

Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”

Хіміко-технологічний факультет
Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення
та загальної хімічної технології

«На правах рукопису»

УДК 628.161.3

«До захисту допущено»

В.о. завідувача кафедри

_____ Толстопалова Н.М.

(підпис) (ініціали, прізвище)

“ ____ ” _____ 2020 р.

МАГІСТЕРСЬКА ДИСЕРТАЦІЯ

зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія

спеціалізації Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення

на тему: Синтез та властивості дрібнодисперсних залізовмісних адсорбентів

Виконав студент групи ХН -81мн Антонюк Роман Ігорович

Науковий керівник к.т.н. Толстопалова Н.М.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

_____ (підпис)

Консультант:

Експериментальна частина асистент Літинська М.І.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

_____ (підпис)

Рецензент _____

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

_____ (підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент _____

(підпис)

Київ – 2020

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»

Факультет хіміко-технологічний

Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної
хімічної технології

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-професійною
програмою

Спеціальність (спеціалізація) 161 Хімічні технології та інженерія (Хімічні
технології неорганічних речовин та водоочищення)

ЗАТВЕРДЖУЮ
В.о. Завідувача кафедри ТНР, В
та ЗХТ

(підпис)

(ініціали, прізвище)

«__» _____ 20__ р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту

Антонюку Роману Ігоровичу

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації: Синтез та властивості дрібнодисперсних залізовмісних
адсорбентів

науковий керівник дисертації в.о. зав. кафедри, к.т.н. Толстопалова Н.М.,

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «30.03.2020 р. № 935-с.

2. Термін подання студентом дисертації 8 травня 2020 р.

3. Об'єкт дослідження: закономірності сорбційного очищення за допомогою
синтезованого реагенту; виявлення сорбційних властивостей синтезованого

реагенту по відношенню до сполук Арсену різного генезису, а також природних органічних речовин.

4. Предмет дослідження: фізико-хімічні та кінетичні закономірності сорбційних властивостей отриманих реагентів; сорбційні характеристики отриманих продуктів.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити: обґрунтувати доцільність використання дрібнодисперсного залізовмісного суспензійного реагенту в сфері водоочищення; встановити сорбційну ефективність отриманих сорбентів по відношенню до сполук Арсену різного генезису, а також природних органічних речовин; визначити сорбційні характеристики отриманого продукту.

6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу: презентація, предмет і об'єкт дослідження, основні методики, результати експерименту та їх математична обробка, висновки.

7. Орієнтовний перелік публікацій: 3 статті у міжнародних виданнях, 1 патент на корисну модель та 8 тез доповідей на конференціях.

8. Дата видачі завдання 2 лютого 2020 р.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів проекту	Примітка
1	Проведення літературного пошуку	1 березня	
2	Виконання експериментів згідно заданої тематики досліджень	1 квітня	
3	Проведення обчислень та аналіз експериментальних даних	12 квітня	
4	Екологічна безпека виробництва	20 квітня	
5	Оформлення пояснювальної записки, демонстраційних матеріалів	4 травня	
6	Захист	19 травня	

Студент

_____ Антонюк Р.І.
(підпис) (ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

_____ Толстопалова Н.М.
(підпис) (ініціали, прізвище)

Консультант з експериментальної частини

_____ Літинська М.І.
(підпис) (ініціали, прізвище)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 81 стор., 25 рис.; 6 табл.; 74 посилань.

Об'єкт дослідження – фізико-хімічні закономірності очищення води за допомогою дрібнодисперсного залізовмісного сорбційного реагенту; виявлення сорбційних властивостей реагенту по відношенню до сполук Арсену різного генезису, а також природних органічних речовин.

Предмет дослідження – синтез та властивості дрібнодисперсних залізовмісних адсорбентів; фізико-хімічні закономірності сорбційної ефективності отриманих реагентів; сорбційні характеристики отриманих продуктів.

Мета роботи полягає у синтезі дрібнодисперсних суспензійних сорбентів зі стабільно розвиненою площею поверхні та високою адсорбційною ефективністю по відношенню до різних типів забрудників та розробці принципової схеми використання цих адсорбентів у водопідготовці, а також для запобігання мембранному фоулінгу.

Метод дослідження – експериментальний, який включає виявлення фізико-хімічних закономірностей встановлення сорбційної ефективності отриманих продуктів щодо видалення із водних розчинів сполук органічного походження та арсену, а також визначення сорбційних характеристик шляхом проведення сорбційних експериментальних досліджень та подальшому визначенню залишкового вмісту поллютантів.

Новизна роботи: досліджено сорбційні характеристики синтезованого дрібнодисперсного залізовмісного адсорбенту, а також розраховано питому та граничну адсорбцію для арсено-ароматичної сполуки, арсенату та арсеніту.

Пропозиції щодо напрямку подальших досліджень – створення технології одержання товарного продукту у якості сорбційного реагенту для доочищення індустріальних стічних вод від сполук арсену та, після перевірки на безпечність, для очищення природних арсеновмісних вод у питному водопостачанні.

ПРИРОДНІ ВОДИ, СТІЧНІ ВОДИ, СОРБЕНТ, СУСПЕНЗОВАНИЙ ЗАЛІЗОВМІСНИЙ СОРБЕНТ, АРСЕН, ПРИРОДНІ ОРГАНІЧНІ РЕЧОВИНИ, МІКРОФІЛЬТРАЦІЯ, ФОУЛІНГ, ЕКОЛОГІЯ

ABSTRACT

Explanatory note: 81 p.; 25 fig.; 6 tab.; 74 references.

The object of research - physico-chemical patterns of water purification using fine iron-containing sorption reagent; detection of sorption properties of the reagent in relation to Arsenic compounds of different genesis, as well as natural organic substances.

Subject of research - synthesis and properties of fine iron-containing adsorbents; physicochemical regularities of sorption efficiency of the obtained reagents; sorption characteristics of the obtained products.

The aim of the work is to synthesize fine suspension sorbents with a stable surface area and high adsorption efficiency in relation to different types of contaminants and to develop a schematic diagram of the use of these adsorbents in water treatment, as well as to prevent membrane fouling.

The research method is experimental, which includes the detection of physicochemical patterns to determine the sorption efficiency of the obtained products for removal of compounds of organic origin and arsenic from aqueous solutions, as well as determination of sorption characteristics by conducting sorption experimental studies and subsequent determination of pollutant residue.

Novelty of work: the sorption characteristics of the synthesized fine iron-containing adsorbent are investigated, as well as the specific and limiting adsorption for arseno-aromatic compound, arsenate and arsenite are calculated.

Proposals for further research - the development of technology for the production of a marketable product as a sorption reagent for the treatment of industrial wastewater from arsenic compounds and, after safety testing, for the treatment of natural arsenic-containing waters in drinking water supply.

NATURAL WATERS, WASTEWATER, SORBENT, SUSPENDED IRON-CONTAINING SORBENT, ARSENE, NATURAL ORGANIC SUBSTANCES, MICROFILTRATION, FOULING, ECOLOGY

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ДСР – дрібнодисперсний суспензійний реагент

ГР – гумінові речовини

СВ – стічна вода

NOM – Natural Organic Matter

БЕТ – Теорія полімолекулярної адсорбції Брунауера, Еммета та Теллера

LD50 – напівлетальна доза токсичної речовини

БСК – біологічне споживання кисню

БДДТ – Брунауер, Деммінг, Деммінг і Теллер

ГДК – гранично допустима концентрація

СЕВ – chemical enhanced backwash

АНД ВК – Аналітична нормативна документація виконання контролю

ЗМІСТ

ВСТУП.....	9
1 СУЧАНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ	11
1.1 Походження та основні типи забрудників у воді	11
1.1.1 Джерела надходження As (III) та As (V) у навколишнє середовище	12
1.1.2 Походження та різновиди природних органічних речовин	15
1.2 Теоретичні основи процесу адсорбції.....	20
1.2.1 Класифікація ізотерм адсорбції.....	20
1.2.2 Теорія мономолекулярної адсорбції	21
1.2.3 Теорія полімолекулярної адсорбції	23
1.3 Принципи комбінованої сорбційно мембранної технології	31
1.3.1 Теоретичні основи методу мікрофільтрації	31
2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	38
2.1 Методика синтезу дрібнодисперсного суспензійного сорбенту.....	38
2.2 Дослідження та вибір оптимальної дози сорбенту сорбційно- мікрофільтраційним методом на природній воді	40
2.3 Фотометричний метод визначення масової концентрації арсену.....	43
2.4 Методика проведення сорбційного видалення сполук арсену з модельних розчинів природної води	46
2.5 Методика визначення концентрації $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$	47
3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ	50
3.1 Сорбційне видалення арсено-ароматичної сполуки.....	50
3.2 Сорбційне видалення As(V)	53
3.3 Сорбційне видалення As(III)	56
3.4 Дослідження використання сорбенту для захисту від мембранного фоулінгу	59

4 ПРИНЦИПОВА СХЕМА ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД СПОЛУК АРСЕНУ ..	64
5 ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА ВИРОБНИЦТВА	66
5.1 Аналіз джерел та розрахунок кількості відходів	66
5.2 Можливі варіанти екологізації виробництва	66
5.3 Екологічний моніторинг	68
5.4 Розрахунок екологічних платежів	69
ВИСНОВКИ	71
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	73

ВСТУП

Глобальне потепління викликає багато негативних наслідків для очищення води, наприклад повені, зміни складу води в поверхневих та підземних джерелах тощо. Зростання вмісту природних органічних речовин у водних об'єктах та збільшення концентрації As в природних водах призводить до зміни складу сирової води, що робить неефективними існуючі системи водоочисних споруд для підготовки питної води та подальшого очищення стічних вод.

При сорбційному видаленні арсеновмісних речовин за допомогою гранульованих адсорбентів можливим є блокування їх поверхні нерозчинними арсенатами, що призводить до неповного використання сорбційного матеріалу.

Метою роботи є синтез дрібнодисперсних суспензійних сорбентів зі стабільно розвиненою площею поверхні та високою адсорбційною ефективністю по відношенню до різних типів забрудників та розробка принципової схеми використання цих адсорбентів у водовідготовці.

Завданням є доведення доцільності використання дрібнодисперсного суспензійного реагенту в сфері водоочищення.

Метод дослідження експериментальний, полягає у проведенні сорбційних експериментів та подальшому аналізі фільтрату.

Збільшення кількості арсеновмісних забрудників призводить до зниження ефективності очищення за допомогою існуючих у водоймах очисних рослин.

Неповне видалення природних органічних речовин (ПОР) призводить до утворення побічних продуктів дезінфекції, які часто виявляються шкідливими і канцерогенними під час хлорування.

Інша важлива проблема – збільшення вмісту токсичних елементів і важких металів у природних водоймах через зміну рівня ґрунтових вод і кислотні дощі. Арсен є одним з найбільш небезпечних елементів у світі. Максимально допустима концентрація арсену у питній воді становить 10 мкг/дм^3 . У той же час в багатьох країнах вміст арсену в природних водах може сягати 1000 мкг/дм^3 або вище, що значно більше, ніж допустимі концентрації.

Використання дрібнодисперсного суспензійного реагенту може ефективно вирішити багато проблем водоочищення, серед яких видалення арсеновмісних забрудників, забезпечення ефективності сорбції та повноти використання питомої поверхні сорбенту за рахунок малого розміру частинок, запобігання мембранному фоулінгу поданням сорбенту на мембрану для затримки політантів на його поверхні, а не на власне мембрані, що суттєво полегшує процес видалення забрудників з поверхні мембрани та продовжує час експлуатації фільтра.

Мета магістерської дисертації – адсорбційне очищення реальних та модельних розчинів від сполук арсену та органічних політантів за допомогою дрібнодисперсного залізовмісного адсорбенту.

1 СУЧАНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ

Вимоги, що висуваються до питної води, спричинені не задовольняючою якістю води природних джерел, зумовлюють виникнення необхідності очищення води від забруднень. Вибір методу очищення визначається невідповідністю якості води джерела вимогам власне споживачів.

Вибір раціональної схеми обробки води представляє значні труднощі. Це пояснюється не тільки недостатньо продуманою технологічною схемою, але й зміною складу природної води в часі, в результаті скиду стічних вод нових промислових підприємств чи порушення умов експлуатації водойми у зв'язку з розвитком водного транспорту, роботами по осушенню боліт (розташованих вище по течії), розвитком торф'яних розробок, геологічної будови, клімату тощо. Тому в технології очищення природних та стічних вод використовуються різноманітні методи покращення якості води та технологічні прийоми.

Технологічними схемами передбачено процес компонування очисних будівель, який включає процеси видалення з води речовин, що зазвичай відносяться до декількох груп класифікації А. А. Кульського. Саме тому під час складання схеми водопідготовки необхідним є вибір методів та режимів, які були б найефективнішими для видалення домішків кожної із груп [1].

1.1 Походження та основні типи забрудників у воді

Глобальне потепління викликає багато негативних наслідків для очищення води, наприклад повені, зміни складу води в поверхневих та підземних джерелах тощо. Зростання вмісту природних органічних речовин у водних об'єктах та збільшення концентрації арсену в природних водах призводять до зміни складу сирової води, що робить неефективними існуючі системи водоочисних споруд для підготовки питної води.

1.1.1 Джерела надходження As (III) та As (V) у навколишнє середовище

Сполуки арсену наявні у водних джерелах багатьох країн (Тайвань, Індія, Аргентина, Тайланд, Бангладеш, Мексика, Монголія, Тайланд тощо), де концентрація миш'яку у воді знаходиться в діапазоні від 100 до 2000 мкг/дм³ [3], в той час коли допустимим є вміст сполук арсену не більше ніж 10 мкг/дм³. За даними, в 2003 році 117 мільйонів людей із 75 країн світу відчули негативний вплив сполук арсену саме через питну воду.

В природних водах часто зустрічаються арсеноорганічні речовини різного походження. Переважно це метильовані арсеніти та арсенати, які є результатом мікробіологічної активності у джерелах, але мають місце й інші сполуки, наприклад, арсено-органічні ароматичні сполуки, арсеногумінові або арсеноліпідні комплекси тощо. Присутні в водоймах арсено-ароматичні сполуки можуть бути і антропогенного походження (харчові арсеновмісні добавки та медикаменти, а також їх метаболіти) (рисунок 1.1) [5].



