом сорбції при заданій швидкості пропускання розчину через колонку найчастіше використовують модель Томаса як найпростішу і зручну.

Модель Томаса пов'язує концентрацію на виході з колонки зі швидкістю пропускання розчину. І хоча в лінійній залежності об'ємна швидкість безпосередньо не присутня, вона виражається через час сорбції, що дорівнює пропущеного об'єму розчину, який припадає на об'ємну швидкість. Модель застосовується для діапазону вихідних концентрацій $(0,08-0,93) \cdot C_0$ і досить коректно описує процес сорбції, для якої справедлива ізотерма Ленгмюра і кінетика якої відповідає рівнянню другого порядку.

Лінійні вирази моделі Томаса у графічному вигляді показані на рис 5.32. Розрахункові криві практично відповідають отриманим експериментально (рис. 5.31). Це говорить про те, що реальні умови сорбції відповідають умовам чинності моделі Томаса щодо типу ізотерми і кінетичної залежності. Параметри моделі Томаса наведено у табл. 5.12.

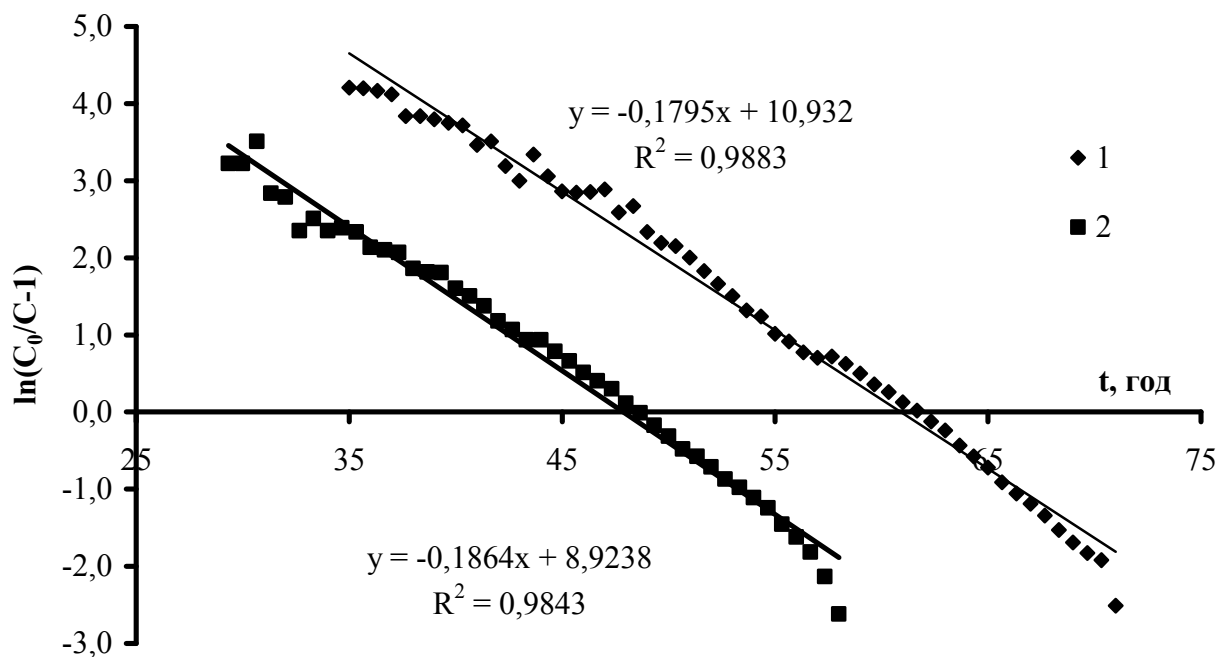


Рисунок 5.32 – Криві сорбції Cu^{2+} на КУ-2-8-М-Т (1) і КУ-2-8-М (2) у координатах моделі Томаса $\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) - t$.

Таблиця 5.12. Параметри моделі Томаса та експериментально отримані значення питомої сорбції та ступеня видалення (R) Cu^{2+} води на композиційних сорбентах КУ-2-8-М і КУ-2-8-М-Т.

Сорбент	$C_0 \text{ Cu}^{2+}$, мг/дм ³	v , см ³ /хв. (м/год)	k_{Th} , дм ³ /(мг·год)	a_0 , мг/г	$a_{експ.}$, мг/г	R , %	R^2
КУ-2-8-М-Т	100	5 (1,2)	0,05927	183	186	85,5	0,988
КУ-2-8-М			0,07046	144	141	81,3	0,984

У насиченому іонами Cu^{2+} КУ-2-8-М методом рентгеноспектрального мікрозондового аналізу визначено відносний вміст Cu, Fe і S. Глибина аналізу складала 250 мкм уздовж прямої, показаної на рис. 5.33, а крок - 27 мкм. Розподіл зазначених елементів представлений у табл. 5.13.

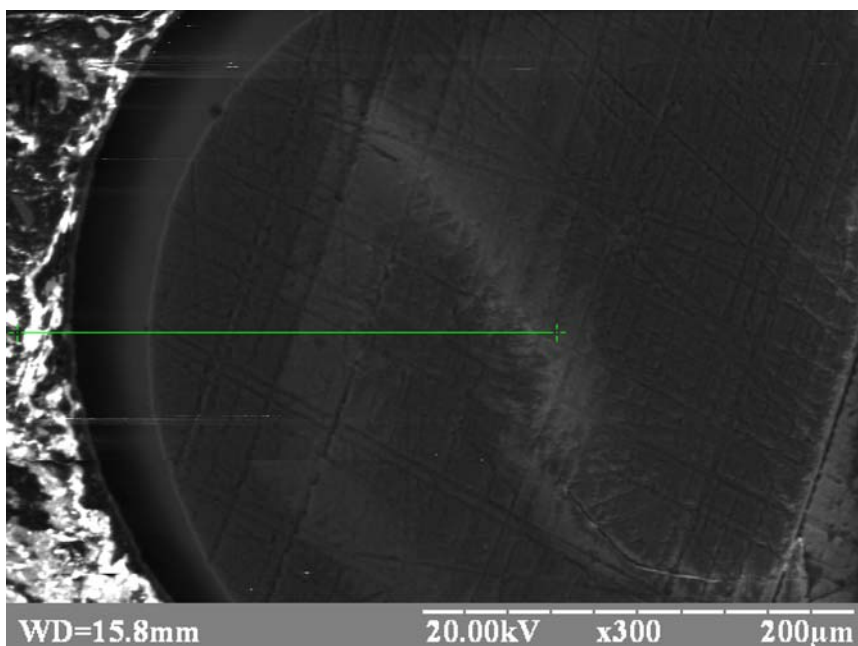


Рисунок 5.33 – Зерно КУ-2-8-М під растровим електронним мікроскопом Selmi PEM-106И з вказаною прямою, уздовж якої проводився дифрограмметричний аналіз (збільшення в 300 разів)

Таблиця 5.13. Відносний розподіл елементів Fe, Cu і S по глибині зерна КУ-2-8-М

Глибина, мкм	Відносний вміст, %		
	Fe	Cu	S
0	32,12	45,45	22,44
27	46,65	49,03	10,31
54	28,74	50,16	21,10
81	19,32	44,86	35,82
108	18,80	46,32	34,88
135	18,19	45,70	36,11
162	18,40	46,88	34,72
189	21,50	44,22	34,28
216	18,99	46,62	34,39
243	20,08	41,66	38,26

У шарах зерна іоніту, близьких до поверхні, спостерігався відносно високий вміст заліза і низький вміст сірки, що пояснюється осадженням зерен синтетичного магнетиту переважно на малу глибину. Мідь розподілялася на всю глибину зерна іоніту, тобто в процес вилучення іонів Cu^{2+} залучений весь об'єм сорбційного матеріалу, а не тільки приповерхневі шари. Починаючи з глибини 80 мкм відносний вміст Cu, Fe і S залишався практично незмінним.

5.3.3. Вилучення іонів Cu^{2+} композиційним сорбентом КУ-2-8-М в присутності солей кальцію

При синтезі КУ-2-8-М частина іонів заліза, очевидно, не переходить у фазу магнетиту і лишається в рухливій іонній формі, приєднаній до кислотних центрів іонообмінної смоли. У присутності іонів Ca^{2+} у модельних розчинах міді після сорбції на композиційному сорбенті спостерігалися значні концентрації заліза, а при високих концентраціях металів розчин набував помітно рудого відтінку.

Для зниження, а по можливості, уникнення десорбції заліза з КУ-2-8-М синтезований сорбент висушували у сушильній шафі при температурі 60 °С. Як видно з табл. 5.14, композиційний сорбент, який висушили після синтезу, дозволяє досягнути нижчих залишкових концентрацій міді як у монокомпонентних розчинах, так і у присутності іонів кальцію. При цьому десорбція заліза практично припиняється.

Таблиця 5.14. Порівняння сорбційних властивостей вологого та попередньо висушеного КУ-2-8-М ($m=1$ г, $V=0,1$ дм³, $C \text{Cu}^{2+}_{\text{поч.}} = 100$ мг/дм³)

Висушування сорбенту	$C \text{Ca}^{2+}_{\text{поч.}}$ мг/дм ³	$C \text{Cu}^{2+}_{\text{кін.}}$ мг/дм ³	$C \text{Ca}^{2+}_{\text{кін.}}$ мг/дм ³	$C \text{Fe}_{\text{заг.}}$, мг/дм ³
без висушування	-	14	-	0,011
	50	22	0	0,015
з висушуванням	-	0	-	<0,01
	50	0	0	<0,01

При додаванні до розчинів, що містять Cu^{2+} , різних концентрацій Ca^{2+} , ефективність вилучення міді попередньо висушеним композиційним сорбентом не знижується (табл. 5.15).

Таблиця 5.15. Коефіцієнти розподілу (K_d) та коефіцієнти розділення Cu^{2+} і Ca^{2+} ($C(\text{Cu}^{2+}_{\text{поч.}}) = 250 \text{ мг/дм}^3$) при сорбції на КУ-2-8-М.

$C \text{ Ca}^{2+}_{\text{поч.}}$, мг/дм ³	$C \text{ Cu}^{2+}_{\text{кін.}}$, мг/дм ³	$C \text{ Ca}^{2+}_{\text{кін.}}$, мг/дм ³	$\text{Fe}_{\text{заг.}}$, мг/дм ³	$K_d(\text{Cu}^{2+})$	$K_d(\text{Ca}^{2+})$	К розд
0	20	0	<0,01	1150	–	–
25	16	0	<0,01	1463	–	–
50	20	3	<0,01	1150	2400	0,5
100	22	5	<0,01	1036	1900	0,5
200	18	22	<0,01	1289	809,1	1,6
500	20	315	<0,01	1150	58,7	19,6
1000	20	861	<0,01	1150	16,1	71,2
2000	20	1784	<0,01	1150	12,1	95,0

У дослідях з вилучення іонів міді з розчинів різної концентрації в присутності однакових концентрацій кальцію спостерігались ті ж тенденції, як і попередніх дослідях. До певної концентрації металів кальцій і мідь вилучались повністю, після чого спостерігалось поступове зростання їх концентрацій (табл. 5.16). Слід відмітити, що використання композиційного сорбенту не змінювало рН очищуваних розчинів, що важливо для очисних споруд у системах оборотного водокористування на підприємствах.

Таблиця 5.16. Вплив іонів кальцію на сорбцію міді на КУ-2-8-М.

$C \text{ Cu}^{2+}_{\text{поч.}}$, мг/дм ³	$C \text{ Ca}^{2+}_{\text{поч.}}$, мг/дм ³	$C \text{ Cu}^{2+}_{\text{кін.}}$, мг/дм ³	$C \text{ Ca}^{2+}_{\text{кін.}}$, мг/дм ³	рН
0	50	0	0	6,6
10	50	0	0	6,5
20	50	0	0	6,6
50	50	1	0	6,6
100	50	20	5	6,5
500	50	36	24	6,6

Очевидно, при малих концентраціях Cu^{2+} і Ca^{2+} у їх вилученні за рахунок неспецифічної сорбції приймають участь катіонообмінні центри самого КУ-2-8 у Na^+ -формі. Іони міді також вилучаються на активних центрах наночастинок магнетиту у пористому просторі сорбенту. При досягненні стану насичення іонообмінних центрів смоли сорбція кальцію припиняється, а іони міді вилучаються лише за рахунок специфічної сорбції на фазі магнетиту. Таким чином, усувається конкуренція сорбції важких і лужноземельних металів.

Висновки до розділу 5

1. Вивчено процес сорбції іонів міді композиційними сорбентами з точки зору хімічної та дифузійної кінетики. Кінетична модель псевдо-другого порядку найбільш коректно описує процес вилучення іонів міді отриманими сорбентами. Сорбція іонів міді композиційним цеоліт-гуматним сорбентом лімітується внутрішньодифузійними процесами, а вилучення Fe^{2+} , а також сорбція міді сорбентами, що містять магнетит – зовнішньодифузійними. Побудовані ізотерми сорбції, досліджено роботу зернистих сорбентів у динамічних умовах.

2. Отримано магнітоактивний сорбент на основі магнетиту і тіокарбаміду. Отриманий сорбент проявляв кращі сорбційні властивості по відношенню до іонів міді, порівняно з немодифікованим магнетитом. Модифікований магнетит мало знижував свої сорбційні властивості по відношенню до важких металів у присутності солей кальцію.

3. Досліджено вплив присутності сторонніх Na^+ , Ca^{2+} і Fe^{3+} на ефективність вилучення іонів міді. Присутність таких катіонів пригнічує процес вилучення міді цеоліт-гуматним сорбентом, але в меншій мірі, ніж немодифікованим цеолітом. Модифікований тіокарбамідом магнетит і композиційний сорбент КУ-2-8-М у процесах вилучення іонів важких металів нечутливі до присутності солей жорсткості і не знижують своєї ефективності при багатократному надлишку сторонніх катіонів. Внесення сульфідної сірки у фазу магнетиту композиційного сорбенту КУ-2-8-М-Т призводить до більшого зростання сорбційної ємності матеріалу.

РОЗДІЛ 6. ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВУГЛЕЦЕВИМ СОРБЕНТОМ FILTRASORB 300, МОДИФІКОВАНИМ ДИОКСИДОМ МАРГАНЦЮ

6.1. Дослідження процесів знезалізнення та деманганації на композиційному сорбенті F300-MnO₂

Присутність заліза і марганцю в природних і технологічних водах обмежує їх застосування для цілей питного та виробничого водопостачання. Підвищений вміст цих металів у воді надає їй буруватого забарвлення, неприємного металевого присмаку, викликає заростання водопровідних мереж та водорозбірної арматури, є причиною браку у хімічній, паперовій, текстильній, харчовій та інших галузях промисловості, а також шкідливо впливає на здоров'я людини при тривалому потраплянні в організм.

У даній роботі було випробувано придатність композиційного сорбенту, синтезованого на основі активованого вугілля F300 шляхом осадження на його поверхні плівки MnO₂, для видалення Mn²⁺ і Fe²⁺ з водних розчинів.

6.1.1. Ізотерми сорбції іонів Mn²⁺

На рис. 6.1 представлено ізотерми сорбції іонів Mn²⁺ на композиційному сорбенті F300-MnO₂ і немодифікованому вугіллі F300.

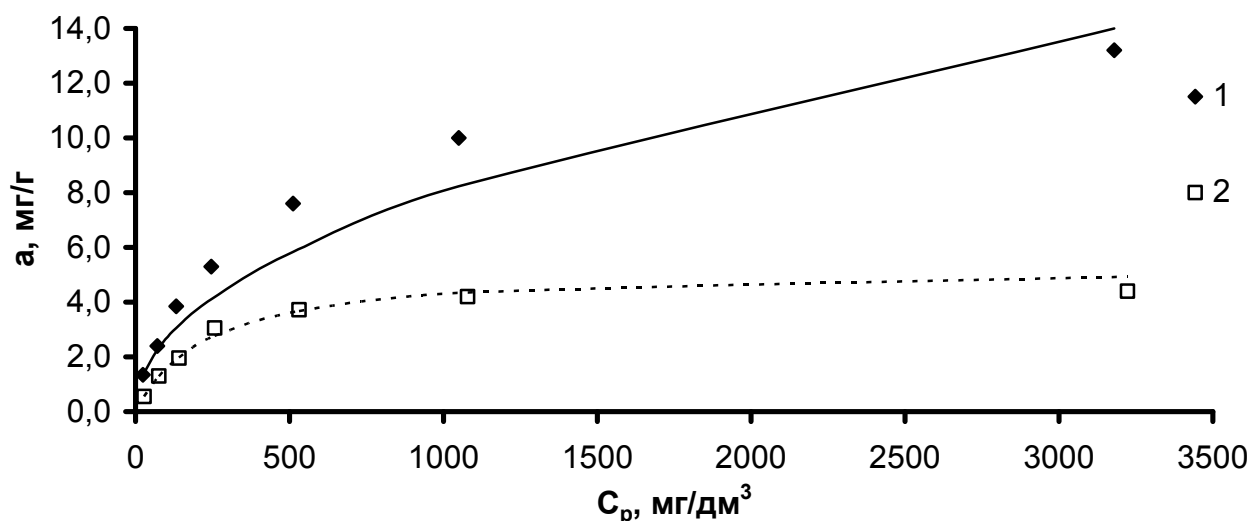


Рисунок 6.1 – Ізотерми сорбції іонів Mn²⁺ на F300-MnO₂ (1) і F300 (2). Розраховані ізотерми за моделлю Ленгмюра і Фрейндліха нанесені відповідно пунктирною і суцільною лініями

Отримані експериментальні дані були проаналізовані на відповідність моделям Ленгмюра і Фрейндліха, побудовані відповідні графіки у лінійній формі (рис. 6.2 і 6.3) з яких розраховані параметри моделей (табл. 6.1).

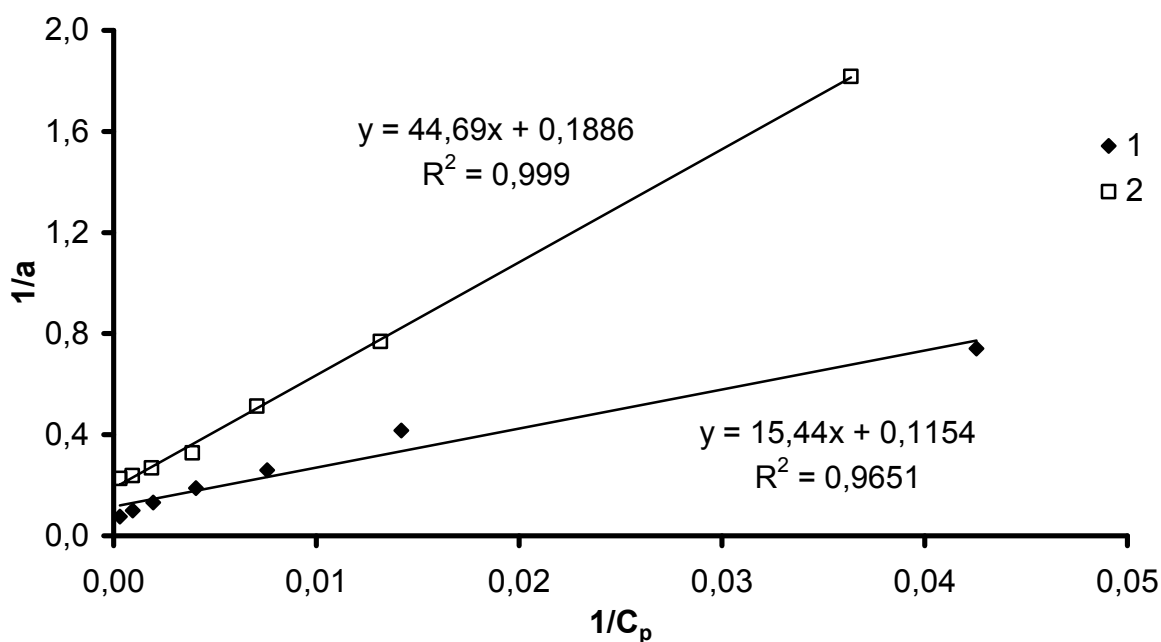


Рисунок 6.2 – Ізотерми Ленгмюра у лінійній формі для сорбції іонів Mn^{2+} F300- MnO_2 (1) і F300 (2)

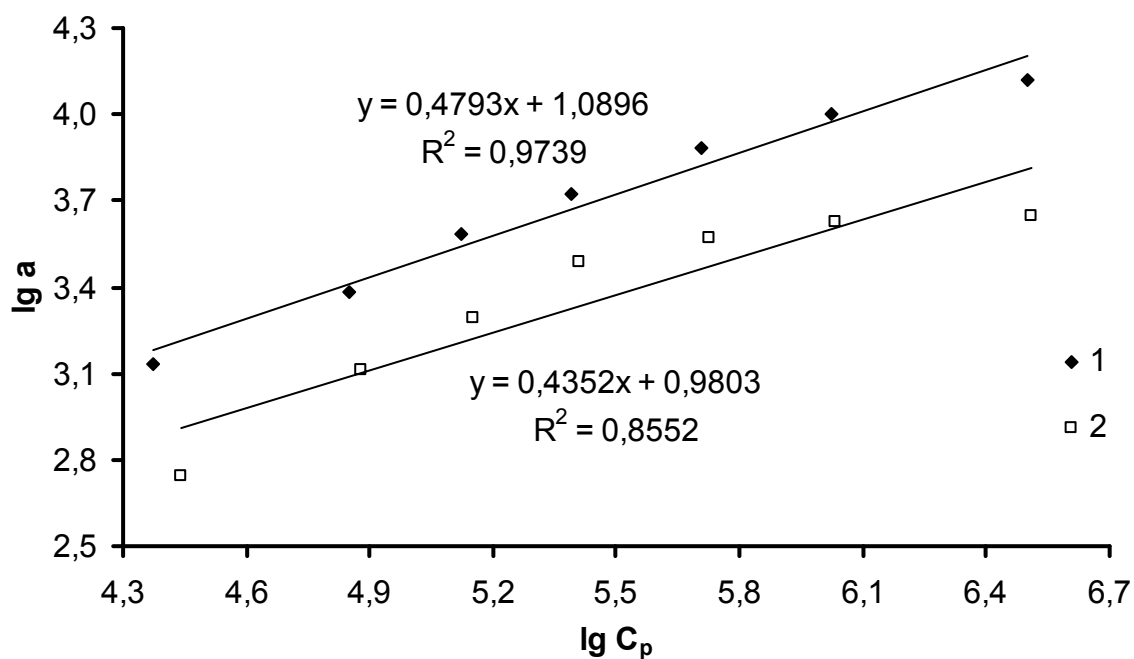


Рисунок 6.3 – Ізотерми Фрейндліха у лінійній формі для сорбції іонів Mn^{2+} на F300- MnO_2 (1) і F300 (2)

Найвищі значення коефіцієнту детермінації спостерігаються для F300 у разі застосування моделі Ленгмюра і для F300-MnO₂ у випадку застосування моделі Фрейндліха.

Таблиця 6.1. Параметри ізотерм Ленгмюра і Фрейндліха для сорбції іонів Mn²⁺ на F300 і F300-MnO₂.

Сорбент	a_m експерим, мг/г	Ізотерма					
		Ленгмюра			Фрейндліха		
		K_L	a_m , мг/г	R^2	$1/n$	K_F	R^2
F300	4,4	0,0042	5,3	0,999	0,435	9,557	0,855
F300-MnO ₂	13,1	0,0075	8,7	0,965	0,479	14,676	0,974

Величина питомої сорбційної ємності по іонам Mn²⁺ близька до аналогічної величини у випадку сорбції міді вугіллям БАУ [368]. На немодифікованому вугіллі іони Mn²⁺, очевидно, сорбуються переважно у моношарі за рахунок іонообмінного механізму. В той же час на модифікованому вугіллі, окрім сорбції, відбувається окислення Mn²⁺ до Mn(IV) і осідання його у порах вугілля, тому насичення сорбенту не спостерігається, оскільки нові шари оксиду накладаються на вже існуючі.

6.1.2. Дослідження процесів видалення Fe²⁺ в динамічних умовах

Вплив швидкості фільтрування на сорбцію заліза (II) композиційним сорбентом і немодифікованим активованим вугіллям F300 досліджувався при фіксованій висоті колонки. Крива проскоку для сорбції заліза на F300 і F300-MnO₂ при різних швидкостях фільтрування представлена на рис. 6.4.

Як показали вимірювання, в елюаті іони Fe³⁺ відсутні, тобто, трьохвалентне залізо як продукт окислення осідає у порах зерен вугілля. Це спостерігалось для обох швидкостей фільтрування і для обох зразків вугілля. На виході з колонки фіксувалася лише залишкова концентрація Fe²⁺.

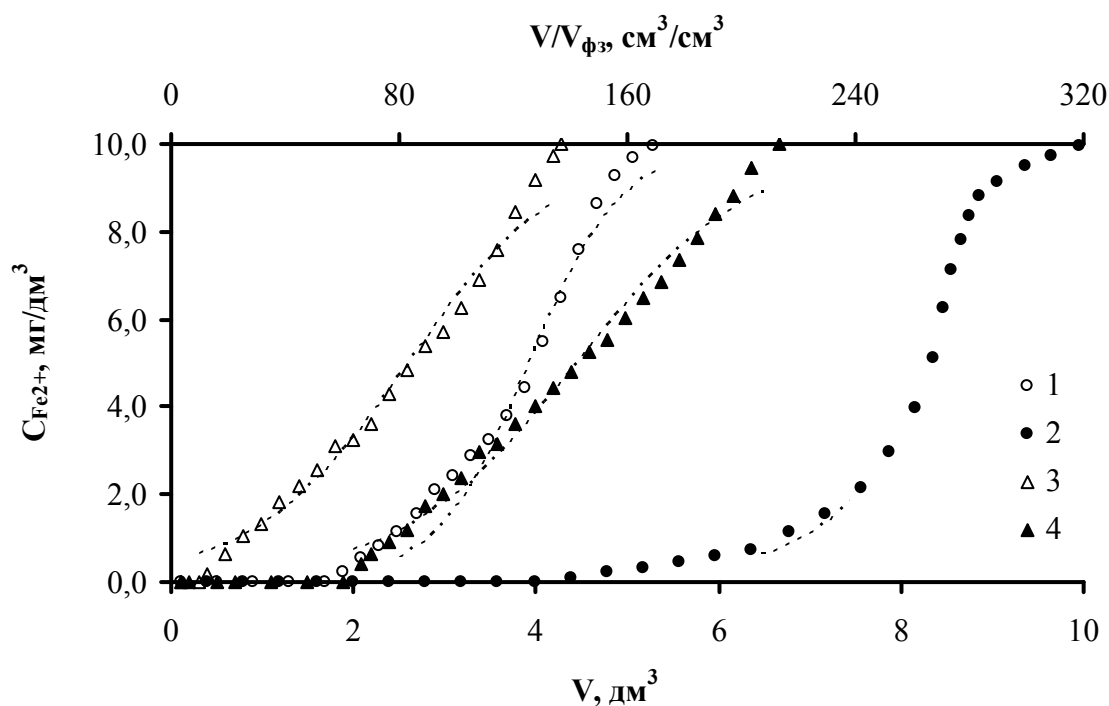


Рисунок 6.4 – Сорбція Fe^{2+} у динамічних умовах на F300 (1, 3) і F300-MnO₂ (2, 4) при швидкостях фільтрування 0,95 м/год (1, 2) і 1,9 м/год (3, 4) ($C_{\text{поч.}} = 10 \text{ мг/дм}^3$)

З підвищенням швидкості потоку час фільтрування до проскоку зменшується. Це може бути пов'язано з коротшим часом контакту заліза з сорбентом та обмеженою дифузією іонів в пори сорбенту при вищих швидкостях потоку. Загальна ефективність видалення металу та питома ємність вугілля була максимальною при найнижчій швидкості фільтрування – 0,95 м/год.

Ефективність видалення заліза на колонці з F300-MnO₂ була значно вища, ніж з F300, а час захисної дії колонки був у кілька разів більший.

Отримані експериментальні дані були підставлені у модель Томаса для визначення константи моделі k_{Th} та максимальної концентрації адсорбату у твердій фазі a_0 при різних швидкостях потоку. Для цього будували лінійні

залежності у координатах $\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) - t$, які зображені на рис. 6.5. Параметри

моделі Томаса та експериментально отримані значення питомої сорбції та ступеня видалення заліза з води представлені у табл. 6.2.

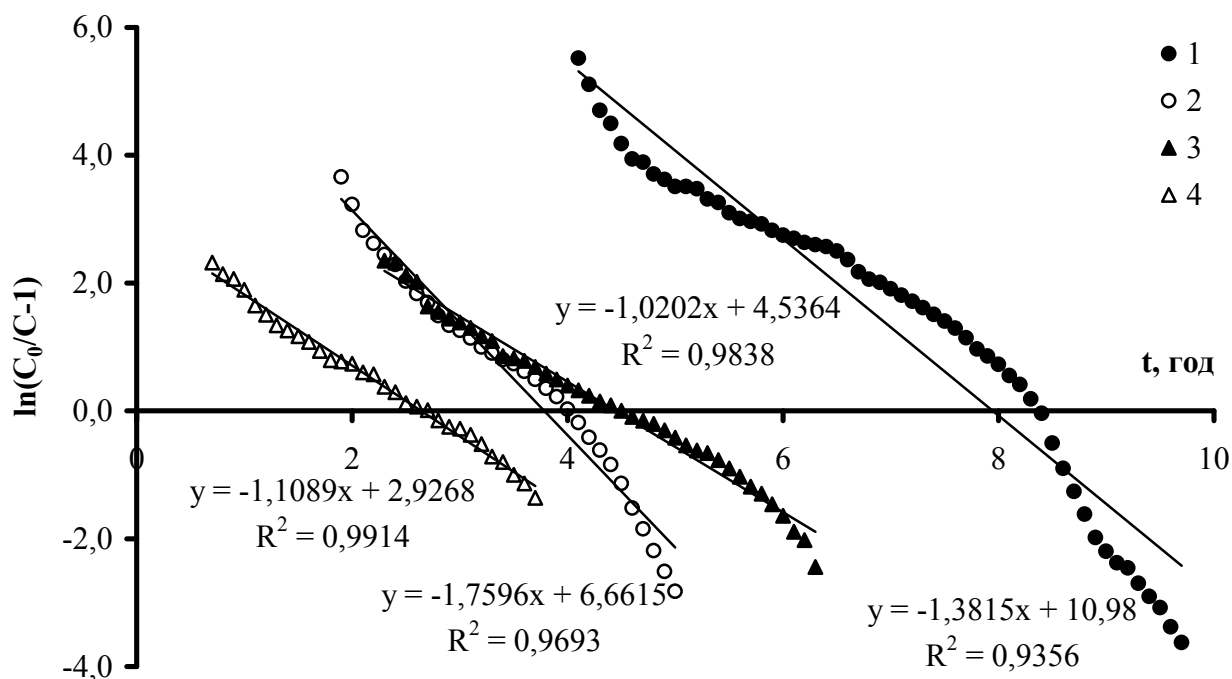


Рисунок 6.5 – Графік у координатах моделі Томаса при адсорбції Fe^{2+} у колонках з F300-MnO₂ (1, 3) і F300 (2, 4) при швидкостях фільтрування 0,95 м/год (1, 2) і 1,9 м/год (3, 4)

Таблиця 6.2. Параметри моделі Томаса та експериментально отримані значення питомої сорбції та ступеня видалення (R) Fe^{2+} з води на F300 і F300-MnO₂ у динамічних умовах.

Вугілля	$C_0 Fe^{2+}$, мг/дм ³	v , м/ГОД	k_{Th} , дм ³ /(мг·ГОД)	a_0 , мг/г	$a_{експ.}$, мг/г	R , %	R^2
F300	10	0,95	0,05927	2,31	2,5	70,6	0,969
F300		1,9	0,07046	1,53	1,66	57,8	0,991
F300-MnO ₂		0,95	0,03815	5,08	5,35	80,3	0,936
F300-MnO ₂		1,9	0,06201	2,62	2,91	65,3	0,984

На основі розрахованих параметрів моделі розраховували теоретичні криві проскоку, які нанесені на рис. 6.4 у вигляді штрихових ліній. Модель дає

досить хорошу збіжність з експериментально отриманими даними, а теоретичні значення питомої ємності вугілля майже співпадають з розрахованими на основі експериментів. Точність моделі підвищується з ростом об'ємної швидкості фільтрування. Також зростає значення константи k_{Th} .

6.2. Дослідження процесів сорбційного вилучення фенолу композиційним сорбентом F300-MnO₂

Феноли широко використовуються для комерційного виробництва пластмас і смол, зокрема, пластиків, що використовуються як конструкційні матеріали в автомобілебудуванні й електротехніці, у виробництві епоксидних смол і клеїв. Фенольні речовини з'являються в стічних водах великої кількості підприємств різних галузей, таких як високотемпературна конверсія вугілля, нафтопереробка. Такі ароматичні гідроксильні з'єднання мають первинну важливість як забруднювачі, оскільки вони небезпечні для організмів навіть при низьких концентраціях. Скидання фенольних вод у водойми й водотоки різко погіршує їх загальний санітарний стан, впливаючи на живі організми не тільки своєю токсичністю, але й значною зміною режиму біогенних елементів і розчинених газів (O₂, CO₂). Тому перед скиданням вод у поверхневі джерела феноли потрібно видаляти з промислових стоків.

Фенольмісні води очищають двома шляхами. При вмісті фенолів вище 2 г/дм³ економічно доцільною є їх екстракція з наступним поверненням у виробничий цикл. У іншому випадку феноли видаляють сорбцією або окисленням. При належних умовах фенольні сполуки можуть бути вилучені зі стічних вод, але звичайно найкращим способом обробки таких стоків є: фотохімічне окислення [426], сорбція на активованому вугіллі з наступною регенерацією [427], аеробний й анаеробний біорозклад [428], окислення озоном [429], електрохімічне окислення [430], хімічна коагуляція [431].

Диоксид мангану є досить активним окисником, який здатний реагувати з великою кількістю органічних сполук.



При фіксованому часі контакту фенолвмісної води з каталізатором-сорбентом F300-MnO₂ ефективність видалення фенолу залежить від тривалості модифікації. MnO₂ осідає на стінках пор, поступово їх заповнюючи і, таким чином, зменшуючи сорбційну площу. Зміна площі поверхні обернено залежить від тривалості модифікації – зменшення площі тим більше, чим триваліший контакт вугілля з розчином перманганату калію. Цим пояснюється нижча концентрація фенолу в очищеній воді при використанні немодифікованого вугілля у початковий період сорбції (рис. 6.6).

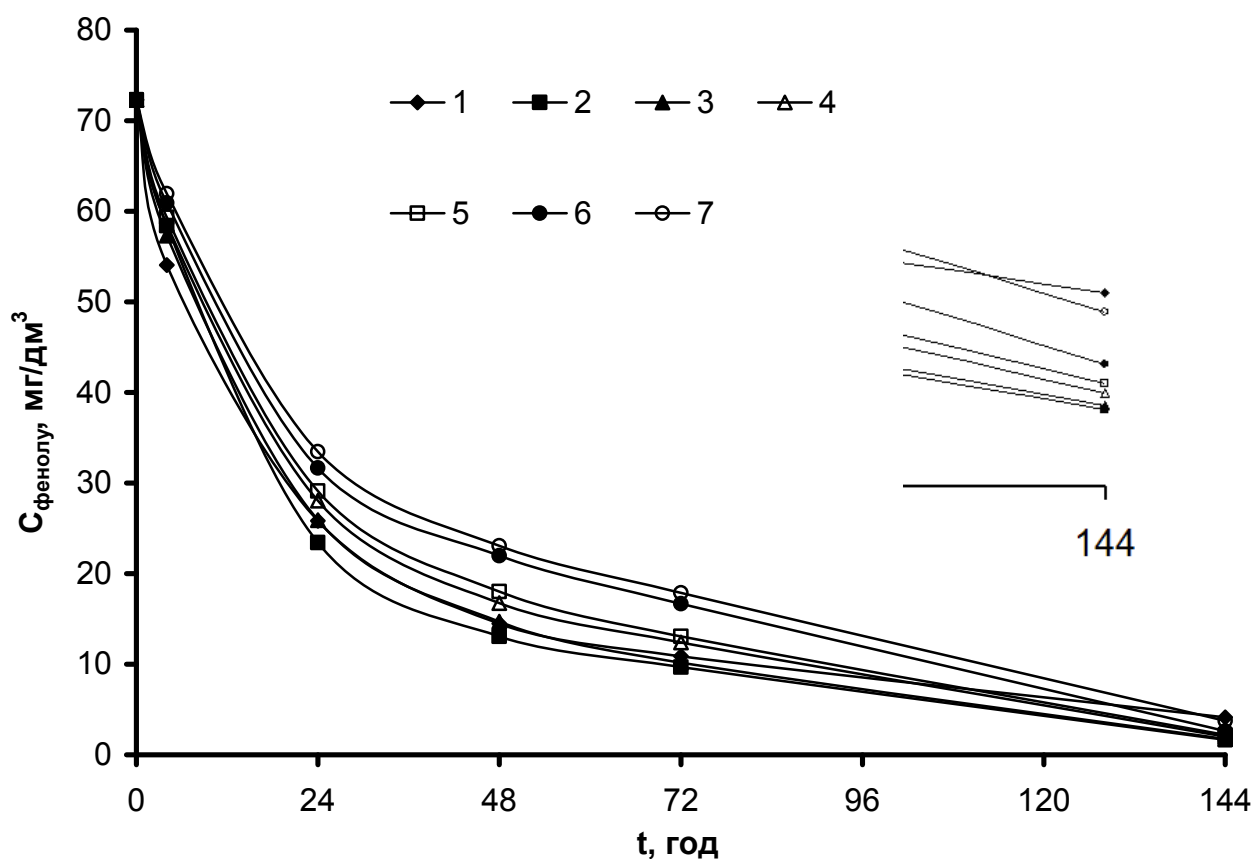


Рисунок 6.6 – Залежність концентрації фенолу від тривалості контакту вугілля з розчином KMnO₄ та від тривалості модифікації вугілля: 1 – немодифіковане вугілля; 2 – 5 хв; 3 – 15 хв; 4 – 30 хв; 5 – 45 хв; 6 – 60 хв; 7 – 90 хв

У той же час, при збільшенні тривалості контакту модифікованого вугілля з очищуваною водою досягається нижча концентрація фенолу, порівняно з використанням немодифікованого вугілля за тієї ж тривалості

сорбції. Це свідчить про те, що фенол, сорбований на поверхні з окиснювальними властивостями, руйнується. При цьому сорбційна поверхня частково відновлюється й виявляється доступною для нових порцій фенолу.

Фенол у воді дисоціює з утворенням негативно зарядженого фенолят-іону. Часточки MnO_2 мають позитивний ξ -потенціал. Протилежно заряджені молекули фенолу притягуються за допомогою електростатичних сил, тому окиснення цих молекул досить помітне.

На кривих сорбції модифікованим вугіллям через дві доби спостерігається злам і різке сповільнення сорбції. Найімовірніше, у початковий момент сорбції заповнюються макро- і мезопори, тому спостерігається досить значне зниження концентрації фенолу, після чого починають заповнюватися мікропори і через значно сповільнену дифузію швидкість сорбції різко падає.

Таким чином, використання сорбентів, на поверхні яких осаджений окисник MnO_2 , дає можливість досягнути глибшого ступеня видалення фенолу з води, ніж при використанні немодифікованого сорбенту.

Процес видалення фенолу з води модифікованим вугіллям складається з двох основних стадій: адсорбція фенолу на поверхні сорбенту та окислення фенолу.

Адсорбція фенолу досліджувалася в залежності від рН середовища. Результати вимірювань відображені у вигляді рис. 6.7.

У сильнокислому середовищі ступінь очистки сягав 91% для F300- MnO_2 і 89% для немодифікованого вугілля. Він зростав до 97-98% з підвищенням рН до 4-5 для F300- MnO_2 і 5-6 для F300, після чого різко падав при подальшому підвищенні лужності середовища. Відносно низький рівень очистки при сильно кислих значеннях рН можна пояснити наступним. Очевидно, при сорбції фенолу важливу роль відіграє електростатичне притягання негативно-заряджених фенолят-іонів та позитивно заряджених активних центрів активованого вугілля та зерен MnO_2 у випадку F300- MnO_2 . При рН 2 фенол знаходиться у протонованому, не іонному стані, тому електростатичне притягання практично не спостерігається.

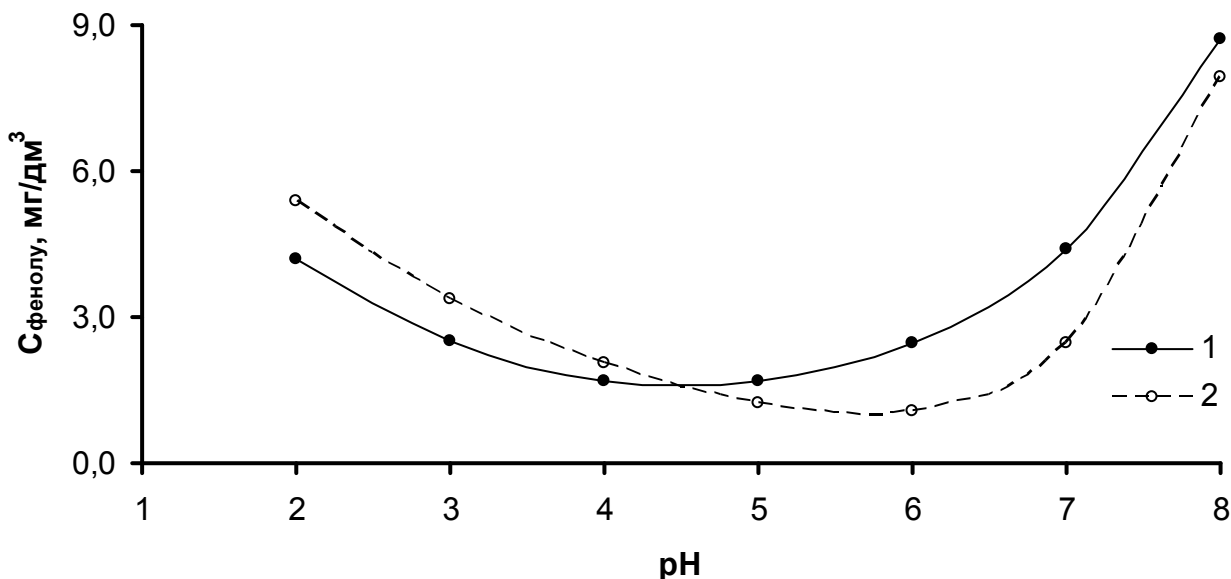


Рисунок 6.7 – Графік залежності залишкової концентрації фенолу від рН при контакті з F300-MnO₂ (1) і F300 (2) ($C_{\text{поч фенолу}} = 50 \text{ мг/дм}^3$)

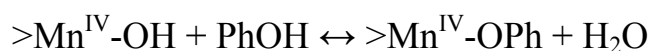
У лужному середовищі активні кислотні центри вугілля частково нейтралізовані OH^- - іонами, які у даному разі конкурують з фенолят-іонами, що також призводить до значного зниження сорбції фенолу.

Слід відмітити, що сорбція фенолу на немодифікованому вугіллі практично не призводила до зміни рН середовища: воно підвищувалося на 0,3-0,6 одиниць.

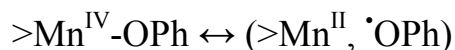
Однак у випадку використання F300-MnO₂ рН протягом сорбції не змінювалася лише при початкових рН 2 і 3, а при рН 4 і 5 значення зростало на 1,5-2 одиниці, яке після зниження його до бажаного значення знову зростало. Особливо значне зростання рН при сорбції фенолу спостерігалось при початковому рН 4, при цьому ж значенні спостерігається і найвищий ступінь очистки модифікованим вугіллям. Підвищення рН пояснюється тим, що протони використовуються у напівреакції відновлення MnO_2 до Mn^{2+} . Це ще раз підтверджує, що при очистці води від фенолу вугіллям з осадженим на його поверхні MnO_2 крім сорбції на поверхні вугілля також протікають реакції окислення фенолу.

Вірогідний механізм реакції фенолу з поверхнею діоксиду марганцю (IV) наведено нижче:

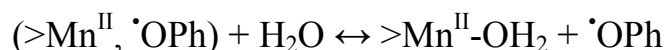
1) утворення поверхневого комплексу:



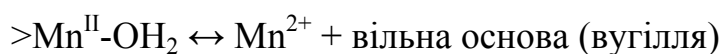
2) перенос електронів:



3) вивільнення фенокси-радикалу:



4) виділення відновленого Mn (II):



5) зв'язування і подальше окислення фенокси-радикалу:



Символ ">" означає зв'язки між центрами металу на поверхні й кристалічною решіткою оксиду.

Вилучення фенолу на F300-MnO₂ та F300 було проведено при 4-х температурах: 10, 20, 30 і 40 °C. З підвищенням температури залишкова концентрація фенолу падала (рис. 6.8) а величина питомої сорбції, відповідно, зростала (рис. 6.9), що вказує на ендотермічний характер процесу сорбції.

При відносно низькій температурі окислення фенолу майже не спостерігалось, а зниження його концентрації відбувалось практично лише за рахунок адсорбції. При цьому, як зазначалося вище, площа поверхні F300-MnO₂ менша, ніж немодифікованого вугілля. Тобто, адсорбція фенолу відбувається на меншій площі. Лімітуючою стадією є дифузія фенолу у порах сорбента.

При підвищенні температури при видаленні фенолу на модифікованому вугіллі дифузія речовини у порах перестає бути лімітуючою стадією і зниження концентрації фенолу, очевидно, у випадку застосування модифікованого вугілля відбувається також за рахунок окислення. При цьому внесок окислення при підвищенні температури розчину зростає.

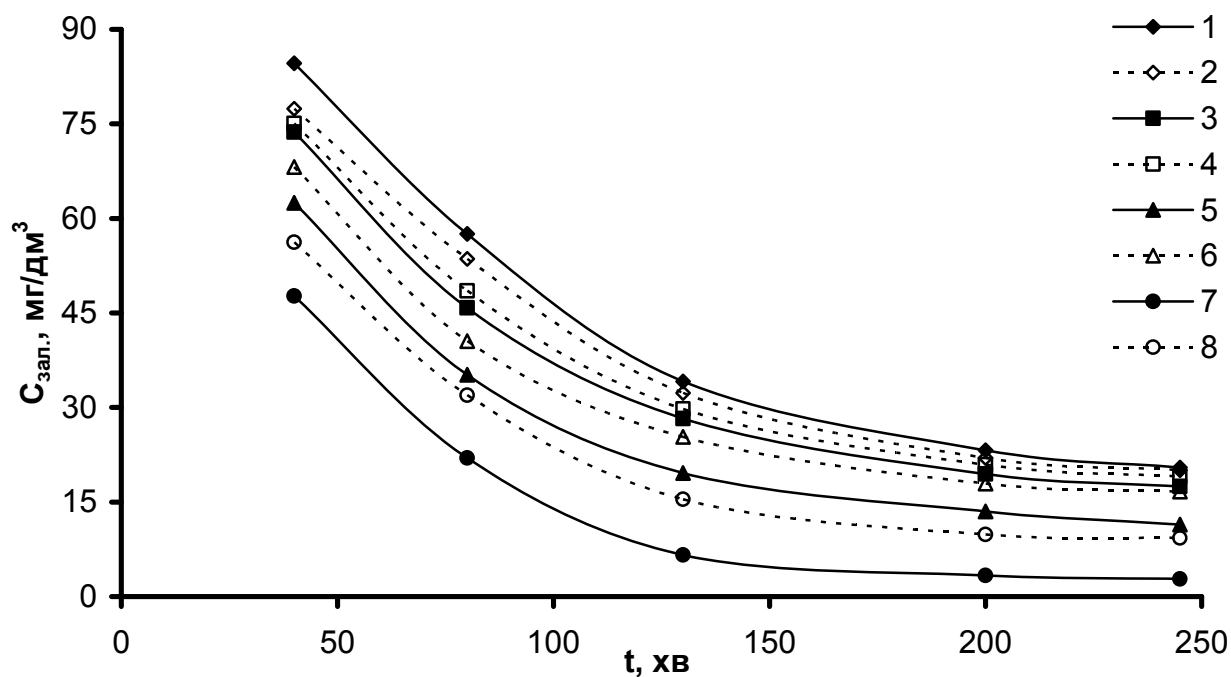


Рисунок 6.8 – Зниження концентрації фенолу з часом при контакті з F300-MnO₂ (1, 3, 5, 7) і F300 (2, 4, 6, 8) при температурах 10 °C (1, 2), 20 °C (3, 4), 30 °C (5, 6), 40 °C (7, 8) ($C_{\text{поч.}} = 200 \text{ мг/дм}^3$)

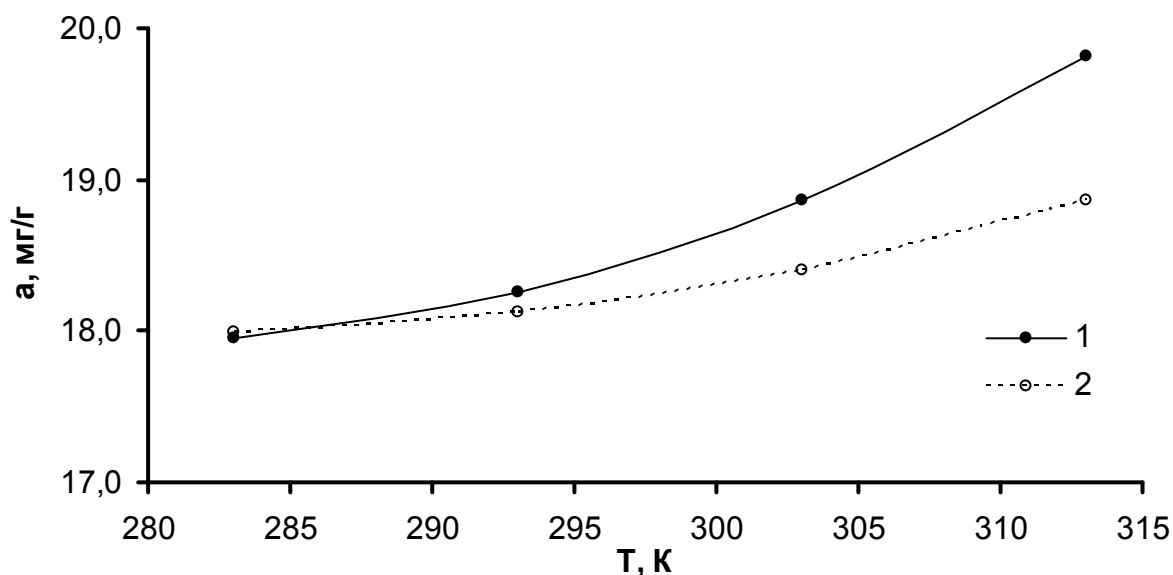


Рисунок 6.9 – Залежність питомої адсорбції фенолу на F300-MnO₂ (1) і F300 (2) від температури розчину

Дослідження кінетики сорбції було проведено, використовуючи кінетичні моделі псевдо-першого та псевдо-другого порядків. Константи швидкості

псевдо-першого порядку було отримано з лінійної графічної залежності, побудованої у координатах $\ln(a_e - a_t) - t$ для F300-MnO₂ (рис. 6.10) та немодифікованого вугілля (рис. 6.11) при різних температурах.

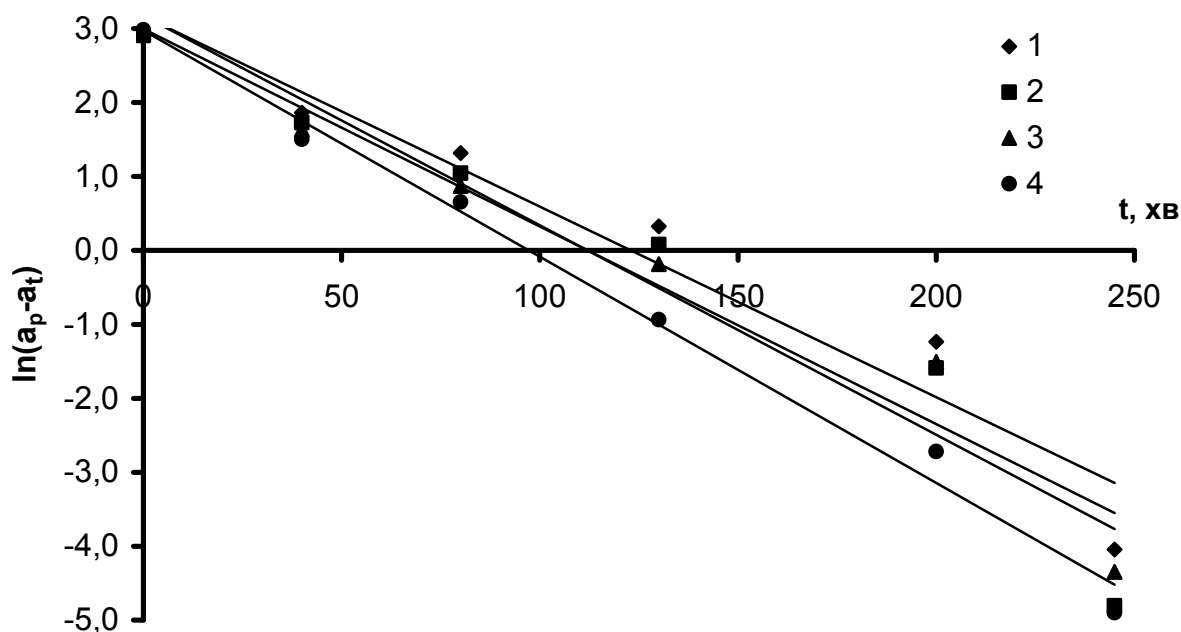


Рисунок 6.10 – Графік у координатах $\ln(a_p - a_t) - t$ для кінетичної моделі 1-го порядку для F300-MnO₂ при температурі 10 °C (1), 20 °C (2), 30 °C (3) і 40 °C (4)

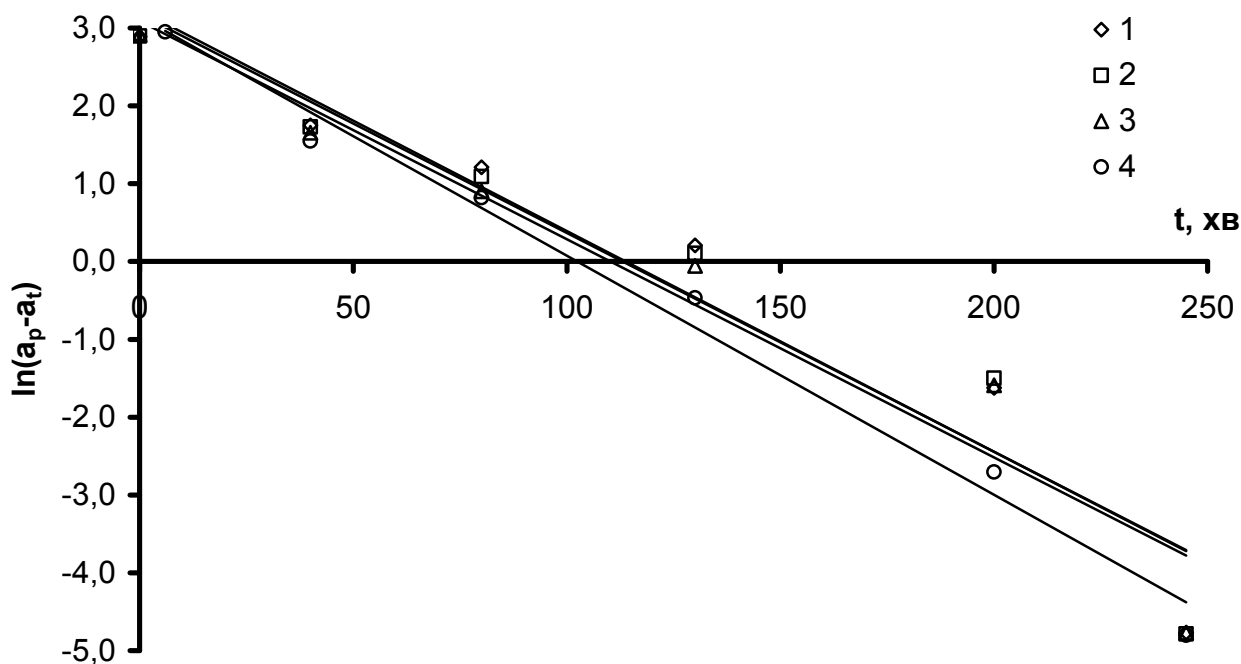


Рисунок 6.11 – Графік у координатах $\ln(a_p - a_t) - t$ для кінетичної моделі 1-го порядку для F300 при температурі 10 °C (1), 20 °C (2), 30 °C (3) і 40 °C (4)

Були отримані рівняння лінійної апроксимації; параметри рівняння наведено у табл. 6.3.

Таблиця 6.3. Рівняння лінійної апроксимації та коефіцієнти детермінації кінетичної моделі псевдо-першого порядку для сорбції фенолу на F300 і F300-MnO₂.

Температура, К	F300-MnO ₂	R ²		R ²
283	$y = -0,0258x + 3,17$	0,942	$y = -0,0284x + 3,2312$	0,934
293	$y = -0,0283x + 3,1748$	0,936	$y = -0,0281x + 3,1798$	0,931
303	$y = -0,0267x + 2,9935$	0,954	$y = -0,028x + 3,0904$	0,940
313	$y = -0,0306x + 2,9722$	0,990	$y = -0,0307x + 3,1456$	0,986

Після відповідних розрахунків були отримані параметри кінетичної моделі псевдо-першого порядку для F300 і F300-MnO₂, які наведено у табл. 6.4.

Таблиця 6.4. Параметри кінетичної моделі псевдо-першого порядку для сорбції фенолу на F300 і F300-MnO₂.

Температура, К	Кінетична модель Лагенгрена псевдо-першого порядку					
	F300-MnO ₂			F300		
	$k_1, \text{хв}^{-1}$	$a_p, \text{мг/г}$	R ²	$k_1, \text{хв}^{-1}$	$a_p, \text{мг/г}$	R ²
283	0,0258	23,81	0,942	0,0284	25,31	0,934
293	0,0283	23,92	0,936	0,0281	24,04	0,931
303	0,0267	19,96	0,954	0,028	21,99	0,940
313	0,0306	19,53	0,990	0,0307	23,23	0,986

Для отримання коефіцієнтів кінетичної моделі псевдо-другого порядку, були побудовані графічні залежності у координатах $t/a_t - t$ для F300-MnO₂ (рис. 6.12) та F300 (рис. 6.13) вугілля при різних температурах.

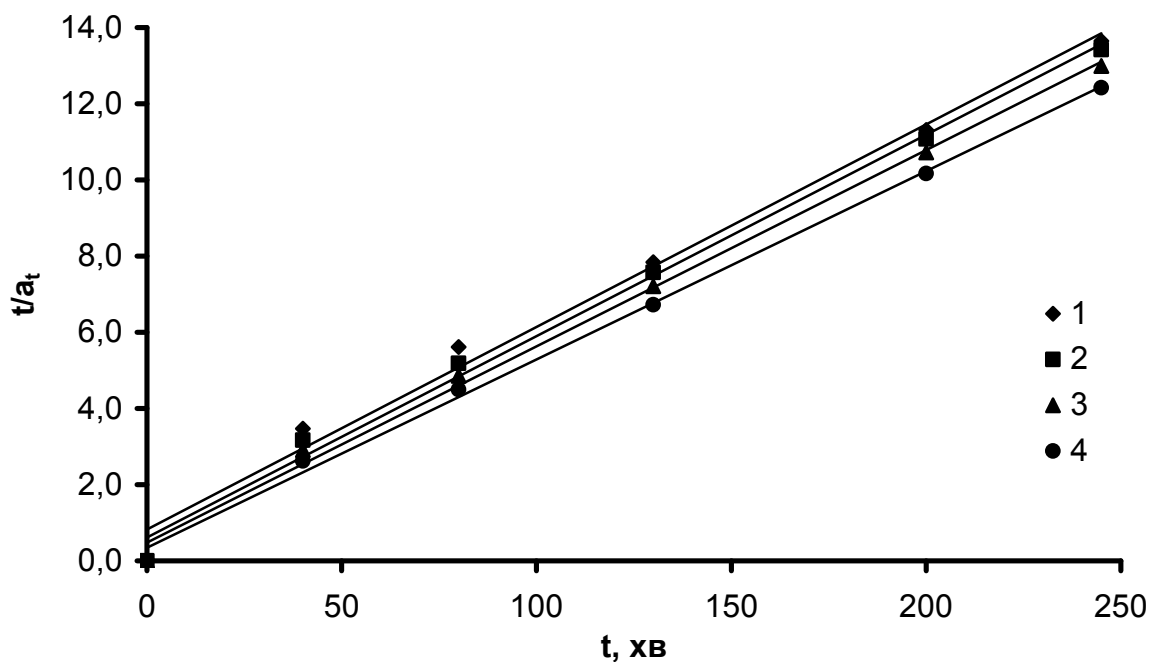


Рисунок 6.12 – Графік у координатах $t/a_t - t$ для кінетичної моделі 2-го порядку для F300-MnO₂ при температурі 10 °C (1), 20 °C (2), 30 °C (3) і 40 °C (4)

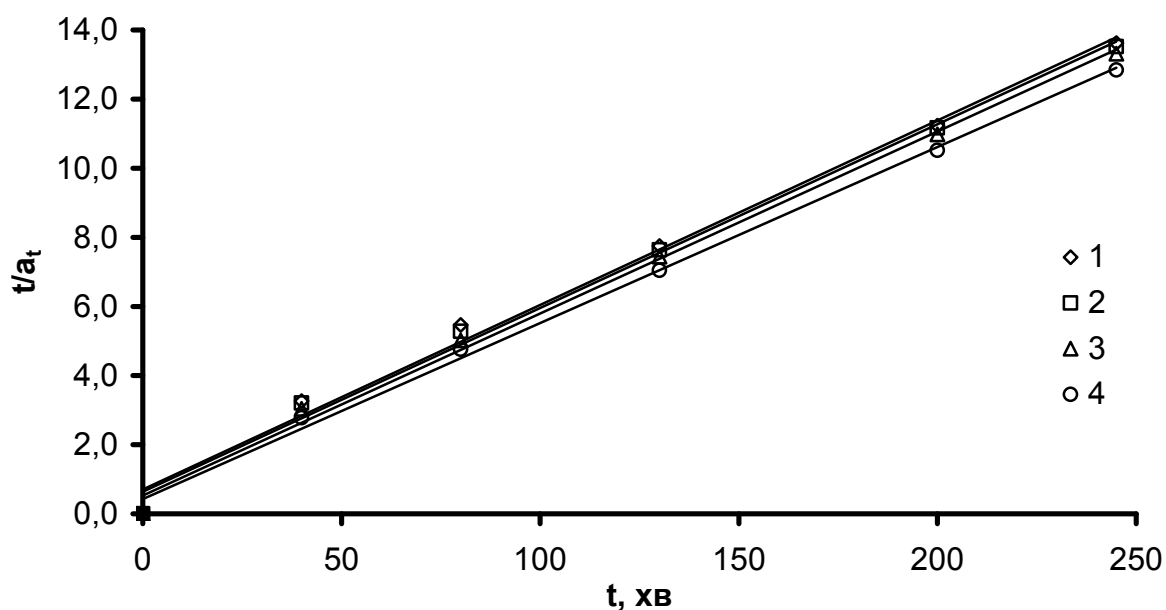


Рисунок 6.13 – Графік у координатах $t/a_t - t$ для кінетичної моделі 2-го порядку для F300 при температурі 10 °C (1), 20 °C (2), 30 °C (3) і 40 °C (4)

Були отримані рівняння лінійної апроксимації; параметри рівняння наведено у табл. 6.5.

Таблиця 6.5. Рівняння лінійної апроксимації та коефіцієнти детермінації кінетичної моделі псевдо-другого порядку для сорбції фенолу на F300 і F300-MnO₂.

Температура, К	F300-MnO ₂	R ²	F300	R ²
283	$y = 0,0532x + 0,8218$	0,990	$y = 0,0534x + 0,7059$	0,992
293	$y = 0,0528x + 0,6163$	0,994	$y = 0,0532x + 0,641$	0,994
303	$y = 0,0515x + 0,4802$	0,996	$y = 0,0527x + 0,5306$	0,996
313	$y = 0,0494x + 0,347$	0,998	$y = 0,0509x + 0,4243$	0,997

Після відповідних розрахунків були отримані параметри кінетичної моделі псевдо-першого порядку для F300-MnO₂ і немодифікованого вугілля, які наведено у табл. 6.6.

Таблиця 6.6. Параметри кінетичної моделі псевдо-другого порядку для сорбції фенолу на F300 і F300-MnO₂.

Температура, К	Кінетична модель псевдо-другого порядку					
	F300-MnO ₂			F300		
	k_2 , г/(мг·хв)	a_p , мг/г	h , мг/(г·хв)	k_2 , г/(мг·хв)	a_p , мг/г	h , мг/(г·хв)
283	0,002705	18,80	1,22	0,00404	18,73	1,42
293	0,004093	18,94	1,62	0,004415	18,80	1,56
303	0,006018	19,42	2,08	0,005234	18,98	1,88
313	0,009493	20,24	2,88	0,006106	19,65	2,36

Порівнюючи величини коефіцієнту детермінації R^2 у табл. 6.1. і 6.3, видно, що переважна більшість їх значень для моделі псевдо-першого порядку знаходиться у межах 0,93-0,95, в той час як для моделі псевдо-другого порядку значення величини $R^2 \geq 0,99$. Тобто, модель псевдо-другого порядку більш адекватно описує кінетику сорбції фенолу як на немодифікованому вугіллі, так і на композиційному сорбенті.

Із зростанням температури константа швидкості сорбції на F300-MnO₂ зростала швидше і у межах досліджених температур зростала більш як у 3 рази,

в той час як у випадку немодифікованого вугілля константа підвищилася менш ніж у 1,5 рази.

При температурі модельних розчинів фенолу 10°C початкова швидкість сорбції на немодифікованому вугіллі вища, ніж на композиційному сорбенті. Це може бути пов'язане з тим, що зерна MnO_2 частково займають поверхню вугілля і адсорбційна площа менша. При підвищенні температури окислення фенолу починає відігравати все більшу роль і швидкість видалення фенолу на композиційному сорбенті починає перевищувати аналогічну величину для немодифікованого вугілля.

Оскільки кінетична модель псевдо-другого порядку більш точно описує процес сорбції фенолу, її константи швидкості k_2 були використані для розрахунку енергії активації сорбції за допомогою рівняння Арреніуса. Для цього будували графічну залежність у координатах $\ln k_2 - 1/T$ (рис. 6.14), де T – температура у Кельвінах.

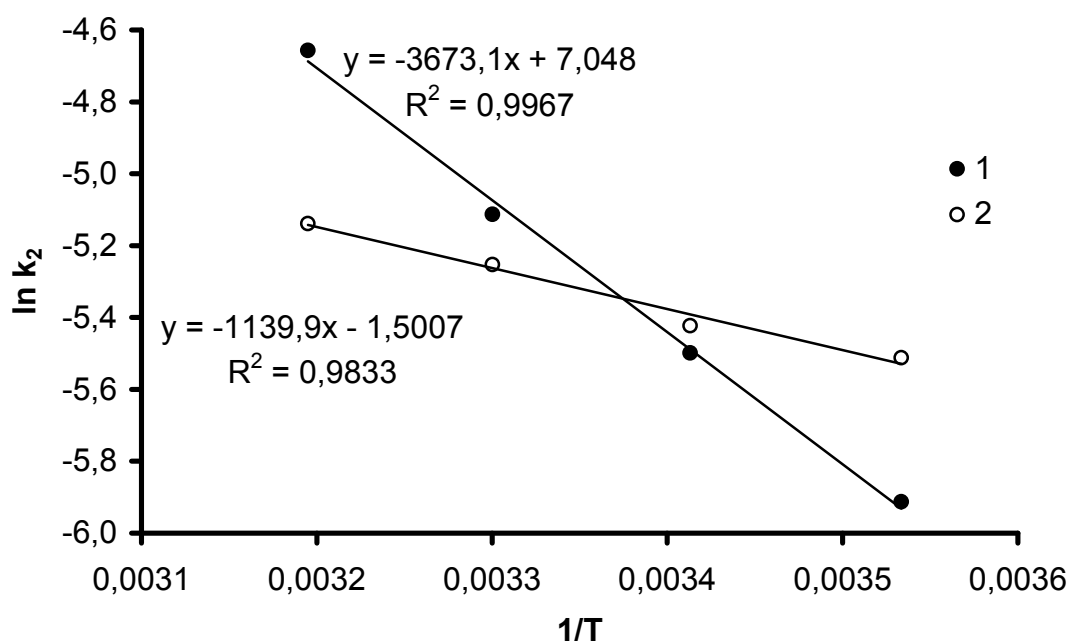


Рисунок 6.14 – Графік у координатах $\ln k_2 - 1/T$ для адсорбції фенолу на F300-MnO₂ (1) і F300 (2)

Як видно з рис. 6.8, отримані точки практично лягають на пряму. Провівши відповідні розрахунки, отримуємо значення величини енергії активації сорбції, яка для F300-MnO₂ дорівнює 30,26 кДж/моль, а для

немодифікованого вугілля – 9,48 кДж/моль. Величина енергії активації в межах 5-40 кДж/моль вказує на те, що процес контролюється дифузією.

Тобто у випадку застосування обох сорбентів має місце фізична сорбція. Особливо це характерно для немодифікованого вугілля, де процес сорбції, імовірно, носить іонообмінний характер. Хоча для модифікованого вугілля величина енергії активації також знаходиться у діапазоні величин, характерних для фізичної сорбції, вона втричі більша, ніж для немодифікованого вугілля і за своїм значенням наближається до межі, яка умовно встановлена для розділення фізичної та хемосорбції. Тобто, у випадку вугілля, на поверхні якого осаджено MnO_2 , процес сорбції вугілля все таки залежить від дифузії фенолу у порах вугілля, але хемосорбція відіграє помітну роль у зниженні вмісту фенолу у воді при його контакті з модифікованим вугіллям.

Протікання процесів окислення фенолу на осадженому у порах вугілля MnO_2 було підтверджено також побудованими ізотермами сорбції. Питома адсорбція фенолу різко збільшується при збільшенні часу контакту сорбенту з фенолвмісною водою. Через 1 год контакту питома сорбція становить близько 50 мг фенолу/г вугілля, в той час як через 1 добу вона зростає майже в 5 разів і перевищує величину питомої адсорбції для вихідного не модифікованого вугілля (рис. 6.15). Гранична сорбційна ємність вугілля Filtrasorb 300 по фенолу становила 176 мг/г.

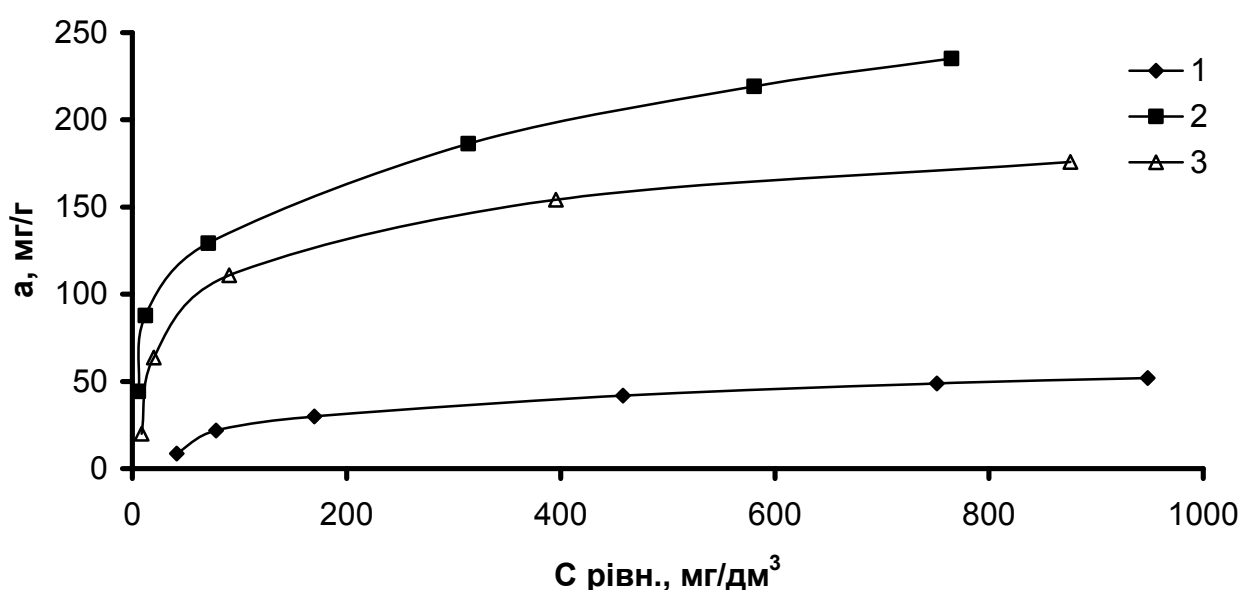


Рисунок 6.15 – Ізотерми сорбції фенолу на F300- MnO_2 (1, 2) і F300 (3) при часі контакту 1 год (1) і 1 доба (2, 3).

Низькі значення сорбції протягом 1 години обумовлені дифузійними обмеженнями у пористому просторі активованого вугілля.

Дослідження сорбції фенолу в динамічних умовах на колонках, завантажених F300 і F300-MnO₂, тривали близько 70 год, при цьому через колонку було пропущено 12 дм³ модельного розчину фенолу з початковою концентрацією 100 мг/дм³. Вихідні криві фенолу зображені на рис. 6.16.

У випадку використання F300-MnO₂ нульової концентрації фенолу на виході з колонки не спостерігалось. Очевидно, часу контакту 2 хв при швидкості фільтрування 0,6 м/год недостатньо для ефективної сорбції фенолу, а окислення майже не спостерігалось, враховуючи температуру розчину ~12°C.

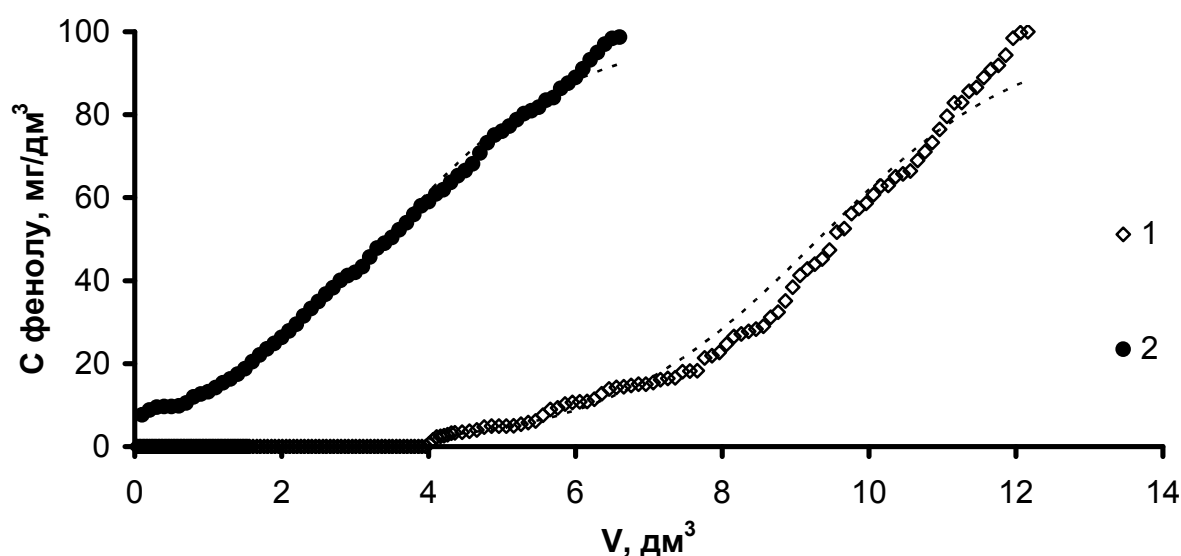


Рисунок 6.16 – Динаміка сорбції фенолу у колонці з F300 (1) і F300-MnO₂ (2) ($C_{\text{поч.}} = 100$ мг/дм³)

Модель Томаса є однією з найбільш загальних та широковживаних методів теоретичної оцінки роботи колонки. Кінетичний коефіцієнт k_{Th} та сорбційну ємність завантаження колонки можна визначити з лінійної

залежності $\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) - t$. Модель Томаса пов'язує концентрацію на виході з колонки зі швидкістю пропускання розчину. І хоча в лінійну залежність об'ємна швидкість безпосередньо не входить, вона входить неявним чином у час сорбції, який дорівнює пропущеному об'єму розчину, поділеному на

об'ємну швидкість. Модель застосовується для діапазону вихідних концентрації $(0,08-0,93) \cdot C_0$ і досить коректно описує процес сорбції, для якої справедлива ізотерма Ленгмюра та кінетика якої відповідає рівнянню другого порядку. Модель також передбачає, що процес сорбції контролюється масообмінними процесами між твердою та рідкою фазами. Графічна залежність

у координатах $\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) - t$ зображена на рис. 6.17.

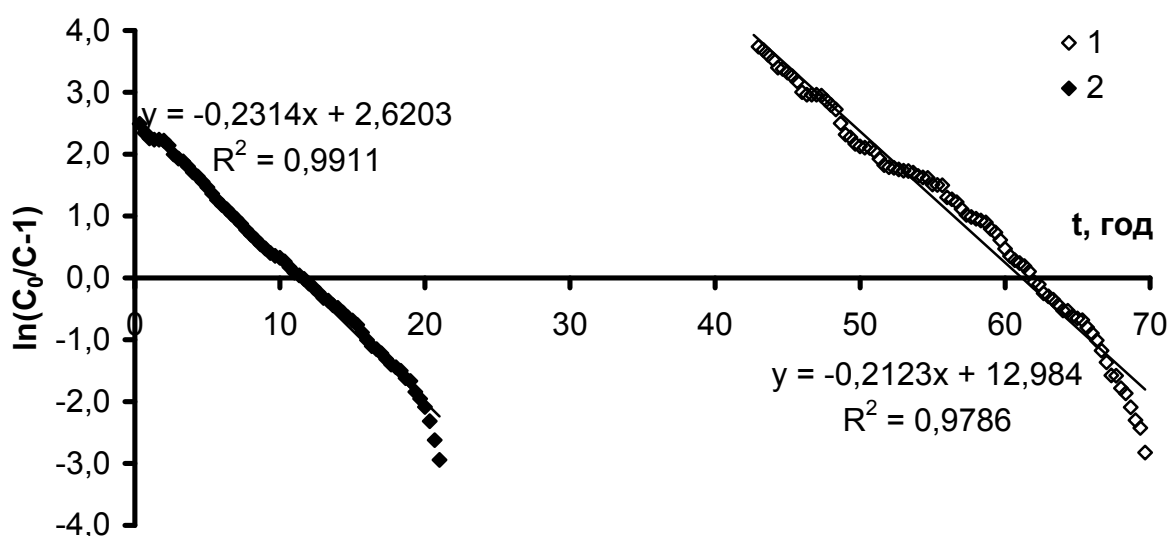


Рисунок 6.17 – Модель Томаса у лінійній формі для адсорбції фенолу у колонці з F300 (1) і F300-MnO₂ (2)

Параметри моделі Томаса та експериментально отримані значення питомої сорбції та ступеня видалення фенолу з води представлені у табл. 6.7.

Таблиця 6.7. Параметри моделі Томаса та експериментально отримані значення питомої сорбції та ступеня видалення (R) фенолу води для сорбції фенолу на F300 і F300-MnO₂ у динамічних умовах.

Вугілля	C_0 фенолу, мг/дм ³	v , дм ³ /ГОД	k_{Th} , дм ³ /(МГ·ГОД)	a_0 , мг/Г	$a_{експ.}$, мг/Г	R , %
F300	100	0,3	0,00212	65,8	61,2	75,5
F300-MnO ₂			0,00231	22,6	22,3	50,7

Як видно з табл. 6.7, експериментально отримані значення питомої сорбції близькі до передбачених моделлю, а криві проскоку, розраховані на основі моделі Томаса і нанесені у вигляді пунктирних ліній на рис. 6.16 практично співпадають з експериментально отриманими. Таким чином, вихідну криву сорбції фенолу на вугіллі марки F300 при заданій об'ємній швидкості фільтрування цілком задовільно можна описати за допомогою моделі Томаса.

6.3. Окислення компонентів нафти на твердому окиснику

Вміст нафтопродуктів у воді можна знизити шляхом гетерофазного окислення на MnO_2 , який може бути суспендованим або закріплений на твердому носії, наприклад, вугіллі F300. Цей метод ефективний для видалення саме розчинних органічних сполук, оскільки при вмісті нафтопродуктів десятки $мг/дм^3$ значна їх частина знаходиться в емульгованому стані і буде вкривати поверхню окисника плівкою, тим самим дезактивуючи його.

Диоксид марганцю є активним окисником, який здатен реагувати з більшістю компонентів нафти та продуктів її переробки:



На рис. 6.18 показані ізотерми сорбції нафти на вугіллі F300 і F300- MnO_2 .