Рисунок 1.1 Штучні та природні джерела надходження арсену в навколишнє середовище

Більшість арсено-органічних харчових добавок, а також медикаментів виділяється із продуктами життєдіяльності в практично незміненому стані. А, отже, можуть забруднювати ґрунти та природні води [2].

До 2013 року в США широко використовувались арсеновмісні харчові добавки в свиноводстві та птахівництві для пришвидшення росту бройлерів та для запобігання низки інвазивних захворювань [32]. В медицині досі знаходить використання арсеновмісний антибактеріальний засіб як «Осарбон» (діюча речовина Ацетарсол), який є типовою арсено-ароматичною сполукою ([3-(ацетиламіно)-4-гідроксифеніл]арсонова кислота) (рисунок 1.2).

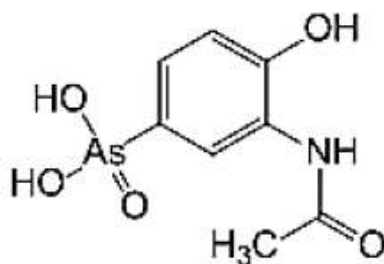


Рисунок 1.2 Структурна формула ([3-(ацетиламіно)-4-гідроксифеніл]арсонова кислота)

Сполуки арсену спричиняють згубну дію на людський організм через велику токсичність. Середня напівлетальна доза арсеновмісних сполук складає від 0,014 до 0,185 г/кг [4]. Хоча арсенікоз хронічного типу розвивається і за доз у 1000 разів нижчих за вищенаведені, адже вони діють на організм тривалий період часу.

Надзвичайну загрозу для здоров'я людей носять неорганічні сполуки арсену, які надходять до організму людини в складі питної води [5].

Сполуки арсену, що надходять з питною водою протягом тривалого часу, можуть призвести до різних видів раку (носових пазух, крові, печінки, легень, шкіри тощо). Імунологічний, ендокринний та неврологічний розлади, а також генотоксична дія відносяться до неканцерогенних ефектів. Саме тому у процесі підготовки питної води необхідним є видалення сполук арсену [6].

Незворотність певних наслідків впливу арсену на людський організм зумовлює основну медико-санітарну міру охорони здоров'я, а саме запобігання появи домішок його сполук у питній воді. ВООЗ з цією метою, а за нею слідом ще й більшість країн у вигляді регулюючих органів знизили

концентрацію арсену, допустиму у питній воді з 50 до 10 мкг/дм³ [14]. Діючими в Україні вимогами щодо якості води питної встановлена межа 10 мкг/дм³.

Таким чином, існує необхідність в розробці ефективних і безпечних технологій глибокого очищення води від домішок арсену [9].

Ситуація із вмістом арсену і у природних водах України є несприятливою [2].

Яскравим прикладом є підземні та поверхневі води Тисо-Рахівського розлому, що характеризуються підвищеним вмістом арсену. Для поверхневих вод характерною є висока колірність та каламутність в деякі періоди року. Дрібнодисперсні частинки в таких водах мають розміри від 10⁻⁹ до 10⁻⁴ м та складають відповідну колоїдно-дисперсну систему. Достатньо повільне осадження домішок, що спричиняють кольоровість і каламутність води зумовлене наявністю дуже малих розмірів. Стійкість дисперсної системи залежить насамперед від властивостей її дисперсійної фази та дисперсійного середовища (води). Властивості дисперсійного середовища характеризуються кількість розчинених поверхнево-активних речовин, солей, газів, органічних, а також інших речовин, в'язкість, твердість, кислотність, лужність, густина, поверхневий натяг тощо[18].

Коротку характеристику досліджуваної води наведено в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Характеристика вихідної води Тисо-Рахівського розлому

Показники якості води	Підземні та поверхневі води Тисо-Рахівського розлому
Загальний солевміст, мг/дм ³	800-950
Мутність, мг/дм ³	0,5-3
Сульфати (SO ₄ ²⁻), мг/дм ³	175-220
Хлориди (Cl ⁻), мг/дм ³	180-230
Нітрати (за NO ₃ ⁻), мг/дм ³	2-3
Кальцій (Ca ²⁺), мг/дм ³	30-60
Магній (Mg ²⁺), мг/дм ³	20-30
Натрій (Na ⁺), мг/дм ³	15-20
Арсен (As), мг/дм ³	1-10

pH	6,8-7,5
----	---------

Для очищення природних вод, що утворюють колоїдно-дисперсну систему, необхідним є забезпечення процесу розділення твердої та рідкої фаз з ціллю вилучити завислі речовини. При цьому має місце виникнення певних ускладнень, до чого призводить висока агрегативна та седиментаційна стійкість систем, а також малий розмір частинок дисперсної фази[17].

Вода питна – це очищена вода, що задовольняє вимоги норм та державних стандартів ДСанПіН 2.2.4-171-10 «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною», затверджених МОЗ України 12.05. 2010 р. та введених у дію 16.07. 2010 р[21].

Вимоги до очищеної води наведено в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Вимоги до води питної

Показники якості води	Вода питна
Загальний солевміст, мг/дм ³	≤1000
Мутність, мг/дм ³	≤0,56
Сульфати (SO ₄ ²⁻), мг/дм ³	250 (500)
Хлориди (Cl ⁻), мг/дм ³	250 (350)
Нітрати (за NO ₃ ⁻), мг/дм ³	≤50
Кальцій (Ca ²⁺), мг/дм ³	25...75
Магній (Mg ²⁺), мг/дм ³	10...50
Натрій (Na ⁺), мг/дм ³	2...20
Арсен (As), мг/дм ³	≤0,01
pH	6,5-8,5

1.1.2 Походження та різновиди природних органічних речовин

Зазвичай у природній воді містяться завислі і розчинені речовини мінерального, а також органічного походження, які можуть потрапляти у воду у складі атмосферних опадів і з ґрунтовими водами, об'єднується з підземними потоками або поверхневими водними об'єктами (річки, озера тощо). Окрім цього, вода може забруднюватися великою кількістю продуктів метаболізму водних рослин, а також тварин та продуктів їх розпаду [33]. Одними з основних забрудників стічних та природних вод органічного походження прийнято вважати природні органічні речовини, або як їх ще називають у міжнародній практиці, – Natural Organic Matter (NOM). Але наразі достатньо часто природні води, які характеризуються високим вмістом NOM, легко піддаються забрудненню складною органікою, що потрапляє у природні джерела разом із СВ [35].

Кольоровість природних вод зумовлена зазвичай наявністю в їх складі забарвлених органічних речовин. Порівняння центрифугованої або профільтрованої води у порівнянні з еталонними розчинами дає змогу визначити цей органолептичний показник. Гумусові високомолекулярні сполуки мають здатність забарвлювати поверхневі води в жовті та коричнюваті тони. Походження цих речовин зумовлене вимиванням із ґрунтів, а також надходженням із торф'яних боліт та утворення в результаті розвитку різноманітної флори у водоймах. Концентрація і склад гумусу у воді визначають її інтенсивність кольору та спектральні характеристики [36].

Кольоровість виступає якісним показником вмісту забарвлювальних домішок у воді. Присутність речовин органічного походження відображає характеристику окиснюваності води, що показується в міліграмах кисню, який необхідний для окиснення домішок органічного складу в 1 дм³ досліджуваного зразка. Ще одним додатковим показником є зменшення кількості кисню розчиненого у воді після її 5-добового біохімічного окиснення – БСК₅ [30].

В результаті надходження вод до складу яких входять органічні речовини відбувається одночасне зменшення лужності та солевмісту, що спричиняє зміну кольоровості води з порами року.

Кольоровість води, як правило, змінюється згідно з порами року і досягає найбільших значень під час повеней. При цьому в ній одночасно зменшується вміст солей та лужність унаслідок надходження вод, до складу яких входять органічні речовини.

Ізо- та гетероциклічна будова ароматичних кілець властива гуміновим кислотам, а фульвокислоти отримали таку назву завдяки їх жовтому забарвлення, адже також містять фенолгідроксильні й карбоксильні функціональні групи, які надають їм відповідних кислотних властивостей. В ароматичній частині різних фульвокислот зазвичай у молекулах переважають бічні зв'язки на відміну від гумінових кислот.

Коливання у природних водах вмісту гумусових речовин від кількох мікрограмів до десятків міліграмів у одиниці об'єму. Гумінові речовини зумовлюють зазвичай не більше ніж 4...15% кольоровості у переважній більшості поверхневих вод. Фульвокислоти, а також їхні солі знаходяться в розчиненому стані. Решта забарвлюючих домішок органічного походження зумовлена фульвокислотами, у яких частка кренових кислот сягає 90 %. Гумінові кислоти, їх кислі солі лужних та всі солі лужноземельних металів утворюють колоїдні розчини. В залежності від пори року змінюється співвідношення окремих груп гумусових сполук для різних водойм і може варіюватися в одній і тій же водоймі [26].

У воді добре розчиняються Низькомолекулярні органічні речовини, в молекулах яких є полярні групи (нижчі аліфатичні карбонові кислоти, феноли, піридин і хінолін та їхні гомологи, сульфокислоти, аліфатичні амінокислоти, солі органічних кислот тощо) [33].

Як результат метаболізму мікроорганізмів у воді можливе перебування спиртів, ацетонів, вуглеводів, амінокислот, фенолів, ефірних олій, органічних кислот, альдегідів та речовин типу ліпоїдів. Крім того, зі стічними

побутовими і промисловими водами в результаті змивання їх з хімікатами оброблюваних полів у воду потрапляє велика кількість органічних і синтетичних поверхнево-активних речовин. Характерним для них є слабкодисоційований або молекулярно-розчинний стан перебування у воді. Це призводить до збільшення окиснюваності і БСК природних вод. В разі одночасного потрапляння з ними у воду токсичних сполук (пестицидів, фенолів, іонів кольорових металів та ін.), відбувається пригнічення діяльності мікрофлори та зростає лише окиснюваність, тому БСК залишається незмінним, а інколи навіть зменшується [38].

Протягом останнього століття величезну кількість промислових СВ було скинуто в річки, озера та прибережні зони, однак вони є одним із найбільших джерел шкідливих поллютантів для навколишнього середовища. Цим зумовлені серйозні проблем водного середовища, що викликало негативні наслідки як для екосистеми, так і для життя людини. Стічні води з різних галузей виробництва відрізняються відповідними різноманітними типами забруднюючих сполук, себто створення конкретних забруднюючих речовин зумовлене своїм сектором промисловості [37].

Кількість стічних вод залежить від стану технічного рівня технологічних процесів у кожній окремій галузі промисловості і має тенденцію поступово зменшуватися по мірі покращення виробничих технологій і мати великий вплив на навколишнє середовище, так як можливим є використання великої кількості води, а СВ, що будуть утворюватись у відповідному технологічному процесі, характеризуватимуться високим вмістом органічних речовин різного походження.

Іншою проблемою є неухильне зростання концентрації гумінових речовин в водоймах країн з помірним та холодним кліматом [42].

Гумінові речовини (ГР) можуть формувати розчинні арсено-гумінові комплекси. Цей тип арсеновмісних забрудників характерний для країн центральної та північної Європи та є ще однією з особливостей поверхневих вод Тисо-Рахівського розлому як наслідок вимивання гірських порід та

наступної мінералізації підземних вод. Для підземних вод даного регіону характерним є значно вищий вміст арсену у порівнянні з поверхневими при практично повній відсутності органічних домішок. Традиційні технології очищення води, що на сьогодні використовуються на 80 % промислових і комунальних підприємств України, що складаються з процесів окиснення та вапнування з наступними відстоюванням, проясненням, а також фільтрацією та йонним обміном, не здатні забезпечувати належний ступінь очищення води ні від арсену, ні від гумінових речовин [55, 57].

Гумінові речовини не є небезпечними для організму людини, але досить виражений негативний вплив на дихальні шляхи та шкірні покриви організму людини зумовлені їх похідними, які можуть бути утворені внаслідок окисної обробки води, яка була недостатньо очищена від ГР. В той же час, гумінові речовини завдають велику шкоду в різноманітних технологічних процесах, що викликає закупорюваність чи ініціює фоулінг на поверхні ультрафільтраційних та зворотноосмотичних мембран. Окрім того, кожного дня все гострішим виникає питання їх екологічності та наслідків негативного впливу на НС. Наприклад, результатом багаторічної експлуатації устаткування для водопідготовки, які працюють відповідно до традиційної технології, на існуючих підприємствах поступово виникає проблема переповнення шламонакопичувачів рідкими стоками [15, 36].

Використання мембранних методів, які наразі набувають шорокого розповсюдження, може ефективно вирішити обидві ці проблеми. Але проблема фоулінгу сильно обмежує використання мембранних технологій в водоочищенні. Згідно літературних даних, теоретично, застосування дрібнодисперсного суспензійного реагенту може перешкоджати мембранному фоулінгу. Тобто, ефективний дрібнодисперсний суспензійний реагент може одночасно вирішувати різні проблеми, такі як, арсеновмісні домішки, високий вміст гумінових речовин та мембранний фоулінг. Доцільним є проведення подальших експериментів по використанню

дрібнодисперсного суспензійного реагенту для видалення природних органічних речовин та захисту від фоулінгу[23, 40].

На даний час існує складність визначення масової концентрації мікрокількості арсену, оскільки точні методи (хроматографічні, мас-спектральні та ін.) зазвичай є високовартісними та потребують складного в обслуговуванні обладнання, а дешевші, наприклад, титриметричний спосіб, у своїй більшості не дають змогу визначати мікродомішки арсену [17, 19, 26]. Розумним компромісом є використання фотометричних методів, які дають змогу визначати низькі концентрації арсену. Також існують труднощі у визначенні пористості дрібнодисперсного суспензійного реагенту, оскільки сорбент повинен зберігатися у вигляді суспензії, а при висушуванні він втрачає свої властивості [43, 45, 46].

1.2 Теоретичні основи процесу адсорбції

Адсорбцією називають процес переходу речовини з об'ємної фази в поверхневий шар, пов'язаний зі зміною вільної поверхневої енергії шару. Величина адсорбції визначається надлишком маси адсорбованої сполуки відносно одиниці поверхні шару порівнянно з об'ємом. У процесі адсорбції характерним є формування адсорбційного шару, тобто шару, утвореного на поверхні розділу адсорбенту на кордоні із газом, який містить адсорбовані молекули і може характеризуватися підвищеною концентрацією відносно їх концентрації в об'ємах обох із фаз [52, 53].