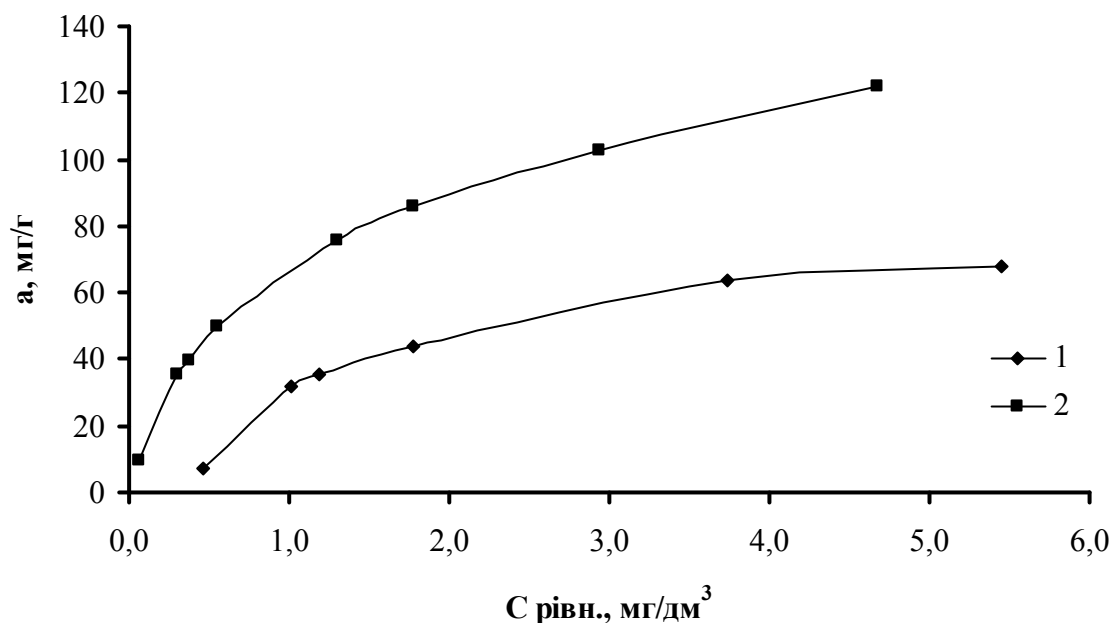


Рисунок 6.18 – Ізотерми сорбції нафти на F300 (1) і F300- MnO_2 (2)

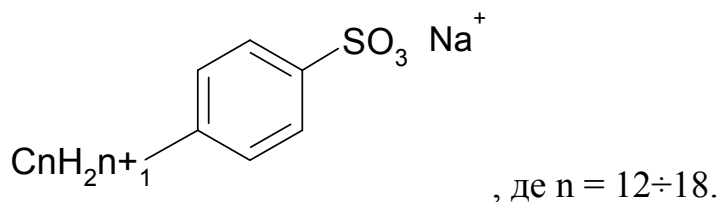
Гранична сорбційна ємність F300 при сорбції нафти з водного розчину протягом доби становила 67,8 мг/г. Композиційний сорбент проявляв себе і як сорбент, і як окисник. При однакових початкових концентраціях досягалися нижчі залишкові концентрації. В цьому експерименті з F300-MnO₂ отримана сорбційна ємність була далека від насичення, а досягнута величина становила 121,8 мг/г з тенденцією до подальшого зростання. Можна припустити, що, аналогічно до фенолу, подовження часу контакту нафтовмісної води з модифікованим вугіллям значно підвищить глибину очищення води від нафти.

6.4. Дослідження процесів сорбційного вилучення ПАР композиційним сорбентом F300-MnO₂

6.4.1. Видалення сульфонолу НП-3 з водних розчинів

Значну частину антропогенного навантаження, що припадає на поверхневі водні об'єкти, складають стічні води, що містять синтетичні ПАР, які входять до складу більшості промислових стічних вод. Стійкість ПАР до біохімічного окислення є причиною накопичення їх у водних об'єктах, що, в свою чергу, призводить до зниження самоочищення природних вод і створює небезпеку вторинного забруднення водойм і водотоків. Саме з цієї причини ПАР входять до групи найбільш поширених в поверхневих водах забруднюючих речовин і проблеми, пов'язані з охороною від них водних об'єктів, придбали за останній час особливої гостроти та актуальності.

Для дослідів використовували сульфонол НП-3 – аніоноактивну поверхнево-активну речовину з наступною структурною формулою.



Застосовується як змочуюча, миюча та емульгуюча речовина. У текстильній промисловості – в процесах підготовки і переробки волокон, у фарбуванні, в процесах обробки тканин. Як компонент побутової хімії – в

суміші з активними добавками використовується для видалення забруднень з різних поверхонь, є основним компонентом більшості пральних порошків для ручного прання.

Сорбційні методи широко використовують для видалення з води сполук такого класу. Розмір молекули 1,8 нм, тобто, вона здатна проникати у мікропори. На рис. 6.19 зображено залежність ефективності видалення сульфонолу НП-3 з розчину від концентрації KMnO_4 , використаному для модифікації активованого вугілля.

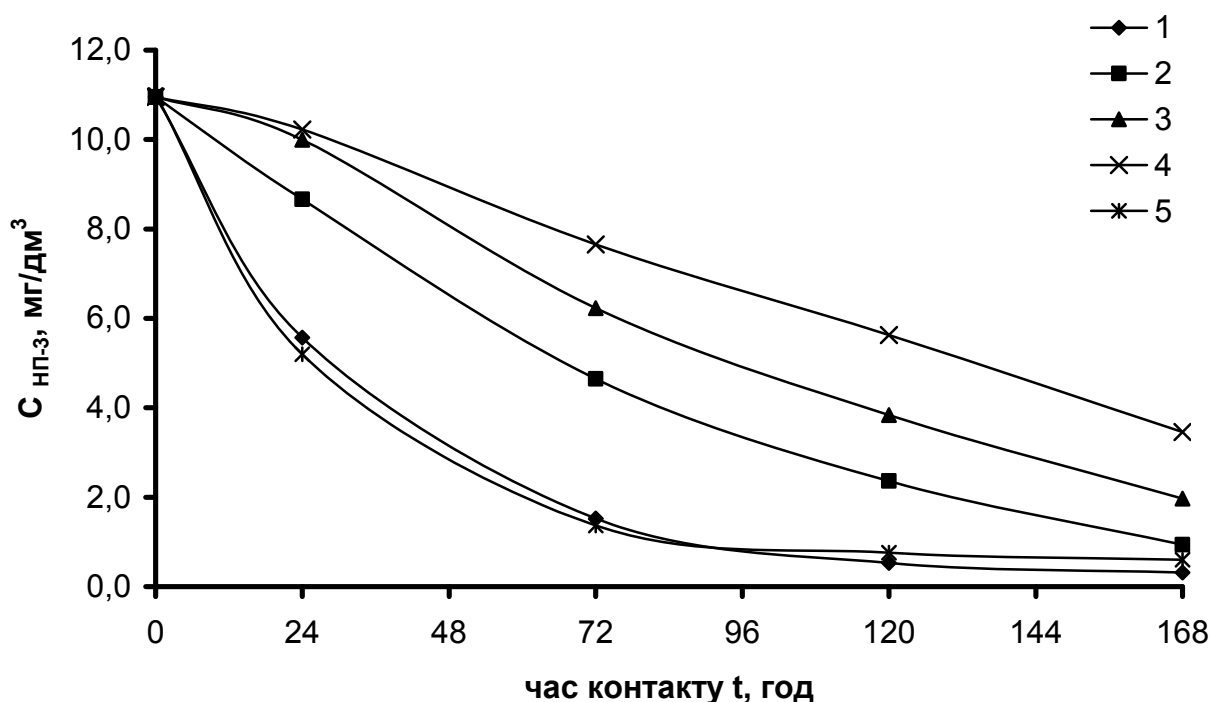


Рисунок 6.19 – Залежність концентрації сульфонолу НП-3 у розчині від часу контакту з сорбентом та від концентрації KMnO_4 , використаної для модифікації F300: 1 – 0,025 моль-екв/дм³; 2 – 0,1 моль-екв/дм³; 3 – 0,2 моль-екв/дм³; 4 – 0,5 моль-екв/дм³; 5 – без модифікації

При вищій концентрації модифікуючого розчину пори вугілля значною мірою заповнені зернами MnO_2 , тому сорбція протікає повільно. З іншого боку, у склянках з таким вугіллям концентрація сульфонолу НП-3 знижується рівномірно протягом часу контакту. При окисленні сорбованих органічних сполук буде спостерігатися поступове розчинення MnO_2 і у розчин буде вивільнятися Mn(II) . Із зростанням концентрації KMnO_4 частка MnO_2 на вугіллі

буде вища, тому таке вугілля матиме більший запас окислювальної здатності і працюватиме без регенерації довше. Однак надто велика частка MnO_2 суттєво знижує площу контакту адсорбенту з розчином, тому швидкість окислення сповільнюється. Оскільки модифікація розчином $KMnO_4$ з концентрацією $0,025$ моль-екв/дм³ дала найкращий ефект очистки від сульфонолу НП-3, умови модифікації цим розчином були вивчені детальніше.

Як видно з рис. 6.20, при збільшенні часу модифікації F300 перманганатом на графіку залежності ефекту очистки від часу модифікації спостерігається чіткий екстремум, який поступово зникає через тиждень контакту модифікованого вугілля з розчином сульфонолу НП-3. Цей мінімум можна пояснити так. При короткотривалій модифікації – 5 хв – площа поверхні сорбенту, зайнята окисником, невелика, тому переважає процес сорбції, а при контакті 15 хв площа зерен MnO_2 зростає і процеси окислення сорбованої ПАР стають більш відчутними. При тривалішому часу модифікації вугілля сорбція сповільнюється і сповільнення тим більше, чим довше обробляли вугілля розчином $KMnO_4$, оскільки, як було сказано вище, при цьому суттєво зменшується площа поверхні і доступність пор адсорбенту.

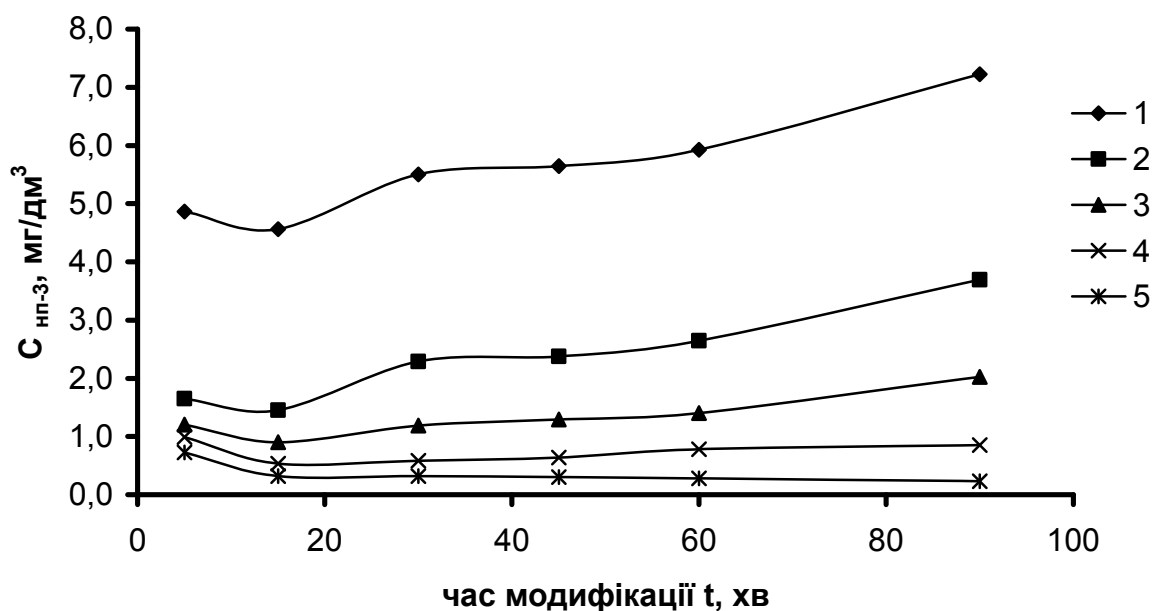


Рисунок 6.20 – Залежність ефективності вилучення сульфонолу НП-3 від часу модифікації вугілля та від часу контакту розчину з F300, модифікованим $0,025$ моль-екв/дм³ $KMnO_4$: 1 – 2 доби; 2 – 3 доби; 3 – 4 доби; 4 – 5 діб; 5 – 7 діб

Чисте вугілля протягом кількох діб швидко знижує концентрацію сульфонолу НП-3 у розчині, але потім досягається стан рівноваги і далі концентрація ПАР знижується мало. У той же час, як видно з рис 6.21, не дивлячись на повільний "старт", модифіковане вугілля стабільно знижує концентрацію сульфонолу, оскільки MnO_2 у порах і на стінках вугілля окислює вже сорбовану речовину, тобто, поверхня вугілля поступово очищується і сорбент здатен частково відновлювати свою ємність. Причому, окислювальна здатність зростала із зростанням тривалості модифікації.

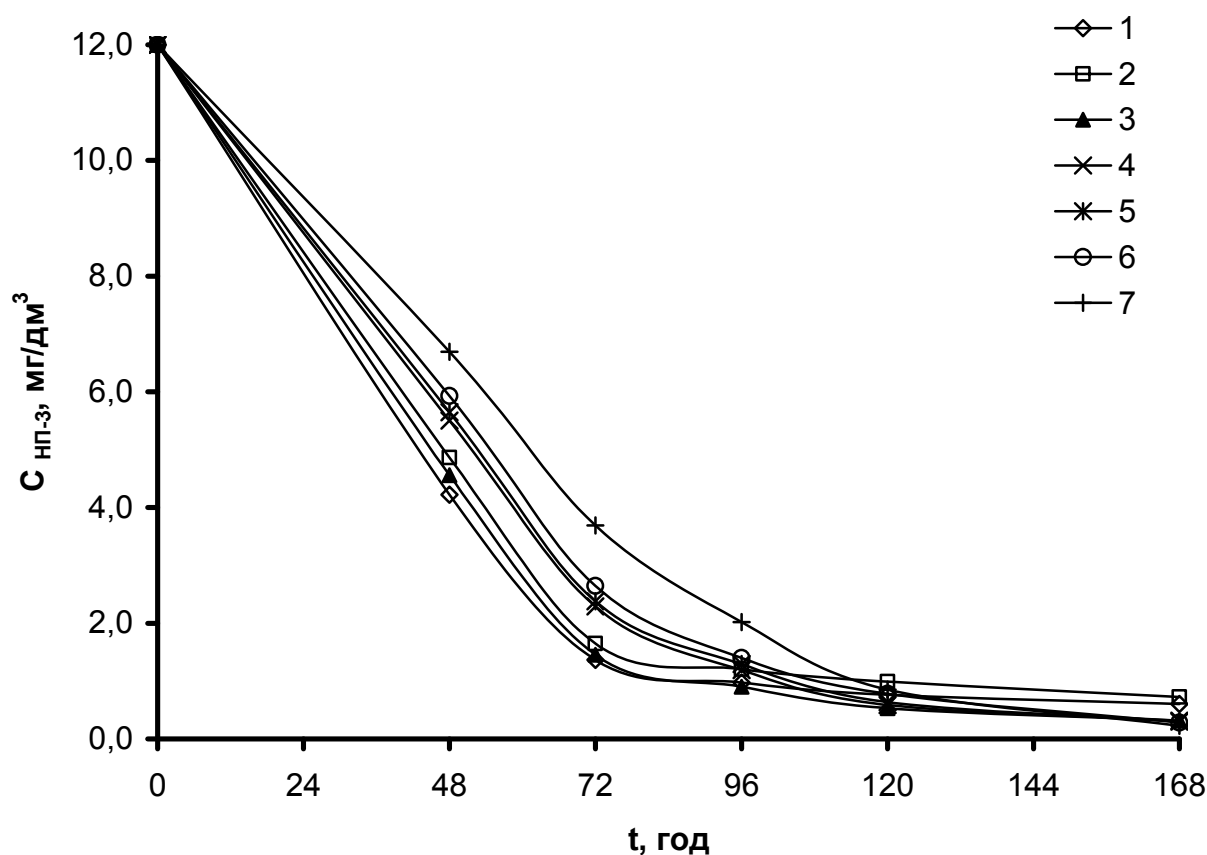


Рисунок 6.21 – Залежність концентрації сульфонолу НП-3 від часу контакту сорбенту з $0,025$ моль-екв/дм³ розчином $KMnO_4$ та від часу модифікації вугілля: 1 – без модифікації; 2 – 5 хв; 3 – 15 хв; 4 – 30 хв; 5 – 45 хв; 6 – 60 хв; 7 – 90 хв

Були отримані ізотерми сорбції сульфонолу НП-3 на чистому вугіллі F300 та F300- MnO_2 . Рівноважні концентрації визначали через 1, 3, 7 і 10 діб. Отримані криві наведені на рис. 6.22. Для часу контакту 10 діб були

розраховані ізотерми сорбції Ленгмюра і Фрейндліха як для сорбції на чистому, так і модифікованому вугілля. Ці ізотерми у лінійній формі представлені на рис. 6.23 і 6.24.

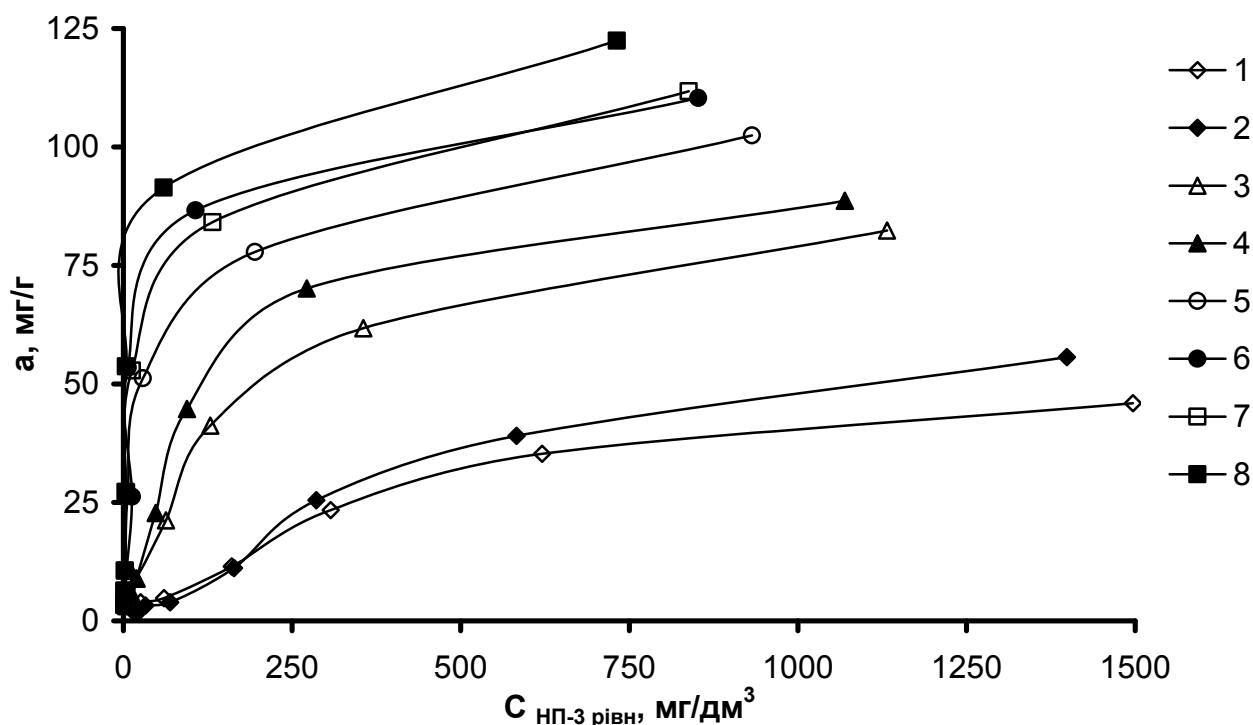


Рисунок 6.22 – Ізотерми сорбції сульфонолу НП-3 на F300 (1, 3, 5, 7) і F300-MnO₂ (2, 4, 6, 8) при часі контакту з розчинами 1 доба (1, 2), 3 доби (3, 4), 7 діб (5, 6) та 10 діб (7, 8)

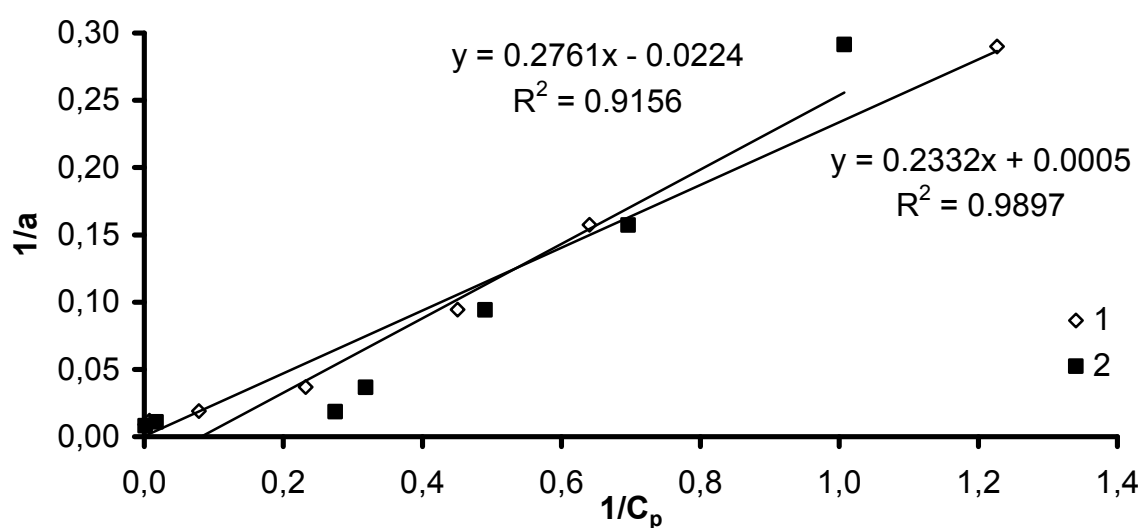


Рисунок 6.23 – Ізотерма Ленгмюра сорбції сульфонолу НП-3 на F300 (1) і F300-MnO₂ (2) для часу контакту 10 діб у лінійній формі

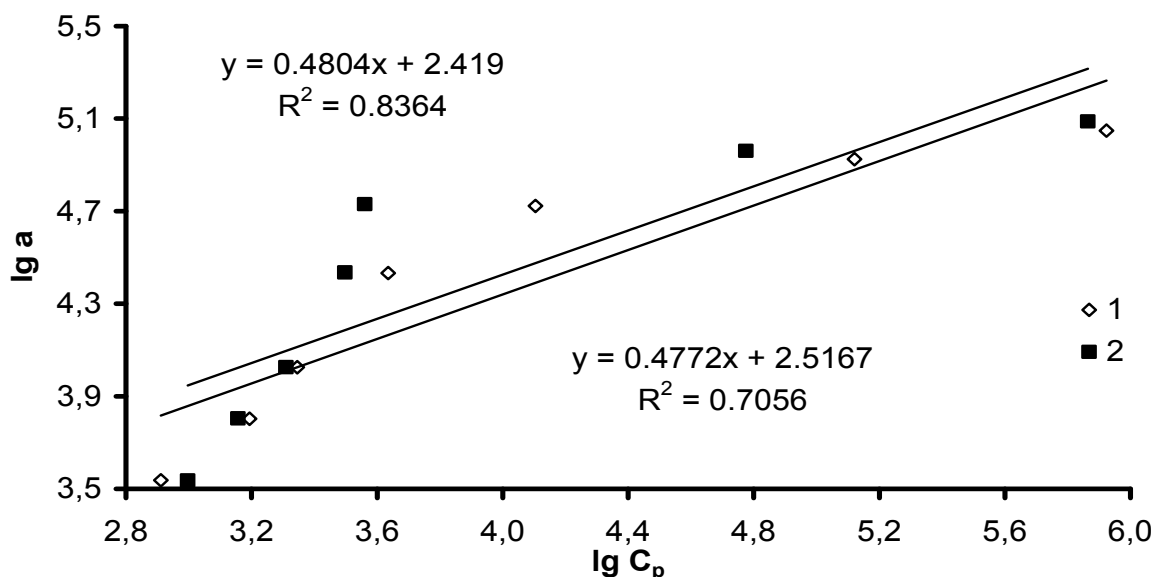


Рисунок 6.24 – Ізотерма Фрейндліха сорбції сульфонолу НП-3 на вугіллі на F300 (1) і F300-MnO₂ (2) для часу контакту 10 діб у лінійній формі

Порівнюючи ізотерми за Ленгмюром і Фрейндліхом, видно, що серед цих моделей ізотерма Ленгмюра найкраще описує отримані експериментальні дані. У той же час, порівнюючи точність опису ізотерм сорбції на F300 і F300-MnO₂, перша описується математичними моделями значно краще. У даному разі маємо справу не з чистою сорбцією, а з сумісним процесом сорбція-окислення.

Регенерація насиченого сорбенту є актуальною проблемою, тому були проведені дослідження по вивченню можливості регенерації вугілля F300 розчином KMnO₄. Для регенерації брали розчин з концентрацією 0,025 моль-екв/дм³, оскільки, як видно з вище описаних дослідів, ця концентрація спричиняє на вугілля помірний вплив. У попередніх дослідях було встановлено, що для насичення вугілля необхідний певний досить тривалий час, оскільки за 1 добу вугілля не насичувалося сульфонолом НП-3. Наважки вугілля насичували протягом 10 діб.

Дослідження по впливу рН регенераційного розчину проводили у кислому-нейтральному середовищі, оскільки у цьому діапазоні рН продуктами відновлення перманганату є Mn²⁺ і MnO₂ і окисно-відновний потенціал MnO₄⁻ найвищий (+1,51 В і +1,69 В відповідно). У лужному середовищі утвориться манганат іон (MnO₄²⁻), величина E⁰ = +0,588 В [432]. Очевидно, вищим

значенням E^0 можна пояснити той факт, що при повторній сорбції регеноване при $pH = 6$ вугілля працювало дещо краще, ніж регеноване при нижчих значеннях кислотності середовища (табл. 6.8). При завантаженні у досліджувані розчини не регенованого насиченого вугілля спостерігалась десорбція, яка ще більш виражено проявлялась з часом. І хоч свіже вугілля видаляло ПАР помітно краще, ніж регеноване вугілля, з отриманих результатів видно, що регенерація все ж має місце.

Таблиця 6.8. Вплив pH регенераційного розчину на ефективність повторної сорбції сульфонолу НП-3 вугіллям F300 ($C_{\text{поч.}} = 12 \text{ мг/дм}^3$).

Час контакту, діб	Залишкова концентрація, мг/дм^3				
	pH			Свіже вугілля	Вугілля без регенерації
	2	4	6		
1	8,02	7,92	7,58	6,28	12,73
6	6,64	6,67	6,83	3,3	14,93

При встановленому оптимальному значенні $pH = 6$ досліджували вплив тривалості регенерації на ефективність повторної сорбції. При короткому часі (5 хв) регенерація ще недостатня (табл. 6.9), а при більш тривалому часі (понад 30 хв) спостерігається знову зниження ступеня видалення сульфонолу НП-3 з розчину.

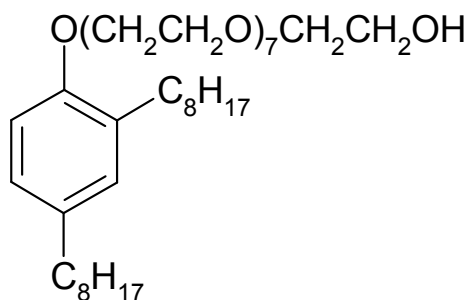
Таблиця 6.9. Вплив часу регенерації на ефективність повторної сорбції сульфонолу НП-3 вугіллям F300 ($C_{\text{поч.}} = 12 \text{ мг/дм}^3$).

Час контакту, діб	Залишкова концентрація, мг/дм^3					
	час регенерації, хв				Свіже вугілля	Вугілля без регенерації
	5	15	30	60		
1	8,11	7,58	7,75	7,83	5,89	15,49
6	5,24	4,51	4,60	4,79	2,00	17,40

Справа у тому, що при регенерації вугілля окисненням протікають два паралельні конкуруючі процеси – окислення забруднень і окислення самого вугілля-носія. Тому, вірогідно, при більш тривалому часі регенерації спочатку окислюються найбільш доступні молекули органічного забрудника, а потім починає окислюватися вивільнена поверхня вугілля, що призводить до осідання твердих продуктів відновлення KMnO_4 у порах сорбенту і зниження площі контакту вугілля з розчином.

6.4.2. Видалення ОП-7 з водних розчинів

Поверхнево-активною речовиною, використаною для експериментів, була ОП-7. Це неіоногенна ПАВ, є продуктом обробки суміші моно- та диалкілфенолів оксидом етилену.



Молекула містить і позитивно і негативно заряджені групи і в цілому є електрично-нейтральною. Застосовується як змочуюча та емульгуюча поверхнево-активна речовина в нафтовидобувній, нафтопереробній, хімічній, текстильній та інших галузях промисловості. Слід відмітити, що ОП-7 (і ОП-10) біологічно практично не розкладаються.

На рис. 6.25 зображено зміну концентрації ОП-7 з часом в залежності від концентрації модифікуючого розчину KMnO_4 . На відміну від аналогічного досліду з сульфонолом, з ОП-7 не спостерігається покращення ступеня очистки при модифікації вугілля розбавленим розчином перманганату. У процесах видалення ОП-7 з розчину переважають процеси сорбції, а не окислення. По-перше, часточки MnO_2 мають позитивний ξ -потенціал. Протилежно заряджені молекули сульфонолу притягуються за допомогою електростатичних сил, тому окислення цих молекул досить помітне. Молекули ОП-7 електрично-нейтральні, електростатична взаємодія дуже слабка, тому вірогідність контакту молекул ОП-7 з зернами окисника менша. По-друге, гірша очистка є наслідком

того, що молекула ОП-7 у кілька разів більша за молекулу сульфонолу НП-3, тому дифузія ОП-7 у порах вугілля дуже сповільнена.

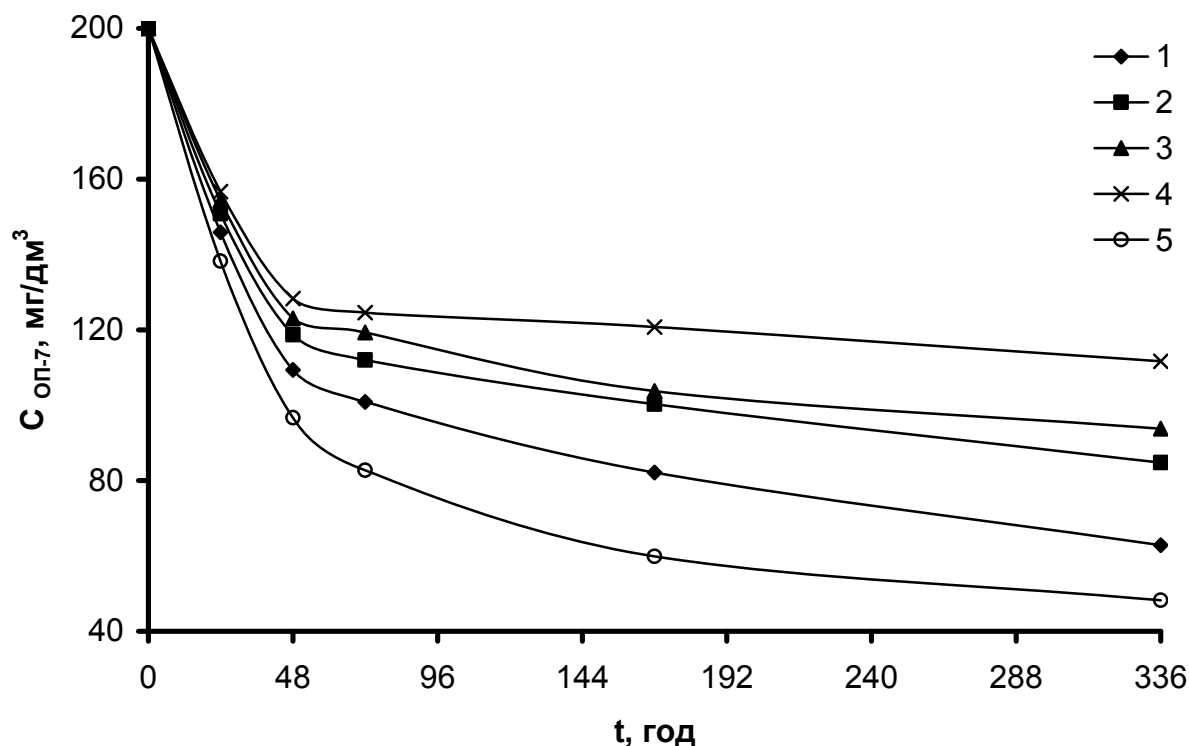


Рисунок 6.25 – Залежність концентрації ОП-7 у розчині від часу контакту з сорбентом та від концентрації KMnO_4 , використаної для модифікації F300: 1 – 0,025 моль-екв/дм³; 2 – 0,1 моль-екв/дм³; 3 – 0,2 моль-екв/дм³; 4 – 0,6 моль-екв/дм³; 5 – без модифікації

На кривих сорбції модифікованим вугіллям через дві доби спостерігається злам і різке сповільнення сорбції. Найімовірніше, у початковий момент сорбції заповнюються макропори, тому спостерігається досить значне зниження концентрації ПАР, після чого починають заповнюватися мезопори і через значно сповільнену дифузію швидкість сорбції різко падає. Розмір молекули 6,9 нм, тому мікропори для ОП-7 не доступні.

При модифікації вугілля 0,025 моль-екв/дм³ розчином KMnO_4 протягом різного часу поглиблення видалення ОП-7, як у випадку з сульфонолом НП-3, не спостерігається (рис. 6.26).

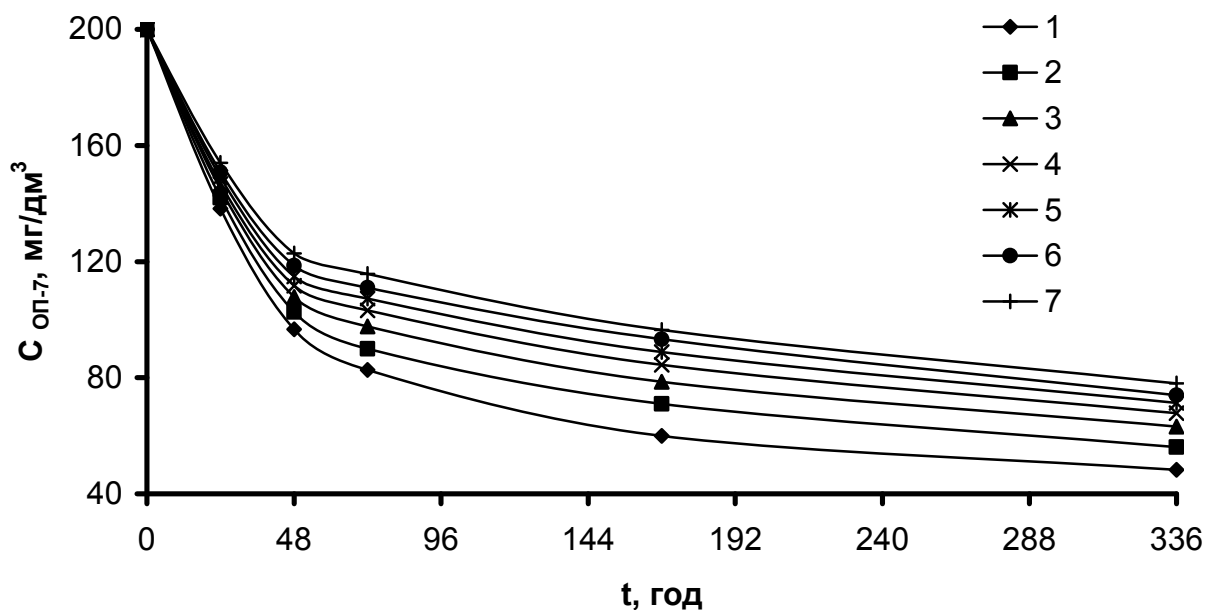


Рисунок 6.26 – Залежність концентрації ОП-7 від часу контакту сорбенту з $0,025$ моль-екв/дм³ розчином $KMnO_4$ та від часу модифікації вугілля: 1 – без модифікації; 2 – 5 хв; 3 – 15 хв; 4 – 30 хв; 5 – 45 хв; 6 – 60 хв; 7 – 90 хв

Були отримані ізотерми сорбції ОП-7 на чистому вугіллі F300 та на F300- MnO_2 . Рівноважні концентрації визначали через 1 і 14 діб. Отримані криві наведені на рис. 6.27.

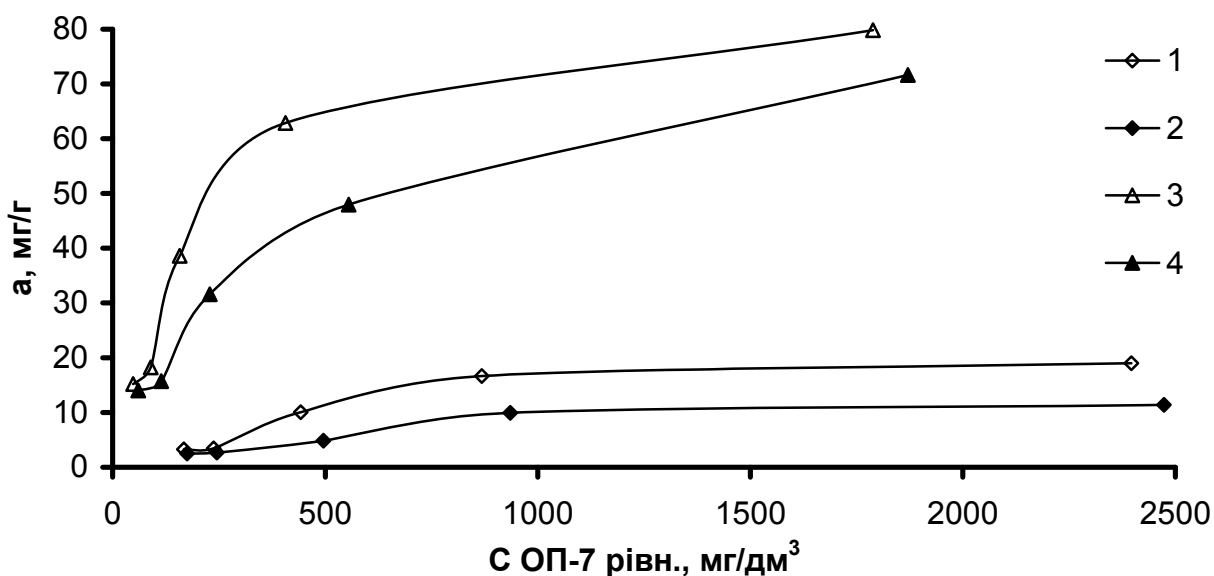


Рисунок 6.27 – Ізотерми сорбції ОП-7 на вугіллі F300 (1, 3) і F300- MnO_2 (2, 4) при часі сорбції 1 доба (1, 2) і 14 діб (3, 4)

Для часу контакту 14 діб були розраховані ізотерми сорбції Ленгмюра і Фрейндліха як для сорбції на чистому, так і модифікованому вугіллі. Ці ізотерми у лінійній формі представлені на рис. 6.28 і 6.29.

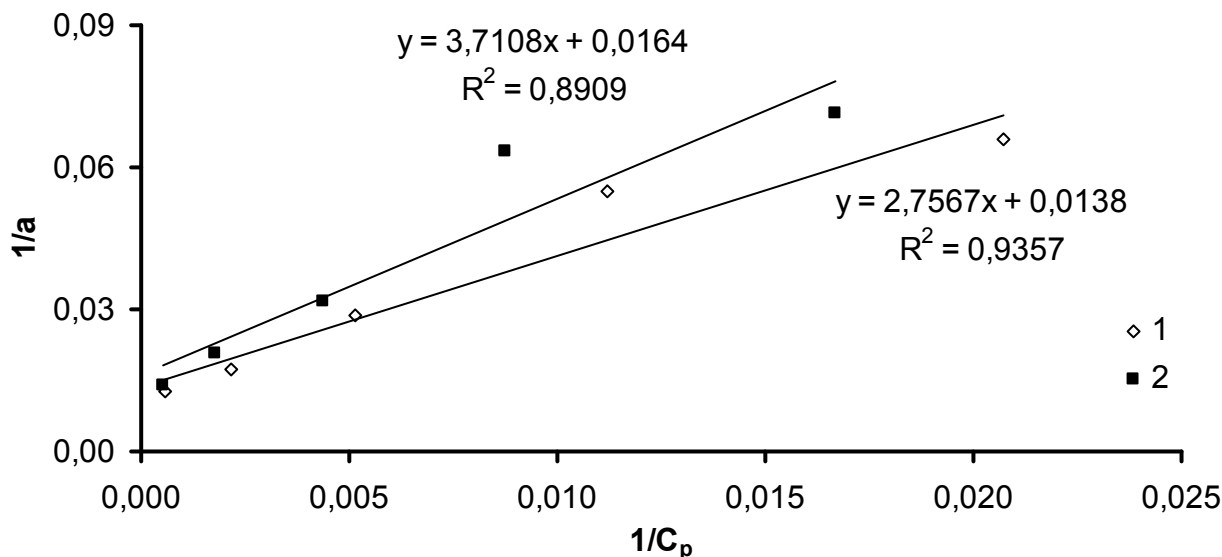


Рисунок 6.28 – Ізотерма Ленгмюра сорбції ОП-7 на вугіллі F300 (1) і F300-MnO₂ (2) у лінійній формі

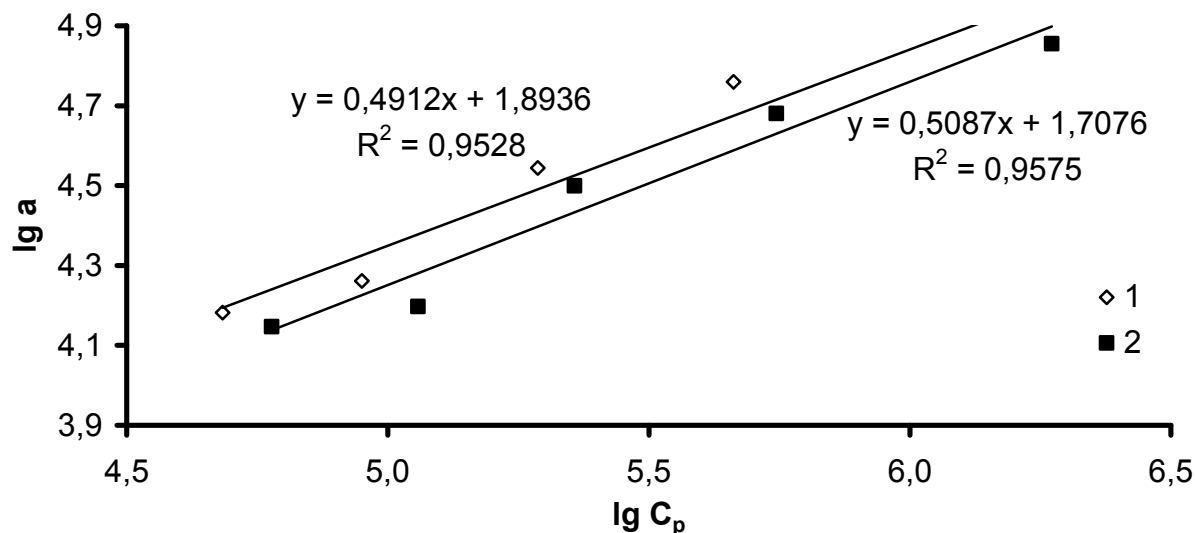


Рисунок 6.29 – Ізотерма Фрейндліха сорбції ОП-7 на вугіллі F300 (1) і F300-MnO₂ (2) у лінійній формі.

Більш точно отримані експериментальні дані описуються моделлю Ленгмюра. Для ізотерм Ленгмюра, судячи з величини R^2 , обидві ізотерми (для модифікованого і не модифікованого вугілля) описуються приблизно з

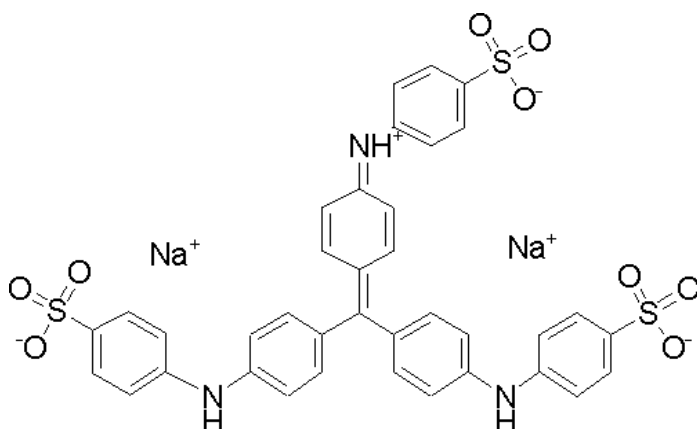
однаковою точністю, що може свідчити про те, що в обох випадках при контакті вугілля з розчином ОП-7 на поверхні сорбенту протікають однакові процеси. У даному разі це практично чиста сорбція, майже не ускладнена процесами окислення.

6.5. Дослідження процесів сорбційного вилучення барвників композиційним сорбентом F300-MnO₂

6.5.1. Видалення анілінового синього з водних розчинів

Як об'єкти дослідження використовувалися також барвники, які часто містяться у стічних водах.

Аніліновий синій використовується для фарбування тканин з шовку, бавовни, льону, вовни, проявляє бактерицидні властивості і представляє собою сполуку з наступною структурою:



При розчиненні у воді молекула дисоціює з утворенням негативно зарядженої часточки.

Як показали раніше проведені досліди по впливу концентрації розчину KMnO₄, взятого для модифікації вуглецевого сорбенту, на ефективність видалення органічних забруднень, використання концентрованих розчинів недоцільно, оскільки сорбція при цьому погіршується. Тому був проведений експеримент по впливу часу модифікації розчином KMnO₄ з концентрацією 0,025 моль-екв/дм³. З рис. 6.30 видно, що у даному разі спостерігається ситуація, аналогічна дослідом з ОП-7 – з підвищенням часу модифікації

очистка погіршується, що можна пояснити зменшенням площі поверхні сорбенту внаслідок модифікації, просторовими труднощами молекули.

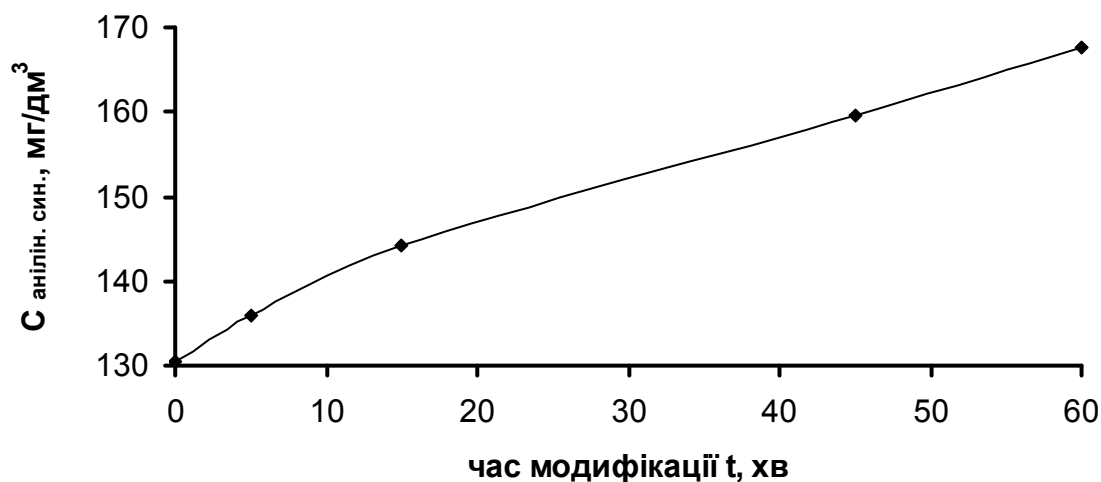


Рисунок 6.30 – Залежність ефективності вилучення анілінового синього ($C_{\text{поч.}} = 200 \text{ мг/дм}^3$, час контакту 10 діб) від часу модифікації вугілля $0,025 \text{ моль-екв/дм}^3$ розчином KMnO_4 .

Як видно з ізотерм сорбції анілінового синього на модифікованому та немодифікованому вугіллі F300 (рис. 6.31), сорбція протікає не надто ефективно, перш за все через великі розміри молекули. Однак на модифікованому розчином KMnO_4 вугіллі барвник вилучається краще внаслідок окислення на зернах MnO_2 у порах.

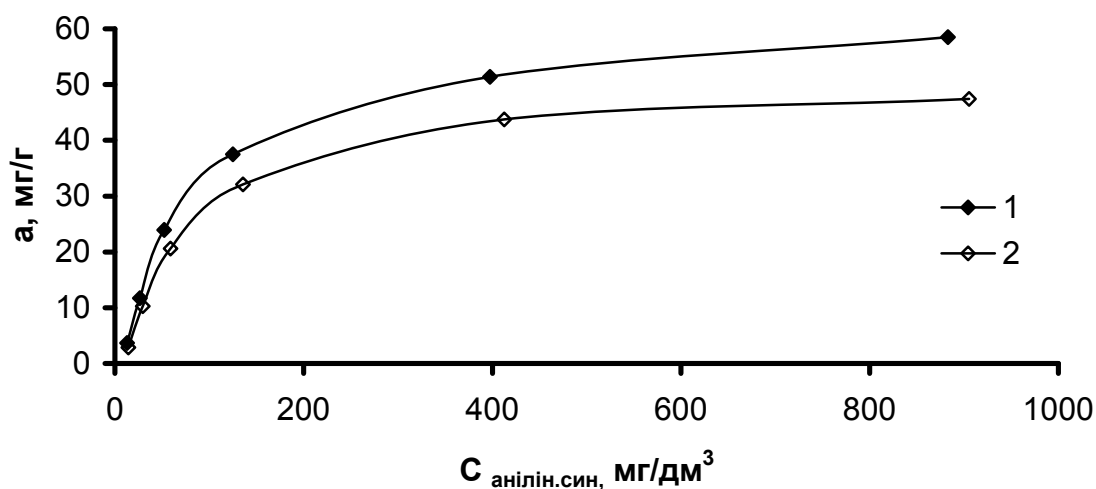


Рисунок 6.31 – Ізотерми сорбції анілінового синього на F300-MnO₂ (1) і F300 (2) (час контакту 10 діб)

Була досліджена можливість регенерації вугілля, насиченого розчином анілінового синього с концентрацією 1 г/дм^3 , методом окислення сорбованої речовини розчином перманганату калію. Ступінь регенерації визначали по повторній сорбції барвника на регенованому вугіллі. Як і у випадку з сульфолом НП-3, досліджували вплив рН і тривалості регенерації розчином KMnO_4 з концентрацією $0,025 \text{ моль-екв/дм}^3$.

Використання вугілля, регенованого при рН 4, дозволило досягнути кращих результатів, ніж з регенованим при більш лужному і кислому значеннях рН (табл. 6.10).

Таблиця 6.10. Вплив рН регенераційного розчину на ефективність повторної сорбції анілінового синього вугіллям F300 ($C_{\text{анілін. син.}} = 200 \text{ мг/дм}^3$).

Час контакту, діб	Залишкова концентрація, мг/дм^3				
	рН регенераційного розчину			Свіже вугілля	Вугілля без регенерації
	2	4	6		
3	163,76	156,73	171,95	148,16	203,86
7	160,82	153,25	166,10	135,44	218,72

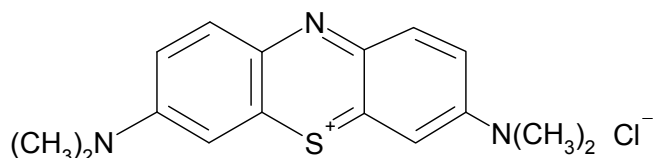
При поміщенні насиченого не регенованого вугілля у склянку з розчином анілінового синього спостерігалась десорбція раніше сорбованого барвника. З табл. 6.11 видно, що найбільш ефективно регенерація протікає протягом перших хвилин контакту з розчином KMnO_4 , після чого починається реакція з самим вугіллям.

Таблиця 6.11. Вплив часу регенерації на ефективність повторної сорбції анілінового синього вугіллям F300 ($C_{\text{анілін. син.}} = 200 \text{ мг/дм}^3$).

Залишкова концентрація, мг/дм^3					
час регенерації, хв				Свіже вугілля	Вугілля без регенерації
5	15	30	60		
154,39	155,56	160,25	167,27	142,69	206,10

6.5.2. Видалення метиленового синього з водних розчинів

Метиленовий синій відноситься до групи тіазинових барвників, застосовується для фарбування бавовни, вовни, шовку, є важкоокислювальною сполукою і, як і аніліновий синій, проявляє бактерицидні властивості. Він має наступну структуру:



У відповідності до інформації від виробника вугілля F300, його питома ємність по метиленовому синьому складає 230 мг/г. Експериментально отримані ізотерми сорбції на немодифікованому F300 і F300-MnO₂ показані на рис. 6.32.

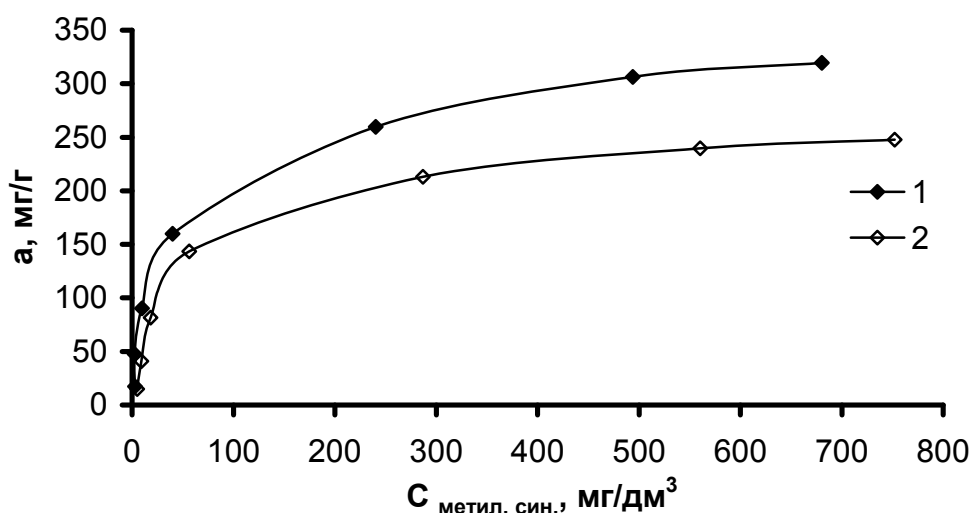


Рисунок 6.32 – Ізотерми сорбції метиленового синього на F300-MnO₂ (1) і F300 (2) (час контакту 1 доба)

Згідно [433], розміри молекул метиленового синього 1,7 x 0,76 x 0,325 нм і для них доступні не тільки мезо- і макропори, але і мікропори. Барвник проявляє відновні властивості ($E_0 = +0,53$ В), тому певне зниження питомої поверхні вугілля внаслідок модифікації розчином перманганату компенсується окисленням сорбованих молекул метиленового синього і загалом здатність по вилученню з води барвника зростає.

Висновки до Розділу 6

1. Досліджено сорбційні властивості композиційного вугільного сорбенту F300-MnO₂ у процесах вилучення іонів Mn²⁺ і Fe²⁺ з водних розчинів. Сорбційна ємність композиційного сорбенту у кілька разів вища, порівняно з вихідним активованим вугіллем.

2. Встановлено, що найкращий ефект очистки води від органічних забруднень досягається при модифікації вугілля розчином KMnO₄ з концентрацією 0,025 моль-екв/дм³ протягом 10-15 хв. При цьому в пористому просторі F300 осідають наночасточки MnO₂ у кількості, достатній для окисного видалення органічних сполук, при цьому не дуже зменшуючи питому площу поверхні сорбенту.

3. Отримані ізотерми сорбції органічних забруднень різних класів на F300 і F300-MnO₂ показали, що модифікація розчином KMnO₄ посилює сорбційну здатність вугілля у випадку видалення з розчинів органічних речовин, часточки яких мають негативний ξ -потенціал (наприклад, аніонні ПАВ). Ефект окисного видалення забруднювачів більш помітний при проведенні процесу з розчинів при кімнатній температурі і вище, і протягом відносно тривалого часу (кілька днів або тижнів). В інакшому випадку лімітуючими чинниками стають зменшена питома площа поверхні сорбенту внаслідок її часткового заповнення наночасточками MnO₂, і дифузія всередині зерен модифікованого вугілля, внаслідок яких вилучення забруднювачів немодифікованим вугіллем стає більш ефективним.

4. Найвищий ступінь видалення фенолу з води спостерігався у слабокислому середовищі: при рН 4-5 для F300-MnO₂ і 5-6 для немодифікованого вугілля F300. Кінетика сорбції фенолу на F300 і F300-MnO₂ найкраще описується рівнянням псевдо-другого порядку.

5. Сорбція фенолу на обох зразках сорбентів є ендотермічним процесом, причому з підвищенням температури швидкість сорбції на F300-MnO₂ зростає значно швидше, ніж на F300. Енергія активації сорбції на F300-MnO₂ втричі

вища, ніж на F300 (30,26 кДж/моль і 9,48 кДж/моль відповідно) і за своїм значенням наближається до межі, яка розділяє фізичну сорбцію від хемосорбції. Для обох сорбентів має місце фізична сорбція, але у випадку вугілля, на поверхні якого осаджено MnO_2 , окислення відіграє помітну роль у зниженні вмісту фенолу у воді при його контакті з композиційним сорбентом.

6. Сорбція фенолу у колонці з вугіллям F300, а також з F300- MnO_2 , досить точно описується моделлю Томаса, яка пов'язує концентрацію речовини на виході з колонки з об'ємною швидкістю пропускання розчину через колонку.

7. Нафтопродукти у воді ефективно вилучаються синтезованим композиційним вугільним сорбентом. Питома ємність F300- MnO_2 вдвічі більша, ніж у немодифікованого F300. Метод найкраще використовувати на стадії доочистки води для вилучення залишкових кількостей розчинених нафтопродуктів.

8. Розроблено метод окислювальної регенерації активованого вугілля, який полягає у обробці насиченого сорбенту розчином $KMnO_4$ з концентрацією 0,025 моль-екв/дм³ при рН=6 протягом 10-15 хв. При цьому сорбент відновлює свою ємність на 70%.

РОЗДІЛ 7. РОЗРОБКА КОМПЛЕКСНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ВИЛУЧЕННЯ З ВОДИ ОРГАНІЧНИХ І НЕОРГАНІЧНИХ ПОЛЮТАНТІВ

7.1. Наукові основи створення селективних сорбентів комплексної дії

Промислові стічні води містять забруднюючі речовини органічного і неорганічного походження, а їх концентрація може досягати досить значних величин. На сьогоднішній день існують технології, які дозволяють, за значних концентрацій полютантів – важких металів, масел, летких органічних сполук, – вилучати їх зі стічних вод і після додаткової переробки (очищення, концентрування тощо) повертати у виробничий цикл або використовувати на іншому виробництві як вторинну сировину. Однак після проходження очисних споруд у стічних водах все ще лишаються невеликі концентрації забруднюючих речовин, які не дозволяють повторно використовувати воду у виробництві або скидати її у навколишнє середовище без подальшої очистки. Складність очищення таких вод полягає у тому, що вони містять органічні і неорганічні полютанти у низьких концентраціях, що робить традиційні широковживані водоочисні технології малоефективними і тому дорогими. Використання сорбційних матеріалів, виготовлених з природної або недорогої синтетичної сировини, є перспективним напрямком вирішення цієї еколого-економічної проблеми.

Катіони металів є гідрофільними компонентами водних розчинів і знаходяться у гідратованому стані, і у процесі сорбції вилучаються за рахунок взаємодії з гідрофільними активними центрами сорбентів. Значна частина органічних забруднюючих речовин промислового походження – неполярні або малополярні за природою, тому мають найбільшу спорідненість до гідрофобних ділянок поверхні сорбційного матеріалу. Матеріал, який здатен ефективно вилучати полютанти різної природи, проявляє поліфункціональні властивості сорбційної поверхні і може бути сорбентом комплексної дії.

Ефективний сорбент комплексної дії, очевидно, повинен мати переважно мезопористу структуру, оскільки розміри молекул органічних полютантів не дадуть змоги ефективно сорбуватися на мікропористому сорбенті внаслідок просторових утруднень, а сорбент з переважно макропористою структурою матиме великий об'єм пор, але відносно малу питому поверхню і, тому, малу сорбційну ємність.

У промислового активованого вугілля висока величина питомої поверхні, але за своїми властивостями ця поверхня переважно гідрофобна, а гідрофільні активні центри представлені переважно карбоксильними групами, частка яких зростає у окисленому вугіллі. Внаслідок цього таке вугілля має високу сорбційну здатність по відношенню до неполярних полютантів, але у процесах сорбційного вилучення іонів важких металів воно проявляє себе як катіонообмінник з малою ємністю і практично відсутньою вибірковістю у випадку сорбції важких металів у присутності солей лужних і лужноземельних металів.

Селективність сорбенту, яка відображається у зростанні коефіцієнту розподілу іонів важких металів між твердою фазою і розчином і збільшенні коефіцієнту розділення основного і заважаючого катіонів, залежить від катіонообмінної здатності сорбенту, тобто, частки металу, який вилучається за рахунок неспецифічної сорбції. Селективність підвищується при зменшенні концентрації катіонообмінних центрів з більшою кислотністю, оскільки при цьому усувається конкуренція між іонами важких металів та лужних і лужноземельних металів, які активно витісняють перші з катіонообмінних центрів. Важкі метали є d-металами, мають вільну орбіталь і здатні фіксуватися на активних центрах сорбентів за рахунок ван-дер-ваальсових сил з атомами кисню, азоту, сірки, фосфору, які містять неподілену електронну пару – тобто, специфічної сорбції, до чого не здатні лужні і лужноземельні метали. Специфічна адсорбція характеризується впровадженням катіонів в шар Гельмгольца подвійного електричного шару поверхні і відсутністю гідратної

води. При неспецифічній адсорбції катіони залишаються на зовнішній границі подвійного електричного шару і зберігають свої гідратні оболонки.

Співвідношення між кількістю металу, який вилучається за рахунок неспецифічної і специфічної сорбції, можна змінити шляхом хімічної взаємодії кислотних центрів з лужними азото- і сірковмісними речовинами – карбамідом, сумішшю тіокарбаміду і параформу, внаслідок чого протікає реакція поліконденсації і фіксації на поверхні сорбенту функціональних груп, що містять електронодонорні атоми азоту і сірки, які є новими активними центрами сорбції важких металів.

Фосфорильований вуглецевий сорбент є частково карбонізованим лігноцелюлозним сорбентом. Він містить як неполярні гідрофобні ділянки, утворені за рахунок карбонізації целюлозного каркасу вихідної сировини, так і гідрофільні центри, які збереглися у вигляді поверхневих функціональних груп вихідної сировини внаслідок неповної карбонізації або були внесені при карбонізації в присутності активатора фосфату амонію – фосфоровмісні функціональні групи. Такий сорбент є більш хімічно стійким, оскільки поліфенольні сполуки, які надають оброблюваній воді червоно-коричневого відтінку, карбонізуються при термообробці або вимиваються при кип'ятінні після карбонізації. Різноманітність активних центрів, які в основі мають гетероатоми фосфору та азоту, дозволяє ефективно вилучати іони важких металів у присутності солей жорсткості при їх багатократному надлишку. Аміак, який утворюється при термічному розкладі фосфату амонію, сприяє розвитку пористої структури сорбенту. Пориста структура і частково гідрофобна поверхня, утворена внаслідок карбонізації, робить цей сорбент придатним для вилучення органічних поллютантів, які погано розчиняються у воді. Таким чином, фосфорильований вуглецевий сорбент, виготовлений на основі лігноцелюлозної сировини, може бути дешевим і ефективним сорбентом комплексної дії.

Композиційний сорбент на основі сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 і магнетиту містить відносно невелику залишкову катіонообмінну ємність, а

основна ємність сорбенту по важких металах припадає на кисневмісні нанорозмірні часточки магнетиту, розміщені у порах катіоніту. Цей нанокмпозиційний матеріал має найвищу, серед досліджених у даній роботі сорбентів, питому сорбційну ємність по важких металах і зберігає високі значення коефіцієнту розділення при сорбції в присутності солей кальцію. Додаткової сорбційної ємності композиційний сорбент набував при внесенні у склад композиту сульфідної сірки у вигляді тіокарбаміду. Вилучення важких металів сорбентом КУ-2-8-М не супроводжується зміною рН, тобто, не підвищується корозійна агресивність води, що важливо при організації циркуляції води у системі охолодження на промислових підприємствах.

Додатковими перевагами композиційного сорбенту є його доступність, оскільки пориста матриця – катіоніт КУ 2-8 – є продуктом крупнотонажного виробництва, і зернистість – зручність у використанні як завантаження фільтрів.

Високі сорбційні властивості має і синтетичний магнетит, модифікований тіокарбамідом, який, однак він менш зручний у використанні внаслідок того, що знаходиться у вигляді суспензії і для його відділення від води необхідний магнітний сепаратор і фільтр-прес.

На відміну від вищевказаних сорбентів, малу сорбційну ємність і селективність по відношенню до іонів важких металів показав композиційний цеоліт-гуматний сорбент. Такі його властивості як сорбента можна пояснити великою часткою катіонного обміну у структурі механізмів вилучення важких металів: сам цеоліт, як матриця-носій, є природним катіонообмінником, а осаджені на поверхні цеоліту гумінові кислоти також вносили додаткові катіонообмінні центри, придатні для вилучення катіонів з води. Тому отриманий композиційний сорбент ставав переважно катіонообмінником з широким спектром розподілу активних центрів за їх кислотністю і процес вилучення іонів важких металів був чутливий не тільки до присутності двох-і трьохзарядних катіонів, але, хоч і в меншій мірі, також і до іонів натрію, чого не спостерігалось у випадку інших досліджених модифікованих і

композиційних сорбентів. Вища сорбційна здатність композиційного цеоліт-гуматного сорбенту, порівняно з вихідним цеолітом, обумовлена присутністю електронодонорних функціональних груп, які фіксували важкі метали за рахунок хелатоутворення.

У табл. 7.1. наведено порівняльні сорбційні властивості матеріалів, використаних у цій дисертаційній роботі для отримання модифікованих і композиційних сорбентів, при вилученні іонів Cu^{2+} .

Таблиця 7.1 – Порівняльна таблиця сорбційної ємності і коефіцієнтів розподілу Cu^{2+} для природних, синтетичних, модифікованих та композиційних сорбентів

Сорбент	Гранична сорбційна ємність по Cu^{2+} , мг/г	$K_d \text{Cu}^{2+}$ при сорбції з розчинів	
		без Ca^{2+}	з 8-кратним надлишком Ca^{2+}
Г	7,5	33,5	16,1
ТМ-1	12,1	36,8	21,2
ТМ-2	19,3	86,6	60,8
ТМ-3	20,6	133	50
ТМ-4	23,2	246	90
Синтетичний магнетит (Fe_3O_4)	65	1076	467
Fe_3O_4 + тіокарбамід	83	2182	1888
КУ-2-8	120	не визначалася	не визначалася
КУ-2-8-М	170	2286	2286
Цеоліт	6,9	73,5	39,5
Цеоліт + гумінові кислоти	12,1	116,7	57,6

Таким чином, одним з підходів до створення сорбентів, селективних до іонів важких металів є не тільки внесення додаткових активних центрів, здатних до утворення поверхневих комплексів з іонами важких металів, а і

зменшення кількості карбоксильних і більш сильних кислотних катіонообмінних центрів.

Активоване вугілля, яке традиційно використовується як ефективний сорбент органічних забруднюючих речовин на стадії доочищення води, після його модифікації розчином KMnO_4 , внаслідок чого на поверхні пор осаджувався MnO_2 , перетворювалося на ефективний окисник розчинених органічних і неорганічних поліютантів-відновників. Його ємність у процесі деманганації кількаразово перевищувала ємність вихідного вугілля, а при вилученні органічних сполук кращі результати спостерігалися у тих випадках, коли поліютант у воді знаходився у вигляді аніону або дрібнодисперсної емульсії з негативним ξ -потенціалом часточок, оскільки нанорозмірні часточки MnO_2 мають позитивний заряд поверхні.

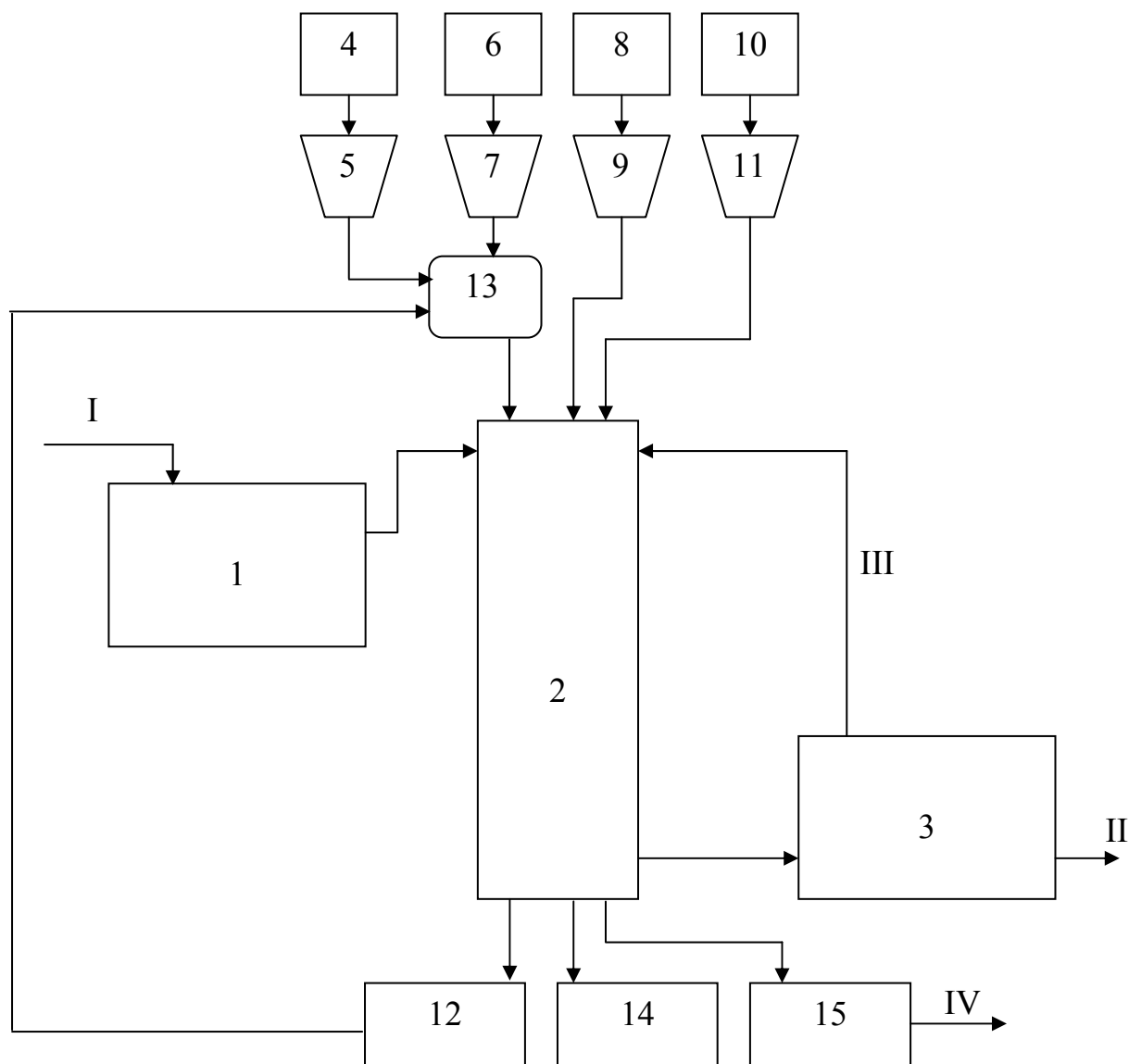
7.2. Технології очистки оборотних промислових вод від іонів важких металів у присутності іонів жорсткості та розчинених органічних сполук

На основі результатів досліджень була розроблена принципова технологічна схема селективного вилучення іонів важких металів (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) з оборотних промислових вод з метою отримання технологічної води достатньої якості (рис. 7.1). На очистку подається вода з $\text{pH} > 4$, яка пройшла попередню реагентну очистку для видалення основної кількості іонів важких металів. Бажано, щоб вміст важких металів у воді на вході в очисні споруди становив до 10 мг/дм^3 . Вода на очистку надходить в резервуар-накопичувач (1) для усереднення її складу і вирівнювання потоку, звідки подається у колону з фільтруючим завантаженням з композиційного сорбенту КУ-2-8-М.

Вода очищується до вмісту важких металів $< 0,01 \text{ мг/дм}^3$, твердість і pH води не змінюються. Очищена вода стікає у бак (3), звідки подається у систему оборотного промислового водоспоживання.

Композиційний сорбент можна синтезувати безпосередньо у колоні. Для цього розчини заліза (II) і (III) з витратних баків відповідно (5) і (7) змішуються у резервуарі (13) у співвідношенні 1:2 і подаються у верхню частину колони з

катіонітом КУ-2-8 (2). Завантаження промивають від несорбованих солей заліза, які знаходяться у просторі між зернами катіоніту. Потім у колону з витратного баку (9) подається 20%-й NaOH для синтезу магнетиту у порах катіоніту. Синтезований композиційний сорбент промивають водою з баку очищеної води (3).



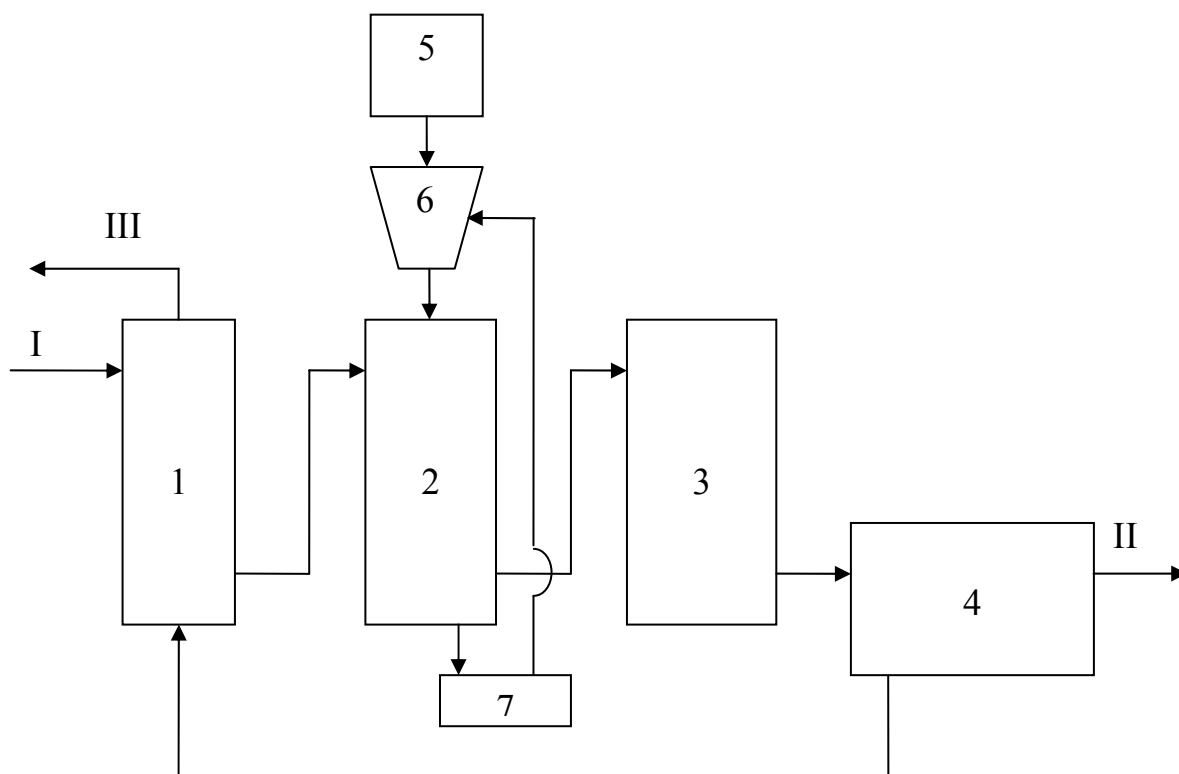
1 – бак-накопичувач води після попередньої очистки; 2 – фільтр з завантаженням композиційного сорбенту КУ-2-8-М; 3 – бак очищеної води; 4, 5 – розчинний і витратний бак FeSO_4 ; 6, 7 – розчинний і витратний бак FeCl_3 ; 8, 9 – розчинний і витратний бак NaOH; 10, 11 – розчинний і витратний бак $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$; 12 – бак з розчином солей заліза; 13 – бак-змішувач солей заліза; 14 – бак промивних вод; 15 – резервуар з відпрацьованим регенераційним оксалатним розчином. I – подача води на очистку; II – подача води до споживача; III – вода на промивку; IV – регенераційний розчин на повторне використання або переробку.

Рисунок – 7.1. Принципова технологічна схема доочистки оборотних вод від іонів важких металів з метою отримання технічної води.

Суміш солей заліза, не затримана катіонітом, збирається в резервуар (12) і повертається у бак (13) для корекції складу і повторного використання.

Для регенерації насиченого композиційного сорбенту КУ-2-8-М використовувати кислоту не бажано, оскільки зруйнується шар магнетиту у сорбенті. Регенерацію можна проводити 0,1 – 0,5 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, при цьому сорбовані важкі метали елюються у вигляді оксалатних комплексів у резервуар (15). Послідовно використовуючи розчин оксалату амонію різної концентрації, можна селективно елювати різні важкі метали. Так, мідь десорбується 0,1 М розчином оксалату амонію, а цинк – 0,5 М. Насичений регенераційний розчин оксалату надходить на переробку для вилучення металів у вигляді порошку металу або оксиду металу.

Друга запропонована технологічна схема (рис. 7.2) призначена для очищення води оборотних систем охолодження зі ставками-накопичувачами.



1 – фільтр механічної очистки; 2 – фільтр з завантаженням композиційного сорбенту F300- MnO_2 ; 3 – фільтр з завантаженням фосфорильованого вуглецевого сорбенту; 4 – резервуар очищеної води; 5, 6 – KMnO_4 ; 7 – резервуар з відпрацьованим регенераційним розчином KMnO_4 . I – подача води на очистку; II – подача води до споживача; III – повернення промивної води у ставки-відстійник.

Рисунок – 7.2. Принципова технологічна схема доочистки оборотних вод систем охолодження

На очистку подається вода, яка містить до 20 мг/дм^3 розчинених нафтопродуктів, а також може містити розчинені гумінові речовини. Вода зі ставка-відстійника, який знаходиться на відкритому майданчику, надходить на механічний фільтр для видалення зависей (1). Освітлена вода послідовно подається на фільтр (2), завантажений композиційним сорбентом F300-MnO₂ для сорбції та окислення розчинених органічних поллютантів (нафтопродуктів), та на фільтр (3), завантажений фосфорильованим вуглецевим сорбентом, де вилучаються фонові концентрації важких металів, в тому числі і марганцю, який може елююватися з попередньої стадії очищення як продукт відновлення MnO₂. Вода також частково пом'якшується і знижується колірність за рахунок вилучення розчинених гумінових сполук. Очищена вода відповідає якості технічної води 1-ї категорії і з резервуару (4) подається у систему охолодження.

Сорбент F300-MnO₂ можна синтезувати, пропускаючи розчин KMnO₄ з витратного баку (6) через завантажене у колону (2) активоване вугілля Filtrasorb 300. Таким же чином можна регенерувати насичений сорбент. Відпрацьований розчин перманганату збирається у бак (7) і подається у витратний бак (6) для корекції концентрації.

7.3. Техніко-економічна оцінка технології вилучення іонів важких металів з використанням композиційного сорбенту КУ-2-8-М

Для розрахунків взято оборотну воду з вмістом іонів Cu²⁺ $0,5 \text{ мг/дм}^3$ ($0,015 \text{ ммоль-екв/дм}^3$) і загальною твердістю 4 ммоль-екв/дм^3 (по Ca²⁺).

7.3.1. Витрати на очищення води за традиційною іонообмінною технологією

Оцінку витрат розраховано на 1000 м^3 очищеної оборотної води. За використання традиційної іонообмінної технології приймаємо, що іони міді вилучаються до рівня ГДК для рибогосподарських водойм (1 мкг/дм^3) і вода пом'якшується до $0,3 \text{ ммоль-екв/дм}^3$. Загальна кількість іонів металів, які вилучаються на катіонообмінних фільтрах, складає:

$$q = 1000 \cdot (4,015 - 0,3) = 3715 \text{ моль-екв}$$

Тобто, на натрій-катионах затримується $15 \text{ моль-екв} \cdot 32 = 480 \text{ г}$ іонів міді, а решта $3700 \text{ моль-екв} \cdot 20 = 74 \text{ кг}$ – кальцій.

За динамічної обмінної ємності катіоніту КУ-2-8 900 моль-екв/м^3 , для вилучення такої кількості іонів металів необхідно $3715 / 900 = 4,12 \text{ м}^3$ катіоніту КУ-2-8 (набухлого), який має масу $4 \cdot 350 \text{ кг/м}^3 = 1400 \text{ кг}$ (у вологому стані) або $612,5 \text{ кг}$ у сухому стані.

$$3715 \cdot 2,5 = 9287 \text{ моль-екв NaCl}$$

$$9287 \cdot 59,5 = 552,6 \text{ кг NaCl}$$

$$552,6 \cdot 2,5 = 1382 \text{ грн}$$

$$\text{Вода для розведення } 552,6 \cdot 1000 \cdot 2 = 1105 \text{ м}^3.$$

Для розведення регенераційного розчину використовується вода з поверхневих джерел. За плати за спец водокористування 59 грн/100 м^3 , вартість води становитиме

$$1105 \cdot 59 / 100 = 652 \text{ грн.}$$

Сумарні витрати $1382 + 652 = 2034 \text{ грн}$, або $\sim 2 \text{ грн/м}^3$ очищеної води.