У процесі адсорбції брати участь здатна та поверхня адсорбенту, на якій присутні активні центри. Поверхня одиниці маси адсорбенту, на якій відбувається адсорбція називається питомою активною поверхнею [58]. Питома активна поверхня може бути більше або менше питомої поверхні, розрахованої з геометричних розмірів волокон, яка визначається наявністю на поверхні полярних груп волокон, надмолекулярною структурою, а також різниться розмір молекул адсорбату та наявність пор тощо. Значення для питомої активної поверхні, яке знаходиться згідно методу низькотемпературної адсорбції інертних газів, повинне відповідати значенню питомої поверхні, що розрахована з геометричних розмірів адсорбенту. Питома активна поверхня, знайдена за адсорбцією водяної пари при температурах вище температури склування волокон, як правило на два порядки вище [61, 64].

1.2.1 Класифікація ізотерм адсорбції

Аналіз ізотерм адсорбції вказує на те, що власне процес адсорбції у переважній більшості випадків не обмежений лише утворенням моношару осадження, адже вже при порівняно низьких значеннях відносного тиску $P/P_s \approx 0,1$ утворюються, як правило, полімолекулярні шари. Брунауер, Деммінг,

Деммінг і Теллер (БДДТ) виділили п'ять основних типів ізотерм адсорбції газів на твердих адсорбентах (рисунок 1.3). [65, 68]

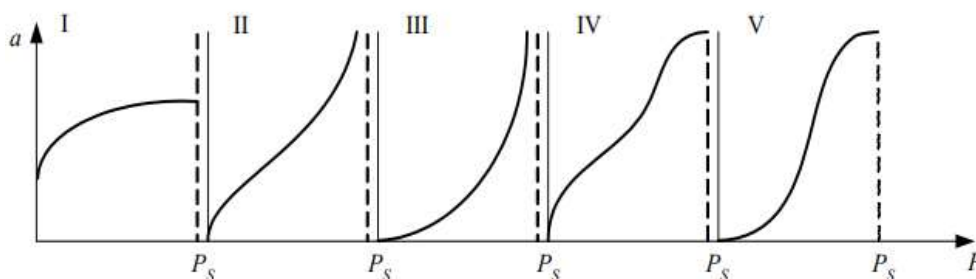


Рисунок 1.3. Основні типи (I-V) ізотерм адсорбції

Для адсорбентів технічного напрямку застосування тип I є характерним для мікропоруватих адсорбентів, які зазвичай не містять перехідних пор. Попередньо, випуклі зони ізотерм типів II і IV передбачають присутність разом із макропорами великої кількості мікропор. Більш плавний початковий підйом ізотермічних кривих можна пояснити моно- та полімолекулярною адсорбцією лише для адсорбента перехідно-пороватого типу. Початкова вигнутість ізотерм типів III і V, які досить рідко зустрічаються, є характерною для полісистем адсорбент-адсорбат, в той же час енергія взаємодії молекул адсорбату із адсорбентом набагато менша відносно енергії міжмолекулярної взаємодії молекул адсорбату, так, наприклад, у разі прояву викликаного водневими зв'язками. Основною відмінністю II від IV і III від V типів є те, що об'єм перехідних пор (IV і V типи) як внаслідок капілярної конденсації буде заповнений адсорбатом раніше, ніж відносний тиск зможе наблизитися до одиниці. Як результат, на ізотермах буде з'являтися верхня, майже горизонтальна ділянка. Основу в інженерному розрахунку майже будь-якого технологічного процесу адсорбції становить аналіз та обробка ізотерм адсорбції, хоча в більшості випадків йому властивий перебіг у динамічних умовах, [23, 32].

1.2.2 Теорія мономолекулярної адсорбції

Рівняння ізотерми адсорбції І. Ленгмюра було першим та фундаментальним, оскільки засноване на припущенні, що адсорбція локалізована і відбувається на активних центрах з однаковою енергією, розташованих відносно далеко один від одного на поверхні адсорбенту. Внаслідок цього відсутня взаємодія адсорбованих молекул між собою. Тобто, на кожному активованому центрі може бути адсорбовано лише одну молекулу. Згідно цієї теорії, зі зростанням тиску, збільшується й частка твердої поверхні, яка покривається молекулами адсорбату. В результаті досягнення насиченості тиску утворюється мономолекулярний шар адсорбату по всій поверхні [29]. Ступінь заповненості поверхні виражають як відношення адсорбційної здатності за рівноважного тиску до адсорбційної здатності при мономолекулярному заповненні поверхні. Величина a називається ємністю моношару. Відповідно до цього, рівняння ізотерми адсорбції І. Ленгмюра [44, 63] записується таким чином:

$$a = \frac{a_m bp}{1 + bp}, \quad (1.1)$$

де b – коефіцієнт множення, який має враховувати співвідношення швидкості адсорбції та десорбції. Рівняння І. Ленгмюра може охоплювати широкий інтервал тисків. В первинній області ізотерми $bp \ll 1$, тож рівняння приймає такий вигляд:

$$a \approx a_m bp. \quad (1.2)$$

На даній ділянці ріст адсорбційної ємності відбувається лінійно зі зростанням рівноважного тиску (рівняння У. Генрі) [66, 68]. У разі високого тиску ($bp \gg 1$) відбуватиметься заповнення поверхні сорбенту моношаром молекул, а ізотерма стає паралельною відносно вісі абсцис:

$$a \approx a_m. \quad (1.3)$$

Для надання зручності використовуване рівняння (1.1) може бути інтерпретоване наступним чином:

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a_m b} + \frac{1}{a_m} p, \quad (1.4)$$

або

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{a_m b} \cdot \frac{1}{p}. \quad (1.5)$$

Кут нахилу прямої та відрізок, що відтинається прямою на вісі ординат, дають змогу провести обчислення констант a і b . За величиною ємності моношару (a , моль/г) можливе визначення питомої поверхні адсорбента ($S_{\text{пит}}$, м²/г):

$$S_{\text{пит}} = a_m N_A \omega_m, \quad (1.6)$$

де N_A – число Авогадро; ω_m – площа, зайнята молекулою адсорбату у щільному шарі поверхні адсорбенту. Рівняння І. Ленгмюра, а також метод визначення питомої площі поверхні застосовуються для систем, в яких процес не ускладнений полімолекулярною адсорбцією, а також адсорбцією в мікропорах та капілярною конденсацією [71, 73].

1.2.3 Теорія полімолекулярної адсорбції

Ізотерми II типу описують велике число адсорбційних систем. Характерною для таких ізотерм є різкість підйому за відносного тиску $(p/p_s) > 0,2$, що зумовлюється утворенням другого і наступних шарів молекул, які покривають молекули першого шару.

Згідно виданих матеріалів С. Ю. Давидова та М. В. Кельцева [25] відображено інформацію про те, що С. Брунауером, П. Еметтом і Е. Теллером під час обґрунтування теорії полімолекулярної адсорбції було прийнято, що, незважаючи на зміни в загальній моделі процесу, поведінка кожного адсорбованого шару окремо повинна відповідати основній концепції І. Ленгмюра: адсорбція має бути локалізована і відбуватися при відсутності

взаємодій між молекулами власне адсорбата. А кожен адсорбований шар повинен підпорядковуватися рівнянню І. Ленгмюра. Вивівши рівняння полімолекулярної адсорбції, його автори ґрунтувалися на положенні, що швидкості конденсації молекул на чистій поверхні буде дорівнювати швидкості випаровування з першого шару. Аналогічними припущеннями було зроблено зіставлення швидкості конденсації у кожному попередньому і відповідно швидкості випаровування в кожному наступному шарі.

Детальним висновком рівняння полімолекулярної адсорбції, яке було назване початковими літерами із прізвищ авторів рівнянням БЕТ (Брунауер, Еммет, Теллер), описані у великій кількості монографій і статей. Кінцевою формою рівняння виступає таким чином [70]:

$$a = \frac{a_m C \frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \cdot \left[1 + (C - 1) \frac{P}{P_s}\right]}. \quad (1.7)$$

Рівняння БЕТ може виконуватися в інтервалі відносних тисків від 0,05 до 0,35. Широко застосовують його і при визначенні питомої площі поверхні поруватих тіл різного складу та властивостей.

Визначають питому поверхню зазвичай із використанням експериментальної ізотерми адсорбції стандартної пари на поверхні досліджуваного зразка, що подається у лінійній формі рівняння БЕТ [72]:

$$\frac{\frac{P}{P_s}}{a \cdot \left(1 - \frac{P}{P_s}\right)} = \frac{1}{a_m} + \frac{C - 1}{a_m C} \cdot \frac{P}{P_s}. \quad (1.8)$$

Відображаючи ізотерму адсорбції за відрізком, який відтинають на вісі ординат, знаходиться величина a_m , а кут нахилу прямої відносно вісі абсцис дає змогу визначити значення C (рисунок 1.4). Питома площа поверхні (S_{num}) визначається за ємністю моношару так, як описано вище.

Оскільки константа C є безпосередньо пов'язаною з істинною молярною теплотою адсорбції [19, 20], та формулює відповідність різниці теплоти

адсорбції в першому шарі Q_1 і молярною теплотою конденсації пари адсорбтива λ :

$$C = \frac{\exp(Q_1 - \lambda)}{RT} \quad (1.9)$$

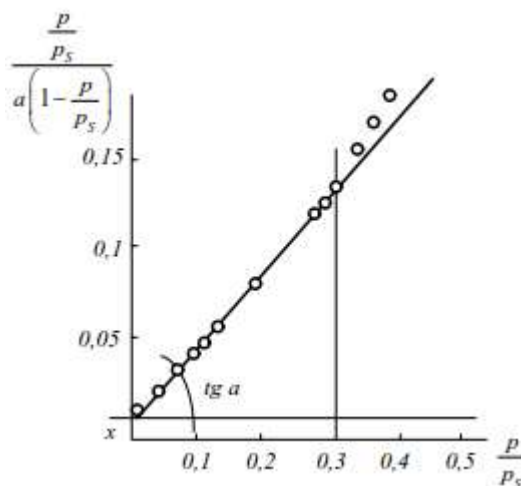


Рисунок 1.4. Графічне зображення ізотерми адсорбції в координатах БЕТ

Вищенаведене рівняння зазвичай використовується при обчисленні значення чистої теплоти адсорбції за експериментальними даними. Значення константи C може визначати власне вид ізотерм. За невеликого значення істинної теплоти адсорбції ($C < 2$) ізотерма буде увігнутої форми (тип III). Коли $C > 2$, вид ізотерми відповідатиме S-подібній формі (тип II).

В разі відношення ізотерми досліджуваної речовини до II типу (рисунок 1.3), оцінку питомої поверхні можна провести за точкою В – тобто початковою точкою перегину ізотерми, що дає уявлення про закінчення заповнення моношару. Але при цьому значення $a m$ знаходиться, проектуванням на вісі ординат продовження саме пологої частини ізотерми з координатами $a - p/p_s$.

Зходження розрахунку за двома цими методами може відбуватися лише у випадку наявності ізотерм з великою крутизною вигину, яка є характерною для речовин що мають високе значення теплоти адсорбції. Визначена точка В у відносно рівних ізотермах, які характерні для речовин з невеликим

значенням теплоти адсорбції, можуть призводити до значних похибок в процесі оцінювання питомої площі поверхні.

Зазвичай, під час вимірювання питомої площі поверхні у якості адсорбтива застосовується азот, а досліди проводяться при температурі - 196 °С. Значення для питомої площі поверхні молекули азоту переважно для усіх твердих тіл складає 0,162 нм², при цьому власне щільність упаковки молекул у адсорбованому шарі повинна відповідати їх упаковці в умовах звичайної рідини [29].

Адсорбційний метод застосовується при глибокому очищенні стічних вод від розчинених у ній органічних політантів, зокрема й із використанням локальних установок, у випадку, якщо концентрація даних сполук у водному середовищі є невеликою і вони біологічно не можуть розкладатися або ж являються сильнотоксичними.

Адсорбція може використовуватися в процесі знешкодження стічних вод від таких сполук як: феноли, гербіциди, пестициди, ароматичні нітросполуки, ПАР, барвники тощо. До переваг методу адсорбції відносять високу ефективність, присутність можливості очищення стічних вод, які можуть містити кілька речовин, а також наявність можливості їх подальшої рекуперації. Адсорбційна очистка стічних вод найбільш доцільна за наявності в них переважно ароматичних сполук, неелектролітів або слабких електролітів, барвників, неграничних сполук або гідрофобних речовин (наприклад, що містять хлор або нітрогрупи) та аліфатичних сполук. Набагато рідше даний метод застосовується в разі наявності в стічних водах тільки неорганічних сполук та нижчих одноатомних спиртів [53].

Адсорбційну очистку води при витязі речовини з адсорбенту і його подальшою утилізацією називають регенеративною, а при очистці коли витягнуті з стічних вод речовини знищуються разом з адсорбентом називають деструктивною. Застосовувати адсорбційну очистку можливо як окремо, так і додаючи біологічну очистку, в якості методу попередньої та глибокої стадії

кондиціювання. До переваг даного методу очистки відносять наявність можливості адсорбції речовин із багатокомпонентних сумішей, а також, високу ефективність очищення (80...95%), зокремо й слабokonцентрованих стічних вод [48].

Результатом переходу власне молекули розчиненої речовини із розчину на поверхневий шар твердого адсорбенту внаслідок дії силового поля поверхні називають адсорбцією розчинених речовин. Під час цього можливо спостерігати два види міжмолекулярної взаємодії: між молекулами розчиненої речовини із молекулами поверхні адсорбенту та між молекулами розчиненої речовини із молекулами води в розчині, гідратацією. Різницею між цими двома силами міжмолекулярної взаємодії характеризується сила, із якої й отримується речовина на поверхні адсорбенту, вилучена з розчину. Чим більшою є енергія гідратації молекул самої розчиненої речовини, тим і більшу протидію відчуватимуть ці молекули під час переходу на поверхню адсорбенту і тим слабкіше адсорбуватиметься речовина із розчину [38].