За скиду оборотної води АЕС в Енергодарі на продувку $10 \text{ м}^3/\text{с}$ у водойму рибогосподарського призначення, витрати на очистку становитимуть

$$3600 \cdot 24 \cdot 10 \cdot 2 = 1,728 \text{ млн грн/добу.}$$

7.3.2. Витрати на очищення води при використанні композиційного сорбенту на основі катіонообмінної смоли

Для розрахунку собівартості враховувалася вартість реагентів (солей заліза і лугу) для отримання композиційного сорбенту КУ-2-8-М та його регенерації (оксалату амонію). Об'єм вихідного катіоніту брали такий же, як розраховано вище.

Динамічна ємність КУ-2-8-М становить 144 мг/г , або $4,5 \text{ моль-екв/кг}$. При цьому динамічна ємність по іонах $\text{Ca}^{2+} \sim 20 \text{ мг/г}$.

КУ-2-8-М масою $612,5 \text{ кг}$ здатен поглинути

$$612,5 \cdot 20 = 12,25 \text{ кг Ca}^{2+} \text{ та}$$

$$612,5 \cdot 144 = 88,2 \text{ кг Cu}^{2+}.$$

Тобто, через колону з КУ-2-8-М можна профільтрувати

$$88,2 / 0,48 \cdot 1000 = 183750 \text{ м}^3 \text{ води.}$$

У композиційному сорбенті КУ-2-8-М з вмістом заліза 9% від маси вихідного катіоніту, фактична маса заліза в усіх формах становить 55,1 кг, з яких 36,7 кг – це Fe^{3+} і 18,4 кг – Fe^{2+} . Відповідна маса іонів заліза міститься в 177,3 кг $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і 91,5 кг $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ відповідно.

Вартість солей заліза становить:

$$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad 177,3 \text{ кг} \cdot 60 \text{ грн/кг} = 10638 \text{ грн}$$

$$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \quad 91,5 \text{ кг} \cdot 8 \text{ грн/кг} = 732 \text{ грн}$$

За півторакратного надлишку концентрації солей заліза їх вартість становитиме відповідно 15957 грн і 1098 грн відповідно $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Для синтезу фази магнетиту в КУ-2-8 використовується NaOH . Виходячи з рівняння синтезу магнетиту



витрата луку становитиме 105,1 кг. Вартість луку з урахуванням двократного надлишку

$$105,1 \text{ кг} \cdot 2 \cdot 30 \text{ грн/кг} = 6306 \text{ грн.}$$

Насичений композиційний сорбент регенерують розчином $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Витрату реагенту розраховуємо, виходячи зі складу оксалатного комплексу міді $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$, тобто, на один моль Cu^{2+} припадає 2 моль оксалат-іонів. Для елюювання 88,2 кг (1378 моль) Cu^{2+} необхідно 2756 моль (391,4 кг) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Вартість оксалату амонію з урахуванням двократного надлишку у регенераційному розчині

$$391,4 \text{ кг} \cdot 90 \text{ грн/кг} \cdot 2 = 70452 \text{ грн}$$

Сумарні витрати $15957 + 1098 + 6306 + 70452 = 93813$ грн, або $\sim 0,51$ грн/м³ очищеної води.

Розрахована собівартість очищення води іонообмінним методом і з використанням композиційного сорбенту включає лише витрати на реагентне господарство і не враховує інші супутні витрати, зокрема, вартість електроенергії для роботи насосного обладнання.

Висновки до Розділу 7

1. Сформульовано наукові основи створення сорбентів, селективних по відношенню до важких металів, та сорбентів комплексної дії. Селективність сорбенту, яка відображається у зростанні коефіцієнту розподілу іонів важких металів між твердою фазою і розчином і збільшенні коефіцієнту розділення основного і заважаючого (Ca^{2+}) катіонів, залежить від катіонообмінної здатності сорбенту, тобто, частки металу, який вилучається за рахунок неспецифічної сорбції.

2. Селективність підвищується при зменшенні концентрації кислотних катіонообмінних центрів, оскільки при цьому усувається конкуренція між іонами важких металів та лужних і лужноземельних металів, які активно витісняють перші з катіонообмінних центрів.

3. Співвідношення між неспецифічною і специфічною сорбцією лігноцелюлозними сорбентами можна змінити шляхом хімічної взаємодії кислотних центрів з лужними азото- і сірковмісними речовинами – карбамідом, сумішшю тіокарбаміду і параформу, а також шляхом фосфорилування, внаслідок чого на поверхні сорбенту створюються функціональні групи, що містять електронодонорні атоми азоту, сірки і фосфору, які є новими активними центрами сорбції важких металів.

4. Розроблено принципові схеми вилучення іонів важких металів і органічних поллютантів з водних розчинів композиційними та модифікованими сорбентами, які можуть бути успішно використані на практиці для доочистки технологічної води системи оборотного промислового водопостачання.

5. Проведено техніко-економічну оцінку технології вилучення іонів важких металів з використанням композиційного сорбенту КУ-2-8-М. Розрахована собівартість очищення води від іонів міді у присутності солей жорсткості становить 0,51 грн/м³ очищеної води, що в 4 рази менше, порівняно з іонообмінним методом.

ВИСНОВКИ

1. Створено наукові основи спрямованого модифікування природних і синтетичних матеріалів та синтезу композиційних сорбентів, селективних до іонів важких металів, та встановлені фізико-хімічні закономірності процесу сорбції іонів металів у гетерогенній системі розчин-сорбент. Виявлені особливості сорбції іонів важких металів сорбентами різної природи, пов'язані зі структурою матеріалів, кількістю та доступністю і природою функціональних груп. Покращені сорбційні властивості модифікованих і синтезованих сорбентів пов'язані з формуванням активних центрів, здатних утворювати з іонами важких металів хелатні комплекси.

2. Сорбційна ємність та селективність сорбентів підвищувалася при введенні в структуру поверхневих активних центрів гетероатомів азоту, сірки та фосфору, до яких іони важких металів проявляли високу спорідненість і при цьому була відсутня взаємодія з іонами лужних та лужноземельних металів. Селективність вилучення іонів важких металів зростала зі зменшенням кількості кислотних катіонообмінних центрів, тобто, частки неспецифічної сорбції у структурі механізмів вилучення катіонів важких металів з водних розчинів.

3. Розроблено нові способи отримання композиційних та модифікованих сорбентів. Як основу отримання сорбентів використовували вуглецеву (активоване вугілля Filtrasorb 300), полімерну (природні біополімери – лігноцелюлозна сировина, синтетичний полімер – катіонообмінна смола), та мінеральну (природну – цеоліт (алюмосилікат), синтетичну – синтетичний магнетит) сировину. Перевагою сорбентів є широка сировинна база, доступність сировини, часто її відновлюваність і низька вартість, екологічна безпечність процесів отримання сорбентів.

4. Модифікування сорбентів дозволяє покращити їх рівноважно-кінетичні характеристики: підвищити граничну сорбційну ємність і скоротити час досягнення сорбційної рівноваги. Зростання сорбційної активності досягається за рахунок підвищення гідрофільності, набухання і пористості лігноцелюлозних матеріалів, збільшення кількості та доступності сорбційно-активних груп.

Ізотерми сорбції, як правило, найкраще описуються моделлю мономолекулярної адсорбції Ленгмюра, а процес вилучення поллютантів – кінетичним рівнянням псевдо-другого порядку.

5. Хімічне та фізико-хімічне модифікування лігноцелюлозної сировини обробкою розчином карбаміду, сумішшю тіокарбаміду і параформу, фосфатом амонію з наступною термообробкою дозволяють направлено створювати сорбційні центри різної природи. Сорбція іонів важких металів сорбентом лігноцелюлозного походження є ендотермічним процесом, який можна розглядати як комплексний процес, що включає хемосорбцію, комплексоутворення, осадження у вигляді гідроксидів, іонний обмін, адсорбцію за рахунок фізичних сил, проникнення у внутрішні капіляри в структурі целюлозної матриці під дією градієнта концентрацій і за рахунок дифузії через клітинну стінку. Встановлено участь функціональних груп целюлозних матеріалів в зв'язуванні іонів важких металів в хелатні комплекси та визначено шляхи розробки нових ефективних, екологічно чистих та біологічно інертних сорбентів.

6. Визначено умови хімічного модифікування лігноцелюлозної сировини з метою створення додаткових сорбційних азото- і сірковмісних центрів для вилучення важких металів з водних розчинів, досліджено кінетику, термодинаміку та ізотерми сорбції, встановлено вплив одно-, дво- та тризарядних катіонів та гумінових кислот на ефективність вилучення важких металів розробленими сорбентами. Максимальна сорбційна ємність зменшувалась в ряду $Ni^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ для немодифікованої і модифікованої карбамідом соснової тирси зі зменшенням величини іонного індексу металів.

7. Отримано фосфоровмісний сорбент карбонізацією лігноцелюлозної сировини в присутності активаторів $(NH_4)_3PO_4$, вивчено вплив концентрації модифікатора, температури та часу термічної обробки на сорбційну ємність сорбенту по відношенню до важких металів. Досліджено кінетику і термодинаміку процесу сорбції, отримано ізотерми сорбції іонів важких металів. Гранична питома сорбційна ємність фосфоровмісного сорбенту по важким металам у кілька разів вища ніж ємність вихідної сировини. При зростанні фонового вмісту солей кальцію ефективність вилучення іонів міді

розробленим сорбентом зменшувалася мало, на відміну від сорбції вихідним необробленим матеріалом.

8. Модифікований тіокарбамідом синтетичний магнетит показав кращі сорбційні властивості по показниках сорбційної ємності і селективності у порівнянні з немодифікованим магнетитом. Синтезовано композиційний сорбент на основі сильнокислотного катіоніту КУ-2-8, у порах якого осаждено нанорозмірні часточки синтетичного магнетиту Fe_3O_4 , поєднав у собі переваги великої питомої поверхні гелевого полімеру і відмінних сорбційних властивостей магнетиту. Ефективність вилучення іонів важких металів була досліджена у статичних і динамічних умовах. Методом рентгенівського мікроаналізу визначено розподіл елементів по зерну композиту до і після сорбції міді.

9. Досліджено умови отримання композиційного сорбенту цеоліт-гумінові кислоти та його сорбційні властивості у статичних та динамічних умовах. Присутність одно-, дво- та тризарядних катіонів пригнічує сорбційне вилучення іонів важких металів. Вплив концентрації сторонніх катіонів на коефіцієнт розподілу Cu^{2+} між водним розчином і твердою фазою добре описується емпіричними лінійними залежностями у логарифмічних координатах з тангенсом кута нахилу, який зростає з ростом заряду стороннього катіона.

10. Вивчено умови отримання композиційного сорбенту шляхом осадження MnO_2 у порах активованого вугілля Filtrasorb 300. Такий сорбент є ефективним для вилучення речовин-відновників: нафти, фенолу, поверхнево-активних речовин, барвників, марганцю (II) та заліза (II). Проведено дослідження процесів сорбції, визначено величини граничної сорбційної ємності по полютантам органічної і неорганічної природи.

11. Створено принципові технологічні схеми вилучення іонів важких металів з водних розчинів композиційними та модифікованими сорбентами, які можуть бути успішно використані на практиці для доочистки технологічної води системи оборотного промислового водопостачання.

Список першоджерел

1. Гомеля Н. Д. Очистка нефтесодержащих вод окислением на MnO_2 / Н. Д. Гомеля, А. П. Хохотва // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2006. – № 2. – С. 59-61.
2. Хохотва А. П. Очистка фенолсодержащих вод окислением на суспензии MnO_2 / А. П. Хохотва, Н. В. Мельникова // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2008. – № 5. – С. 59-61.
3. Хохотва О. П. Моделювання процесу видалення йонів заліза (II) у колонці з Filtrasorb 300 / О. П. Хохотва // Вісник Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут". Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2010. – № 2. – С. 57-60.
4. Хохотва А. П. Адсорбция тяжелых металлов сорбентом на основе сосновой коры / А. П. Хохотва // Химия и технология воды. – 2010. – № 6. – С. 604-612.
5. Khokhotva O. The influence of dissolved organic carbon on sorption of heavy metals on urea-modified pine bark / O. Khokhotva, S. Waara // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – Vol. 173. – P. 689-696.
6. Khokhotva O. The effect of environmental conditions on the stability of heavy metal filter material complex as assessed by the leaching of adsorbed metal ions / O. Khokhotva, S. Waara // Environmental Pollution. – 2011. – Vol. 159. – № 6. – P. 1461-1463.
7. Хохотва А. П. Кинетика и термодинамика процесса удаления фенола на угле Filtrasorb 300 / А. П. Хохотва, Н. В. Панасюк // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – № 6. – 2011. – С. 54-57.
8. Антоненко Л. П. Очищення води від іонів міді нанопорошками / Л. П. Антоненко, Н. В. Чучуліна, О. П. Хохотва, Т. І. Демишок, О. М. Боженко // Вісник Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут". Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2011. – № 1. – С. 80-83.

9. Хохотва О. П. Видалення йонів міді (II) сорбентом із тирси липи / О. П. Хохотва, С. В. Тернова // Вісник Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут". Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2012. – № 1. – С. 56-60.
10. Хохотва О. П. Видалення з води іонів міді модифікованим феритним сорбентом / О. П. Хохотва, Ю. І. Аветисян // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. – 2014. – № 23. – С. 133-136.
11. Хохотва О. П. Соснова тирса: дослідження фізико-хімічних характеристик сорбенту / О. П. Хохотва, Ю. І. Аветисян, А. В. Дегтярьова // Вісник Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут". Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2014. – № 1. – С. 93-96.
12. Антоненко Л. П. Исследование влияния реконструкции нанопорошка на адсорбцию ионов меди / Л. П. Антоненко, А. П. Хохотва, Ю. Н. Заднипрянец, В. В. Тимошенко, Т. И. Демьшок, О. Н. Дзюбак // Вісник НТУ "ХПІ". Механіко-технологічні системи та комплекси. – 2014. – № 60 (1102). – С.3-8.
13. Аветисян Ю. И. Синтез композиционного сорбента для удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод / Ю. И. Аветисян, А. П. Хохотва // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2015. – Т. 4. – № 10(76). – С. 4-8.
14. Хохотва О. П. Використання композиційного сорбенту цеоліт-гумінові кислоти для вилучення іонів міді з водних розчинів / О. П. Хохотва, О. І. Кондратенко, К. О. Шкель // Вісник НТУ "ХПІ". Нові рішення в сучасних технологіях. – 2016. – №18 (1102). – С. 180-185.
15. Хохотва А. П. Влияние поверхностных свойств модифицированной сосновой коры на механизм сорбции тяжелых металлов из водных сред / А. П. Хохотва, Л. Йохансон-Вестхольм // Химия и технология воды. – 2017. – Т. 39. – № 3. – С. 270-282.
16. Хохотва А. П. Фосфорилированный углеродный сорбент для очистки воды от тяжелых металлов / А. П. Хохотва, К. А. Малыгина, П. В. Лиштва,

Я. А. Федорок // Вестник НТУ "ХПИ". Новые решения в современных технологиях. – 2017. – № 7 (1229). – С. 205-210.

17. Хохотва О. П. Сорбційне видалення іонів Cu(II) сосною тирсою, модифікованою тіокарбамідом і параформом / О. П. Хохотва, П. В. Лиштва // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідраліки. – 2017. – № 28. – С. 358-365.
18. Хохотва О. П. Дослідження властивостей фосфорильованого сорбенту при вилученні іонів Cu(II) в присутності солей жорсткості / О. П. Хохотва, П. В. Лиштва // Вісник НТУ "ХПИ". Нові рішення в сучасних технологіях. – 2018. – № 9 (1285). – С. 256-262.
19. Хохотва О. П. Використання модифікованих і композиційних феритних сорбентів для селективного вилучення Cu^{2+} / О. П. Хохотва, Л. І. Бутченко, М. Д. Гомеля // Технічні науки та технології. – 2018. – № 1 (11). – С. 264-272.
20. Хохотва О. П. Очищення нафтовмісних вод окисленням на композиційному вугільному сорбенті / О. П. Хохотва // Вісник НТУ "ХПИ". Нові рішення в сучасних технологіях. – 2018. – № 26 (1302). – С. 109-114.
21. Хохотва О. П. Вилучення Cu(II) композиційним цеоліт-гуміновим сорбентом у присутності сторонніх електролітів / О. П. Хохотва, Л. І. Бутченко // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2018. – № 4. – С. 23-27.
22. Хохотва О. П. Окислення поверхнево-активних речовин на композиційному вугільному сорбенті / О. П. Хохотва // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідраліки. – 2018. – № 29. – С. 46-52.
23. Хохотва А. П. Сорбция меди и никеля фосфорилированными сорбентами в статических условиях / А. П. Хохотва, К. С. Маслянка // Вестник НТУ "ХПИ". Новые решения в современных технологиях. – 2019. – № 5 (1330). – С. 169-174.
24. Патент на корисну модель № 27814 Україна, МПК (2006) B01D 39/00, B01J 20/00, B01J 20/30, C02F 1/00. Спосіб отримання фільтруючого матеріалу для видалення органічних речовин з води / Хохотва О. П., Мельникова Н. В. // № 200708630; Заявл. 27.07.2007; Опубл. 12.11.2007, Бюл. № 21.

25. Патент на корисну модель № 98737 Україна, МПК C02F 1/62, B01J 20/00. Спосіб отримання композитного матеріалу для видалення іонів важких металів з води / Хохотва О. П., Аветісян Ю. І. // № 201411040; Заявл. 09.10.2014; Опубл. 12.05.2015, Бюл. № 9.
26. Патент на корисну модель № 119760 Україна, МПК C02F 101/20, B01J 20/30, B01J 20/24. Спосіб отримання композиційного гранульованого гумінового сорбенту на мінеральному носії для видалення важких металів з води / Гомеля М. Д., Хохотва О. П., Присікайло О. І. // № 201703051; Заявл. 31.03.2017. Опубл. 10.10.2017, Бюл. № 19.
27. Хохотва А. П. Очистка вод от нефтепродуктов фильтрованием через зернистую окислительную загрузку // А. П. Хохотва // Екологія. Людина. Суспільство: матеріали ІХ Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 17-19 травня 2006 р. – Київ, 2006. – С. 142.
28. Хохотва О. П. Окислення поверхнево-активних речовин на модифікованому вугіллі / О. П. Хохотва, Є. В. Краснова // Екологія. Людина. Суспільство: матеріали Х Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 16-21 травня 2007 р. – Київ, 2007. – С. 106-107.
29. Хохотва А. П. Очистка вод от фенола окислением на MnO_2 / А. П. Хохотва, Н. В. Мельникова // Екологія. Людина. Суспільство: матеріали Х Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 16-21 травня 2007 р. – Київ, 2007. – С. 105.
30. Хохотва А. П. Очистка сточных вод от фенола окислением на модифицированном активированном угле / А. П. Хохотва, Н. В. Мельникова // Екологія. Людина. Суспільство: матеріали ХІ Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 13-17 травня 2008 р. – Київ, 2008. – С. 151-152.
31. Хохотва А. П. Обезвреживание фенолов на активной окислительной загрузке / А. П. Хохотва, Н. В. Панасюк // Екологія. Людина. Суспільство: матеріали ХІІ Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених. 13-17 травня 2009 р. – Київ, 2009. – С. 198.

32. Khokhotva O. Urea treated pine bark – a low cost sorbent with improved metal sorption characteristics / O. Khokhotva, S. Waara // *Ecological Engineering: Proceedings of Polish Scientific Conference, 6-8 September 2009.* – Gdansk, 2009.
33. Хохотва А. П. Эффективность обезвреживания фенола на окислительной загрузке при различных температурах / А. П. Хохотва, Н. В. Панасюк // *Екологія. Людина. Суспільство: матеріали XIII Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 19-23 травня 2010 р.* – Київ, 2010. – С. 251-252.
34. Khokhotva O. The impact of changing environmental conditions on the retention of heavy metals adsorbed by pine bark / O. Khokhotva // *Linnaeus ECO-TECH'10: Proceedings of International Conference on Technologies for Waste and Wastewater Treatment, Energy from Waste, Remediation of Contaminated Sites and Emissions Related to Climate, 22-24 November 2010.* – Kalmar, 2010.
35. Хохотва О. П. Сорбційне видалення іонів міді (II) тирсою липи, модифікованою карбамідом / О. П. Хохотва, С. В. Тернова // *Екологія. Людина. Суспільство: матеріали XIV Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 19-23 травня 2011 р.* – Київ, 2011. – С. 109-110.
36. Khokhotva O. Sorbent based on pine saw dust for the removal of copper (II) ions / O. Khokhotva // *Ecobaltica' 2012: Proceedings of IX international youth science environmental forum, 29-30 November 2012.* – St. Petersburg, 2012.
37. Хохотва О. П. Вплив солей на процес сорбції іонів міді (II) тирсою липи, модифікованою карбамідом / О. П. Хохотва, С. В. Тернова // *Екологія. Людина. Суспільство: матеріали XV Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 28-30 вересня 2012 р.* – Київ, 2012. – С. 32-33.
38. Khokhotva O. Sorbent based on linden saw dust for the removal of copper (II) ions / O. Khokhotva // *Linnaeus ECO-TECH'12: Proceedings of International Conference on Natural Sciences and Environmental Technologies for Waste and Wastewater Treatment, Remediation, Emissions Related to Climate, Environmental and Economic Effects, 26-28 November 2012.* – Kalmar, 2012.

39. Khokhotva O. P. Removal of copper ions by modified ferritic sorbent / O. P. Khokhotva, I. I. Avetisian // *Ecobaltica' 2013: Proceedings of X international youth science environmental forum, 6-7 December 2013.* – St. Petersburg, 2013.
40. Хохотва О. П. Розробка селективного сорбенту для видалення іонів міді (II) з водних розчинів / О. П. Хохотва, Ю. І. Аветісян // *Екологія. Людина. Суспільство: матеріали XVII Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 21-23 травня 2014 р.* – Київ, 2012. – С. 70-71.
41. Хохотва О. П. Сорбційне видалення іонів міді (II) хімічно модифікованою сосною тирсою / О. П. Хохотва, А. В. Дегтярьова // *Екологія. Людина. Суспільство: матеріали XVII Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 21-23 травня 2014 р.* – Київ, 2012. – С. 130-131.
42. Хохотва А. П. Удаление ионов меди из воды ферромагнитным сорбентом / А. П. Хохотва, Нгуен Тхи Нюнг // *Екологія. Людина. Суспільство: матеріали XVII Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 21-23 травня 2014 р.* – Київ, 2012. – С. 110.
43. Аветісян Ю. І. Композиційний сорбент для видалення іонів важких металів зі стічних вод / Ю. І. Аветісян, О. П. Хохотва // *ЕКОЛОГІЯ-2015: матеріали V Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю, 23-26 вересня 2015 р.* – Вінниця, 2015. – С. 160.
44. Аветісян Ю. І. Розробка стійкого сорбенту для видалення іонів важких металів / Ю. І. Аветісян, О. П. Хохотва // *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції, 8-11 жовтня 2014 р.* – Київ, 2014. – С. 35-36.
45. Аветісян Ю. І. Исследование свойств и структуры композиционного сорбента КУ-2-8-феррит / Ю. І. Аветісян, О. П. Хохотва // *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції, 28-30 жовтня 2015 р.* – Київ, 2015. – С. 54-56.

46. Хохотва О. П. Сорбція іонів Cu^{2+} з води фосфорильованою деревиною / О. П. Хохотва, А. Р. Шостак // Екологічна безпека держави: тези доповідей X Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів, 21 квітня 2016 р. – Київ, 2016. – С. 94.
47. Хохотва О. П. Сорбція іонів міді композиційним сорбентом / О. П. Хохотва, О. О. Томін // Екологічна безпека держави: тези доповідей X Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів, 21 квітня 2016 р. – Київ, 2016. – С. 89.
48. Хохотва О. П. Цеоліт-гуміновий сорбент для вилучення важких металів з води / О. П. Хохотва, О. І. Кондратенко // Екологічна безпека держави: тези доповідей X Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів, 21 квітня 2016 р. – Київ, 2016. – С. 68.
49. Shkel K. The use of composite sorbent zeolite-humic acids for copper removal from water / K. Shkel, O. Khokhotva // AQUA 2016: Proceedings of XXXVI International Bolesław Krzysztofik Symposium, 2-3 June 2016. – Płock, 2016. – P. 33-37.
50. Хохотва О. П. Вплив розчинених солей на ефективність вилучення іонів Cu^{2+} композиційним сорбентом цеоліт-гумінові кислоти / О. П. Хохотва, О. І. Присікайло // Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції, 26-28 жовтня 2016 р. – Київ, 2016. – С. 179-181.
51. Khokhotva O. The use of composite sorbent zeolite-humic acids for copper removal from water / O. Khokhotva // Linnaeus ECO-TECH 2016: Proceedings of International Conference on Natural Sciences and Technologies for Waste and Wastewater Treatment, Remediation, Emissions Related to Climate, Environmental and Economic Effects, 21-23 November 2016. – Kalmar, 2016.
52. Хохотва О. П. Сорбційне видалення іонів Cu(II) сосною тирсою, модифікованою тіокарбамідом і параформом / О. П. Хохотва, П. В. Лиштва // Екологічна безпека держави: тези доповідей XII Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів, 19 квітня 2018 р. – Київ, 2018. – С. 174-175.

53. Хохотва О. П. Вилучення іонів важких металів з води за допомогою фосфоровмісного вуглецевого сорбенту / О. П. Хохотва, К. А. Малихіна, П. В. Лиштва // Сучасні проблеми біології, екології та хімії: матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції, 26-28 квітня 2017 р. – Запоріжжя, 2017. – С. 271-273.
54. Хохотва О. П. Вплив солей Ca^{2+} на сорбцію іонів Cu^{2+} фосфорильованим вуглецевим сорбентом / О. П. Хохотва, П. В. Лиштва, К. А. Малихіна // Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції, 26-27 жовтня 2017 р. – Київ, 2017. – С. 216-218.
55. Хохотва О. П. Використання фосфорильованих сорбентів для вилучення важких металів з води / О. П. Хохотва, Д. В. Хмарський // Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку: матеріали VIII Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції, 12-20 листопада 2018 р. – Ірпінь, 2017. – С. 287-290.
56. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды / А. Д. Смирнов. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.
57. Изучение сорбции на опоках и диффузии в глинах ионов тяжелых металлов / Л. А. Джигола, Ю. М. Симакова, А. В. Рублева, О. В. Никитина, А. К. Уразалиева // Естественные науки. – 2009. – № 4 (29). – С. 175 – 180.
58. Говорова Ж. М. Обоснование и разработка технологий очистки природных вод: дис. ... докт. техн. наук / Говорова Ж. М. – Москва, 2004. – 422 с.
59. Кирсанов В. П. Разработка и применение адсорбционных процессов в технологиях очистки сточных и природных вод от кислород-, азот- и хлорсодержащих органических соединений: дис. ... докт. техн. наук / В. П. Кирсанов – Барнаул, 2007. – 247 с.
60. Sorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions: A Review / G. Zhao, X. Wu, X. Tan and X. Wang // The Open Colloid Science Journal. – 2011. – № 4. – P. 19-31.

61. Алыков Н. М. Использование сорбента СВ-1-А для очистки воды от флокулянтов / Н. М. Алыков, Е. Ю. Шачнева // *Естественные науки*. – 2009. – № 4 (29). – С. 158 – 167.
62. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. – М. : Химия, 1984. – 591 с.
63. Дзюбо В. В. Технологическое и конструктивное оформление радиального фильтрования природных вод / В. В. Дзюбо, В. И. Алферова // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. – 2013. – № 3. – С. 329 – 345.
64. Глазкова Е. А. Извлечение нефтепродуктов из водных сред многослойными фильтрами: дис. ... канд. техн. наук / Е. А. Глазкова – Томск, 2005. – 112 с.
65. Климов Е. С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е. С. Климов, М. В. Бузаева. – Ульяновск: УлГТУ, 2011. – 201 с.
66. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаухов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 470 с.
67. Фенелонов В. В. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов / В. В. Фенелонов. – Новосибирск: СО РАН, 2004. – 440 с.
68. Бузаева М. В. Сорбционные свойства активированного угля АГ-3 по отношению к нефтепродуктам / М. В. Бузаева, Е. Н. Калюкова, Е. С. Климов // *Журнал прикладной химии*. – 2010. – Т. 83. – № 10. – С. 1743 – 1745.
69. Experimental and modelling analysis of As(V) ions adsorption on granular activated carbon / F. Di Natale, A. Erto, A. Lancia, D. Musmarra // *Water Research*. – 2008. – V. 42. – P. 2007–2016.
70. Nickel adsorption by sodium polyacrylate-grafted activated carbon / A. Ewecharoen, P. Thiravetyan, E. Wendel, H. Bertagnolli // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – V. 171. – P. 335 – 339.
71. Пат. № 2463107 Российская Федерация, МПК В01J20/32 (2006.01) С01В31/16 (2006.01) В01D53/58. Активированный уголь, импрегнированный кислотой,

- способы его получения и применения / Джонсон Р. Л., Кузуб Р. Ю., Так Д. К. // № 2009110159/05; заявл. 23.08.2007; опубл. 10.10.2012.
72. Елецкий А. В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А. В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174. – № 11. – С. 1191 – 1231.
73. Структурно-адсорбционные свойства модифицированных углеродных нанотрубок / Л. Ю. Котел, С. Я. Бричка, А. В. Бричка, П. П. Горбик // Химия, физика и технология поверхности. – 2008. – № 13. – С. 217 – 223.
74. Изменение поверхности и некоторых технологических свойств углеродных нанотрубок при их модифицировании / Е. С. Климов, О. А. Давыдова, М. В. Бузаева, И. А. Макарова, Н. А. Бунаков, А. А. Панов, А. А. Пыненков // Башкирский химический журнал. – 2014. – Т. 21. – № 3. – С. 109 – 113.
75. Модифицирование углеродных нанотрубок и перспективы использования для создания сорбционных материалов / М. В. Бузаева, Е. С. Климов, О. А. Давыдова, Е. Н. Калюкова // Материалы 13 Международной конференции «Нано-, микро-, оптоэлектроника и волоконная оптика: физические свойства и применение». – Саранск: Мордовский университет, 2014. – С. 59.
76. Carbon nanotubes-iron oxides magnetic composites as adsorbent for removal of Pb(II) and Cu(II) from water / X. Peng, Z. Luan, Z. Di, Z. Zhang, C. Zhu // Carbon. – 2005. – V. 43. – P. 855 – 894.
77. Lead adsorption on carbon nanotubes / Y. H. Li, S. Wang, J. Wei, X. Zhang, C. Xu, Z. Luan, D. Wu, B. Wei // Chemical Physics Letters. – 2002. – V. 357. – P. 263 – 266.
78. Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes / Y. H. Li, S. Wang, Z. Luan, J. Ding, C. Xu, D. Wu // Carbon. – 2003. – V. 41. – P. 1057 – 1062.
79. Chromium adsorption by aligned carbon nanotubes supported ceria nanoparticles / Z. C. Di, J. Ding, X. J. Peng, Y. H. Li, Z. K. Luan, J. Liang // Chemosphere. – 2006. – V. 62. – P. 861 – 865.

80. Каменщиков Ф. А. Нефтяные сорбенты / Ф. А. Каменщиков, Е. И. Богомольный – М. Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. – 268 с.
81. Рябчиков В. Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / В. Е. Рябчиков. – М.: ДеЛипринт, 2004. – 300 с.
82. Роев Г. А. Очистка сточных вод и вторичное использование нефтепродуктов / Г. А. Роев, В. А. Юфин. – М.: Недра, 1987. – 224 с.
83. Каменщиков Ф. А. Удаление нефтепродуктов с водной поверхности и грунта / Ф. А. Каменщиков, Е. И. Богомольный. – М. Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2006. – 528 с.
84. Горожанкина Г. И. Сорбенты для сбора нефти: сравнительные характеристики и особенности применения / Г. И. Горожанкина, Л. И. Пинчукова // Трубопроводный транспорт нефти. – 2000. – № 4. – С. 12 – 17.
85. Набаткин А. Н. Применение сорбентов для ликвидации нефтяных разливов. / А. Н. Набаткин, В. Н. Хлебников // Нефтяное хозяйство. – 2000. – № 11. – С. 61.
86. Хлесткин Р. Н. Ликвидация разливов нефти при помощи синтетических органических сорбентов. / Р. Н. Хлесткин, Н. А. Самойлов, А. В. Шеметов // Нефтяное хозяйство. – 1999. – № 2. – С. 46 – 49.
87. Сорбционный метод ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов / Самойлов Н. А., Хлесткин Р. Н., Шеметов А. В., Шаммазов А. А. – М.: Химия, 2001. – 189 с.
88. Бордунов В. В. Полимерные волокнистые сорбенты для сбора нефти. / В. В. Бордунов, Е. О. Коваль, И. А. Соболев // Нефтегазовые технологии. – 2000. – № 6. – С. 30-31.
89. Protection of ground and water areas with use natural adsorbents / A. Kutchin, V. Demin, E. Shubnitsina, M. Sazonov // London: Thomas Telford, 2000. – V.2. – 1486 p.
90. Пат. № 2158177 Российская Федерация, МПК В01J20/26 В01J20/24. Сорбционно-активный материал для очистки воды от нефтепродуктов / Т. А. Ананьева, Ф. В. Волков, Е. В. Назарова. Опубл. 28.05.2001, Бюл. № 4.

91. Волокнистые древесно-полистирольные сорбенты для ликвидации нефтяных загрязнений / Веприкова Е. В., Терещенко Е. А., Чесноков Н. В., Кузнецов Б. Н. // Журнал Сибирского федерального университета. – Химия. – 2011. – т. 4, № 1 – С. 27 – 37.
92. Хейфец Л. И. Многофазные процессы в пористых средах / Л. И. Хейфец, А. В. Неймарк. – М.: Химия, 1982. – 320 с.
93. Кулиев Т. Ф. Способы очистки грунта от нефтепродуктов на объектах железнодорожного транспорта. / Т. Ф. Кулиев – Иркутск: Изд-во ИрГУПС, 2003. – 195 с.
94. Ануфриева Н. М. Исследование пенополиуретана как средства удаления нефти с поверхности водоемов. / Н. М. Ануфриева, М. П. Нестерова // Водные ресурсы, 1976. – № 4. – С. 149 – 154.
95. Феклистов В. Н. Разработка технологии очистки водной поверхности от нефтяных загрязнений пенными сорбентами / В. Н. Феклистов, Б. У. Мелиев, В. Н. Антипов // Трубопроводный транспорт нефти. – 1994. – № 9. – С. 5 – 7.
96. Берлин А. А. Пенополимеры на основе реакционных олигомеров / А. А. Берлин, Ф. А. Шутов. – М.: Химия, 1978. – 289 с.
97. Пат. № 2315655 Российская Федерация, МПК В01J20/26. Способ получения полимерных сорбентов / Рязанова Т. В., Федорова О. С., Чупрова Н. А., Стригунова А. А.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО "Сибирский государственный технологический университет", ООО "Научно-производственная фирма" "Экосорб", Рязанова Т. В. Заявл. 20.09.2006; опубл. 20.07.2010, Бюл. № 20.
98. Пат. № 2160632 Российская Федерация, МПК В01J 20/20, С01В 31/08. Способ получения сорбентов для очистки от нефтепродуктов твердой и водной поверхностей / М. А. Передерий, А. В. Скрябин. Заявл. 12.08.1999; опубл. 20.03.2001.
99. Сорбция нефтепродуктов углеродными сорбентами. / М. А. Передерий, Ю. И. Кураков, И. Н. Маликов, С. В. Молчанов // Химия твердого топлива. – 2009. – № 5. – С. 42 – 46.

100. Технология сбора нефти с места аварийного разлива при помощи макропористого технического углерода / Р. Н. Хлесткин, Н. А. Самойлов, М. И. Осипов, О. П. Чичирко // Нефтяное хозяйство. – 2005. – № 11. – С. 111 – 113.
101. Хлесткин Р. Н. О ликвидации разливов нефти при помощи растительных отходов. / Р. Н. Хлесткин, Н. А. Самойлов // Нефтяное хозяйство. – 2000. – № 7. – С. 84 – 85.
102. Использование отходов производства в качестве сорбентов нефтепродуктов. / Н. Ф. Собгайда, Л. Н. Ольшанская, К. Н. Кутукова, Ю. А. Макарова // Экология и промышленность России. – 2009. – Январь. – С. 36 – 38.
103. Артемов А. В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтяных загрязнений / А. В. Артемов, А. В. Пинкин // Вода: химия и экология. – 2008. – № 1. – С. 19 – 25.
104. Верлинская Р.М. Модифицированные сорбенты на основе силикатных и растительных материалов для очистки водных поверхностей от нефтяных загрязнений / Р.М. Верлинская // Всесоюзная научная конференция. Проблемы организации территории регионов нового освоения: Материалы конференции. – Ч. 4. – Хабаровск. – 1994. – С. 138.
105. Зубец В. Н. Очистка сточных вод от нефтепримесей и пищевых жиров / В. Н. Зубец, А. А. Юдаков, Т. В. Ксеник // Научные труды. Дальневосточный технический институт рыбной промышленности и хозяйства. – 1995. – №6. – С. 190 – 192.
106. Применение гидрофобизированного перлита для очистки поверхности вод от нефти / О. В. Безорудько, А. А. Крупа, М. И. Медведев, А. А. Пащенко, Ю. И. Тарасевич // Украинский химический журнал. – 1980. – 46, №1. – С. 51 – 54.
107. Гидрофобный перлит и его применение для очистки воды от нефтяных загрязнений / Обзорная информация ВНИИ организации, управления и экономики нефтегазовой промышленности. Транспорт и хранение нефти и нефтепродуктов, 1985. – №5/63. – 53 с.
108. А.с. 1118406, СССР, МКИ В 01 J 20/16, С 02 F 1/28. Способ получения олеофильного сорбента для очистки воды, загрязненной нефтью / В. А.

- Полушкин, В. А. Динер, В. А. Соколов. – №3612788/23-26; Заявлено 30.06.83; Оpubл. в Б. И. 1985. № 38.
109. Губкина Т. Г. Способы получения гидрофобных сорбентов нефти модификацией поверхности вермикулита органосилоксанами. / Т. Г. Губкина, А. Т. Беляевский, В. А. Маслобоев // Вестник МГТУ. – 2011. – том 14, № 4. – С. 767 – 773.
110. Месяц С. П. Использование модифицированного вермикулита для уменьшения нефтяных загрязнений поверхностных вод / С. П. Месяц, Л. А. Кириллова, И. А. Сентябрева // Теплоизоляционные материалы и изделия на основе вермикулита, минеральной ваты и ячеистого бетона. Челябинск: УралНИИстройпроект. – 1990. – С. 34 – 40.
111. А.с. 1111814 СССР, МКИ В 01 J 20/22. Способ получения адсорбента / М. Т. Брык, Т. Ф. Иванов, Н. М. Яковенко. – №43535391/23-26; заявл. 19.11.82; опубл. в 1984, Бюл. № 33.
112. Пат. 5244580 США, МКИ С 02 F 1/28. Method of removal of oil and grease from wastewater / Li Cgung-Lee – №820314; заявл. 10.01.92; опубл. 14.09.93; НКИ 210/666. – 3 с.
113. Пономарев В. Г. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов / В. Г. Пономарев, Э. Г. Иоакимис, И. Л. Монгайт – М.: Химия, 1985. – 250 с.
114. Сырбу В. К. Электрохимическая очистка подземных вод от различных форм сероводорода / В. К. Сырбу, Р. В. Дрондина, А. И. Романов // Ред. Ж. "Электронная обработка материалов". – 1986. – 17 с.
115. Заявка 53-17592 Япония, МКИ 13(9) F 29, (В 01 D 15/00). Адсорбент для удаления масла из сточных вод / Масияма Тосинори; Мицубиси сэйко к. к. – №51-92037; Заявл. 3.08.76; Оpubл. 17.02.78.
116. А. с. 350758 СССР, МКИ С02с 5/02. Способ очистки сточных вод от масел и смол / В. Е. Привалов, Е. И. Вайль, И. И. Рожнятовский, В. З. Орлова, М. Б. Зеликин, Р. А. Стрёмовский, А. К. Валиуллин. – заявл. 04.06.70 № 1445750/23-20; опубл. 22.09.72. Бюл. 27.

- 117.Журба М. Г. Адгезионные процессы и формирование осадка в зернистых слоях загрузки контактных фильтров / М. Г. Журба, В. М. Нежлукченко // Химия и технология воды. – 2008. – Т. 30. № 4. – С.444 – 459.
- 118.Роев Г. А. Очистные сооружения газонефтеперекачивающих станций и нефтебаз / Г. А. Роев – М.: Недра, 1981. – 240 с.
- 119.Аюкаев Р. И. Производство и применение фильтрующих материалов для очистки воды / Р. И. Аюкаев, В. З. Мельцер – Л.: Стройиздат, 1985. – 120 с.
- 120.Тарнопольская М. Г. Фильтрующие материалы для очистки воды от нефтепродуктов и критерии их выбора // Вода и экология: проблемы и решения. – 2005. – № 3. – С. 74 – 79.
- 121.Крупнов Р. А. Использование торфа и торфяных месторождений в народном хозяйстве / Р. А. Крупнов, Е. Т. Базин, М. В. Попов – М.: Недра, 1992. – 233 с.
- 122.Пат. № 2045334 Российская Федерация, МПК В01J20/20. Фильтрующий сорбент для очистки воды от нефтепродуктов / Д. В. Агафонов, Р.В. Сибиряков. № 5042931/26; заявл. 10.04.1992; опубл. 10.10.1995. Бюл. № 10.
- 123.Крылов И. О. Установка доочистки сточных и ливневых вод от нефтепродуктов / И. О. Крылов, С. И. Ануфриева, В. И. Исаев // Экология и промышленность России. – 2002. – № 6. – С. 17 – 20.
124. Юдаков А. А. Новые высокоэффективные искусственно гидрофобизированные сорбенты для сточных вод от нефтепродуктов / А. А. Юдаков, Т. В. Ксеник, А. В. Перфильев // Водоочистка. – 2009. – № 5/6. – С. 64 – 65.
- 125.Журба М. Т. Пенополистирольные фильтры /М. Т. Журба // М.: Стройиздат, 1992. – 176 с.
- 126.Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин // М.: Альянс, 2005. – 753 с.
- 127.ГОСТ Р 51641 – 2000. Материалы фильтрующие зернистые. Общие технические условия. – Введ. 2001-07-01. – М.: Госстандарт России, 2001.

128. Олонцев В. Ф. Процесс пиролиза скорлупы кокосовых орехов для получения углеродных сорбентов / В. Ф. Олонцев, Е. А. Сазонова, И. А. Борисова // *Химия твердого топлива*. – 2011. – № 1. – С. 47-52
129. Новые возможности фильтрования в технике водоподготовки и глубокой очистки сточных вод / В. В. Гончарук, Н. А. Клименко, А. М. Когановский, М. Н. Тимошенко // *Химия и технология воды*. – 1994. – № 1. – С. 37 – 43.
130. Безотходная переработка бурых углей в пористые углеродные материалы различного назначения / М. А. Передерий, П. А. Сиротин, В. А. Казаков, В. Н. Хотулева // *Химия твердого топлива*. – 2002. – № 6. – С. 19–27.
131. Веприкова Е. В. Очистка воды от гуминовых веществ на буроугольных сорбентах / Е. В. Веприкова, А. В. Рудковский, М. Л. Щипко // *Химия твердого топлива*. – 2007. – № 6. – С. 47 – 52.
132. Адсорбция фенола и нефтепродуктов на сорбционных материалах из бурого угля / А. О. Еремина, В. В. Головина, М. Ю. Угай, С. Г. Степанов, А.Б. Морозов // *Химия твердого топлива*. – 2004. – № 4. – С. 32 – 39.
133. Домрачева В. А. Адсорбция нефтепродуктов углеродными сорбентами в динамических условиях с использованием углеродного сорбента АБЗ на основе бурого угля / В. А. Домрачева, В. В. Трусова // *Вестник ИрГТУ*. – 2011. – № 2. – С. 135-138.
134. Щипко М. Л. Получение в автотермическом режиме и использование для очистки сточных вод полукокса из канско-ачинских углей / М. Л. Щипко, Е. В. Шевцов, О. В. Янголов // *Сибирский химический журнал*. – 1992. – № 6. – С. 59 – 63.
135. Углеродные адсорбенты из древесных отходов в процессе очистки фенолсодержащих вод / А. О. Еремина, В. В. Головина, М. Ю. Угай, А. В. Рудковский // *Химия растительного сырья*. – 2004. – № 2. – С. 67 – 71.
136. Montgomery J. M. *Water Treatment Principles and Design*. / J. M. Montgomery // John Wiley and Sons. – USA, 1985. – 268 p.
137. Тарасевич Ю. И. *Природные сорбенты в процессах очистки воды* / Ю. И. Тарасевич. – Киев: Наукова думка, 1987. – 174 с.

138. Сорбционные свойства модифицированных древесных опилок / Н. А. Багровская, Т. Е. Никифорова, В. А. Козлов, С. А. Лилин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2006. – Т. 14, № 1. – С. 1 – 7.
139. Очистка производственных и ливневых сточных вод НПЗ / Н. А. Коваленко, И. А. Неверова, А. Ю. Кочетков, А. А. Буданов // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2008. – № 9. – С. 10 – 14.
140. Адсорбция органических веществ из воды / А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т. М. Левченко, И. Г. Рода. – Л.: Химия. 1990. – 256 с.
141. Сравнительный анализ структурных и сорбционных характеристик терморасширенных графитов и активных углей в очистке воды от органических веществ / Е. В. Власенко, И. А. Годунов, С. Н. Ланин, Ю. С. Никитин, Т. Д. Хохлова, Н. К. Шония. // Вестник Московского университета Серия "Химия". – 2005. – Т. 46, № 4. – С. 231-235.
142. Лукьянова В. В. Структурно-сорбционные свойства терморасширенного графита и возможности его применения для удаления органических веществ из водных растворов / В. В. Лукьянова, Ю. И. Тарасевич, С. В. Бондаренко, Г. Н. Малыш, А. И. Жукова, А. П. Кожан // Химия и технология воды. – 2008. – 30, № 1. – С. 44–57.
143. Тарасевич Ю. И. Модифицирование природных слоистых силикатов с жесткой структурой полигексаметиленгуанидином / Ю. И. Тарасевич, М. Ю. Трифонова, Е. В. Аксененко // Теорет. и эксперим. химия. – 2013. – 49, № 3. – С. 178 – 183.
144. Тарасевич Ю. И. Квантово-химическое исследование структурных и энергетических характеристик комплексов, образующихся при модифицировании слоистых силикатов органическими катионами / Ю. И. Тарасевич, Е. В. Аксененко, М. Ю. Трифонова // Укр. хим. журн.. – 2014. – 80, № 5/6. – С. 3 – 7.
145. Тарасевич Ю. И. Адсорбция органических анионов и катионов из водных растворов на органозамещенных слоистых силикатах / Ю. И. Тарасевич, М. Ю. Трифонова // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2015. – 6, № 1. – С. 56 – 66.

146. Трифонова М. Ю. Адсорбция органических анионов из водных растворов слоистыми силикатами, замещенными катионным полиэлектролитом / М. Ю. Трифонова, С. А. Доленко, Ю. И. Тарасевич, С. В. Бондаренко, А. И. Жукова // Химия и технология воды. – 2011. – 33, № 5. – С. 477 – 487.
147. Грайворонская И. В. Эколого-химическая оценка сорбционных свойств металлургических шлаков / И. В. Грайворонская, Э. Б. Хоботова // Экология и промышленность России. – 2012. – №5. – С. 31 – 35.
148. Annadurai G. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions / G. Annadurai, S. Juang, J. Lee // Journal of Hazardous Materials. – 2002. – 3. – P. 263 – 274.
149. Banat F. Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal / F. Banat // Bioresource Technology. – 2007. – № 16. – P. 3017 – 3025.
150. Ofomaja A. Kinetics and mechanism of methylene blue sorption onto palm kernel fibre / A. Ofomaja // Process Biochemistry. – 2007. – № 1. – P. 16 – 24.
151. Saleem M. Sorption of acid violet 17 and direct red 80 dyes on cotton fiber from aqueous solutions / M. Saleem // Colloids and Surfaces. – 2007. – vol. 292. – P. 246 – 250.
152. Suteu D. Agricultural waste corn cob as a sorbent for removing reactive dye orange 16 // Cellulose Chemistry and Technology. – 2011 – № 6 – P. 413 – 420.
153. Инженерно-экологический справочник: в 3 т. / под ред. А. С. Тимонина. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. – Т.3. – 1024 с.
154. Вредные химические вещества / Неорганические соединения: справ. изд., под ред. В. А. Филова. - Л.: Химия, 1990. – 464 с.
155. Николаева Л. А. Ресурсосбережение в технологии очистки сточных вод промышленных предприятий / Л. А. Николаева, Р. Я. Исхакова // Энергоресурсоэффективность и энергосбережение: сб. науч. тр. Казань: ТаГраф, 2014. – С. 102 – 106.

156. Вредные вещества в промышленности / Справочник для химиков, инженеров и врачей: под ред. Н. В. Лазарева и Д. К. Левиной. - Л.: Химия, 1976. - Т. 3. - 721 с.
157. Банин И. В. Аналитический вестник Совета Федерации ФС РФ // Гринпис России. - 2010. - № 5 (391). - С. 391 - 392.
158. Инженерно-экологический справочник / под ред. А.С. Тимонина. - Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. - Т.2. - 2012. - С. 102 - 107.
159. Сорбционная активность и селективность углеродных материалов к ионам тяжелых металлов / Э. Р. Валинурова, А. Р. Гимаева, Р. Р. Минахметова, Ф. Х. Кудашева, Г. Ф. Фазылова // Вестник Башкирского университета. - 2010. - №2 - С. 307 - 309.
160. Сорбционная активность окисленных углеродных волокон к ионам тяжелых металлов / А. Р. Гимаева, Э. Р. Валинурова, Д. К. Игдавлетова, О. П. Петрова, Ф. Х. Кудашева // Теория и технология металлургического производства. - 2011. - №11. - С. 143 - 148.
161. Шевченко Т.В. Очистка сточных вод нетрадиционными сорбентами / Т. В. Шевченко, М. Р. Мандзий, Ю. В. Тарасова // Экология и промышленность России. - 2003. - № 1. - С. 105 - 109.
162. Миранов А. П. Пористые сорбционные материалы на основе алюминия / А. П. Миранов // Экологическая химия. - 1999. - № 8. - С. 87 - 91.
163. Варшавский В. Я. Углеродные волокна / В. Я. Варшавский. - М.: Аспект Пресс, 2005. - 500 с.
164. Варшавский В. Я. Современные волокнистые материалы для очистки жидких и газообразных сред / В. Я. Варшавский, Л. С. Скворцов // Заводское хозяйство. - 2004. - №6. - С. 11 - 13.
165. Пат. 2242276 Российская Федерация. МПК 7 В01J20/06. Сорбент и способ его получения / В. Н. Лисецкий, Т. А., Лисецкая, В. Е. Репин, В. Г. Пугачёв. Заявлено 27.11.2003; Опубликовано 20.12.2004, Бюл. № 4

166. Новый неорганический сорбент для очистки сточных вод / Л. А. Марченко, Т. Н. Боковикова, Е. А. Белоголов, А. А. Марченко // Экология и промышленность России. – 2010. – №1. – С. 57 – 59.
167. Свергузова С. В. Очистка сточных вод от фосфатов с помощью шлаков Оскольского металлургического комбината / С. В. Свергузова, Т. А. Василенко // Наука – производству. – 2001. – № 3. – С. 13 – 16.
168. Свергузова С. В. Модификация шлака ОЭМК при очистке сточных вод / С. В. Свергузова, Т. А. Василенко, А. Б. Мирошников // Современные проблемы промышленной экологии: материалы. Междунар. научно-практ. конф. - Орел. – 2000. – С. 92 – 95.
169. Свергузова С. В. Использование шлака Оскольского электрометаллургического комбината для очистки сточных вод ионов тяжелых металлов (Ni^{2+} , Cu^{2+}) / С. В. Свергузова, И. И. Проскурина // Сотрудничество для решения проблемы отходов: матер. II Междунар. конф. – Харьков, 2005. – С. 214 – 218.
170. Пат. 2455238 Российская Федерация. МПК C02F1/28 B01J20/24 B01J20/08. Способ очистки сточных вод от ионов меди / Л. Б. Сватовская, М. Н. Латутова, Е. И. Макарова, М. В. Шершнева, А. А. Кондрашов, П. Д. Кондратьев, М. М. Байдарашвили. – заявл. 11.01.2011; опуб. 10.07.2012.
171. Пат. 2425807 Российская Федерация. МПК C02F1/62 C02F1/28 C02F103/16 C02F101/20 Способ очистки сточных вод от ионов кадмия / О. П. Акаев, А. Д. Цветкова, А. В. Свиридов, Т. К. Акаева. – заявл. 15.03.2010; опубл. 10.08.2011.
172. Москвичева Е. В. Сорбент на основе отходов алюминиевого производства для очистки сточных вод от соединений тяжелых металлов / Е. В. Москвичева, О. Н. Кузнецова // Вода: химия и экология. – 2011. – №4. – С.54 – 57.
173. Лупандина Н. С. Использование производственных отходов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Н. С. Лупандина // Экология и промышленность. – 2010. – №5. – С. 38 – 41.

174. Сорокина И. Д. Железоалюминиевый коагулянт для очистки воды / И. Д. Сорокина, А. Ф. Дресвянников // Экология и промышленность России. – 2010. – №5. – С. 48 – 51.
175. Тиньгаева Е. А. Ресурсосберегающая технология получения органоминеральных сорбентов / Е. А. Тиньгаева, И. С. Глушанкова // Экология и промышленность России. – 2009. – №9. – С. 30 – 32.
176. Тиньгаева Е. А. Синтез и свойства органоминеральных сорбентов / Е. А. Тиньгаева, М. В. Зильберман // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78, №. 9. – С. 15 – 18.
177. Пат. 2401805 Российская Федерация. МПК C02F1/28 C02F101/20 B01J20/16. Способ очистки сточных вод от ионов меди / Л. Б. Сватовская, М. В. Шершнева, Ю. Е. Пузанова. – заявл. 20.07.20009; опубли. 20.10.2010. Бюл. 29.
178. Запорожских Т. А. Гранулированные серосодержащие сорбенты для извлечения тяжелых металлов из сточных вод // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – С. 849 – 852.
179. Алексиков А. Е. Получение пористых сорбентов из алюмоотходов, как способ повышения экологического уровня производства / А. Е. Алексиков, А. И. Немошкалов, И. М. Шевцова // Вестник ВолГУ. – 2008. – №7. – С. 54 – 59.
180. Новые неорганические сорбенты радионуклидов и тяжелых металлов. Разработка технологии синтеза из металлургических отходов / Н. М. Барышева, Е. В. Поляков, Г. П. Швейкин, Г. Г. Михайлов, И. Ю. Пашкеев // 6-я Международная конференция "Сотрудничество для решения проблемы отходов". – Харьков, 2009. – С. 57-61.
181. Адсорбенты на основе магнезиально-железистых шлаков цветной металлургии для очистки технологических стоков от катионов цветных металлов / А. П. Зосин, Т. И. Приймак, Л. Б. Кошкина, В. А. Маслобоев // Вестник МГТУ. – 2008. – том 11. – № 3. – С. 502 – 505.
182. Radjenovic A. Removal of Ni(II) from Aqueous Solution by industrial residues / A. Radjenovic // Journal of Environmental Monitoring. 2009. – V. 1 (6). – P. 563 – 568.

183. Ortiz N. M. Use of steel convertor slag as nickel adsorbent to wastewater treatment / N. M. Ortiz, M. A. F. Pires, J. C. Bressiani // *Waste Management*. – 2005. – Vol. 120. – Issues 1-3. – P. 113 – 118.
184. Heavy metal ecology of terrestrial plant, microorganisms and invertebrates / G. Tyler, A.-M. Balsberg Pålsson, G. Bengtsson, E. Bååth, L. Tranvik // *Water Air and Soil Pollution*. – 2011. – Vol. 47. – № 3-4. – P. 189 – 215.
185. Q. U. Jiuhui. Research progress of novel adsorption processes in water purification: a review // *Journal of Environmental Sciences*. – 2008. – V. 20, N 1. – P. 1 – 13.
186. Rao G. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A Review / G. Rao, C. Lu, F. Su // *Separation and Purification Technology*. – 2007. – V. 58. – P. 224 – 231.
187. Studies on the capability and behavior of adsorption of thallium on nano- Al_2O_3 / L. Zhang, T. Huang, M. Zhang, X. Guo // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – V. 157. – P. 352 – 357.
188. Debnath S. Nanostructured hydrous titanium (IV) oxide: Synthesis, characterization and Ni (II) adsorption behavior / S. Debnath, U. Ghosh // *Chemical Engineering Journal*. – 2009. – V. 152. – P. 480 – 491.
189. Investigation of factors affecting adsorption of transition metals on oxidized carbon nanotubes / Z. Gao, T. Badosz, Z. Zhao, M. Han // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – V. 167. – P. 357 – 365.
190. Химия привитых поверхностных соединений / Г. В. Лисичкин, А. Ю. Фадеев, А. А. Сердан, П. Н. Нестеренко. – М.: Физматлит, 2003. – 589 с.
191. Kumar M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications / M. N. V. R. Kumar // *Reactive and Functional Polymers*. – 2000. – № 46. – P. 1 – 27.
192. Galed G. Functional characterization of chitin and chitosan / G. Galed, A. Heras // *Current Chemical Biology*. 2009. – №3. – P. 203 – 230.
193. Benavente M. Adsorption of metallic ions onto chitosan: equilibrium and kinetic studies / M. Benavente // *Licentiate thesis*. Stockholm: Royal Institute of Technology. – 2008. – P. 61.

194. Rinaudo M. Chitin and chitosan: properties and applications / M. Rinaudo // *Progress in Polymer Science*. – 2006. – № 31. – P. 603 – 632.
195. Механизм адсорбции катионов меди лиофильно высушенными хитозанами / О. В. Соловцова, Т. Ю. Гранкина, О. К. Красильникова, Н. В. Серебрякова, С. М. Шинкарев // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2009. – Т. 45, № 1. – С. 39 – 45.
196. Wan Ngah W. S. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: a review / W. S. Wan Ngah, L. C. Teong, M. A. K. M. Hanafiah // *Carbohydrate polymers*. – 2011. – № 83. – P. 1446 – 1456.
197. Adsorption of Au(III) from aqueous solution using cotton fiber/chitosan composite adsorbents / R. Qu, Ch. Sun, M. Wang, Ch. Ji, Q. Xu, Y. Zhang, Ch. Wang, H. Chen, P. Yin // *Hydrometallurgy*. – 2009. – № 100. – P. 65 – 71.
198. Adsorption for metal ions of chitosan coated cotton fiber / G. Y. Zhang, R. J. Qu, C. M. Sun, C. Ji, H. Chen, C. Wang, Y. Niu // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2008. – № 110. – P. 2321 – 2327.
199. Tran H. V. Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution / H. V. Tran, L. D. Tran, T. N. Nguyen // *Material Science and Engineering C*. – 2010. – № 30. – P. 304 – 310.
200. Chitosan (chitin)/cellulose composite biosorbents prepared using ionic liquid for heavy metal ions adsorption / X. Sun, B. Peng, Y. Ji, J. Chen, D. Li // *Separations*. – 2008. – № 55. – P. 2062 – 2069.
201. Removal of copper and nickel from aqueous solutions using chitosan coated on perlite as biosorbent / S. Kalyania, J. Ajitha Priyaa, P. Srinivasa Raoa, A. Krishnaiah // *Separation Science and Technology*. – 2005. – № 40. – P. 1483 – 1495.
202. Wan Ngah W. S. Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan–GLA beads and chitosan–alginate beads / W. S. Wan Ngah, S. Fatinathan // *Chemical Engineering Journal*. – 2008. – № 143. – P. 62 – 72.
203. Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption / Y. Vijayaa, S. R. Popurib, V. M. Bodduc, A. Krishnaiaha // *Carbohydrate Polymers*. – 2008. – № 72. – P. 261 – 271.

204. Dragan E. S. Preparation and characterization of novel composites based on chitosan and clinoptilolite with enhanced adsorption properties for Cu^{2+} / E. S. Dragan, M. V. Dinu, D. Timpu // *Bioresource Technology*. – 2010. – № 101. – P. 812 – 817.
205. Adsorption of aqueous Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ions by nano-hydroxyapatite: single- and multi-metal competitive adsorption study / S. B. Chen, Y. B. Ma, L. Chen, K. Xian // *Geochemical Journal*. – 2010. – № 44. – P. 233 – 239.
206. Removal of heavy metals in aqueous solution using antarctic krill chitosan/hydroxyapatite composite / Qi H., Jiang X., Zhou D., Zhu B., Qin L., Ma Ch. // *Fibers and Polymers*. – 2013. – 14 (7). – P. 1134 – 1140.
207. Сорбционное извлечение цветных металлов из шахтных вод / В. И. Скороходов, Ю. В. Аникин, Б. К. Радионов, В. В. Ашихин, Л. Ф. Акулич // *Цветные металлы*. – 2000. – Вып. 11–12. – С. 71 – 74.
208. Trochimczuk A. W. Metal ion uptake by ion-exchange/chelating resins modified with cyclohexene oxide and cyclohexene sulphide / A. W. Trochimczuk., B. N. Kolarz., D. Jermakowicz-Bartkowiak. // *European Polymer Journal*. – 2001. – P. 559 – 564.
209. Вольхин В. В. Приготовление труднорастворимых гидратированных сульфидов в гранулированной форме и их сорбционные свойства / В. В. Вольхин, В. И. Львович // *Синтез и свойства ионообменных материалов*. – М.: Наука, 1977. – С. 73 – 77.
210. Львович В. И. Гранулированные сульфиды и гидроксиды металлов, их сорбционные свойства и применение в колоночной хроматографии / В. И. Львович // М.: МИТХТ. – 1969. – С. 23.
211. Извлечение меди (II) из промывных вод композиционным сорбентом Dowex Marathon C – гидроксид железа / В. Ф. Марков, Н. И. Формазюк, Л. Н. Маскаева, Ю. Н. Макурин, Е. И. Степановских // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2006. – Том 8, № 1. – С. 29 – 35.
212. Марков В. Ф. Исследование ионообменных свойств композиционного сорбента на основе катионита КУ-2×8 и гидроксида железа (III) по отношению

- к ионам меди (II) / В. Ф. Марков, Е. В. Иканина, Л. Н. Маскаева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10. Вып. 6. – С. 830 – 839.
213. Композиционные сорбенты на основе катионита КУ-2×8 с наноструктурированной гидроксидной или сульфидной активной компонентой / В. Ф. Марков, Н. И. Формазюк, Л. Н. Маскаева, Ю. Н. Макурин // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Том 15, № 3. – С. 238 – 246.
214. Чеботарев А. Н. Адсорбционное взаимодействие КПАВ с полифункциональными сорбентами на основе катионита КУ-2-8 и аминокислот / А. Н. Чеботарев, Т. М. Щербакова, Т. Е. Паладенко // Украинский химический журнал. – 1997. – Т. 63, № 2. – С. 16 – 23.
215. Иванов В. М. Сорбционное концентрирование меди, свинца и железа на носителях, модифицированных 8-гидроксихинолином и его производными / В. М. Иванов, Е. В. Антонова, Е. Н. Ускова // Вестник Московского Университета, Серия 2. Химия. – 2009. – Т. 50. № 3. – С. 169 – 180.
216. Болатова Д. К. Разработка метода синтеза композитов магнетит-бентонитовая глина и изучение их химического состава / Д. К. Болатова, К. Б. Мусабеков, Р. F. Luckham // Вестник КазНУ. – 2009. – №2 (54). – С. 120 – 125.
217. Hashemian Saeedeh. Adsorption of Cobalt(II) from Aqueous Solutions by Fe₃O₄/Bentonite Nanocomposite. / Saeedeh Hashemian, Hossein Saffari, Saeedeh Ragabion // Water, Air, & Soil Pollution. – 2015. – Vol. 226. – P. 2212.
218. Vereš J. Study of the treated and magnetically modified bentonite as possible sorbents of heavy metals. / J. Vereš, Z. Orolínová // Acta Montanistica Slovaca. – 2009. – Vol. 14. – № 2. – P. 152 – 155.
219. Use of Chitosan-modified Bentonite for Removal of Cu²⁺, Cl⁻ and 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) from Aqueous Solution. / K. Ba, L. L. He, H. Tang, J. Q. Gao, S. F. Zhu, Y. Li, W. N. Sun // Kemija u Industriji. – 2014. – Vol. 63 Issue 7/8. – P. 253 – 258.

220. Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solutions using non-crosslinked and crosslinked chitosan-coated bentonite beads / M. P. Dalida, A. V. Mariano, C. M. Futralan, C. C. Kan, W. C. Tsai // *Desalination*. – 2011. – 275. – P. 154 – 159.
221. Study on the synthesis and performance of hydrogels with ionic monomers and montmorillonite / Kun Xu, Jihua Wang, Sheng Xiang, Qiang Chen, Wende Zhang, Pixin Wang // *Applied Clay Science* – 2007. – Vol. 38, № 1-2. – P. 139 – 145.
222. Stadtmueller L. M.. The effects of intragallery polymerization on the structure of PMMA-clay nanocomposites / L. M. Stadtmueller, K. R. Ratinac, S. P. Ringer // *Polymer*. – 2005 – Vol. 46, № 23 – P. 9574 – 9584.
223. Глинистые композиты полиакрилатов как сорбенты ионов тяжелых металлов / А. Народ, А. М. Саршешева, М. М. Бейсебеков, Г. Ж. Кайралапова, Р. С. Иминова, Ш. Н. Жумагалиева, М. К. Бейсебеков // *Химический бюллетень Казахского национального университета*. – 2012. – № 3. – С. 209 – 213.
224. Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах / [В. В. Стрелко, В. А. Зажигалов, С. С. Ставицкая и др.] ; под ред. В. В. Стрелко; НАН Украины, Ин-т сорбции и проблем эндоэкологии. – К.: Наукова думка, 2008. – 303 с.
225. А. с. 1058600 СССР, МКИ В01J20/12. Способ получения карбонизированного адсорбента / И. Г. Ковзун, И. Т. Проценко, Ф. Д. Овчаренко. – № 3320079/23-26. заявл. 23.07.81. – опубл. 07.12.83. Бюл. № 45.
226. Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust / M. Šćiban, B. Radetić, Ž. Kevrešan, M. Klašnja // *Bioresource Technology*. – 2007. – № 98. – P. 402 – 409.
227. Пат. 2394628 Российская Федерация МПК51 В01D39/16 В01J20/22 В01J20/12 В01D39/14 Способ получения сорбционно-ионообменного материала / Сомин В. А., Комарова Л. Ф., Кондратюк Е. В., Лебедев И. А. Куртукова Л. В. – заявл. 17.03.2009, опубл. 20.07.2010.
228. Исследование свойств и структуры сорбента на основе древесных опилок и бентонитовых глин / А. А. Фогель, В. А. Сомин, Л. Ф. Комарова, Роберта Дел Соле // *Ползуновский вестник*. – 2011. – № 4-2. – С. 183 – 186.

229. Горелова О. М. Получение органоминерального сорбента на основе скорлупы кедрового ореха / О. М. Горелова, А. В. Богаев, Н. Н. Телегина // Ползуновский вестник. – 2014. – № 3. – С. 214 – 216.
230. Пат. 72960 Украина МПК (2012.01) B01J20/00. Композиційний сорбент для очистки різноманітних поверхонь від нафтопродуктів / Сорока М. Л., Зеленько Ю. В.; Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна. - и 2011 14702; Заявл. 12.12.2011; Опубл. 10.09.2012, Бюл. № 17.
231. Кричковская Л. В. Поиски сорбентов для утилизации загрязненной воды нефтепродуктами / Л. В. Кричковская, А. Мусана // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 92 – 97.
232. Development of a fixed-bed column with cellulose/chitin beads to remove heavy-metal ions. / D. Zhou, L. Zhang, J. Zhou, S. Guo // Journal of Applied Polymer Science. – 2004. – №94. – P. 684 – 691.
233. Перминова И. В. Гуминовые вещества в контексте зеленой химии / И. В. Перминова, Д. М. Жилин // Зеленая химия в России: сб. статей. М. – 2004. – С. 146 – 162.
234. Ларионов Н. С. Комплексная оценка влияния свалки твердых бытовых отходов г. Архангельска на компоненты природной среды / Н. С. Ларионов, К. Г. Боголицын, И. А. Кузнецова // Российский химический журнал. – 2011. – Т. 55, №1. – С. 93 – 100.
235. Калиниченко И. Е. Комплексообразование Cu(II) с гуминовыми кислотами в водных растворах / И. Е. Калиниченко, Л. Н. Демуцкая, И. В. Выщеревич // Украинский химический журнал. – 2013. – Т. 79. – С. 3 – 4.
236. Дерхам Х. М. Взаимодействие ионов свинца и цинка с гуминовыми кислотами агростратоземов альфегумусовых / Х. М. Дерхам, Г. В. Мотузова, Н. Н. Матинян. – М.: Наука. – 2011. – С. 81 – 88.
237. Дину М. И. Сравнение комплексообразующих способностей фульвокислот и гуминовых кислот в водной среде с ионами железа и цинка // Сб. науч. тр. Института водных проблем Российской академии. – 2010. – № 1. – С. 65 – 69.

238. Вязова Н. Г. Сорбционные свойства гуминовых кислот / Н. Г. Вязова, В. Н. Крюкова, В. П. Латышев // *Химия твердого топлива*. – 1999. – № 6. – С.47.
239. Interaction of Metals with Humic Acid Isolated from Oxidized Coal / S. Erdogan, A. Baysal, O. Akba, C. Hamamci // *Polish Journal of Environmental Studies*. – 2007. – V.16. – № 5. – P. 671.
240. Лиштван И. И. Гуминовые кислоты: взаимодействие с ионами металлов, особенности структуры и свойств металлгуминовых комплексов / И. И. Лиштван, Ф. Н. Капуцкий, Ю. Г. Янута // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2006. – № 14. – С. 391.
241. Дударчик В. М. Механизм сверхэквивалентного связывания меди гуминовыми кислотами торфа / В. М. Дударчик, С. И. Коврик, С. Г. Прохоров // *Химия твердого топлива*. – 1999. – № 5. – С.30.
242. Ho Y. S. Sorption of Cooper (II) from Aqueous Solution by Peat / Y. S. Ho, G. McKay // *Water, Air and Soil Pollution*. – 2004. – V.158. – P. 77 – 97.
243. Güngör E. B. Ö. Zink release by humic and fulvic acid as influenced by pH, complexation and DOC sorption / E. B. Ö. Güngör, M. Bekbölet // *Geoderma*. – 2010. – V. 159. – P. 131 – 138.
244. Лиштван И. И. Особенности формирования надмолекулярных структур медь-и свинецгуминовых комплексов в водных растворах / И. И. Лиштван, В. М. Дударчик, С. И. Коврик // *Коллоидный журнал*, – 2005. – Т.67. – № 6. – С. 815.
245. Кошечева И. Я. Распределение золота, платины и палладия в лигните / И. Я. Кошечева, Д. Н. Чхетия, М. Л. Гецина // *Электронный научн.-инф. журн. «Вестник Отделения наук о Земле РАН»*. – 2007. – № 1. – С. 25.
246. Ringqvist L. Copper and zinc adsorption onto poorly humified Sphagnum and Carex peat / L. Ringqvist, I. Oborn // *Water Research*, 2002. – V.36. – № 9. – P. 2233 – 2242.
247. Gossett T. Batch metal removal by peat. Kinetics and thermodynamics / T. Gossett, J.-L. Trancart, D. R. Thevenot // *Water Research*. – 1986. – V.20. – P.21 – 26.

248. Bulman R. A. Investigations of the interactions of transuranic radionuclides with humic and fulvic acids immobilized on silica gel / R. A. Bulman, G. Szabo // *Lecture Notes in Earth System Science*. – 1991. – № 33. – P. 329 – 336.
249. Klavins M. Immobilisation of humic substances / M. Klavins, L. Eglite // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2000. – № 203. – P. 47-54.
250. Chemical immobilization of humic acid on silica / L. K. Koopal, Y. Yang, A. J. Minnaard, P. L. M. Theunissen, W. H. Van Riemsdijk // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1998. – № 181. – P. 385 – 395.
251. Prado A. G. S. Interaction of indigo carmine dye with silica modified with humic acids at solid/liquid interface / A. G. S. Prado, B. S. Miranda, G. V. M. Jacintho // *Surface Science*. – 2003. – № 542. – P. 276 – 282.
252. Ветрова О. В. Закрепление гуминовых кислот на поверхности силикагеля через слой полиметиленгуанидина / О. В. Ветрова, М. С. Бурметьева, М. А. Гавриленко // *Известия Томского политехнического университета*. – 2013. – Т. 322, № 3. – С. 18 – 21.
253. Vetrova O. V. Application of Humic Sorbents for Pb²⁺, Cu²⁺ and Hg²⁺ ions preconcentration from aqueous solutions / O. V. Vetrova, K. B. Konovalov, M. A. Gavrilenko // *Procedia Chemistry*. – 2014. – Vol. 10. – P. 120 – 126.
254. Аккулова З. Г. Природно-синтетические полимеры на основе углегуминовых кислот / З. Г. Аккулова // *Известия Национальной академии наук Республики Казахстан, Серия химическая*. – 2006. – № 3. – С. 73 – 76.
255. Патент 2174871 Российская Федерация. МПК В01J20/24, В01J20/16. Композиционный гуминоалюмокремнеземный сорбент / Кертман С. В., Хритохин Н. А., Крючкова О. Л. 2000103975/12 заявл. 16.02.2000. – опубл. 20.10.2001, Бюл. № 14.
256. Славинская Г. В. Фульвокислоты природных воды / Г. В. Славинская, В. Ф. Селеменев. – Воронеж: Воронежский государственный университет, 2001. – 235 с.

257. Утворення та властивості гібридних сорбентів на основі аніонообмінних смол, вміщуючих гумінові речовини / З. Малецький, Т. Мітченко, Н. Макарова, В. Хьол // Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки і технології. – 2009. – Т. 92. – С. 69 – 75.
258. Maletskyi Z. Hybrid sorbents based on exhausted anion exchange resins for iron removal / Z. Maletskyi, T. Mitchenko, W. Höll, N. Makarova, M. Sus // Proceedings of Desalination for the Environment, EDS, 17-20 May 2009. – Baden-Baden, Germany, 2009. – P. 54 – 55.
259. Сравнительная оценка сорбционных свойств промышленных и экспериментальных гибридных материалов по отношению к примесям As(III) и As(V) в воде / З. В. Малецкий, Т. Е. Митченко, Н. В. Макарова, Е. А. Шевчук, Е. А. Коломиец // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. – 2012. – №4(6)-1(7). – С. 21 – 30.
260. Sorption of Pb^{2+} by magnetite coated with humic acids / A. A. Yurishcheva, K. A. Kydraliev, A. A. Zaripova, G. I. Dzhardimalieva, A. D. Pomogailo, Sh. J. Jorobekova // Journal of Biological Physics and Chemistry. – 2013. – № 13. – P. 61-68.
261. Novel humic acid-bonded magnetite nanoparticles for protein immobilization / Mevlut Bayrakci, Orhan Gezici, Salih Zeki Bas, Mustafa Ozmen, Esra Maltas // Materials Science and Engineering. – Vol. 42. – P. 546 – 552.
262. Synthesis and utilization of chitin–humic acid hybrid as sorbent for Cr(III) / S. J. Santosa, D. Siswanta, S. Sudiono, M. Sehol // Surface Science. – 2007. – Vol. 601. – № 22. – P. 5148 – 5154.
263. Пирузян А. В. Перспективный сорбент на основе отходов растительного сырья для очистки жиросодержащих сточных вод / А. В. Пирузян, Т. Н. Боковикова, Ю. В. Найденов // Фундаментальные исследования. – 2008. - №10. – С. 62 – 66.
264. Dos Santos A. B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology / A. B. dos Santos, F. J. Cervantes, J. B. van Lier // Bioresource Technology. – 2007. – Vol. 98. - № 12. – P. 2369-2385.

265. Shukla A. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water / A. Shukla // *Journal of Hazardous Materials*. – 2012. - №8. – P. 102 – 106.
266. Милица О. П. Исследование процесса восстановления шестивалентного хрома отработанных электролитов древесными опилками / О. П. Милица. – М. 1984. – 19 с. – Деп. в ВИНТИ 07.08.84, № 5728-84 деп.
267. Тимофеева С. С. Извлечение металлов из сточных вод гальванических производств адсорбцией на отходах деревообрабатывающей промышленности / С. С. Тимофеева, О. В. Лыкова. – Иркут. Политехн. Инс-т. – Иркутск, 1985. – 38 с. – Деп. в ОНИИТЭхим 09.10.85, № 994.
268. Лыкова О.В. Изучение адсорбции меди древесными опилками // тезисы докладов II междунар. Научно-практической конференции "Человек. Среда. Вселенная". Иркутск: Издательство ИГТУ – 2001. – С. 112 -113.
269. Шайхиев И. Г. Использование отходов деревопереработки в качестве реагентов для очистки сточных вод / И. Г. Шайхиев // Все материалы: энциклопедический справочник. – 2008. – № 12. – С. 29 – 42.
270. Багаува А. И. Исследование экстрактов из отходов деревопереработки (опилки коры дуба) для удаления ионов хрома (VI) из модельных вод / А. И. Багаува, С. В. Степанова, И. Г. Шайхиев // Экологические проблемы горнопромышленных регионов: материалы. междунар. науч.-техн. конф. КНИТУ. – Казань, 2012. – С. 264 – 269.
271. Шайхиев И. Г. Удаление ионов железа (III) экстрактами из коры и листьев дуба и изучение морфологии и кинетики седиментации осадков / И. Г. Шайхиев, А. И. Юсупова // Вода: химия и экология. – 2014. – № 3. – С. 76 – 83.
272. Юсупова А. И. Исследование возможности использования экстрактов из опилок коры и листьев *Quercus robur* в качестве реагентов для удаления ионов железа (III) из модельных вод / А. И. Юсупова, И. Г. Шайхиев // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 7. – С. 189 – 192.
273. Багаува А. И. Исследование возможности использования отхода деревоперерабатывающей промышленности для очистки модельных сточных вод от ионов тяжелых металлов. / А. И. Багаува, И. Г. Шайхиев, С. В. Степанова

// Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 10. – С. 64 – 71.

274. Собгайда Н. А. Технологические рекомендации по изготовлению фильтров из отходов агропромышленного комплекса / Н. А. Собгайда, В. В. Ульянова (Дерепаскова), Ю. А. Макарова // Экологические проблемы промышленных городов: сб. науч. тр. Ч.2. – Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2011. – С. 180 – 183.
275. Kurniawan T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review / S. Babel, T. A. Kurniawan // Journal of Hazardous Materials. – 2003. – Vol. 97. – №. 1–3. – P. 219–243.
276. Okieimen F. E. Sorption of cadmium, lead and zinc ions on sulphur containing chemically modified cellulosic materials / F. E. Okieimen, A. O. Maya, C. O. Oriakhi // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 1988. – № 32. – P. 23 – 27.
277. Musah M. Detoxification of Pb^{2+} and Cr^{3+} ions using derived palm kernel shell adsorbent / M. Musah, U. Birnin-Yauri // Proceedings of the 34-th International Conference Chemical Society of Nigeria. – 2011. – №9. – P. 102 – 107
278. Mendez A. Adsorbent materials from paper industry waste materials and their use in Cu(II) removal from water / A. Mendez // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – №3. – P. 736 – 743.
279. Пат. 2313388 Российская Федерация. МПК В01J 20/24, В01J 20/30. Способ получения сорбента для очистки технологических сточных вод от ионов хрома и цинка / Каблуков В. И., Фомин В. В., Мержоев А. М. 2006117964/15. – заявл. 24.05.2006; опубл. 27.12.2007.
280. Сапронова Ж. А. Использование растительных материалов для очистки модельных растворов от ионов Ni^{2+} / Ж. А. Сапронова, С. В. Свергузова // Экологические проблемы горнопромышленных регионов- тез. докл. междунар. науч. – техн. конф. КНИТУ. – Казань, 2012. – С. 269 – 271.
281. Sabrina K. A waste as low cost adsorbent for removal of heavy metals and turbidity from synthetic wastewater / K. Sabrina // International Conference on Environmental Research and Technology ICERT. – 2008. – P. 238 – 241.

282. Kratochvil D. Advances in the biosorption of heavy metals / D. Kratochvil, V. Volesky // Trends in Biotechnology. – 1998. – V. 16. – P. 291 – 300.
283. Бакланова О. Н. Микропористые углеродные сорбенты на основе растительного сырья / О. Н. Бакланова, Г. В. Плаксин, В. А. Дроздов // Российский химический журнал. – 2004. – №3. – С. 69 – 95.
284. Адеева Л. Н. Сорбент для очистки сточных вод из скорлупы кедровых орехов / Л. Н. Адеева, М. В. Одинцова // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – Вып. 7. – С. 86 – 89.
285. Пат. № 2329948 Российская Федерация. МПК C01B31/08 B01J20/20. Способ получения окисленного угля из растительного сырья для очистки сточных вод от ионов меди / Адеева Л. Н., Одинцова М. В. – Опубл. 27.07.2008.
286. Адеева Л. Н. Сорбент из скорлупы кедровых орехов для очистки сточных вод от нефтепродуктов / Л. Н. Адеева, М. В. Одинцова, Д. А. Синицин // Омский научный вестник. Серия Приборы, машины и технологии. – 2007. – № 1(52). – С. 26 – 28.
287. Адеева Л. Н. Очистка питьевой воды от остаточного хлора сорбентом, полученным из скорлупы кедровых орехов / Л. Н. Адеева, О. А. Ятченко, М. В. Одинцова // Вестник Омского университета. – 2008. – №4. – С. 54 – 56.
288. Одинцова М. В. Использование скорлупы кедровых орехов в качестве сорбента / М. В. Одинцова, Л. Н. Адеева // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы IV Всерос. науч. конф. – Барнаул, 2009. – С. 290 – 291.
289. Галиш В. В. Модифікування целюлозних і лігноцелюлозних матеріалів нанокластерами фероціаніду міді / В. В. Галиш, М. Т. Картель // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2014. – Том 5. № 4. – С. 438 – 444.
290. Алехина М. Б. Промышленные адсорбенты / М. Б. Алехина. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. – 112 с.
291. Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood / H. Benaddi, T.J. Badosz, J. Jagiello, J.A. Schwarz, J.N. Rouzaud, D. Legrasc, F. Béguin // Carbon. – 2000. – № 38. – P. 669 – 674.