В якості адсорбентів застосовують різні штучні і природні пористі матеріали: силікагели, алюмогели, активні глини, золу, шлаки, тирсу, торф тощо. Ефективними адсорбентами також є активоване вугілля різних марок та запропонований дрібнодисперсний залізовмісний адсорбент. Пористість у вугіллі зазвичай складає 60...75%, у той час коли на питому площу поверхні припадає 400...900 м²/г [59]. Сорбенти насамперед мають володіти деякими властивостями, наприклад, слабо взаємодіяти з молекулами води і добре - з органічними речовинами, бути відносно крупнопористими, для забезпечення доступу до поверхні органічним молекулам. При малому часі контакту з водою сорбенти повинні мати високу адсорбційну ємність, високу селективність і малу утримуючу здатність при регенерації. Разом з тим важливим є міцність та швидкість змочування водою, а також наявність необхідного гранулометричного складу. Під час процесу очищення зазвичай

використовуються дрібнозернисті адсорбенти із розміром частинок 0,25...0,5 мм та вугілля високої дисперсності із частинками розміром менше 40 мкм.

Величиною кількості поглинутої речовини на одиницю об'єму або маси сорбенту ($\text{кг}/\text{м}^3$, $\text{кг}/\text{кг}$) характеризують активність адсорбенту [63].

Основні процеси у рідинній адсорбції. Адсорбція може здійснюватися як в умовах статички (рисунок 1.5, а), у яких частинка рідини не буде пересуватися відносно частки адсорбенту, себто рухатиметься одночасно із останньою, але також і в умовах динаміки (рисунок 1.5, б), при яких частинка рідини буде переміщуватись відносно адсорбенту (фільтри, апарати з псевдозрідженим шаром). За відповідністю до цих даних виділяється статична та динамічна активність адсорбенту [69].

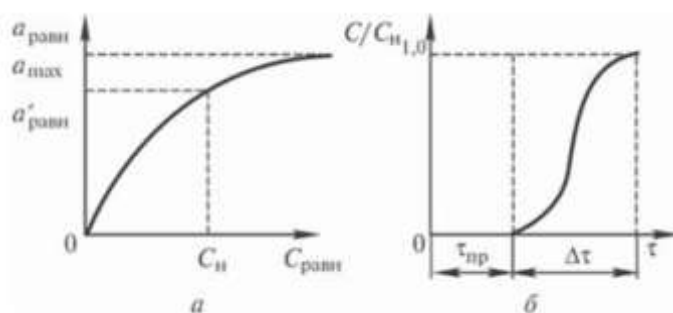


Рисунок 1.5. Процес сорбції у статичних (а) та динамічних (б) умовах

Максимальна кількість речовини, що поглинається одиницею об'єму або маси адсорбенту до часу досягнення рівноваги за умов постійних температури рідини, а також початкової концентрації речовини характеризують статичну активність адсорбенту, в свою чергу динамічною активністю адсорбенту називають максимальну кількість речовини, що поглинається одиницею об'єму або маси адсорбенту до часу появи адсорбованої речовини у складі фільтрату при пропусканні води через шар адсорбенту. Динамічній активності у промислових адсорберах властиві значення 45...90% відносно статичної [61].

Між кількостями речовини, адсорбованої адсорбентом і її кількістю, що залишилась в розчині, в розбавлених системах настає рівновага, що підкоряється закону розподілу.

Аналітичним описом рівняння Фрейндліха або Ленгмюра є ізотерма адсорбції, що являє собою один із основних критеріїв оцінки адсорбційних властивостей адсорбенту. Опукла ізотерма адсорбції характерна для речовин, яким властива хороша адсорбованість із водних розчинів активованим вугіллям, а увігнута – для тих, які адсорбуються погано. Ізотерма адсорбції речовини, яка входить до складу стічної води визначається дослідним шляхом [64].

Адсорбція - процес оборотний, тобто адсорбована сполука (адсорбат) має здатність до переходу з адсорбенту знову у розчин. А за рівних умов швидкість протікання прямої (сорбція) і зворотньої (десорбція) дій повинні бути пропорційними й концентрації речовин у розчині та на поверхні адсорбенту. Саме тому у початкові моменти прочесу адсорбції, себто в умовах максимальної концентрації речовин у розчині, власне швидкість адсорбції також має бути максимальною [68]. А вже по мірі зростання концентрації розчиненої речовини на поверхні шару адсорбенту зростає й кількість молекул адсорбованих, які в свою чергу переходять назад у розчин. З часу, коли кількості адсорбованих із розчину молекул відповідає така ж кількість молекул, що переходитимуть із поверхневого шару сорбенту у розчин, концентрація розчину набуває сталого значення та отримує назву рівноважної. Якщо після досягнення адсорбційної рівноваги дещо підвищувати концентрацію розчину, який обробляється, то адсорбент матиме змогу виділити із нього певну кількість розчиненої речовини. Тим не менш, порушену рівновагу буде відновлено тільки за повного використання адсорбційної ємності досліджуваного адсорбенту, а в результаті зростання концентрації речовини у досліджуваному розчині не зможе змінювати величини адсорбції [65].

Характеристика швидкості процесу зазвичай залежать ще й від концентрації, фізико-хімічної параметрів, а також структурної складової розчинених у ній речовин, температури води, виду та відповідних властивостей адсорбенту. Процесу адсорбції загалом характерний склад із

трьох стадій, до них відноситься перенесення речовини із розчину до поверхні зерен шару адсорбенту (зовнішньодифузійна область), власне процес адсорбції, а також переміщення речовин всередині зерен адсорбенту (внутрішньодифузійна область). Можливими лімітуючими стадіями процесу бувають зовнішня або внутрішня дифузія або ж обидві ці стадії [60].

У зовнішньодифузійній області швидкість масопереносу визначається турбулентністю потоку рідини, яка залежить від швидкості руху рідини. У внутрішньодифузійній області інтенсивність масопереносу залежить від виду і розмірів пор адсорбенту, від форм і розміру його зерен, розміру молекул адсорбовуваних речовин та коефіцієнта масопередачі [47].

Оптимальний процес адсорбції доцільно проводити при інтенсивних гідродинамічних режимах, щоб він лімітувався лише внутрішньодифузійною областю, опір якої можна знизити, змінюючи структуру адсорбенту, наприклад зменшуючи розміри зерна [45].

Процес адсорбції в статичних умовах (рисунок 1.5, а) проводять інтенсивним перемішуванням досліджуваної води із адсорбентом протягом певного часу t та подальшим розділенням адсорбенту і води шляхом відстоювання, фільтрування тощо. У разі послідовного додавання нових доз адсорбенту у воду можливе очищення її від вмісту забруднюючих сполук до необхідної концентрації [48].

Фільтри, що мають нерухомий шар адсорбенту, та застосовуються в динамічних умовах адсорбції, зазвичай застосовуються в процесі регенеративної очистки природних та стічних вод із метою утилізації відділених відносно чистих продуктів [61].

Екстрагування різними органічними розчинниками, а також зміна ступеня дисоціації слабого електроліту у рівноважному розчині, або відгін адсорбованої речовини з водяною парою чи випаровування адсорбованої речовини потоком інертного газоподібного теплоносія застосовуються для вилучення адсорбованих речовин [31, 39].

Легколетючі органічні речовини (бензол, нітробензол, толуол, етиловий спирт) десорбуються повітрям, інертними газами, перегрітою парою. При цьому температура повітря повинна бути 120...140 °С, перегрітої пари - 200...300 °С, димових або інертних газів - 300...500 °С. В якості десорбентів можуть використовуватися низькокиплячі, легко переганяючі із водяними парами органічні розчинники, такі як бензол, бутилацетат, дихлоретан, толуол тощо. У процесі десорбції здійснюють нагріванням або охолодженням, з наступним відгоном розчинника з адсорбенту гарячою водяною парою або іншим теплоносієм [28]. Після десорбції пару конденсують і речовину виділяють з отриманого конденсату [38, 39].

При деструктивному очищенні зазвичай застосовують термічні або окиснювальні методи.

1.3 Принципи комбінованої сорбційно-мембранної технології

В даній магістерській дисертації головними стадіями підготовки води є сорбція на мембрані та мікрофільтрація, саме тому детально розглянуто механізми і реакції протікання даних процесів та наведено нижче [26, 27].

1.3.1 Теоретичні основи методу мікрофільтрації

Серед різноманітних методів видалення крупнодисперсних та дрібнодисперсних домішок із води широко застосовується фільтрування, зокрема і в технології водоочищення та при підготовці води для використання в залежності потреб. Використовують процеси фільтрування через необхідність дотримання суворих вимог, що висуваються до вмісту завислих речовин у воді різного функціонального значення та відповідно до

технологічних обмежень щодо вмісту завислих речовин, які є для різних способів оброблення води [19, 22].

Усі методи фільтрування за принципом здійснення власне процесу поділяються на дві великі групи - це фільтруванням крізь шар із зернистим завантаженням або ж фільтруванням крізь пористу перетинку [75].

Фільтрування через шар із зернистим завантаженням широко застосовують в процесі підготовки природної води за допомогою піщаних, вугільних та деяких інших видів фільтрів. Під час фільтрування через шар із зернистим завантаженням домішки можуть затримуватися за рахунок гідродинамічних, фізико-хімічних, а також хімічних процесів, протікаючих у всьому об'ємі завантаження [39, 40].

Фільтрування через пористу перетинку здійснюють в різноманітних фільтрувальних апаратах розділення за допомогою мембран. В процесі фільтрування через пористу перетинку імовірні два шляхи затримування частинок. У разі затримання дисперсних часток, розмір яких більший, за розмір пор, можливо стверджувати про наявність ситового механізму, що є характерним для більшості процесів мікро- та ультрафільтрації. Коли ж затримування політантів відбувається в результаті дифузійного механізму перенесення, то даний механізм є характерним у процесах нанофільтрації та зворотного осмосу [16].

Зворотний осмос, ультрафільтрація, нанофільтрація, мікрофільтрація відносяться до так званих баромембранних процесів, рушійною силою яких є різниця тиску рідини з обох боків мембрани.

Мікрофільтрацією називають мембранний процес, із величиною часток затримуваних політантів 0,1 мкм і більше, що дає змогу на затримування тонкодисперсних та колоїдних домішок, макролекули (межі мас затримуваних молекул можуть складати до кількох тисяч), різні види водоростей, одноклітинні, цисти, бактерії. В той час коли видалення іонів і розчинних у воді речовин не відбуватиметься. Як результат, використання технології мембранної мікрофільтрації для потреб очищення води дає змогу зберегти її

сольовий склад а також здійснити процес освітлення та знезараження без потреби застосувати хімічні реактиви, що показує цю технологію достатньо перспективною як з екологічної, так і економічної точки зору [14].

Необхідним є розуміння основних характеристик та закономірностей, що властиві для процесів мембранного розділення розчинів та колоїдних водних систем, зокрема мікрофільтрації.

Найбільш важливими функціональними характеристиками будь-яких синтетичних мембран є коефіцієнт затримування (селективності) розчиненої речовини [5]:

$$R = 1 - \frac{C_{\phi}}{C_0} \text{ або } R = \left(1 - \frac{C_{\phi}}{C_0}\right) \cdot 100\%, \quad (1.10)$$

та продуктивність (об'ємний потік) крізь мембрану:

$$J_0 = \frac{\Delta q}{S \cdot \Delta \tau}, \quad (1.11)$$

Окрім залежності від тиску, значення об'ємного потоку підлягає кореляції й відносно товщини мембрани. Мінімізація товщини мембрани, призводить до максимізації її продуктивності (у разі дотримання рівності інших умов). Товщина найщільнішого шару враховується у випадку використання багат шарових мембран.

Величина об'ємного потоку залежить і від температури [5]. При збільшенні температури води юде зменшуватися в'язкість і в результаті зростатиме пропускну здатність мембрани. Зростання значення об'ємного потоку зазвичай становить приблизно 3 % на градус.

Збільшення концентрації полютантів, які можуть затримуватися даним типом мембрани можуть негативно впливати на її продуктивність.

За будь-якого тиску можливе проведення фільтрування на крупнозернистих мембранних фільтрах[10].

Селективність розділення на мембрані залежить насамперед від різниці тиску на різних сторонах мембранної поверхні. Під час зростання тиску водяний потік крізь мембрану також зростає, але при цьому зберігається інтенсивність проходження домішок. Окрім цього, під впливом сили тиску мембрана на полімерній основі може ущільнюватися і відповідно стає ще менше проникливою для домішок. Через це в діапазоні фільтрування за низького відносного тиску селективність буде лінійно зростати разом із його підвищенням. Незважаючи на це, під час наступного збільшення сили тиску інтенсивність зростання спадає і при деякій величині селективність досягає максимального значення, яке зумовлене типом мембрани та природою політантів, що видаляються. В області низьких концентрацій селективність від концентрації домішок не залежить [13].

Співвідношення об'єму фільтрату відносно об'єму сирової води, виражають у відсотках та називають конверсією:

$$x = \frac{V_{\phi}}{V_0}, \quad (1.13)$$

Конверсія зазвичай знаходиться в діапазоні 40-80% і завжди менша 100%, причиною є те, що деяка кількість води повинна витратитися на промивку мембрани. Регулювати конверсію можливо шляхом зміни умов та параметрів під час проведення процесу. Велика конверсія передбачає скид невеликого об'єму води на дренаж і, як результат, вищий вихід отриманого продукту – води очищеної. У певних ситуаціях економія такого типу розглядається як дуже необхідна, а для її здобуття необхідним є застосування особливих навичок. Все ж потрібно розуміти, що, збільшення конверсії і, як висновок, зменшення частки концентрату, можливо значно прискорити процес забруднення фільтраційної мембрани та спричинити значне зменшення її продуктивності. Значення конверсії має регулюватися в залежності від складу сирової води та вимог щодо якості фільтрату [15].

Для мікро- та ультрафільтрації характерною є якраз тупикова фільтрація, разом із тим вона майже не знаходить застосування в процесах нанофільтрації і зворотному осмосі. Схожа постановка дій зумовлює проведення періодичного очищення мембрани від забруднень, наприклад, зворотною промивкою очищеної води, на що зазвичай витрачається до 15 % пермеату [8].