292. Фенелонов В. Б. Пористый углерод/ ИК СО РАН. Новосибирск 1995. – С.514.
293. Reed A. R. Thermal processing of biomass natural fibre wastes by pyrolysis / A. R. Reed, P. T. Williams // International Journal of Energy Research. – 2004. – № 28. – P. 131 – 145.
294. Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones / C. Sentorun-Shalaby, M. G. Ucak-Astarlioglu, L. Artok, C. Sarici // Microporous and Mesoporous Materials.-2006. – Т. 88. – С.126 – 134.
295. Alaya M. N. Activated Carbon from Some Agricultural Wastes Under Action of One-Step Steam Pyrolysis / M. N. Alaya, B. S. Girgis, W. E. Mourad // Journal of Porous Materials. – 2000. – Vol. 7. – P. 509 – 517.
296. Углеродные адсорбенты из промышленных феноло-формальдегидных полимеров / Т. Г. Плаченнов, Л. Б. Севрюгов, М. Я. Пулеревиц, В. Ф. Карельская // В кн.: Адсорбенты, их получение, свойства и применение: сборник трудов III Всесоюзного совещания по адсорбентам. Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1971. – 280 с.
297. Фенелонов В. Б. Пористый углерод / ИК СО РАН. – Новосибирск, 1995. – С. 514.
298. Скворцов Н. Г. Волокнистые сорбенты для извлечения никеля из сточных вод / Н. Г. Скворцов, Т. А. Ананьева, Т. А. Хабазова // Журнал прикладной химии. – 1989. – №5. – С. 161 – 164.
299. Собгайда Н. А. Влияние температурной обработки отходов ткацкого производства на их сорбционные свойства к ионам тяжелых металлов / Н. А. Собгайда, В. В. Ульянова (Дерепаскова), Ю. А. Макарова // Актуальные проблемы электрохимической технологии: сб. ст. молодых ученых. – Саратов, 2011. – т. 1. – С. 271 – 275.
300. Собгайда Н. А. Изготовление сорбционных волокнистых материалов из отходов производства хлопчатобумажных тканей для очистки сточных вод от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов / Н. А. Собгайда, Ю. А. Макарова, В. В. Ульянова (Дерепаскова) // Техногенная и природная безопасность – ТПБ-

- 2011 : сб. науч. тр. Первой Всерос. науч. – практ. конф. – Саратов: ИЦ «Наука», 2011. – С. 74 – 77.
301. Очистка сточных вод, содержащих ионы Co, Ni, Zn, отходами валяльно-войлочного производства / Г. Р. Нагимуллина, И. Г. Шайхиев, А. И. Шмыков, С. В. Фридланд // Безопасность жизнедеятельности. – 2008. – № 12. – С. 32 – 36.
302. Пат. 2315712 Российская Федерация. МПК C01B31/08 B01J20/24. Способ получения активированного угля из отходов сельского хозяйства / Хоанг К. Б., Савельевич Т. В., Наумович Т. О., Гафаров И. Г., Тимошенко А. В., Артамонова Т. В., Горбачева О. В., Кольвах И. П., Мишулин Г. М., Щепакин М. Б., Кожура Е. А., Хазиев Р. М., Ватолин А. К. – заявл. 09.08.2005; опубл. 27.01.2008.
303. Бакланова О. Н. Микропористые углеродные сорбенты на основе растительного сырья / О. Н. Бакланова, Г. В. Плаксин, В. А. Дроздов // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). – 2004. – Т. 48. №3. – С. 89 – 95.
304. Глазков С. С. Древесно-полимерные композиции на основе вторичных материалов промышленности / С. С. Глазков, Е. Н. Левыкин // Химия и Химическая Технология. – 2001. – Т. 44. вып. 2. – С. 142 – 145.
305. Powdered activated carbons from pinus caribaea sawdust / F. Marquez-Montesinos, T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, J. J. Rodríguez // Separation Science and Technology. – 2001. – № 36. – P. 3191 – 3206.
306. Juang R. Mechanism of adsorption of dyes and phenols from water using activated carbons prepared from plum kernels / R. Juang, F. Wu, R. Tseng // Journal of Colloid and Interface Science. – 2000. – № 227. – P. 437 – 444.
307. Warhurst A.M. Characterisation and application of activated carbon produced from moringa oleifera seed husks by single-step steam pyrolysis / A. M. Warhurst, G. L. McConnachie, S. J. T. Pollard // Water Research. – 1997. – № 31. – P. 759 – 766.
308. Суринова С. И. Новый метод формирования физико-химических и сорбционных свойств углеродных адсорбентов на основе ископаемых углей /

- С. И. Суринова, Н. М. Казначеева // *Химия твердого топлива*. – 1994. – № 6. – С. 86 – 91.
309. Скитер Н. А. Природные модифицированные сорбенты для деманганации и обезжелезивания подземных вод: Автореф. дис... канд. техн. наук. / Н. А. Скитер. – Новосибирск, 2004. – 24 с.
310. Годымчук А. Ю. Технология изготовления карбонатных сорбентов для очистки воды от катионов тяжелых металлов: Автореф. дис... канд. техн. наук. / А. Ю. Годымчук. – Томск, 2003. – 24 с.
311. Wingenfelder U. Sorption of antimonite by HDTMA-modified zeolites / U. Wingenfelder, G. Furrer, R. Schulin // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2006. – V. 95. – P. 265 – 271.
312. Wang Y. Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite / Y. Wang, F. Lin, W. Pang // *Journal of Hazardous Materials*. – 2007. – V. 142. – P. 160 – 164.
313. Adsorption of As (V) on surfactant-modified natural zeolites / P. Chutia, S. Kato, T. Kojima, S. Satokawa // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – V. 162. – P. 204 – 211.
314. Christidis G. Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece / G. Christidis, D. Moraetis, E. Keheyan // *Applied Clay Science*. – 2003. – V. 28. – P. 79 – 91.
315. Synthesis of ZSM-5 from diatomite: a case of zeolite synthesis from a natural material / V. Sanhueza, U. Kelm, R. Cid, L. López-Escobar // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. – 2004. – V. 79. – № 7. – P. 686 – 690.
316. Adebowale K.O. Adsorption of some heavy metal ions on sulfate- and phosphate-modified kaolin / K. O. Adebowale, I. E. Unuabonah, B. I Olu-Owolabi // *Applied Clay Science*. – 2005. – V. 30. – P. 145 – 148.
317. Al-Degs Y. Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite / Y. Al-Degs, M. A. Khraisheh, M. F. Tutunji // *Water Research*. – 2001. – V. 35. – № 15. – P. 3724 – 3728.

318. The Effect of pH, Temperature, and Molecular Size on the Removal of Dyes from Textile Effluent Using Manganese Oxides-Modified Diatomite / Khraisheh M. A., Al-Ghouti M. A., Allen S. J., Ahmad M. A. // *Water Environment Research*. – 2004. – V. 76. – № 7. – P. 2655 – 2663.
319. Луценко М. М. Совершенствование технологии очистки стоков гальванических производств от ионов меди и никеля: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. / М. М. Луценко. – С.-Пб., 2004. – 20 с.
320. Microstructural changes of reference montmorillonites by cationic surfactants / S. Y. Lee, W. J. Cho, P.S. Hahn, Y. B. Lee // *Applied Clay Science*. – 2005. – V. 30. – P. 174 – 180.
321. Свиридов В. В. Закономерности очистки воды от масел и нефте-продуктов с помощью сорбционно-коалесцирующих материалов: Автореф. дис... канд. техн. наук. / В. В. Свиридов. – Екатеринбург, 2005. – 22 с.
322. Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite / U. Wingenfelder, B. Nowack, G. Furrer, R. Schulin // *Water Research*. – 2005. – V. 39. – P. 3287 – 3297.
323. Tyagi B. Characterization of surface acidity of an acid montmorillonite activated with hydrothermal, ultrasonic and microwave techniques / B. Tyagi, C. Chudasama, R. Jasra // *Applied Clay Science*. – 2006. – V. 31. – P. 16 – 28.
324. Jiménez de Haro M.C. Effect of ultrasound on preparation of porous materials from vermiculite / M. C. Jiménez de Haro, J. L. Pérez-Rodríguez, J. Poyato // *Applied Clay Science*. – 2005. – V. 30. – P. 11 – 20.
325. Changes of the porous structure of activated carbons applied in a filter bed pilot operation / P. A. Gauden, E. Szmecchtig-Gauden, G. Rychlicki, S. Duber, J. K. Garbacz, R. Buczkowski // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006. – Vol. 295 – P. 327 – 347.
326. Никитин В. М. Химия древесины и целлюлозы / В. М. Никитин, А. В. Оболенская, В. П. Щеголев. – М.: Лесная промышленность, 1978. – 368 с.
327. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье – М.: Химия, 1984. – 448 с.

328. Закис Г. Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных : научное издание / Г. Ф. Закис; Акад. наук Латвийской ССР, Ин-т химии древесины. – Рига : Зинатне, 1987. – 230 с.
329. Гельфанд Е. Д. Потенциометрическое титрование лигнинов в растворе карбоната натрия / Е. Д. Гельфанд, Б. Д. Богомолов // В кн.: Современные методы исследования в химии лигнина. Архангельск, 1970. – С. 79 – 81.
330. Leyva-Ramos R. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution on natural and oxidized corn cob / R. Leyva-Ramos, L. A. Bernal-Jacome, I. Acosta-Rodriguez // Separation and Purification Technology. – 2005. – 45, №1. – P. 41 – 49.
331. ISO 6341:1996 Water quality -- Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea) -- Acute toxicity test.
332. Сандуляк А. В. Очистка жидкостей в магнитном поле / А. В. Сандуляк. – Львов: Высшая школа. Изд-во при Львов. ун-те, 1984. – 167 с.
333. Аналитическая химия. Химические методы анализа / Под ред. О. М. Петрухина. – М.: Химия, 1992. – 400 с.
334. Практикум по агрохимии: Учеб. пособие. - 2-е изд., перераб. и доп./ Под ред. академика РАСХН В.Г. Минеева. - М.: Изд-во МГУ, 2001.-689 с.
335. Palma G. Removal of metal ions by modified *Pinus radiata* bark and tannins from water solutions / G. Palma, J. Freer, J. Baeza // Water Research. – 2003. – № 37. – P. 4974 – 4980.
336. Kumar P. Modified barks for scavenging toxic heavy metal ions / P. Kumar, S. Dara // Indian Journal of Environmental Health. – 1980. – № 22. – P. 196 – 202.
337. Adsorption capacity of copper of natural and modified radiata bark pine / S. Montes, G. Valero, S. Morales, R. Schmidt // Journal of the Chilean Chemical Society. – 2003. – № 48. – P. 11 – 16.
338. Use of bark to remove heavy metal ions from waste solutions / J. M. Randall, V. Garret, R. L. Bermann and A. C. Waiss // Forest Products Journal. – 1974. – 24(9). – P. 80 – 84.

339. Gaballah I. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks / I. Gaballah and G. Kilbertus // *Journal of Geochemical Exploration*. – 1998. – № 62(1-3). – P. 241 – 286.
340. Adsorption of heavy metal ions by chemically modified *Pinus pinaster* bark / G. Vazquez, G. Antorrena, J. Gonzalez and M. D. Doval // *Bioresource Technology*. – 1994. – № 48(3). – P. 251 – 255.
341. Закис Г. Ф. Аминопроизводные лигнина / Г. Ф. Закис, Б. Я. Нейберте, М. В. Мекша // *Химия древесины*. – 1991. – № 4. – С. 3 – 21.
342. Dalimova G. N. Amination of hydrolyzed lignin of cotton-seed husks / G. N. Dalimova, M. Kh. Malikova // *Chemistry of Natural Compounds*. – 2004. – № 40(2). – P. 168 – 171.
343. Dalimova G. N. Sorption of certain heavy-metal ions by hydrolyzed lignin and its derivatives / G. N. Dalimova // *Chemistry of Natural Compounds*. – 2006. – № 42(4). – P. 479 – 482.
344. Shen H. S. Studies on untreated and urea-treated rice straw from three cultivation seasons Evaluation of straw quality through in vitro gas production and in sacco degradation measurements / H. S. Shen, F. Sundstol, D. B. Ni // *Animal Feed Science Technology*. – 1998. – № 74. – P. 193 – 212.
345. Panamgama L. A. Polyphenolic extracts of *Pinus radiata* bark and networking mechanisms of additive-accelerated polycondensates / L. A. Panamgama // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – № 103(4). – P. 2487 – 2493.
346. Qi H. Effects of temperature and molecular weight on dissolution of cellulose in NaOH/urea aqueous solution / H. Qi, C. Chang, L. H. Zhang // *Cellulose*. – 2008. – Vol. 15, Issue 6. – P. 779 – 787.
347. Абдуазимов Х. А. Получение азотсодержащих производных лигнина / Х. А. Абдуазимов // *Химия природных соединений*. – 1973. – №4. – С. 20 – 21.
348. Саипов З. К. О взаимодействии лигнина с мочевиной // *Химия древесины*. – 1976. – №2. – С. 78 – 80.
349. Базарнова Н. Г. Влияние мочевины на свойства прессованных материалов из древесины, подвергнутой гидротермической обработке / Н. Г. Базарнова,

- А.И.Галочкин, В.С.Крестьянников // Химия растительного сырья. – 1997. – №1. – С. 17-21.
350. Dissolution of Wheat Straw with Aqueous NaOH/Urea Solution / Xiaobao Li, Judi Ye, Jianqiang Chen, Ji Yu, Minmin Ding, and Jianguo Hong // *Fibers and Polymers*. – 2015. – Vol.16, №.11. – P. 2368 – 2374.
351. Dissolution behaviour and solubility of cellulose in NaOH complex solution / S. Zhang, F.-X. Li, J. Yu, Y.-L. Hsieh // *Carbohydrate Polymers*. – 2010. – № 81. – P. 668 – 674.
352. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: Пер. с англ./Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. — М.: Мир, 1986. — 488 с.
353. Gergova K. A comparison of adsorption characteristics of various activated carbons / K. Gergova, N. Petrov, V. Minkova // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 1993. – Vol. 56, №1. – P. 77 – 82.
354. Pittman C. U. Chemical modification of carbon fiber surfaces by nitric acid oxidation followed by reaction with tetraethylenepentamine / C. U. Pittman, G. R. He, S. D. Gardner // *Carbon*. – 1997. – Vol. 35, №3. – P. 317 – 331.
355. Композиционные материалы: в 8 т. Поверхности раздела в полимерных композитах / М.: Мир, 1978. – Т. 6. – 293 с.
356. Vasconcelos L. A. T. A study of a continuous-flow process for the removal of Pb(II) ions in aqueous solution using fixed-bed columns packed with natural and activated pine bark / L. A. T. Vasconcelos, C. G. C. Beça // *European Water Pollution Control*. – 1997. – 7, №3. – P. 7 – 18.
357. Arnepalli D. N. Comparison of Methods for Determining Specific-surface Area of Fine-grained Soils / D. N. Arnepalli, S. Shanthakumar, Hanumantha Rao B. // *Geotechnical and Geological Engineering*. – 2008. – 26, №2. – P. 121 – 132.
358. Turner B. F. Protopfit: A program for determining surface protonation constants from titration data / B. F. Turner, J. B. Fein // *Computers and Geosciences*. – 2006. – 32, №9. – P. 1344 – 1356.

359. Herbelin A. L. FITEQL 4.0: a computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data / A. L. Herbelin, J. C. Westall // Report 99-01, Department of Chemistry, 1999 Oregon State University, Corvallis.
360. Фенолокислоты коры *Pinus sylvestris*, *P. sibirica* и *P. abies nephrolepis* / Н. А. Тюкавкина, А. С. Громова, В. И. Луцкий, И. С. Чубарова // Химия природных соединений. – 1974. – №1. – С. 78 – 79.
361. Determination of pK(a) values of some hydroxylated benzoic acids in methanol-water binary mixtures by LC methodology and potentiometry / F. Z. Erdemgil, S. Sanli, N. Sanli, G. Ozkan, J. Barbosa, J. Guiteras, J. L. Beltrán // Talanta. – 2007. – 72, №2. – P. 489 – 496.
362. Toles C. A. Phosphoric Acid Activation of Nutshells for Metal and Organic Remediation: Process Optimization / C. A. Toles, W. E. Marshall, M. M. Johns // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 1998. – № 72. – P. 255 – 263.
363. Aggarwal P. The Production of Active Carbon from Corn Cob by Chemical Activation / P. Aggarwal, D. Dollimore // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 1997. – № 50. – P. 525 – 531.
364. Abdel-Nasser A. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs / A. Abdel-Nasser, El. Hendavy, S. E. Samra, B. S. Girgis // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2001. – № 180. – P. 209 – 221.
365. Tascón Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin / A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, A. Martinez-Alonso, F. Suárez-García, M. D. Juan // Carbon. – 2005. – № 43 (14). – P. 2857 – 2868.
366. Пузий А. М. Способы получения, структура и физико-химические свойства фосфорилированных углеродных адсорбентов // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2011. – т. 47, № 5. – С. 265 – 278.
367. Puziy A. M. Adsorption by phosphorus-containing carbons / A. M. Puziy, J. M. D. Tascon // Novel Carbon Adsorbents. / J. M. D. Tascon, Editor. – Amsterdam: Elsevier, 2012. – P. 245 – 267.

368. Сорбция ионов тяжелых металлов из воды активированными углеродными адсорбентами / А. Р. Гимаева, Э. Р. Валинурова, Ф. Х. Кудашева, Д. К. Игдавлетова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. П. – № 3. – С. 350 – 356.
369. Лунева К. Н. Термические превращения системы $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-CO}(\text{NH}_2)_2$ / К. Н. Лунева, Л. И. Петровская, Н. И. Рекашова // Журнал прикладной химии. – 2000. – т. 10. – С. 1585 – 1589.
370. Быков Г. Л. Сорбент на основе фосфолированного лигнина / Г. Л. Быков, Б. Г. Ершов // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 82, № 3. – С. 317 – 320.
371. О синтезе привитых сополимеров целлюлозы полиакриламидом / Ц. С. Христов, С. К. Караиванова, Д. Г. Димитров, З. А. Пройнава // Cellulose Chemistry and Tehnology. 1970. – Vol. 4. – № 3. – P. 261 – 267.
372. Шамаев В. А. Химические изменения древесины при модифицировании ее мочевиной / В. А. Шамаев, Н. И. Попова, Г. В. Берзиньп // Химия древесины. – 1976. – № 4. – С. 34 – 38.
373. Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel / Schaber P., Colson J., Higgins S., D. Thielen, B. Anspach, J. Brauer // Thermochemica Acta. – 2004. - № 424(1-2). – P. 131-142.
374. Природные цеолиты / Г. В. Цицишвили, Т. Г. Анроникашвили, Г. Н. Киров, Л. Д. Филизова // М.: Химия, 1985. – 224 с.
375. Тарасевич Ю. И. Природные цеолиты в процессах очистки воды / Ю. И. Тарасевич // Химия и технология воды. – 1988. – Т. 10. – №3. – С. 210 – 218.
376. Campos V. The sorption of toxic elements onto natural zeolite, synthetic goethite and modified powdered block carbon / V. Campos // Environmental Earth Sciences. – 2009. – № 59(4). – P. 737 – 744.
377. Kosobucki P. Immobilization of selected heavy metals in sewage sludge by natural zeolites / P. Kosobucki, M. Kruk, B. Buszewski // Bioresource Technology. – 2008. – Vol. 99, № 13. – P. 5972 – 5976.

378. Investigation of Zn sorption by natural clinoptilolite and mordenite / N. Lihareva, L. Dimova, O. Petrov, Y. Tzvetanova // Bulgarian Chemical Communications. – 2009. – №41(3). – P. 266 – 271.
379. Nyembe D. W. Adsorption mechanisms of Co^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solutions using natural clinoptilolite: Equilibrium and kinetic studies / D. W. Nyembe, B. B. Mamba, A. F. Mulaba-Bafubiandi // Journal of Applied Sciences. – 2010. – №10(8). – P. 599 – 610.
380. Nyembe D. W. The effect of Si and Fe impurities on the removal of Cu^{2+} and Co^{2+} from Co/Cu aqueous solutions using natural clinoptilolite as an ion-exchanger / D. W. Nyembe, B. B. Mamba, A. F. Mulaba-Bafubiandi // Desalination and Water Treatment. – 2010. – № 21(1-3). – P. 335 – 345.
381. Onthong U. The applications of natural zeolites for cadmium removal from sample water: Models on laboratory scale / U. Onthong, P. Pungpo, W. Thongnueakhaeng // Advanced Materials Research. – 2012. – Vol.347–353. – P. 1930 – 1933.
382. Комиссаров И. Д. Структурная схема и моделирование макромолекул гуминовых кислот / И. Д. Комиссаров, Л. Ф. Логинов // Гуминовые препараты: научные труды. - Тюмень: Изд-во ТСХИ. – 1971. – Т.8. – С.131 – 142.
383. Giakisikli G. Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review / G. Giakisikli, A. N. Anthemidis // Analytica chimica acta. – 2013. – Vol. 789. – P. 1–16.
384. Nakano, E. On the homogeneous precipitation of ZnS by CSN_2H_4 / E. Nakano // J. Chem.Soc. Japan, hid. Chem. Sec. - 1960. - V. 63. - P. 565-569.
385. Effect of substrate on the characteristics of manganese(IV) oxide thin films prepared by atomic layer deposition / O. Nilsen, S. Foss, H. Fjellvag, A. Kjekshus // Thin Solid Films. – 2004. – № 468. – P. 65 – 74.
386. Synthesis of MnO_2 Nanoparticles Confined in Ordered Mesoporous Carbon Using a Sonochemical Method / S. Zhu, H. Zhou, M. Hibino, I. Honma, M. Ichihara // Advanced Functional Materials. – 2005. – № 15. – P. 381 – 386.

- 387.Redox deposition of manganese oxide on graphite for supercapacitors / M. Wu, A. G. Snook, G. Z. Chen, D. J. Fray // *Electrochemistry Communications*. – 2004. – № 6. – P. 499 – 504.
- 388.A structure of MnO₂ embedded in CMK-3 framework developed by a redox method / X. Dong, W. Shen, J. Gu, L. Xiong, Y. Zhu, H. Li, J. Shi // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2006. – № 91. – P. 120 – 127.
- 389.Справочник химика: в 6 т. Т. 3 Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы / Под ред. акад. Никольского Б.П. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1971. – 1168 с.
- 390.Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. 4-е, перераб. и доп. / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1971. – 456 с.
- 391.Nieboer E. The replacement of the nondescript term 'heavy metals' by a biologically and chemically significant classification of metal ions / E. Nieboer, D. H. S. Richardson // *Environmental Pollution (Series B)*. – 1980. – № 1. – P. 3 – 26.
- 392.Al-Asheh S. Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark / S. Al-Asheh, Z. Duvnjak // *Journal of Hazardous Materials*. – 1997. – № 56. – P. 35 – 51.
393. Hernandez-Apaolaza L. Comparison between pine bark and coconut husk sorption capacity of metals and nitrate when mixed with sewage sludge / L. Hernandez-Apaolaza, F. Guerrero // *Bioresource Technology*. – 2008. – № 99. – P. 1544 – 1548.
- 394.Demirbas A. Adsorption of lead and cadmium ions in aqueous solutions onto modified lignin from alkali glycerol delignification // *Journal of Hazardous Materials*. – 2004. – № 109. – P. 221 – 226.
- 395.Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. СанПиН №46-30-88. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 53 с.
- 396.Nehrenheim E. Metal retention on pine bark and blast furnace slag – on-site experiment for treatment of landfill leachate / E. Nehrenheim, S. Waara, L. Johansson Westholm // *Bioresource Technology*. – 2008. – № 99. – P. 998 – 1005.
- 397.The influence of dissolved organic carbon on metal sorption to pine bark in a batch experiment / E. Nehrenheim, S. Waara, L. Johansson Westholm, J. P. Gustafsson // *World Water Congress and Exhibition, Vienna, 7-11 September 2008*.

398. Katsoyiannis A. The fate of dissolved organic carbon (DOC) in the wastewater treatment process and its importance in the removal of wastewater contaminants / A. Katsoyiannis, C. Samara // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2007. – № 14. – P. 284 – 292.
399. Vogl J. Determination of heavy metal complexes with humic substances by HPLC/ICP-MS coupling using on-line isotope dilution technique / J. Vogl, K. G. Heumann // *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. – 1997. – № 359. – P. 438 – 441.
400. Christensen J. B. Effect of dissolved organic carbon on the mobility of cadmium, nickel and zinc in leachate polluted groundwater / J. B. Christensen, D. L. Jensen, T. H. Christensen // *Water Research*. – 1996. – № 30. – P. 3037 – 3049.
401. Hengren L. Understanding heavy metal and suspended solids relationships in urban stormwater using simulated rainfall / L. Hengren, A. Goonetilleke, G.A. Ayoko // *Journal of Environmental Management*. – 2005. – № 76. – P. 149 – 158.
402. Leaching behavior of heavy metals and PAHs from MSWI bottom ash in a long-term static immersing experiment / Y. Liu, Y. Li, X. Li, Y. Jiang // *Waste Management*. – 2008. – № 28. – P. 1126 – 1136.
403. Biogeochemistry of landfill leachate plumes / T. H. Christensen, P. Kjeldsen, P. L. Bjerg, D. L. Jensen, J. B. Christensen, A. Baun, H.-J. Albrechtsen, G. Heron // *Applied Geochemistry*. – 2001. – № 16. – P. 659 – 718.
404. Modelling of complexation of heavy metals by dissolved organic substances and its effects on adsorption and transport in aquifers / H. J. Lensing, J. Von Sachs, A. Oberle, B. Herrling, // in: *Groundwater quality: remediation and protection*; ed K. Kovar & J. Krasny. – Proc. conference, Prague, (IAHS; Publication, 225). – 1995. – P. 165 – 172.
405. Antoniadis V. The role of dissolved organic carbon in the mobility of Cd, Ni and Zn in sewage sludge-amended soils / V. Antoniadis, B. J. Alloway // *Environmental Pollution*. – 2002. – № 117. – P. 515 – 521.

406. Chen B. Humic Acids Increase the Phytoavailability of Cd and Pb to Wheat Plants Cultivated in Freshly Spiked, Contaminated Soil / B. Chen, Y.-G. Zhu // *Journal of Soils and Sediments*. – 2006. – № 6. – P. 236 – 242.
407. Humic substance-enhanced ultrafiltration for removal of cobalt / H. J. Kim, K. Baek, B. K. Kim, J. W. Yang // *Journal of Hazardous Materials*. – 2005. – № 122. – P. 31 – 36.
408. Ground water treatment by enhanced ultrafiltration / S. Verbych, M. Bryk, A. Alpatova, G. Chornokur // *Desalination*. – 2005. – № 179. – P. 237 – 244.
409. Machajová Z. Utilisation of chemically treated coal / Z. Machajová, D. Čurillová, M. Bežovská // *Acta Montanistica Slovaca*. – 2002. – № 7. – P. 34 – 36.
410. Pandey A. K. Removal of Toxic Metals from Leachates from Hazardous Solid Wastes and Reduction of Toxicity to Microtox by the Use of Calcium Alginate Beads Containing Humic Acid / A. K. Pandey, S. D. Pandey, V. Misra // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2002. – № 52. – P. 92 – 96.
411. Al-Faqih L. Evaluation of a new peat-based sorbent for metals capture / L. Al-Faqih, P.D. Johnson, S.J. Allen // *Bioresource Technology*. – 2008. – № 99. – P. 1394 – 1402.
412. Hizal J. Modeling of copper(II) and lead(II) adsorption on kaolinite-based clay minerals individually and in the presence of humic acid / J. Hizal, R. Apak // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006. – V. 295. – № 1. – Pages 1 – 13.
413. Wang S. Single and co-adsorption of heavy metals and humic acid on fly ash / S. Wang, T. Terdkiatburana, M. O. Tade // *Separation and Purification Technology*. – 2008. – № 58. – P. 353 – 358.
414. Kalbitz K. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter / K. Kalbitz, R. Wennrich // *Science of the Total Environment*. – 1998. – № 209. – P. 27 – 39.
415. Paul R.C. Structure of donor-acceptor complexes-IV Infra-red spectral study of Lewis acid complexes with urea / R.C. Paul, S.L. Chadha // *Spectrochimica Acta*. – 1967. – Vol. 23A. – P. 1243 – 1248.

416. Атлас диаграмм растворимости тройных водно-солевых карбамидных систем / К. С. Сулайманкулов, К. Абыкеев, В. Мурзубраимов, К. Ногоев. – Фрунзе: Илим, 1980. – 150 с.
417. Рукк Н. С. О. взаимодействии йодидов некоторых переходных металлов с карбамидом и иодом в водной среде при 0 °С / Н. С. О. Рукк // Вестник МИТХТ. – 2007. – Т. 2, № 4. – С. 90 – 91.
418. Савинкина Е. В. Структура и спектры КР полийодидов амидных комплексов переходных элементов / Е. В. Савинкина, Б. Н. Маврин, Д. В. Альбов, В. В. Кравченко, М. Г. Зайцева // Координационная химия. – 2009. – Т. 35, № 2. – С. 98 – 102.
419. Sisle H. H. Inorganic adduct molecules of oxo-compounds / H. H. Sisle // Journal of Chemical Education. – 1964. – V. 41, № 8. – P. 593.
420. Peat filter performance under changing environmental conditions / Y. Kalmykova, A. M. Stromvall, S. Rauch, G. Morrison // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – № 166(1). – P. 389 – 393.
421. A study in the adsorption of Fe^{2+} and NO_3^- on pine needles based hydrogels / G. S. Chauhan, S. Chauhan, S. Kumar, A. Kumar // Bioresource Technology. – 2008. – V. 99. – P. 6464 – 6470.
422. Исследование механизма сорбции ионов переходных металлов фосфорсодержащим волокнистым ионитом на основе целлюлозы / И. Н. Ермоленко, Е. В. Савриков, Т. Л. Назарова, Л. Е. Фрумкин, Н. В. Шабанова // Журнал прикладной химии. – 1987. – Т. 60. – № 9. – С. 2053 – 2057.
423. Fisel S. Some considerations on the sorption mechanism of Al^{3+} on cellulose phosphate / S. Fisel, D. Bilba // Revue Roumaine de Chimie. – 1980. – V. 25. – № 9–10. – P. 1405 – 1410.
424. Адсорбционный подход к определению размера и массы молекул гуминовых кислот / Ю. И. Тарасевич, М. Ю. Трифонова, А. И. Маринин, С. А. Доленко, М. Л. Малышева // Доповіді Національної академії наук України. – 2014. – № 8. – С. 109 – 115.

425. Иониты в цветной металлургии / К. Б. Лебедев, Е. И. Казанцев, В. М. Розманов, В. С. Пахолков. – М.: Металлургия. 1975. – 352 с.
426. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solution using TiO₂/Ti thin film photocatalyst / C. Fan, Y. Sun, Y. Min, X. Hao, X. Li, F. Li // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2003. – № 13. – P. 1008 – 1012.
427. Khan A. R. Adsorption of phenol based organic pollutants on activated carbon from multicomponent dilute aqueous solutions / A. R. Khan, T. A. Al-Bahri, A. Al-Haddad // Water Research. – 1997. – № 8. – P. 2102 – 2112.
428. Fang H. H. Toxicity of phenol towards aerobic biogranules / H. H. Fang, O. Chen // Water Research. – 1997. – № 31. – P. 2229 – 2242.
429. Wu J. Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase / J. Wu, K. Rudy, J. Sapark // Advances in Environmental Research. – 2000. – № 4. – P. 339 – 346.
430. Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes using active and non-active electrodes / P. Canizares, F. Martinez, M. Diaz, J. Garcia-Gomez // Journal of the Electrochemical Society. – 2002. – № 149. – P. 118 – 124.
431. Tomaszewska M. Removal of organic matter by coagulation enhanced with adsorption on PAC / M. Tomaszewska, S. Mozia, W. Morawski // Desalination. – 2004. – № 162. – P. 79 – 87.
432. Гороновский И. Т. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. – Киев, "Наукова думка", 1987.
433. Yukselen Y. Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils / Y. Yukselen, A. Kaya // Engineering Geology. – 2008. – № 102. – P. 38 – 45.

Додаток А

Похибки вимірювання експериментальних величин

Таблиця А.1. Похибки вимірювання експериментальних величин

№ рисунка чи таблиці	Величина, що досліджується	Одиниці вимірювання	Похибка результатів вимірювання ΔX	Відносна похибка E_x , %
1	2	3	4	5
Табл. 3.1	pH	-	0,01	0,49
	C_{Cu}	мг/дм ³	0,12	1,24
Табл. 3.2	C_{Cu}	мг/дм ³	2,57	5,15
	C_{Ni}	мг/дм ³	2,41	4,81
	C_{Zn}	мг/дм ³	1,84	3,69
	C_{Pb}	мг/дм ³	1,90	3,80
Рис. 3.1	C_{Cu}	мг/дм ³	2,53	5,06
	C_{Ni}	мг/дм ³	2,36	4,73
	C_{Zn}	мг/дм ³	1,75	3,50
	C_{Pb}	мг/дм ³	1,82	3,63
Рис. 3.2	$C_{метил. син.}$	мг/дм ³	4,24	1,57
Рис. 3.3	pH	-	0,01	0,22
Табл. 3.5	C_{Cu}	мг/дм ³	1,55	2,64
Табл. 3.6	C_{Cu}	мг/дм ³	1,61	1,98
	$C_{фосфору}$	%	0,05	4,84
Рис. 3.7	C_{Cu}	мг/дм ³	1,52	2,11
Табл. 3.7	C_{Cu}	мг/дм ³	2,61	4,38
Рис. 3.8	$C_{метил. син.}$	мг/дм ³	4,67	3,57
Табл. 3.8	C_{Cu}	мг/дм ³	2,36	3,13
Рис. 3.9	pH	-	0,01	0,25
Рис. 3.12	C_{Cu}	мг/дм ³	1,14	2,91
Рис. 3.13	C_{Cu}	мг/дм ³	0,99	3,55
Рис. 3.16	C_{KMnO_4}	г/дм ³	0,72	1,46
Рис. 4.1	C_{Cu}	мг/дм ³	1,24	4,13
	C_{Ni}	мг/дм ³	2,26	4,66
Рис. 4.4	C_{Cu}	мг/дм ³	2,53	4,06
	C_{Ni}	мг/дм ³	1,67	4,71
	C_{Zn}	мг/дм ³	1,75	3,84
Рис. 4.5	C_{Pb}	мг/дм ³	2,74	4,41
Рис. 4.6	C_{Cu}	мг/дм ³	2,50	4,01
	C_{Ni}	мг/дм ³	1,17	3,01
	C_{Zn}	мг/дм ³	1,57	2,89
Табл. 4.5	C_{Cu}	мкг/дм ³	3	5,53
	C_{Ni}	мкг/дм ³	4	4,41
	C_{Zn}	мкг/дм ³	1	3,98
	C_{Pb}	мкг/дм ³	3	3,77

1	2	3	4	5
Табл. 4.7	C_{Cu}	мг/дм ³	1,74	4,34
	C_{Zn}	мг/дм ³	2,66	4,82
Рис. 4.7	C_{Cu}	мг/дм ³	7,57	4,33
	C_{Ni}	мг/дм ³	5,29	3,60
Рис. 4.8	C_{Cu}	мг/дм ³	3,25	5,04
	C_{Ni}	мг/дм ³	2,43	3,98
Рис. 4.9	C_{Cu}	мкг/дм ³	4	4,51
	C_{Ni}	мкг/дм ³	6	3,44
	C_{Zn}	мкг/дм ³	3	4,18
	C_{Pb}	мкг/дм ³	8	3,35
Рис. 4.10	C_{Cu}	мкг/дм ³	4	3,35
	C_{Ni}	мкг/дм ³	6	3,76
	C_{Zn}	мкг/дм ³	4	6,47
	C_{Pb}	мкг/дм ³	7	7,13
Рис. 4.11	C_{Cu}	мкг/дм ³	4	3,35
	C_{Ni}	мкг/дм ³	6	3,76
	C_{Zn}	мкг/дм ³	4	6,47
	C_{Pb}	мкг/дм ³	7	7,13
Табл. 4.9	C_{Cu}	мкг/дм ³	4	4,09
	C_{Ni}	мкг/дм ³	5	3,34
	C_{Zn}	мкг/дм ³	3	4,18
	C_{Pb}	мкг/дм ³	8	3,72
Табл. 4.10	C_{Cu}	мкг/дм ³	3	8,39
	C_{Ni}	мкг/дм ³	4	7,49
	C_{Zn}	мкг/дм ³	1	8,81
	C_{Pb}	мкг/дм ³	3	11,17
Табл. 4.11	C_{Cu}	мкг/дм ³	3	8,53
	C_{Ni}	мкг/дм ³	4	9,41
	C_{Zn}	мкг/дм ³	2	9,98
	C_{Pb}	мкг/дм ³	5	10,31
Рис. 4.12	C_{Cu}	мг/дм ³	0,04	5,28
	C_{Ni}	мг/дм ³	0,03	6,60
Табл. 4.12	C_{Cu}	мг/дм ³	2,28	4,24
Табл. 4.13	C_{Cu}	мг/дм ³	2,78	2,13
Табл. 4.14	C_{Cu}	мг/дм ³	0,33	3,32
	C_{Ni}	мг/дм ³	0,38	3,81
	C_{Zn}	мг/дм ³	0,57	5,12
Табл. 4.15	C_{Cu}	мкг/дм ³	0,04	1,03
	C_{Ni}	мкг/дм ³	0,4	2,14
	C_{Zn}	мкг/дм ³	0,5	1,43

1	2	3	4	5
Рис. 4.13	C_{Cu}	мг/дм ³	2,53	4,06
Рис. 4.17	C_{Cu}	мг/дм ³	4,57	3,15
Рис. 4.20	C_{Cu}	мг/дм ³	1,24	4,13
Рис. 4.21	C_{Cu}	мг/дм ³	2,61	4,38
Рис. 4.22	C_{Cu}	мг/дм ³	2,55	3,32
Рис. 4.26	C_{Cu}	мг/дм ³	3,23	3,21
	C_{Ni}	мг/дм ³	2,88	4,64
Рис. 4.29	C_{Cu}	мг/дм ³	1,31	4,12
Рис. 4.30	C_{Ni}	мг/дм ³	0,76	3,80
Табл. 4.24	pH	-	0,05	1,25
Табл. 4.25	pH	-	0,05	1,25
Табл. 4.26	C_{Cu}	мг/дм ³	2,26	4,63
	pH	-	0,05	1,15
Рис. 4.31	C_{Cu}	мг/дм ³	2,53	4,22
Табл. 4.28	C_{Cu}	мг/дм ³	2,11	3,12
	C_{Ca}	мг/дм ³	5,94	2,87
	pH	-	0,05	0,85
Табл. 4.29	C_{Cu}	мг/дм ³	1,73	2,77
	C_{Ca}	мг/дм ³	5,85	2,98
	pH	-	0,05	0,81
Рис. 4.37	C_{Cu}	мг/дм ³	1,19	5,95
Рис. 5.1	C_{Cu}	мг/дм ³	1,74	4,34
Рис. 5.5	C_{Cu}	мг/дм ³	4,24	1,57
Рис. 5.8	C_{Cu}	мг/дм ³	2,09	3,48
Рис. 5.10	C_{Cu}	мг/дм ³	0,39	1,95
Рис. 5.12	C_{Fe}	мг/дм ³	0,15	2,25
Рис. 5.15	C_{Fe}	мг/дм ³	1,22	4,38
Рис. 5.19	C_{Fe}	мг/дм ³	0,31	3,22
Рис. 5.20	C_{Cu}	мг/дм ³	3,17	4,35
Рис. 5.21	C_{Cu}	мг/дм ³	1,07	2,15
Рис. 5.22	C_{Cu}	мг/дм ³	5,86	1,17
Рис. 5.24	C_{Cu}	мг/дм ³	0,19	2,81
Рис. 5.25	C_{Cu}	мг/дм ³	6,63	3,88
Рис. 5.29	C_{Cu}	мг/дм ³	10,03	1,38
Рис. 5.31	C_{Cu}	мг/дм ³	3,76	3,76
Табл. 5.13	ω_{Fe}	%	1,02	3,18
	ω_{Cu}	%	1,47	3,23
	ω_S	%	0,45	1,32