Технологія обробки води за допомогою мікрофільтраційних мембран зазвичай ґрунтується на процесі тупикової фільтрації вихідної води через мембранний фільтр без відповідного скидання концентрату. Використання такого режиму дає змогу мінімізувати витрачання води на потреби очищувальної станції, а також зменшити її загальне споживання енергії. Фільтрацію проводять зазвичай (20 ÷ 60) хв з подальшою промивкою фільтра у напрямку зворотному до фільтрування. У цих цілях частину пермеату під певним тиском подають на фільтратний тракт 20 ÷ 60 с. В результаті зворотної промивки водо видаляється накопичений шар забруднення із поверхні активної зони фільтра [5].

Варто звернути увагу на те, що застосування мікрофільтрації для очищення води може замінити процес фільтрування, флотацію та первинне знезараження. Процес коагуляції може бути доповнений процесом мікрофільтрації для видалення утворених при коагуляції пластівців [5].

Так, зрозумілими стають економічні та якісні переваги мікро- та ультрафільтраційних мембранних фільтрів у порівнянні з рештою технологій фільтрування води, які знаходять застосування в діючих схемах водоочищення[3]:

- ефективне відфільтровування домішок при невеликих значеннях робочого тиску (1 ÷ 3) атм;
- зменшення вартості пермеату для власного виробництва;
- менша площа, необхідна для встановлення обладнання;
- менша кількість реагентів, які застосовуються;

- менші витрати технічної води для очищення;
- мінімізація витрат електроенергії;
- зручна автоматизація виробництва;
- цілковите позбавлення від завислих речовин;
- побічне освітлення води (через зменшення показників каламутності та колірності води);
- великий відсоток очищення від сполук заліза і марганцю;
- мікротонке очищення води (затримування частинок розміром від 0,1 мікрон);
- утримання стабільного сольового складу для води;
- істотне зменшення втрат капіталу внаслідок будівництва додаткових споруд з метою встановлення додаткового обладнання.

При порівнянні різних типів мембранних фільтрів мікрофільтрації показано [8], що фільтрація в одиниці об'єму є найбільшою для апаратів із рулонними елементами. Такі пристрої володіють мінімальною матеріалоємністю, а також на них виділяється найменша площа у порівнянні з іншими типами.

Сира вода, яку подають на мікрофільтраційні мембрани, має відповідати вимогам щодо вмісту:

- вільного хлору не більше 0,1 мг/дм³;
- рН сирової води має лежати в діапазоні 3,5-8,2 [9].

В даній магістерській роботі в якості сорбенту виступає дрібнодисперсний оксигідроксид заліза ІІІ, синтезований з розчину FeCl₃ методом термічного гідролізу карбаміду [10].

Для хімічної промивки мембран використовують реагенти, що не взаємодіють із власне мембраною. Вибір реагентів або їх комбінації для хімічної промивки обумовлюється характером забруднень.

Концентрація кислот підбирається так, щоб рН регенеруючого розчину не виходило за межі стійкості мембрани. Всі розчини готуються на пермеаті,

що виробляється сорбційно-мембранною мікрофільтраційною установкою [51].

2 Матеріали та методи досліджень

2.1 Методика синтезу дрібнодисперсного суспензійного сорбенту

Розробка методики синтезу дрібнодисперсного суспензійного реагенту базується на удосконаленні способів Бенджаміна [16] та Корчуганової [3] для використання в якості сорбенту та захисту від фоулінгу в мембранно-сорбційній технології видалення забрудників з рідин [20].

Синтез дрібнодисперсного суспензійного реагенту здійснюється наступним чином: карбамід розчиняється в дистильованій воді, додається розчин хлориду заліза (III), при постійному перемішуванні нагрівається до температури близько 95 °C та кип'ятиться за цієї температури протягом 30 хвилин [19, 20]. Одержана суспензія охолоджується та відмивається декантацією з використанням дистильованої води. Сорбент зберігається та використовується у вигляді суспензії. Перед використанням необхідним є перемішування, оскільки сорбент має властивість осідати [10].

Передбачається використовувати сорбент на стадії попереднього очищення для захисту мембран від фоулінгу в комбінованій сорбційно-мембранній технології водоочищення.

Запропонована методика синтезу дрібнодисперсного суспензійного реагенту є швидкою, недорогою і технологічною, гарантує стабільно розвинену площу поверхні та високу адсорбційну ефективність продукту, що підтверджується ізотермами сорбції [12, 20].

Про ефективність сорбенту дають уявлення ізотерми сорбції, ступінь видалення та залишкова концентрація забрудника. Встановлення концентрацій забрудників здійснювалось фотометрично (у вигляді синьої арсено-молібденової кислоти для As(III) та As(V) шляхом безпосереднього вимірювання оптичної густини за довжини хвилі 840 нм, а також за довжини хвилі 500 нм для арсено-ароматичної сполуки $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ (5-гідрокси-3-[[2-[гідрокси(оксидо)арсорил]феніл]гідразині-ліден]-4-оксонафтален-2,7-ди-сульфонат) (рисунок 2.1).

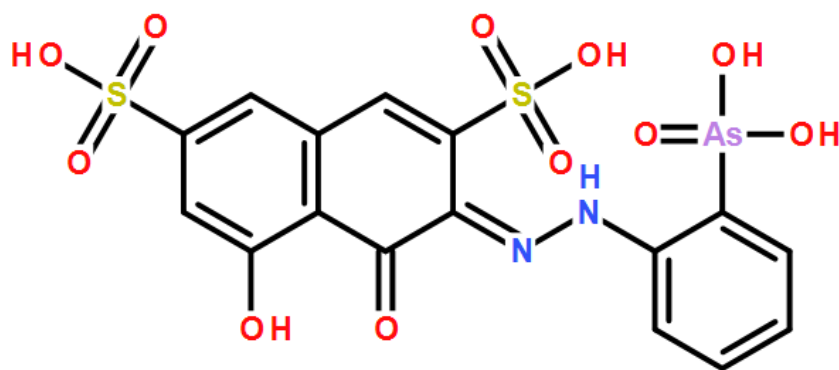


Рисунок 2.1 Структурна формула $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$

Зазвичай в моделюванні арсоновмісних вод використовують п-арсанілову кислоту, карбарсон та роксарсон [34] (рисунок 2.2).



Рисунок 2.2 Структурні формули арсено-ароматичних сполук

Згідно літературних даних [34] основними методами визначення вмісту цих сполук в водному середовищі є: атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою, високоефективна рідинна хроматографія [31-39], мас-спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою [31], УФ-спектроскопія [19]. Тобто, спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою є найбільш популярним способом визначення залишкової концентрації арсонових сполук у воді.

Визначення концентрації арсено-органічних сполук за допомогою індуктивно-зв'язаної плазми є дуже дорогим методом та потребує складного в обслуговуванні високовартісного обладнання. Подібні проблеми виникають під час використання рідинної хроматографії. Серед наведених методів найдешевшим є УФ-спектроскопія. Оскільки всі наведені на рисунку 2.3

сполуки є ароматичними, відповідно вони всі мають піки в УФ-області. На жаль наразі далеко не кожна українська лабораторія має серед обладнання спектрометр з УФ-лампю для вимірювання відповідного діапазону довжин хвиль. Тобто, для значної частини вітчизняних лабораторій визначення концентрації арсеновмісних сполук представляє суттєві труднощі [17].

2.2 Дослідження та вибір оптимальної дози сорбенту сорбційно-мікрофільтраційним методом на природній воді

Як відомо з літературних джерел в середньому в районі Києва вміст арсену в поверхневих водах становить близько 30 мкг/дм³. Для дослідження було використано воду з річки Дніпро, набрану в районі станції метро «Гідропарк» 05.06.18 р. Для природньої води з річки Дніпро характерною є значна колірність, яка зумовлена високою концентрацією природніх органічних речовин. Також у воді присутні різноманітні неорганічні компоненти, серед яких фосфати, що дають аналогічний арсенатам аналітичний сигнал при фотометричному визначенні, тому ефективність видалення арсенатів та фосфатів визначалась за відношенням оптичних густин та після доочищення.

В якості сорбенту було використано суспензійний дрібнодисперсний оксигідроксид феруму (III), а в якості мікрофільтраційної мембрани обрано ацетатцелюлозну мембрану з розміром пор 0,45 мкм та діаметром 47 мм. Але робочою є не вся площа мембрани, оскільки кільце товщиною 2 мм використовується для фіксування мембрани у фільтротримачі. Отже робочий діаметр мембрани:

$$D_{\text{роб.}} = D_{\text{ф.}} - D_{\text{не роб.}} = 4,7 - 0,2 = 4,5 \text{ см.} \quad (2.1)$$

Тому робоча площа становить:

$$S = \frac{\pi \cdot D^2}{4} = \frac{3,14 \cdot 4,5^2}{4} = 15,90 \text{ см}^2. \quad (2.2)$$

Швидкість фільтрації розраховується за формулою:

$$V = \frac{V_{\text{фільтрату}}}{\tau_{\text{фільтрації}} \cdot S}. \quad (2.3)$$

На рисунку 2.3 зображена ефективність сорбції арсенатів від часу контакту з сорбентом.

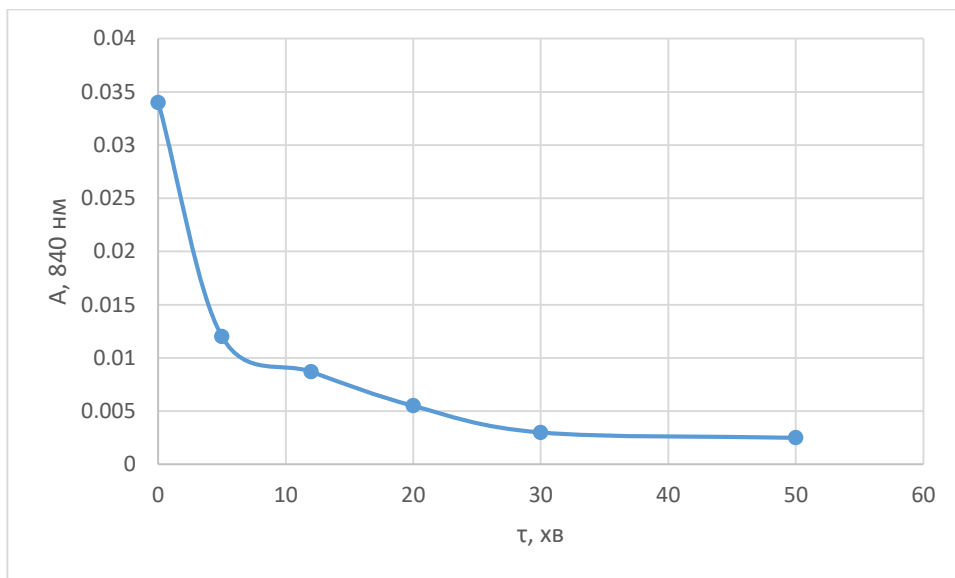


Рисунок 2.3 – Залежність оптичної густини за $\lambda = 840 \text{ нм}$ від тривалості сорбції.

Як видно з рисунку 2.3 після 30 хвилин контакту ефективність змінюється незначно, тому дану стадію доцільно обмежувати 30 хвилинами.

Експеримент здійснювався наступним чином: в 500 см^3 дніпровської води за допомогою піпетки дозувалась суспензія сорбенту. Суміш перемішувалась та залишалась на 30 хвилин для здійснення адсорбції. Після цього відбирали 200 см^3 суміші та пропускали через зафіксовану у фільтротримачі мембрану за різниці тисків $0,1 \text{ МПа}$, яка забезпечувалась водоструменним насосом. Фільтрат та вихідна вода аналізувались за різними показниками.

В таблиці 2.3 вказано вплив дози сорбенту на ефективність очищення.

Таблиця 2.1 – Параметри води після очищення.

Параметри	Доза сорбента, мг/дм ³		
	50	110	150
A/A ₀ , (840 нм)	0,284	0,088	0,069
A _{зал.} (840 нм)	0,010	0,003	0,002
A/A ₀ , (450 нм)	0,638	0,517	0,379
A/A ₀ , (254 нм)			
pH після сорбції	8,05	8,12	8,15
Зміна pH	0,29	0,36	0,39
Лужність після сорбції, ммоль/дм ³	3,4	3,8	4,4
Зміна лужності, ммоль/дм ³	0	0,4	1,0
Швидкість фільтрації (см ³ /(хв·см ²))	6,80	4,32	3,12
Швидкість фільтрації м/год	4,08	2,60	1,88
Окиснюваність після фільтрації, мг O ₂	24	16	12
Зміна окиснюваності, мг O ₂	32	40	44

Як видно з таблиці 2.1 навіть незначна доза сорбенту демонструє досить високу ефективність. До дози 110 мг/дм³ ефективність очищення зростає стрімко, тоді як в інтервалі 110-200 мг/дм³ спостерігається значно менша інтенсифікація процесу. Доза 110 мг/дм³ є достатньою для практично повного вилучення неорганічних сполук арсену, наявних у воді. Тоді як органічна складова за цієї дози видаляється лише на половину. За дози 200 мг/дм³ майже на дві треті. З отриманих даних можна зробити висновок, що в першу чергу відбувається видалення арсенатів та фосфатів, в результаті перебігу хемосорбції (утворюються нерозчинні арсенати і фосфати феруму III). Лише

потім відбувається адсорбція природних органічних речовин. Оскільки в результаті очищення відбувається зростання рН при збільшенні дози сорбенту, можна припустити, що очищення має іонообмінний механізм, в результаті якого в рідку фазу переходять іони OH^- , що й зумовлює зростання значення рН. Також було проаналізовано фотометричним методом із використанням сульфосаліцилової кислоти вміст Fe II та Fe III до та після проведення процесу очищення, встановлено що вміст обох форм заліза в ході очищення не лише не збільшився, а й значно зменшився до значень, значно нижчих за межу визначення, тобто очищена вода відповідає ГДК за вмістом заліза.

Отже, запропонований сорбційно-мембранний метод дозволяє легко та ефективно кондиціювати воду за показниками арсену, фосфатів, заліза, а за умови високих доз – природних органічних речовин та колірності. Також застосування сорбенту підвищує рН води, що згідно індексу Ланжельє зменшує вірогідність корозії трубопроводу та робить воду більш органолептично приємною.

2.3 Фотометричний метод визначення масової концентрації арсену

Дана методика визначення розроблена згідно ГОСТ 4152-89: Вода питна. Метод визначення масової концентрації арсену [30].

Апаратура, матеріали, реактиви

Фотоколориметр або спектрофотометр будь-яких моделей, що забезпечують вимірювання при 840 нм (оптимальна довжина хвилі) або 750 нм (допустима довжина хвилі).

Ваги лабораторні загального призначення за ГОСТ 24104*, 2-го класу точності, з найбільшою межею зважування 20 і 200 г.

Колби мірні за ГОСТ 1770.

Піпетки мірні за ГОСТ 29227.

Циліндри мірні за ГОСТ 1770.

Пробки гумові за ТУ 38.1051835.

Стакани хімічні за ГОСТ 25336.

Баня водяна.

Двозаміщений арсенат (V) натрію за ТУ 6-09-2381. [8]

Йод за ГОСТ 4159 або фіксанал розчину йоду.

Молібденовокислий амоній за ГОСТ 3765.

Кислота сульфатна за ГОСТ 4204 (густина 1,84 г/см³).

Кислота аскорбінова за ТУ 64-5-96.

Калій йодистий за ГОСТ 4232.

Вода дистильована згідно з ГОСТ 6709.

Підготовка до аналізу:

1. Приготування основного розчину арсену з масовою концентрацією 100 мкг/см³: 0,4160 г двозаміщеного арсеновокислого натрію розчиняють дистильованою водою у мірній колбі місткістю 1000 см³ і доводять розчин до мітки. Розчин зберігають у поліетиленовому посуді, термін зберігання - до одного року.

2. Приготування робочого розчину арсену з масовою концентрацією 10 мкг/см^3 : 10 см^3 основного калібрувального розчину арсену поміщають в мірну колбу місткістю 100 см^3 і доводять розчин дистильованою водою до мітки. Розчин готують в день побудови калібрувального графіка.

3. Приготування основного розчину йоду з молярною концентрацією $0,05 \text{ моль/дм}^3$: основний розчин йоду готують з фіксаналу (згідно інструкції, що додається до стандарт-титру) або шляхом розчинення йоду. $12,7 \text{ г}$ йоду розтирають у ступці з 20 г йодистого калію і 15 см^3 дистильованої води до пастоподібного стану, потім пасту кількісно переносять у мірну колбу місткістю 1000 см^3 , додаючи дистильовану воду до повного розчинення пасти, і доводять розчин до мітки. Основний розчин йоду стійкий протягом трьох місяців.

4. Приготування робочого розчину йоду з молярною концентрацією $0,0005 \text{ моль/дм}^3$: 10 см^3 основного розчину йоду поміщають в мірну колбу місткістю 1000 см^3 і доводять розчин дистильованою водою до мітки. Розчин використовують в якості поглинального розчину і готують безпосередньо перед роботою.

5. Приготування розчину молібденовокислого амонію: $4,7 \text{ г}$ молібденовокислого амонію тетрагідрату поміщають в мірну колбу на 500 см^3 , розчиняють в 200 см^3 дистильованої води, додають 53 см^3 концентрованої сірчаної кислоти, розчин перемішують, охолоджують і доводять дистильованою водою до мітки. Розчин зберігають у поліетиленовому посуді. Стійкий протягом одного року.

6. Приготування змішаного реактиву: $0,78 \text{ г}$ аскорбінової кислоти розчиняють в 48 см^3 дистильованої води і додають 102 см^3 молібденовокислого амонію. Суміш перемішують. Реактив можна зберігати 2 доби у холодильнику.

7. Побудова калібрувального графіка: у колби місткістю 50 см^3 поміщають $0,0$; $0,5$; $1,0$; $2,0$; $3,0$; $5,0$; $5,5$; $7,0$; $10,0$; $10,1$; $10,3 \text{ см}^3$ робочого калібрувального розчину арсену, додають по 25 см^3 робочого

калібрувального розчину йоду і через 1 - 2 хв додають по 10 см³ змішаного реактиву. Вміст колб ретельно перемішують і опускають колби в гарячу водяну баню на 20 хв так, щоб рівень води в бані був трохи вище рівня розчинів у скляних колбах. Потім колби з розчинами охолоджують під струменем холодної води до кімнатної температури і вимірюють оптичні густини розчинів в кюветі з відстанню між робочими гранями 20 мм при довжині хвилі 840 або 750 нм відносно нульового розчину. Всі операції та вимірювання оптичних густин повторюють ще два рази і обчислюють середнє значення результатів оптичних густин для кожного з градувальних розчинів. Будують графік, відкладаючи по осі абсцис значення концентрацій арсену в мкг/дм³, а по осі ординат - середнє значення оптичної густини.

На рисунку 2.4 наведено калібрувальний графік визначення вмісту арсену (V) в модельних розчинах.

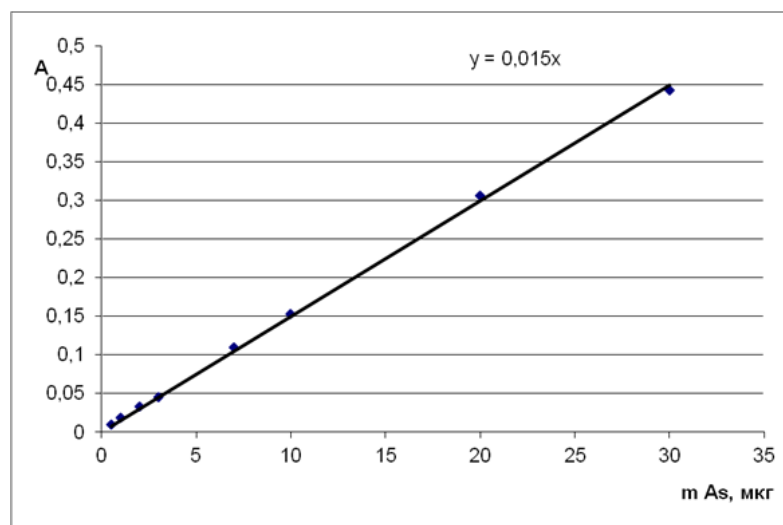


Рисунок 2.4 - Калібрувальний графік визначення арсену (V)

Аналізована проба води проходить ті ж стадії, що й розчини для побудови калібрувального графіку. Аліквота поміщається в мірну колбу об'ємом 50 см³, туди ж додається 25 см³ робочого розчину йоду, після перемішування та очікування протягом 1-2 хвилин додається 10 см³ змішаного реактиву. Після перемішування колба нагрівається на водяній бані. Після

охолодження вміст колби доводиться до мітки та перемішується. Вміст арсену визначається за калібрувальним графіком (рисунок 2.4) [14].

2.4 Методика проведення сорбційного видалення сполук арсену з модельних розчинів природної води

Апаратура, матеріали, реактиви: дрібнодисперсний суспензійний реагент; модельні розчини різної концентрації арсеніту, арсенату та $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ на дистильованій воді; піпетки; колби конічні, номінальним об'ємом 250 см³.

Методика проведення аналізу. В конічні колби наливається по 200 см³ модельного розчину. Піпеткою дозується об'єм суспензії, що відповідає дозі сорбенту за сухою речовиною 0,11 г. Доза обрана базуючись на літературних даних та виконаних дослідженнях (таблиця 2.1) [21]. Час сорбції – 24 години для гарантованого встановлення рівноваги. Температура сорбції 15°C. По закінченню сорбції проби води відфільтровують через скловолоконний фільтр з розміром пор 0,45 мкм і в подальшому аналізують відповідними фотометричними методами.

2.5 Методика визначення концентрації $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$

Арсено-ароматична сполука $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ (5-гідрокси-3-[[2[гідрокси(оксидо)арсорил]феніл] гідазиніліден]-4-оксонафтален-2,7дисульфону) поглинається у видимому діапазоні довжин хвиль, а, отже, його концентрацію можна вимірювати за допомогою звичайного фотометра. Визначалася довжина хвилі, що забезпечувала б найбільше значення оптичної густини для розчину арсено-ароматичної сполуки $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$, тобто є рекомендованою для його фотометричного визначення було встановлено за допомогою фотометра Nach DR 2800. В цих цілях використовувалися скляні кювети із товщиною 2 см, а також розчин сполуки $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ з

концентрацією 8 мг/дм³. Визначали оптичні густини для довжини хвиль в діапазоні 340-750 нм [21]. Результати наведено на рисунку 2.5.

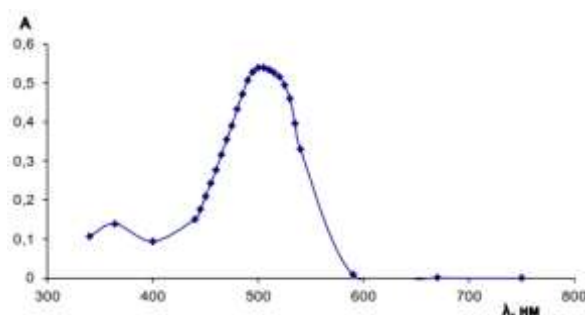


Рисунок 2.5 - Спектр поглинання водного розчину $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$.

Відповідно до рисунку 2.5, найбільша інтенсивність поглинання відтворюється за довжин хвиль 500-505 нм, із максимальним значенням 0.539. Світловий фільтр на 500 нм є звичним для переважної більшості апаратів, звідки впливає, що за рекомендовану довжину хвилі для визначення концентрації $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ обрано 500 нм.

Інколи, в результаті підвищення концентрації залежність $A = f(C)$ не є лінійною, а отже й доцільною для фотометричного визначення. Для перевірки лінійності залежності проведено вимірювання відносно дистилату оптичних густин розчинів сполуки $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ із відповідними концентраціями: 0.2; 0.4; 0.8; 2.0; 4.0; 8.0; 12.0; 16.0; 20.0 та 24.0 мг/дм³ у скляній кюветі товщиною 2 см за довжини хвилі 500 нм. Калібрувальний графік зображений на рисунку 2.6.

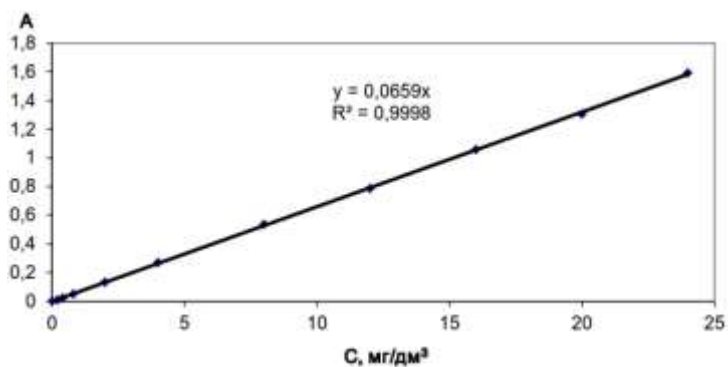


Рисунок 2.6 - Калібрувальний графік для водних розчинів $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$.

Згідно рисунку 2.6, калібрувальний графік лінійний на всьому діапазоні 0.2-24.0 мг/дм³ з величиною достовірності апроксимації (R^2) 0.9998.

Також за методикою Вестгарда [23] було розраховано достовірність вимірювань для мінімальної концентрації 0.2 мг/дм³. На спектрофотометрі Nash DR 2800 було здійснено 20 вимірювань оптичної густини розчину $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ з концентрацією 0.2 мг/дм³ ($l = 2$ см, $\lambda = 500$ нм). З них 13 вимірів показали оптичну густину 0.009, 5 вимірів – 0.010 і по одному разу 0.011 та 0.008.

У підсумку, встановлено експериментальним шляхом, що знаходження концентрацій (довжина хвилі 500 нм) в діапазоні 0.2-24.0 мг/дм³ фотометричним методом надає достовірні результати, тож, даний метод визначення концентрації $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ є доцільним.

3 Результати та обговорення

3.1 Сорбційне видалення арсено-ароматичної сполуки

Фільтрат після проведення сорбції проаналізовано та дані для побудови ізотерми наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Експериментальні дані для розрахунку ізотерми адсорбції $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ із водних розчинів

№	$C_{\text{поч.}}$, мг/дм ³ (до адсорбції)	$C_{\text{рівн.}}$, мг/дм ³ (після адсорбції)	Γ , мг/г	$1/\Gamma$, (мг/г) ⁻¹	$1/C_{\text{рівн.}}$, (мг/дм ³) ⁻¹	lg Γ	lg $C_{\text{рівн.}}$
1	1	0	9,091	0,11	∞	0,959	-
2	2	0,015	18,044	0,055	65,9	1,256	-1,819
3	5	0,061	44,903	0,022	16,475	1,652	-1,217
4	10	3,748	56,835	0,018	0,267	1,755	0,574
5	15	8,088	62,836	0,016	0,124	1,798	0,908
6	20	11,715	75,321	0,013	0,085	1,877	1,069
7	30	19,757	93,116	0,011	0,051	1,969	1,296
8	40	28,589	103,738	0,01	0,035	2,016	1,456

$C_{\text{поч.}}$ – початкова концентрація $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$, мг/дм³;

$C_{\text{рівн.}}$ – рівноважна концентрація $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$, мг/дм³;

Γ – гранична адсорбція або ємність моношару $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$, мг/г [25].

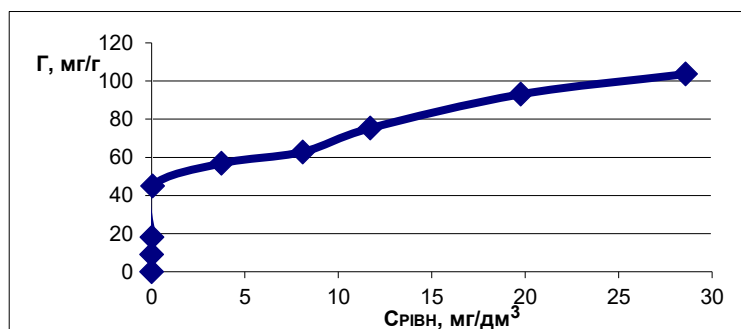


Рисунок 3.1 – Залежність Γ – $C_{\text{рівн.}}$ для арсено-ароматичної сполуки ($C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$)

Наведена ізотерма адсорбції (рисунок 3.1) демонструє залежність питомої адсорбції від рівноважної концентрації $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ за температури $15^{\circ}C$ та дози дрібнодисперсного суспензійного реагенту 110 мг/дм^3 .