1	2	3	4	5
Табл. 5.14	C_{Cu}	мг/дм ³	0,83	5,53
	C_{Ca}	мг/дм ³	0,5	10,0
	C_{Fe}	мг/дм ³	0,001	9,09
Табл. 5.15	C_{Cu}	мг/дм ³	0,73	3,65
	C_{Ca}	мг/дм ³	8,98	3,78
	C_{Fe}	мг/дм ³	0,001	10,0
Табл. 5.16	C_{Cu}	мг/дм ³	2,73	2,79
	C_{Ca}	мг/дм ³	2,61	5,23
	pH	-	0,05	0,76
Рис. 6.1	C_{Mn}	мг/дм ³	23,76	2,38
Рис. 6.4	C_{Fe}	мг/дм ³	0,1	1,25
Рис. 6.6	$C_{\text{фенол}}$	мг/дм ³	1,08	3,35
Рис. 6.7	$C_{\text{фенол}}$	мг/дм ³	0,50	3,34
Рис. 6.8	$C_{\text{фенол}}$	мг/дм ³	0,59	2,95
Рис. 6.15	$C_{\text{фенол}}$	мг/дм ³	1,45	0,97
Рис. 6.16	$C_{\text{фенол}}$	мг/дм ³	2,29	2,33
Рис. 6.18	$C_{\text{нафта}}$	мг/дм ³	1,32	3,30
Рис. 6.19	$C_{\text{сульфонол НП-3}}$	мг/дм ³	0,30	3,05
Рис. 6.20	$C_{\text{сульфонол НП-3}}$	мг/дм ³	0,21	4,19
Рис. 6.21	$C_{\text{сульфонол НП-3}}$	мг/дм ³	0,44	3,34
Рис. 6.22	$C_{\text{сульфонол НП-3}}$	мг/дм ³	1,73	1,98
Табл. 6.8	$C_{\text{сульфонол НП-3}}$	мг/дм ³	0,36	4,50
Табл. 6.9	$C_{\text{сульфонол НП-3}}$	мг/дм ³	0,34	4,45
Рис. 6.25	$C_{\text{ОП-7}}$	мг/дм ³	4,27	4,18
Рис. 6.26	$C_{\text{ОП-7}}$	мг/дм ³	3,12	3,55
Рис. 6.27	$C_{\text{ОП-7}}$	мг/дм ³	9,91	1,58
Рис. 6.30	$C_{\text{анілін. син.}}$	мг/дм ³	4,67	2,70
Рис. 6.31	$C_{\text{анілін. син.}}$	мг/дм ³	15,09	1,67
Табл. 6.10	$C_{\text{анілін. син.}}$	мг/дм ³	13,93	2,31
Табл. 6.11	$C_{\text{анілін. син.}}$	мг/дм ³	13,58	2,24
Рис. 6.32	$C_{\text{метилен. син.}}$	мг/дм ³	17,44	2,49

Додаток Б

Формульне представлення графічних залежностей та достовірність апроксимації

Таблиця Б.1. Формульне представлення графічних залежностей та достовірність апроксимації

№ п/п	№ рис.	Графік	Рівняння	R ²
1	2	3	4	5
	Рис. 3.1	1	$y = 1,6446x^2 - 19,927x + 117,01$	0,9923
		2	$y = 0,7273x^2 - 2,2642x + 29,288$	0,99
		3	$y = 0,7513x^3 - 17,391x^2 + 134,46x - 313,87$	0,9989
		4	$y = 0,911x^3 - 22,609x^2 + 190,59x - 513,6$	0,9992
		5	$y = 1,7331x + 81,162$	0,932
		6	$y = 0,5269x^3 - 15,748x^2 + 157,99x - 433,65$	0,999
		7	$y = 0,3949x^3 - 7,55x^2 + 49,075x - 76,084$	0,9844
		8	$y = 0,7078x^3 - 16,947x^2 + 142,12x - 382,03$	0,9995
	Рис. 3.2	1	$y = 6,6879\text{Ln}(x) + 17,094$	0,9893
		2	$y = 20,213x^{0,2385}$	0,9694
	Рис. 3.3	1	$y = -0,5219x^3 + 3,2738x^2 - 1,5744x + 3,2277$	0,9929
		2	$y = -0,3065x^3 + 2,3518x^2 - 1,4312x + 3,2462$	0,9885
	Рис. 3.4	1	$y = -79,534x + 98,22$	0,9983
		2	$y = -106,52x + 100,87$	0,9987
	Рис. 3.5	1	$y = 0,0304x^3 - 0,4938x^2 + 2,6353x - 4,5216$	0,9622
		2	$y = 0,0178x^2 - 0,2115x + 0,7143$	0,8919
	Рис. 3.6	1	$y = -0,0609x^3 + 1,0559x^2 - 6,1577x + 11,718$	0,9917
		2	$y = -0,0325x^3 + 0,598x^2 - 3,7546x + 7,5702$	0,9919
	Рис. 3.7	1	$y = 2,2067\text{Ln}(x) + 9,8136$	0,9987
		2	$y = 2,1045\text{Ln}(x) + 7,3776$	0,9909
		3	$y = 0,3844x + 2,6996$	0,9239
	Рис. 3.8	1	$y = 1\text{E-}06x^3 - 0,0015x^2 + 0,5706x + 7,7704$	0,9981
		2	$y = 2\text{E-}06x^3 - 0,0027x^2 + 0,8182x + 8,825$	0,9973
		3	$y = 1\text{E-}05x^3 - 0,0122x^2 + 1,9457x + 8,7923$	0,9976
	Рис. 3.9	1	$y = -0,2271x^3 + 1,5522x^2 - 1,089x + 3,1382$	0,9905
	Рис. 3.10	1	$y = -23,315x + 37,611$	0,9982
		2	$y = 50,149x - 183,27$	0,9913
	Рис. 3.11	1	$y = -0,0907x^3 + 1,6796x^2 - 10,816x + 22,574$	0,9923
	Рис. 3.13	1	$y = -2\text{E-}06x^3 + 0,0017x^2 - 0,4176x + 30,69$	0,9526
	Рис. 3.16	1	$y = 88,997\text{Ln}(x) + 91,426$	0,9835
	Рис. 3.17	1	$y = -3,5703x + 12,158$	0,9989
		2	$y = -4,0496x + 11,597$	0,9983

1	2	3	4	5
	Рис. 4.1	1	$y = 4E-07x^3 - 0,0002x^2 + 0,0318x + 4,7425$	0,996
		2	$y = 2E-07x^3 - 0,0001x^2 + 0,0254x + 5,9562$	0,9972
		3	$y = 4E-07x^3 - 0,0002x^2 + 0,0271x + 4,6141$	0,9968
		4	$y = 2E-07x^3 - 1E-04x^2 + 0,0167x + 5,839$	0,9991
	Рис. 4.2	1	$y = -0,0276x + 0,7997$	0,97
		2	$y = -0,0295x + 0,8697$	0,9548
		3	$y = -0,0372x + 0,7654$	0,9817
		4	$y = -0,0364x + 0,8331$	0,9791
	Рис. 4.3	1	$y = 0,1583x + 0,4219$	0,9998
		2	$y = 0,1337x + 0,3234$	0,9998
		3	$y = 0,1711x + 0,3087$	0,9999
		4	$y = 0,147x + 0,2341$	0,9999
	Рис. 4.4	1	$y = -1,6384x^2 + 23,527x + 11,871$	0,9862
		2	$y = -2,509x^2 + 32,849x - 10,111$	0,9716
		3	$y = -2,9962x^2 + 44,908x - 97,922$	0,9978
		4	$y = -3,5016x^2 + 49,603x - 102,74$	0,9952
		5	$y = -1,9848x^2 + 35,183x - 70,737$	0,9986
		6	$y = -1,984x^2 + 35,016x - 66,237$	0,9994
	Рис. 4.5	1	$y = 3,2577x^{0,3771}$	0,973
		2	$y = 3,6366x^{0,4176}$	0,9798
	Рис. 4.6	1	$y = 0,8068\text{Ln}(x) + 1,8514$	0,9901
		2	$y = 1,0706\text{Ln}(x) + 3,725$	0,9719
		3	$y = 0,3821x^{0,4565}$	0,9923
		4	$y = 0,5459x^{0,4801}$	0,9843
		5	$y = 0,6184\text{Ln}(x) + 0,5366$	0,9726
		6	$y = 0,8563x^{0,3881}$	0,9517
	Рис. 4.7	1	$y = 0,0003x + 144,2$	0,9498
		2	$y = 0,0003x + 159,39$	0,9481
		3	$y = 4E-09x^3 - 2E-05x^2 + 0,0489x + 144,17$	0,9899
		4	$y = 3E-09x^3 - 2E-05x^2 + 0,0451x + 159,89$	0,9974
		5	$y = 0,0004x + 115,34$	0,9985
		6	$y = 0,0003x + 138,93$	0,9913
		7	$y = 5E-09x^3 - 3E-05x^2 + 0,0526x + 117,32$	0,9848
		8	$y = 4E-09x^3 - 2E-05x^2 + 0,0546x + 139,93$	0,994
	Рис. 4.8	1	$y = 5,8261\text{Ln}(x) + 94,294$	0,9126
		2	$y = 4,9191\text{Ln}(x) + 102,93$	0,9617
		3	$y = 7,6341\text{Ln}(x) + 85,216$	0,9162
		4	$y = 5,6522\text{Ln}(x) + 98,764$	0,9496
	Рис. 4.9	1	$y = 0,0029x^2 - 1,1584x + 94,295$	0,9944
		2	$y = 0,0026x^2 - 1,1389x + 100,23$	0,9955
		3	$y = 0,0011x^2 - 0,4743x + 93,652$	0,9925
		4	$y = 0,0007x^2 - 0,3926x + 97,187$	0,9945
		5	$y = 0,0003x^2 - 0,4005x + 95,937$	0,9965
		6	$y = -0,0007x^2 - 0,196x + 102,2$	0,9863
		7	$y = 0,0025x^2 - 0,8234x + 90,224$	0,9556
		8	$y = 0,0022x^2 - 0,7493x + 93,42$	0,9667

1	2	3	4	5
	Рис. 4.10	1	$y = 0,8459x^2 - 5,5336x + 37,715$	0,9917
		2	$y = 7,2441x + 4,6041$	0,9607
		3	$y = 3,2011x + 41,372$	0,9794
		4	$y = 0,6309x^3 - 12,619x^2 + 83,758x - 109,7$	0,9727
		5	$y = 1,0954x^3 - 23,677x^2 + 174,01x - 350,23$	0,9934
		6	$y = 1,1287x^3 - 24,164x^2 + 174,96x - 341,23$	0,9851
		7	$y = -0,6135x^3 + 8,6299x^2 - 18,893x + 16,852$	0,9779
		8	$y = 7E-14x + 99,993$	0,9921
	Рис. 4.11	1	$y = 0,0001x^3 - 0,0269x^2 + 2,0517x + 5,6197$	0,9707
		2	$y = -0,0039x^2 + 0,5683x + 44,042$	0,9863
		3	$y = 8E-05x^3 - 0,0155x^2 + 0,8109x + 50,538$	0,9614
		4	$y = -3E-05x^3 + 0,0052x^2 - 0,1812x + 67,411$	0,9685
		5	$y = 0,0029x^2 - 0,4579x + 91,787$	0,9488
		6	$y = -0,0012x^2 + 0,1749x + 81,51$	0,9701
		7	$y = 0,0105x + 98,99$	0,9667
		8	$y = 7E-16x + 99,993$	1
	Рис. 4.12	1	$y = -1E-10x^3 + 1E-06x^2 - 0,0021x + 1,3641$	0,9174
		2	$y = -2E-11x^3 + 2E-07x^2 - 0,0006x + 2,0904$	0,9921
		3	$y = -1E-10x^3 + 7E-07x^2 - 0,0018x + 1,3843$	0,974
		4	$y = -2E-10x^3 + 2E-06x^2 - 0,0036x + 2,7573$	0,9688
	Рис. 4.13	1	$y = -4E-06x^3 + 0,0022x^2 - 0,4178x + 236,04$	0,9922
		2	$y = -1E-05x^3 + 0,0062x^2 - 1,1482x + 235,68$	0,9969
		3	$y = -8E-06x^3 + 0,0041x^2 - 0,6508x + 235,72$	0,9905
		4	$y = -2E-05x^3 + 0,0109x^2 - 1,6562x + 234,16$	0,9887
		5	$y = -1E-05x^3 + 0,0053x^2 - 0,8429x + 235,19$	0,9875
		6	$y = -3E-05x^3 + 0,0128x^2 - 1,9316x + 233,12$	0,9847
	Рис. 4.14	1	$y = -0,0253x + 2,7136$	0,9994
		2	$y = -0,0242x + 1,7688$	0,9964
		3	$y = -0,0282x + 2,8175$	0,9946
		4	$y = -0,0246x + 1,9602$	0,9987
		5	$y = -0,0292x + 2,9687$	0,9963
		6	$y = -0,0258x + 2,1958$	0,9968
	Рис. 4.15	1	$y = 0,074x + 0,8548$	0,9937
		2	$y = 0,1634x + 2,4908$	0,9896
		3	$y = 0,0571x + 0,7036$	0,9922
		4	$y = 0,1334x + 2,0482$	0,989
		5	$y = 0,0497x + 0,5641$	0,9936
		6	$y = 0,1053x + 1,4792$	0,9907
	Рис. 4.16	1	$y = -379,08x - 2,4076$	0,9906
		2	$y = -1016,6x - 0,1421$	0,9947
	Рис. 4.17	1	$y = (19,65 \cdot 0,023x)/(1+0,023x)$	0,9903
		2	$y = (7,54 \cdot 0,027x)/(1+0,027x)$	0,9865
	Рис. 4.18	1	$y = 2,216x + 0,0509$	0,9903
		2	$y = 4,9147x + 0,1326$	0,9865

1	2	3	4	5
	Рис. 4.19	1	$y = 0,453x + 1,6168$	0,8756
		2	$y = 0,3689x + 1,6833$	0,8807
	Рис. 4.20	1	$y = -1E-05x^2 + 0,0215x + 37,238$	0,9766
		2	$y = 4E-08x^3 - 8E-05x^2 + 0,0605x + 59,737$	0,9998
	Рис. 4.21	1	$y = 15,461\text{Ln}(x) + 32,476$	0,9855
		2	$y = 9,3473\text{Ln}(x) + 61,175$	0,9479
	Рис. 4.22	1	$y = -15,78\text{Ln}(x) + 135,58$	0,9863
	Рис. 4.23	1	$y = 2,3392x + 0,1021$	0,9955
		2	$y = 0,7243x + 4,4451$	0,975
	Рис. 4.24	1	$y = -0,0728x + 2,1282$	0,9589
	Рис. 4.25	1	$y = 0,0965x + 0,4297$	0,9963
	Рис. 4.26	1	$y = (14,25 \cdot 0,0214x)/(1+0,0214x)$	0,9923
		2	$y = (20,83 \cdot 0,0133x)/(1+0,0133x)$	0,9977
		3	$y = (7,56 \cdot 0,0424x)/(1+0,0424x)$	0,9958
		4	$y = (15,34 \cdot 0,0227x)/(1+0,0227x)$	0,9857
		5	$y = (23,26 \cdot 0,0217x)/(1+0,0217x)$	0,9901
		6	$y = (8,12 \cdot 0,0512x)/(1+0,0512x)$	0,9943
	Рис. 4.27	1	$y = 3,2759x + 0,0702$	0,9923
		2	$y = 3,6255x + 0,0476$	0,9977
		3	$y = 2,8826x + 0,1382$	0,9958
		4	$y = 2,8768x + 0,0652$	0,9857
		5	$y = 1,9778x + 0,043$	0,9901
		6	$y = 2,4074x + 0,1232$	0,9943
	Рис. 4.28	1	$y = 0,1664x + 3,1267$	0,8106
		2	$y = 0,2591x + 2,7335$	0,9018
		3	$y = 0,1115x + 3,1785$	0,8793
		4	$y = 0,2797x + 2,5219$	0,8199
		5	$y = 0,3606x + 2,2672$	0,8126
		6	$y = 0,1918x + 2,7796$	0,7629
	Рис. 4.29	1	$y = -460,67x^3 + 725,32x^2 - 364,44x + 85,678$	0,9865
		2	$y = -547,52x^3 + 831,81x^2 - 410,07x + 107,3$	0,9529
		3	$y = -303,08x^3 + 449,52x^2 - 209,37x + 35,118$	0,9456
		4	$y = -428,78x^3 + 651,3x^2 - 310,46x + 55,799$	0,9704
	Рис. 4.30	1	$y = -99,729x^3 + 189,83x^2 - 124,45x + 44,856$	0,9929
		2	$y = -92,403x^3 + 196,04x^2 - 136,49x + 67,621$	0,9992
		3	$y = -286,93x^3 + 476,14x^2 - 260,35x + 51,688$	0,9975
		4	$y = -337,15x^3 + 541,66x^2 - 284,3x + 65,554$	0,9947
	Рис. 4.31	1	$y = 112,38x^{-0,1264}$	0,9545
		2	$y = 104,08x^{-0,1684}$	0,9629
		3	$y = 99,554x^{-0,196}$	0,9744
	Рис. 4.32	1	$y = -0,161x + 1,5808$	0,9211
		2	$y = -0,1864x + 1,9338$	0,9223
		3	$y = -0,0717x + 1,5708$	0,9786

	Рис. 4.33	1	$y = 0,1103x + 0,1149$	0,9997
		2	$y = 0,0942x + 0,1015$	0,9997
		3	$y = 0,0869x + 0,1056$	0,9996
	Рис. 4.34	1	$y = 2010,5x - 9,0643$	0,9991
	Рис. 4.35	1	$y = -6E-08x^3 + 0,0001x^2 - 0,0751x + 57,324$	0,9944
		2	$y = -6E-08x^3 + 0,0001x^2 - 0,0755x + 71,414$	0,9949
	Рис. 4.36	1	$y = 0,2572x + 1,4169$	0,9968
		2	$y = 0,277x + 1,6257$	0,9956
	Рис. 4.37	1	$y = 8134,6x^{-1,4076}$	0,987
		2	$y = -0,0025x + 0,5947$	0,9964
		3	$y = -0,0024x + 0,7272$	0,978
		4	$y = 160783x^{-2,2429}$	0,9213
		5	$y = 160,89e^{-0,0302x}$	0,9933
	Рис. 5.1	1	$y = -2E-05x^3 + 0,0077x^2 - 0,8319x + 59,403$	0,9962
		2	$y = -2E-05x^3 + 0,005x^2 - 0,5777x + 59,438$	0,9965
	Рис. 5.2	1	$y = -0,0273x + 1,207$	0,9924
		2	$y = -0,0227x + 0,9667$	0,9974
	Рис. 5.3	1	$y = 0,2471x + 7,966$	0,9983
		2	$y = 0,3015x + 12,117$	0,9997
	Рис. 5.4	1	$y = 0,3539x - 0,0375$	0,9928
		2	$y = 0,135x + 1,6856$	0,9767
		3	$y = 0,2589x - 0,0316$	0,9968
		4	$y = 0,135x + 0,9856$	0,9767
	Рис. 5.5	1	$y = (13,46 \cdot 0,0051 \cdot x) / (1 + 0,0051x)$	1
		2	$y = (7,22 \cdot 0,0089x) / (1 + 0,0089x)$	0,9995
	Рис. 5.6	1	$y = 14,481x + 0,0743$	1
		2	$y = 15,533x + 0,1386$	0,9995
	Рис. 5.7	1	$y = 0,4258x + 1,5128$	0,9574
		2	$y = 0,4262x + 1,2986$	0,9459
	Рис. 5.8	1	$y = 7E-07x^3 - 0,0005x^2 + 0,1179x + 40,668$	0,9977
		2	$y = 0,3789\ln(x) + 32,382$	0,923
		3	$y = 1E-06x^3 - 0,0008x^2 + 0,1889x + 41,436$	0,9804
		4	$y = 1E-06x^3 - 0,0009x^2 + 0,2034x + 30,929$	0,9848
		5	$y = 2E-06x^3 - 0,002x^2 + 0,4345x + 41,525$	0,9897
		6	$y = 1E-06x^3 - 0,0013x^2 + 0,3656x + 29,431$	0,9986
	Рис. 5.9	1	$y = 0,0901x + 1,514$	0,9506
		2	$y = 0,0555x + 1,8317$	0,9681
		3	$y = 0,1556x + 1,302$	0,9999
		4	$y = 0,1804x + 1,4118$	0,9955
		5	$y = 0,3587x + 0,6149$	0,9789
		6	$y = 0,4843x + 0,5268$	0,9881
	Рис. 5.10	1	$y = 15,256\ln(x) + 46,64$	0,9863
		2	$y = 40,3 / \text{EXP}^{(27,584 - 0,3176 \cdot x) + 1}$	0,9661
	Рис. 5.11	1	$y = -0,2972x + 25,805$	0,9661

	Рис. 5.12	1	$y = 1,3614x^{1,011}$	0,9836
		2	$y = 1,1161x^{0,8315}$	0,9983
	Рис. 5.13	1	$y = 0,5777x + 0,0879$	0,9986
		2	$y = 0,6739x + 0,1497$	0,998
	Рис. 5.14	1	$y = 0,8162x + 0,6059$	0,9975
		2	$y = 0,9158x + 0,4179$	0,9995
	Рис. 5.15	1	$y = -2,152\text{Ln}(x) + 9,6775$	0,9912
		2	$y = 12,153x^{-0,1009}$	0,988
	Рис. 5.16	1	$y = -0,0704x + 0,0679$	0,5397
		2	$y = -0,0539x + 0,2093$	0,4607
	Рис. 5.17	1	$y = 0,1744x + 0,0442$	0,9998
		2	$y = 0,1889x + 0,0625$	0,999
	Рис. 5.18	1	$y = 0,0974x + 5,1973$	0,9875
		2	$y = 0,0417x + 4,8941$	0,9949
	Рис. 5.19	1	$y = 2\text{E-}08x^3 + 1\text{E-}05x^2 - 0,0114x + 3,882$	0,9825
		2	$y = -2\text{E-}09x^4 + 3\text{E-}06x^3 - 0,0013x^2 + 0,1894x - 5,45$	0,97
		3	$y = 6\text{E-}09x^3 + 2\text{E-}05x^2 - 0,013x + 1,1561$	0,9843
	Рис. 5.20	1	$y = 2\text{E-}18x + 1,28$	0,9996
		2	$y = 55,81e^{-0,0051x}$	0,9974
		3	$y = 119,46e^{-0,0052x}$	0,9627
		4	$y = 402,08e^{-0,0081x}$	0,9975
	Рис. 5.21	1	$y = -3,2702x^2 + 10,168x + 81,879$	0,987
		2	$y = 4,2992x^2 - 60,974x + 217,46$	0,9976
	Рис. 5.22	1	$y = (34,48 \cdot 0,0492x)/(1+0,0492x)$	0,9933
		2	$y = (71,43 \cdot 0,0232x)/(1+0,0232x)$	0,9953
		3	$y = (90,913 \cdot 0,0268x)/(1+0,0268x)$	0,9938
	Рис. 5.23	1	$y = 0,1891x + 0,0009$	0,9933
		2	$y = 1,4111x + 0,0018$	0,9953
		3	$y = 0,5045x + 0,0009$	0,9938
	Рис. 5.24	1	$y = -2\text{E-}05x^2 + 0,0149x + 2,2471$	0,9956
		2	$y = 0,0008x + 1,1548$	0,9356
	Рис. 5.25	1	$y = -62,016\text{Ln}(x) + 366,93$	0,9922
	Рис. 5.26	1	$y = -0,0178x + 3,4396$	0,9415
	Рис. 5.27	1	$y = 0,0204x + 0,2449$	0,9958
	Рис. 5.28	1	$y = 2,7851x + 17,575$	0,9643
		2	$y = 1,2594x + 29,756$	0,9575
	Рис. 5.29	1	$y = (175,44 \cdot 0,0157x)/(1+0,0157x)$	0,9988
	Рис. 5.30	1	$y = 0,4201x + 0,0057$	0,9988
	Рис. 5.31	1	$y = 100/\text{EXP}^{(10,932-0,1795x)+1}$	0,9883
		2	$y = 100/\text{EXP}^{(9,1085-0,1911x)+1}$	0,9843
	Рис. 5.32	1	$y = -0,1795x + 10,932$	0,9883
		2	$y = -0,1864x + 8,9238$	0,9843
	Рис. 6.1	1	$y = 0,3368x^{0,4793}$	0,9739

		2	$y = (5,30 - 0,0042x)/(1 + 0,0042x)$	0,999
	Рис. 6.2	1	$y = 15,44x + 0,1154$	0,9651
		2	$y = 44,69x + 0,1886$	0,999
	Рис. 6.3	1	$y = 0,4793x + 1,0896$	0,9739
		2	$y = 0,4352x + 0,9803$	0,8552
	Рис. 6.4	1	$y = 10/\text{EXP}^{(7,7615 - 0,5927x)+1}$	0,9356
		2	$y = 10/\text{EXP}^{(10,98 - 0,3815x)+1}$	0,9693
		3	$y = 10/\text{EXP}^{(3,0582 - 0,7046x)+1}$	0,9838
		4	$y = 10/\text{EXP}^{(4,6037 - 0,6201x)+1}$	0,9914
	Рис. 6.5	1	$y = -1,3815x + 10,98$	0,9356
		2	$y = -1,7596x + 6,6615$	0,9693
		3	$y = -1,0202x + 4,5364$	0,9838
		4	$y = -1,1089x + 2,9268$	0,9914
	Рис. 6.6	1	$y = 0,8874x^4 - 10,89x^3 + 45,046x^2 - 80,869x + 69,935$	0,9943
		2	$y = 0,8048x^4 - 10,246x^3 + 44,53x^2 - 83,867x + 71,942$	0,9999
		3	$y = 0,8058x^4 - 10,042x^3 + 42,543x^2 - 79,394x + 71,198$	0,9989
		4	$y = 0,706x^4 - 8,9461x^3 + 38,751x^2 - 74,505x + 71,411$	0,9992
		5	$y = 0,6988x^4 - 8,8045x^3 + 37,87x^2 - 72,772x + 71,614$	0,9995
		6	$y = 0,6924x^4 - 8,6746x^3 + 36,745x^2 - 69,318x + 72,04$	0,9999
		7	$y = 0,5749x^4 - 7,3708x^3 + 32,351x^2 - 64,342x + 72,169$	1
	Рис. 6.7	1	$y = 0,5415x^2 - 4,7715x + 11,811$	0,9813
		2	$y = 0,1229x^3 - 1,2225x^2 + 2,3175x + 4,4757$	0,9832
	Рис. 6.8	1	$y = -6\text{E}-06x^3 + 0,0045x^2 - 1,1792x + 125,3$	0,9993
		2	$y = -4\text{E}-06x^3 + 0,0035x^2 - 1,0009x + 112,3$	0,9993
		3	$y = -9\text{E}-06x^3 + 0,0058x^2 - 1,2837x + 116,18$	0,9998
		4	$y = -8\text{E}-06x^3 + 0,0052x^2 - 1,2029x + 115,4$	1
		5	$y = -1\text{E}-05x^3 + 0,0066x^2 - 1,3385x + 106,02$	0,9998
		6	$y = -1\text{E}-05x^3 + 0,0062x^2 - 1,3005x + 110,62$	0,9992
		7	$y = -1\text{E}-05x^3 + 0,0065x^2 - 1,3073x + 90,283$	1
		8	$y = -8\text{E}-06x^3 + 0,0052x^2 - 1,1524x + 94,494$	0,9999
	Рис. 6.9	1	$y = 0,0017x^2 - 0,9267x + 147,34$	0,9999
		2	$y = 0,0008x^2 - 0,475x + 84,669$	0,9998
	Рис. 6.10	1	$y = -0,0258x + 3,17$	0,942
		2	$y = -0,0283x + 3,1748$	0,936
		3	$y = -0,0267x + 2,9935$	0,954
		4	$y = -0,0306x + 2,9722$	0,990
	Рис. 6.11	1	$y = -0,0284x + 3,2312$	0,934

		2	$y = -0,0281x + 3,1798$	0,931
		3	$y = -0,028x + 3,0904$	0,940
		4	$y = -0,0307x + 3,1456$	0,986
	Рис. 6.12	1	$y = 0,0532x + 0,8218$	0,990
		2	$y = 0,0528x + 0,6163$	0,994
		3	$y = 0,0515x + 0,4802$	0,996
		4	$y = 0,0494x + 0,347$	0,998
	Рис. 6.13	1	$y = 0,0534x + 0,7059$	0,992
		2	$y = 0,0532x + 0,641$	0,994
		3	$y = 0,0527x + 0,530^6$	0,996
		4	$y = 0,0509x + 0,4243$	0,997
	Рис. 6.14	1	$y = -3673,1x + 7,048$	0,9967
		2	$y = -1139,9x - 1,5007$	0,9833
	Рис. 6.15	1	$y = 1,8163x^{0,5064}$	0,9511
		2	$y = 32,789x^{0,3032}$	0,966
		3	$y = 32,715\text{Ln}(x) - 41,654$	0,9898
	Рис. 6.16	1	$y = 100/\text{EXP}^{12,984-0,2123x+1}$	0,9786
		2	$y = 100/\text{EXP}^{2,6203-0,2314x+1}$	0,9911
	Рис. 6.17	1	$y = -0,2123x + 6,984$	0,9786
		2	$y = -0,2314x + 2,6203$	0,9911
	Рис. 6.18	1	$y = 24,509\text{Ln}(x) + 29,419$	0,9876
		2	$y = 26,197\text{Ln}(x) + 72,185$	0,9645
	Рис. 6.19	1	$y = -0,0801x^3 + 1,2221x^2 - 6,1355x + 10,832$	0,9978
		2	$y = 0,1588x^2 - 2,5393x + 10,972$	0,9995
		3	$y = 0,0682x^2 - 1,8101x + 11,245$	0,9938
		4	$y = -0,0455x + 11,075$	0,9975
		5	$y = -0,0974x^3 + 1,4235x^2 - 6,6627x + 10,855$	0,9967
	Рис. 6.20	1	$y = 0,0002x^2 + 0,0142x + 4,655$	0,9463
		2	$y = 1\text{E-}04x^2 + 0,0157x + 1,471$	0,9477
		3	$y = -2\text{E-}06x^3 + 0,0004x^2 - 0,0141x + 1,1904$	0,9317
		4	$y = 0,0001x^2 - 0,0119x + 0,8816$	0,9496
		5	$y = 1,0815x^{-0,3489}$	0,9363
	Рис. 6.21	1	$y = -0,0553x^3 + 0,9936x^2 - 5,874x + 12,054$	0,9955
		2	$y = -0,0413x^3 + 0,8231x^2 - 5,3513x + 12,075$	0,9918
		3	$y = -0,0412x^3 + 0,8299x^2 - 5,4637x + 12,061$	0,9945
		4	$y = -0,0093x^3 + 0,4473x^2 - 4,3482x + 12,062$	0,9951
		5	$y = -0,0072x^3 + 0,416x^2 - 4,2338x + 12,064$	0,9946
		6	$y = -0,0015x^3 + 0,3379x^2 - 3,9689x + 12,069$	0,9942
		7	$y = 0,0226x^3 + 0,0219x^2 - 2,945x + 12,04$	0,9979
	Рис. 6.22	1	$y = 0,4227x^{0,6631}$	0,9769
		2	$y = 0,1239x^{0,8807}$	0,9699
		3	$y = 2,9174x^{0,495}$	0,9712
		4	$y = 17,559\text{Ln}(x) + 35,614$	0,939
		5	$y = 15,655\text{Ln}(x) + 4,0696$	0,9967

		6	$y = 17,659\text{Ln}(x) + 4,5066$	0,9031
		7	$y = 16,486\text{Ln}(x) + 3,097$	0,988
		8	$y = 18,612\text{Ln}(x) + 7,312$	0,9383
	Рис. 6.23	1	$y = 0,2332x + 0,0005$	0,9897
		2	$y = 0,2761x - 0,0224$	0,9156
	Рис. 6.24	1	$y = 0,4772x + 2,5167$	0,7056
		2	$y = 0,4804x + 2,419$	0,8364
	Рис. 6.25	1	$y = -0,33x^3 + 7,8803x^2 - 55,22x + 196,94$	0,9905
		2	$y = -0,3133x^3 + 7,387x^2 - 50,035x + 197,12$	0,9887
		3	$y = -0,2743x^3 + 6,5835x^2 - 45,789x + 196,98$	0,9838
		4	$y = -0,2954x^3 + 6,8713x^2 - 44,431x + 197,39$	0,9839
		5	$y = -0,363x^3 + 8,8793x^2 - 63,796x + 197,04$	0,9938
	Рис. 6.26	1	$y = 0,0709x^4 - 2,0294x^3 + 19,597x^2 - 82,162x + 200,58$	0,9991
		2	$y = 0,0656x^4 - 1,8943x^3 + 18,466x^2 - 77,425x + 200,59$	0,9989
		3	$y = 0,0707x^4 - 1,9935x^3 + 18,686x^2 - 74,807x + 200,63$	0,9986
		4	$y = 0,0754x^4 - 2,0901x^3 + 19,032x^2 - 73,266x + 200,62$	0,9985
		5	$y = 0,0732x^4 - 2,0259x^3 + 18,39x^2 - 70,536x + 200,66$	0,9982
		6	$y = 0,0711x^4 - 1,9647x^3 + 17,763x^2 - 67,786x + 200,57$	0,9986
		7	$y = 0,0667x^4 - 1,8373x^3 + 16,573x^2 - 63,739x + 200,62$	0,9982
	Рис. 6.27	1	$y = 2\text{E-}09x^3 - 2\text{E-}05x^2 + 0,0348x - 2,8389$	0,9908
		2	$y = -4\text{E-}06x^2 + 0,014x - 0,3708$	0,9821
		3	$y = 2,5311x^{0,4886}$	0,9167
		4	$y = 1,7127x^{0,5087}$	0,9575
	Рис. 6.28	1	$y = 2,7567x + 0,0138$	0,9357
		2	$y = 3,7108x + 0,0164$	0,8909
	Рис. 6.29	1	$y = 0,4912x + 1,8936$	0,9528
		2	$y = 0,5087x + 1,7076$	0,9575
	Рис. 6.30	1	$y = 0,5964x + 132,63$	0,9881
	Рис. 6.31	1	$y = 13,411\text{Ln}(x) - 30,063$	0,9912
		2	$y = 11,279\text{Ln}(x) - 26,197$	0,9833
	Рис. 6.32	1	$y = 47,417\text{Ln}(x) - 59,038$	0,9956
		2	$y = 52,065\text{Ln}(x) - 22,723$	0,9916

Додаток В
Акти промислових випробувань з оцінки ефективності
очищення стічних вод

"ЗАТВЕРДЖУЮ"

Технічний директор ПАТ "Маяк"



Шведчиков М.М.

06 2017 р.

А К Т

проведення випробувань сорбційного методу очистки води від важких металів

Ми, що нижче підписалися, представники Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського" – доцент кафедри екології та технології рослинних полімерів Хохотва О.П, аспірантка Малихіна К.А. та представник ПАТ "Маяк" – технічний директор Шведчиков М.М. склали цей акт про те, що на заводі були проведені випробування сорбційного методу очистки води від важких металів, запропонованого працівниками КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Об'єктом дослідження була вода після локальних очисних споруд – з відстійника після реагентного очищення води з наступними показниками:

Показник	Значення
pH	7,22
загальна твердість, ммоль екв/л	5,7
Ni ²⁺ , мг/л	1,5
Zn ²⁺ , мг/л	0,5

Очистку проводили у статичних умовах при співвідношенні фосфорильований вуглецевий сорбент:очищувана вода = 1 г:200 мл, час контакту при перемішуванні на магнітній мішалці 1 год.

Очищена вода мала такі характеристики:

Показник	Значення
pH	6,94
загальна твердість, ммоль екв/л	4,4
Ni ²⁺ , мг/л	<0,01
Zn ²⁺ , мг/л	<0,01

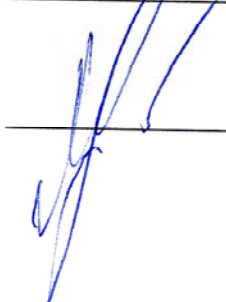
Випробування показали, що при використанні запропонованого сорбційного матеріалу для доочистки стічної води концентрація важких

металів знижується до рівня, нижче ГДК для водойм рибогосподарського призначення.

Представники НТУУ "КПІ"

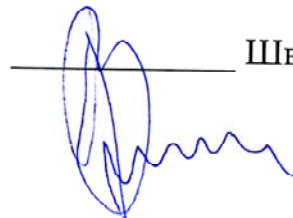


Хохотва О.П.



Малихіна К.А.

Представник ПАТ "Маяк"



Шведчиков М.М

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Перший проректор КНУ ім. Ігоря Сікорського
Ю. І. Якименко
«02» світня 2018 року



АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ
результатів дисертаційного дослідження
доцента кафедри екології та технології рослинних полімерів
КНУ ім. Ігоря Сікорського
Хохотви Олександра Петровича
на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Комісія у складі:

голова – декан інженерно-хімічного факультету КНУ ім. Ігоря Сікорського, професор Панов Є.М.;

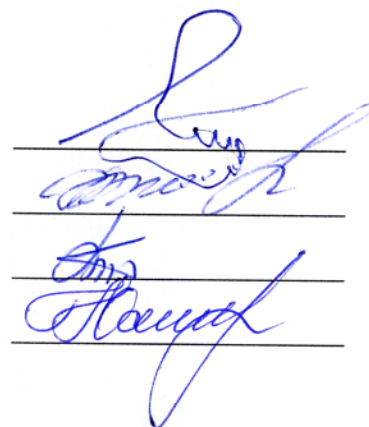
члени комісії – професор, заступник завідувача кафедри екології та технології рослинних полімерів КНУ ім. Ігоря Сікорського Радовенчик В. М., професор кафедри екології та технології рослинних полімерів КНУ ім. Ігоря Сікорського Шаблій Т. О., доцент кафедри екології та технології рослинних полімерів Носачева Ю. В. цим Актом засвідчують, що результати дисертаційного дослідження здобувача наукового ступеня кафедри екології та технології рослинних полімерів Хохотви О.П. використані при підготовці та викладанні курсів лекцій та практичних занять з дисциплін «Фізико-хімічні основи процесів очищення води», «Перспективні напрямки наукових досліджень в охороні довкілля», а також у процесі керівництва дипломними роботами студентів кафедри екології та технології рослинних полімерів освітньо-кваліфікаційного рівня «бакалавр» і «магістр».

Голова комісії: д.т.н., проф. Панов Є.М.

Члени комісії: д.т.н., проф. Радовенчик В. М.

д.т.н., проф. Шаблій Т. О.

к.т.н., доц. Носачева Ю. В.



«УЗГОДЖЕНО»

Технічний директор ПрАТ «Укрграфіт»

О.В.Павелко

« 04 10 » 2018р.

А К Т

проведення випробувань сорбційного методу очистки оборотної води системи охолодження

Ми, що нижче підписалися, представники:

Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського" завідувач кафедри екології та технології рослинних полімерів інженерно-хімічного факультету, доктор технічних наук, проф. Гомеля М.Д., доцент кафедри екології та технології рослинних полімерів Хохотва О.П.,

ПрАТ "Укрграфіт" в особі заступника генерального директора з екології Вагіна А.В. та заступника технічного директора з енергетики Бондаренко О.В., склали цей акт про те, що у період з 07.06.2018 по 15.06.2018 були проведені випробування сорбційного методу очищення оборотної води системи охолодження на виході з технологічної дільниці виробництва стиснутого повітря ПАТ "Укрграфіт" від органічних забруднень.

Процес очищення ґрунтується на протіканні процесів сорбції та окислення органічних сполук на поверхні композиційного сорбенту, отриманого осадженням MnO_2 на активованому вугіллі Filtrasorb 300. Для порівняння було проведено очищення води на вихідному вугіллі Filtrasorb 300.

Очищення проводили у статичних умовах при співвідношенні сорбент : вода = 0,3 г : 300 мл, температура розчину 22 °С, час контакту при перемішуванні на магнітній мішалці 1 год.

Результати випробувань наведено в табл. 1.

Таблиця 1.

№ п/п	Показник	Одиниці вимірювання	Без очищення	Композиційний сорбент	Filtrasorb 300
1.	Нафтопродукти	мг/дм ³	3,5	0,02	0,07
2.	pH		7,3	7,8	7,65
3.	Перманганатна окислюваність	мг/дм ³	21,0	15,0	16,0

Випробування показали, що при використанні запропонованого сорбційного матеріалу очищена вода за вмістом органічних полутантів відповідає вимогам до якості оборотної та підживлюючої технічної води I класу.

Представники КПІ ім. Ігоря Сікорського

 Гомеля М. Д.

 Хохотва О. П.

Представник ПрАТ "Укрграфіт"
ЗГД з екології

 А.В. Вагін

ЗТД з енергетики

 О.В. Бондаренко