Константи в рівнянні Фрейндліха ($\Gamma = K \cdot C^{1/n}$) K і n знаходять графічним шляхом, використовуючи лінійну форму рівняння $\lg \Gamma = \lg K + 1/n \cdot \lg C$.

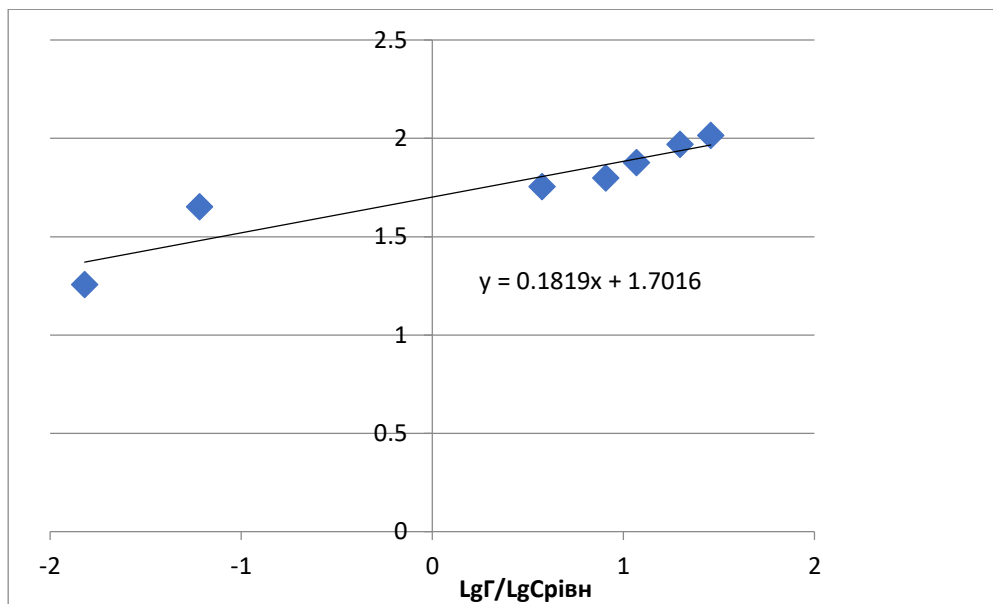


Рисунок 3.2 – Залежність $\lg \Gamma - \lg C_{\text{рівн}}$ для арсено-ароматичної сполуки, за рівнянням Фрейндліха

З графіку (рисунок 3.2) визначають наступні показники: $\lg K = 1.702$, $K = 5.483$ та $n = 5.498$.

Константи в рівнянні Ленгмюра (Γ_{∞} і K) знаходять графічним шляхом, використовуючи лінійну форму рівняння $\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{C}$ (рисунок 3.3).

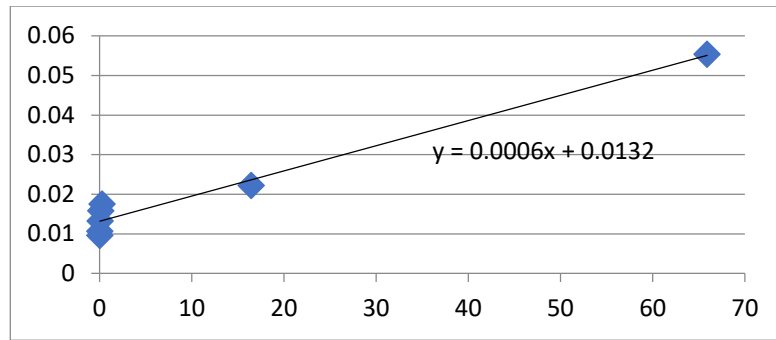


Рисунок 3.3 – Залежність $1/\Gamma - 1/C_{\text{рівн}}$ для арсено-ароматичної сполуки.

Відрізок, що відсікається на осі ординат, рівний $1/\Gamma_{\infty}$. Тангенс кута α рівний $\frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K}$. В подальшому обчислюються наступні показники: гранична адсорбція $\Gamma_{\infty}=75.758$ та константа адсорбційної рівноваги $K=22.002$.

Ізотерма арсено-ароматичної сполуки своєю формою подібна до ізотерми I типу (мономолекулярна Ленгмюрівська адсорбція) за класифікацією Брунауера-Еммета-Теллера [24].

3.2 Сорбційне видалення As(V)

Для сорбційного видалення As(V) використовували модельні розчини широкого діапазону вихідних концентрацій (100-1500 мкг/дм³) за сталої дози сорбенту (110 мг/дм³).

Фільтрат після проведення сорбції проаналізовано та дані для побудови ізотерми наведено в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Експериментальні дані для розрахунку ізотерми адсорбції арсенату із водних розчинів

№	$C_{\text{поч.}}$, мкг/дм ³ (до адсорбції)	$C_{\text{рівн.}}$, мкг/дм ³ (після адсорбції)	Γ , мг/г	$1/\Gamma$, (мг/г) ⁻¹	$1/C_{\text{рівн.}}$, (мкг/дм ³) ⁻¹	$\lg \Gamma$	$\lg C_{\text{рівн.}}$
1	100	0	0,91	1,1	∞	-0,041	-
2	200	0	1,82	0,55	∞	0,26	-
3	400	5	3,591	0,279	0,2	0,555	0,699
4	500	7	4,482	0,223	0,143	0,652	0,845
5	700	50	5,91	0,169	0,02	0,772	1,699
6	900	145	6,864	0,146	0,007	0,837	2,161
7	1100	210	8,091	0,124	0,005	0,908	2,322
8	1500	350	10,455	0,096	0,003	1,019	2,544

$C_{\text{поч.}}$ – початкова концентрація арсенату, мг/дм³;

$C_{\text{рівн.}}$ – рівноважна концентрація арсенату, мг/дм³;

Γ – гранична адсорбція або ємність моношару арсенату, мг/г [25].

Наведена ізотерма адсорбції (рисунок 3.4) демонструє залежність питомої адсорбції від рівноважної концентрації арсенату за температури 15°C та дози дрібнодисперсного суспензійного реагенту 110 мг/дм³.

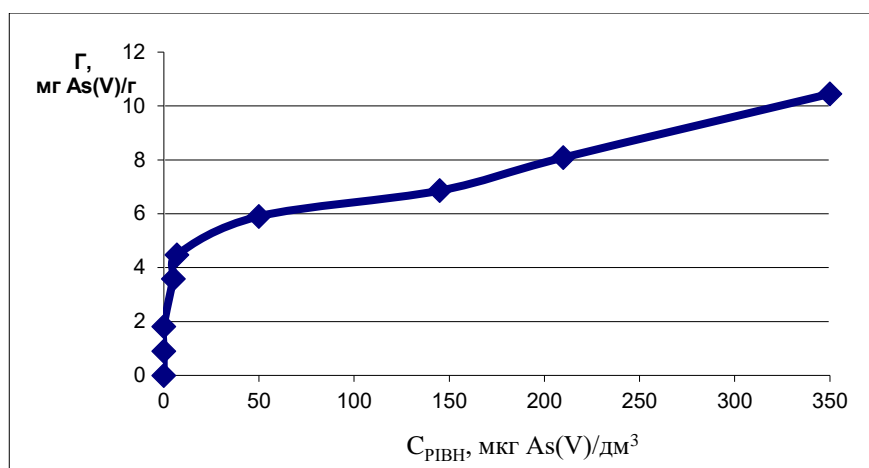


Рисунок 3.4 – Залежність Γ – $C_{\text{РІВН}}$ для арсенату.

Константи в рівнянні Фрейндліха K і n знаходять графічним шляхом, використовуючи лінійну форму рівняння $\lg \Gamma = \lg K + 1/n \cdot \lg C$.

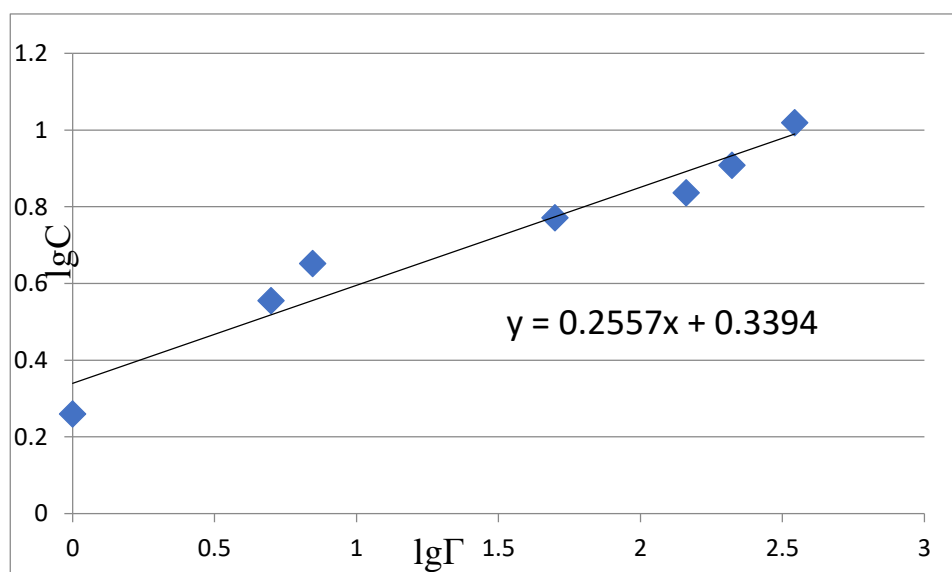


Рисунок 3.5 – Залежність $\lg \Gamma$ – $\lg C_{\text{РІВН}}$ для арсенату, за рівнянням Фрейндліха

З графіку (рисунок 3.5) визначають наступні показники: $\lg K = 0.339$, $K = 1.404$ та $n = 3.911$.

Константи в рівнянні Ленгмюра (Γ_{∞} і K) знаходять графічним шляхом, використовуючи лінійну форму рівняння $\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{C}$ (рисунок 3.6).

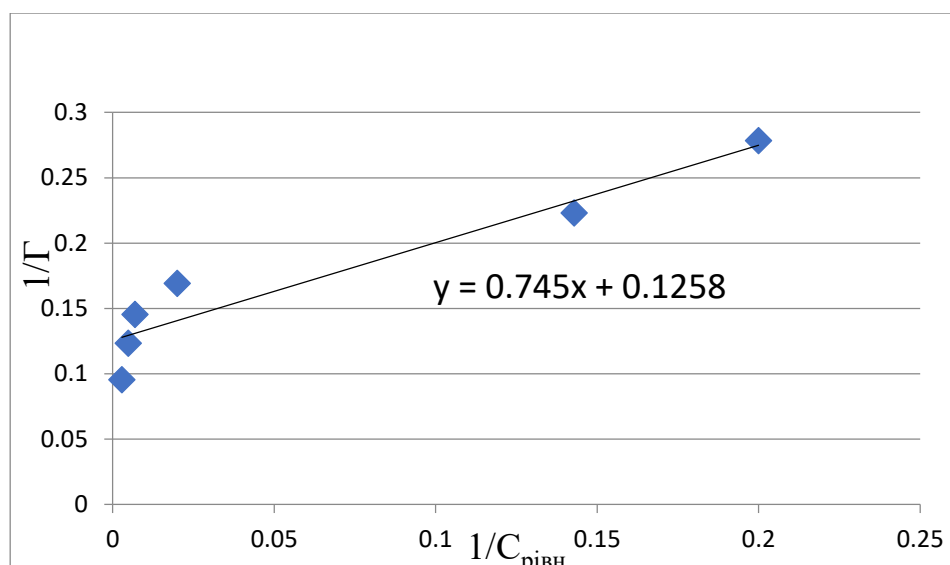


Рисунок 3.6 – Залежність $1/\Gamma - 1/C_{\text{рівн}}$ для арсенату.

Відрізок, що відсікається на осі ординат, рівний $1/\Gamma_{\infty}$. Тангенс кута α рівний $\frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K}$. В подальшому обчислюються наступні показники: гранична адсорбція $\Gamma_{\infty}=7.949$ та константа адсорбційної рівноваги $K=0.169$.

Ізотерма сорбції арсенату подібна до ізотерми I типу (мономолекулярна Ленгмюрівська адсорбція) [22], але демонструє деяку подібність і до ізотерм II типу по класифікації БЕТ, що може бути як результатом похибки експерименту, так і свідчити про наявність макропор, в яких перебігає сорбція. Розміри пор можуть робити неможливим проникнення великої органічної молекули, але бути достатніми для малих неорганічних арсеновмісних компонентів, що може пояснити відмінність форм ізотерм неорганічних та органічних арсеновмісних речовин. Проведення досліджень розміру пор ускладнюється їх розміром.

За класифікацією ізотерм адсорбції з розведених розчинів відноситься до ізотерми типу Н (висока спорідненість – hіgf) [23] та спостерігається при надзвичайно сильній адсорбції за дуже низьких концентрацій (вони перетинаються з віссю ординат). Ізотерми типу Н спостерігаються у випадках, коли має місце хемосорбція, тобто при адсорбції арсенатів на залізовмісних сорбентах має місце утворення практично нерозчинних арсенатів заліза. Але

ізотерма також подібна до ізотерм II типу, що може бути зумовлено накладанням фізичної адсорбції на хемосорбцію.

3.3 Сорбційне видалення As(III)

В серії досліджень вивчали сорбційну здатність сорбенту по відношенню As(V).

Фільтрат після проведення сорбції проаналізовано та дані для побудови ізотерми наведено в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Експериментальні дані для розрахунку ізотерми адсорбції арсеніту із водних розчинів

№	$C_{\text{поч.}}$, мкг/дм ³ (до адсорбції)	$C_{\text{рівн.}}$, мкг/дм ³ (після адсорбції)	Γ , мг/г	$1/\Gamma$, (мг/г) ⁻¹	$1/C_{\text{рівн.}}$, (мкг/дм ³) ⁻¹	$\lg \Gamma$	$\lg C_{\text{рівн.}}$
1	100	0	0,91	1,1	∞	1.1	—
2	200	0	1,82	0,55	∞	0,55	—
3	400	0	3,64	0,279	∞	0,275	—
4	500	5	4,5	0,223	0,2	0,222	0,699
5	700	15	6,227	0,169	0,067	0,161	1,176
6	900	67	7,573	0,146	0,015	0,132	1,826
7	1100	170	8,455	0,124	0,006	0,118	2,231
8	1500	300	10,91	0,096	0,003	0,092	2,477

$C_{\text{поч.}}$ – початкова концентрація арсеніту, мг/дм³;

$C_{\text{рівн.}}$ – рівноважна концентрація арсеніту, мг/дм³;

Γ – гранична адсорбція або ємність моношару арсеніту, мг/г [25].

Наведена ізотерма адсорбції (рисунок 3.7) демонструє залежність питомої адсорбції від рівноважної концентрації арсеніту за температури 15°C та дози дрібнодисперсного суспензійного реагенту 110 мг/дм³.

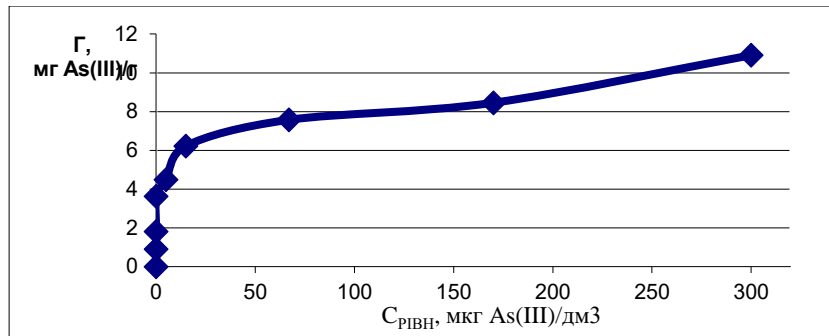


Рисунок 3.7 – Залежність $\Gamma - C_{\text{рiвн}}$ для арсеніту.

Константи в рівнянні Фрейндліха K і n знаходять графічним шляхом, використовуючи лінійну форму рівняння $\lg \Gamma = \lg K + 1/n \cdot \lg C$.

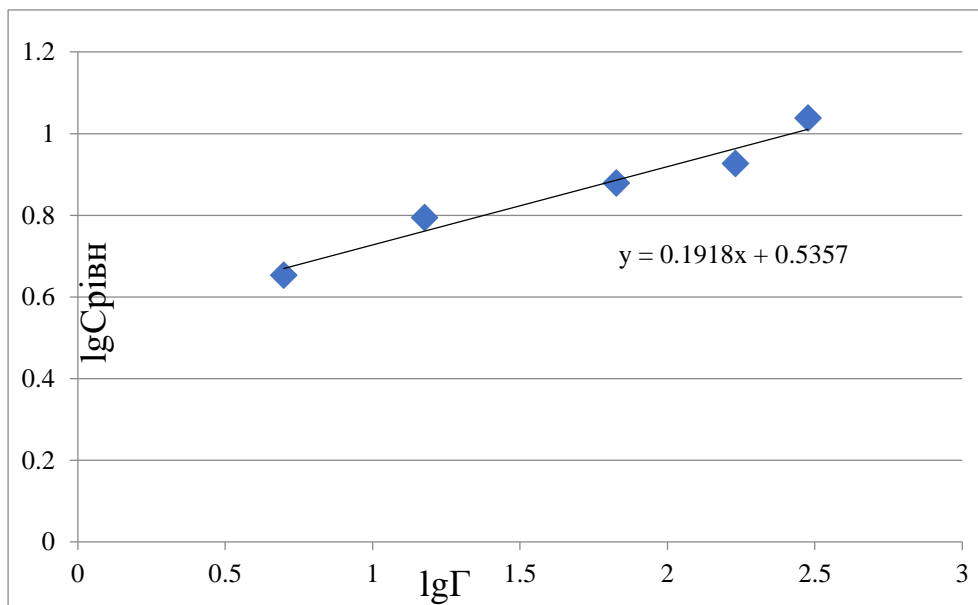


Рисунок 3.8 – Залежність $\lg \Gamma - \lg C_{\text{рiвн}}$ для арсеніту, за рівнянням Фрейндліха

З графіку (рисунок 3.8) визначають наступні показники: $\lg K = 0.551$, $K = 1.773$ та $n = 5.432$.

Константи в рівнянні Ленгмюра (Γ_{∞} і K) знаходять графічним шляхом, використовуючи лінійну форму рівняння $\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{C}$ (рисунок 3.9).

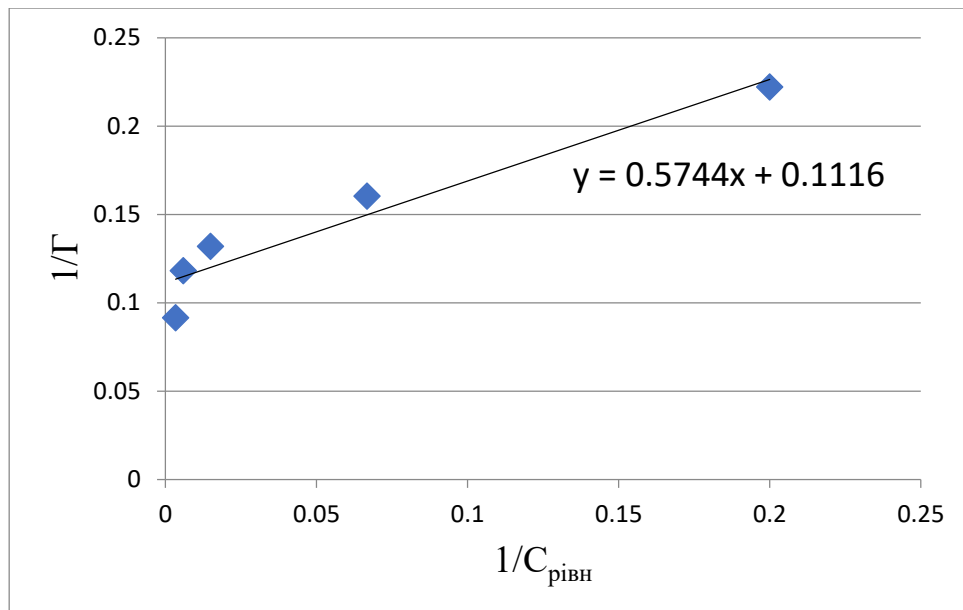


Рисунок 3.9 – Залежність $1/\Gamma - 1/C_{\text{рівн}}$ для арсеніту.

Відрізок, що відсікається на осі ординат рівний, $1/\Gamma_{\infty}$. Тангенс кута α рівний $\frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K}$. В подальшому обчислюються наступні показники: гранична адсорбція $\Gamma_{\infty}=8.961$ та константа адсорбційної рівноваги $K=0.194$.

Ізотерма сорбції арсенату подібна до ізотерми I типу (мономолекулярна Ленгмюрівська адсорбція), але демонструє деяку подібність і до ізотерм II типу за класифікацією БЕТ, що може бути як результатом похибки експерименту, так і свідчити про наявність макропор, в яких перебігає сорбція. Розміри пор можуть робити неможливим проникнення великої органічної молекули, але бути достатніми для малих неорганічних арсеновмісних компонентів, що може пояснити відмінність форм ізотерм неорганічних та органічних арсеновмісних речовин.

За класифікацією ізотерм адсорбції з розведених розчинів побудована ізотерма відноситься до типу Н (висока спорідненість – higf), що спостерігається при надзвичайно сильній адсорбції за дуже низьких концентрацій (вони перетинаються з віссю ординат). Ізотерми типу Н спостерігаються у випадках, коли має місце хемосорбція, тобто при адсорбції арсенітів на залізовмісних сорбентах спочатку відбувається окиснення

арсенітів до арсенатів з подальшим утворенням практично нерозчинних арсенатів заліза. Але має місце також подібність до ізотерм II типу, що може бути зумовлено накладанням фізичної адсорбції на хемосорбцію.

3.4 Дослідження використання сорбенту для захисту від мембранного фоулінгу

Використання мембран є ефективним методом кондиціонування, але явище фоулінгу обмежує їх застосування у водоочищенні. Органічні речовини, що мають місце у великій кількості в природних та стічних водах, спричиняють фоулінг низькотискових мембран. Молекули природних органічних речовин (ПОР). Мембрана не може бути повністю позбавлена від спричиненого ПОР фоулінгу лише за допомогою такого фізичного очищення, як зворотна промивка та повітряне очищення. Для довготривалого стабільного використання мембрани необхідними мірами є комплексний хімічний процес очищення або стадія попереднього видалення органічних речовин [1]. Отже, для ефективного функціонування мембран необхідною є розробка нових методів запобігання фоулінгу, що включатиме моделювання колоїдного фоулінгу мембрани, яке демонструватиме результати співставні з реальним процесом. На даний час фоулінг мембрани часто моделюють за допомогою альбуміну [35], але будова цього білка значно відрізняється від колоїдних домішок природних вод, значну частину яких становлять полісахариди різного походження. Тобто, для моделювання доцільніше використовувати розчини полісахаридів, а не альбуміну. Крохмаль є дешевим полісахаридом, здатним при термічній обробці формувати колоїди. На рисунку 3.10 наведено графіки моделювання колоїдного фоулінга для мембран з ацетату целюлози з пористістю 0,45 мкм для двох режимів.

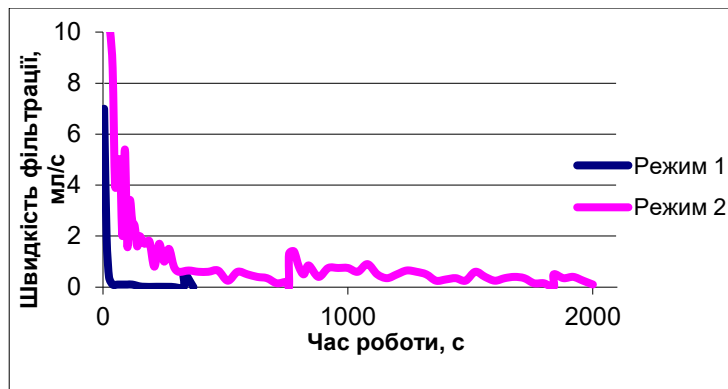
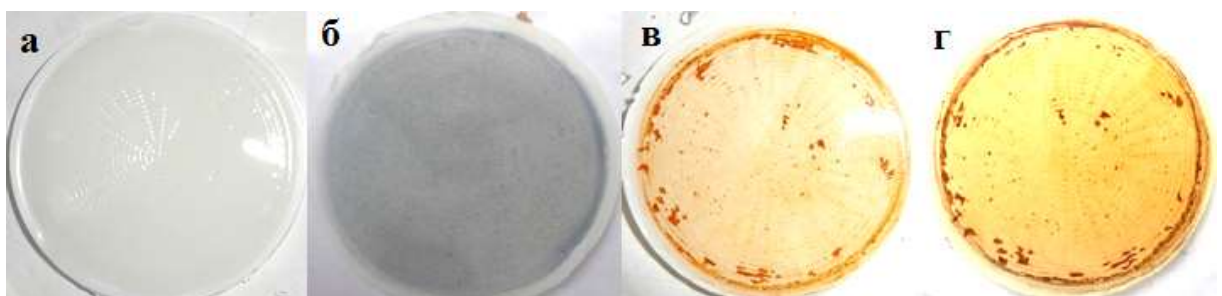


Рисунок 3.10 – Моделювання колоїдного фоулінгу

Досліджування проводились в двох режимах. За режиму №1 через мембрану пропускався 0,015 % розчин крохмалю, а на зворотню промивку витрачалось 30 см³ дистильованої води. А за режиму №2 – 0,00015 % розчин та 60 см³ дистильованої води використовувалось на промивку. Як видно з графіків, спочатку частина крохмалю відмивається при зворотній промивці (різкі стрибки на графіках), але при подальшому пропусканні розчину цього стає недостатньо. Тобто, спостерігається типова для колоїдного фоулінга картина. Це доводить можливість використання розчинів крохмалю для моделювання процесів мембранного фоулінгу.

Дослідження ефективності застосування дрібнодисперсного оксигідроксиду феруму ІІІ в якості сорбенту для захисту від мембранного фоулінгу.

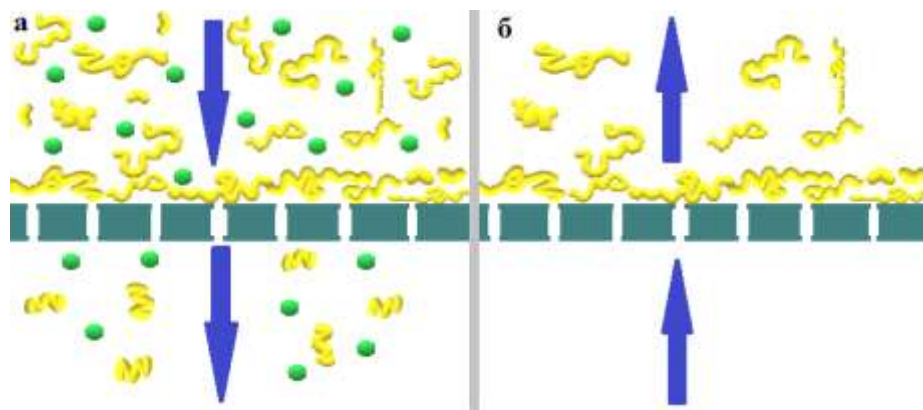


а – відпрацьована мембрана; б – відпрацьована мембрана після нанесення йоду; в – відпрацьована мембрана (з використанням адсорбенту); г - відпрацьована мембрана (з використанням адсорбенту) після нанесення йоду

Рисунок 3.11 – Фотографії відпрацьованих мембран.

Як видно з рисунка 3.11, у випадку використання для захисту мембрани дрібнодисперсного оскигідроксиду феруму (III) не спостерігається посиніння після нанесення розчину йоду на відпрацьовану мембрану, а, отже, застосування цього адсорбенту запобігає колоїдному фоулінгу.

На рисунку 3.12 зображений процес мікрофільтрації без застосування сорбенту.

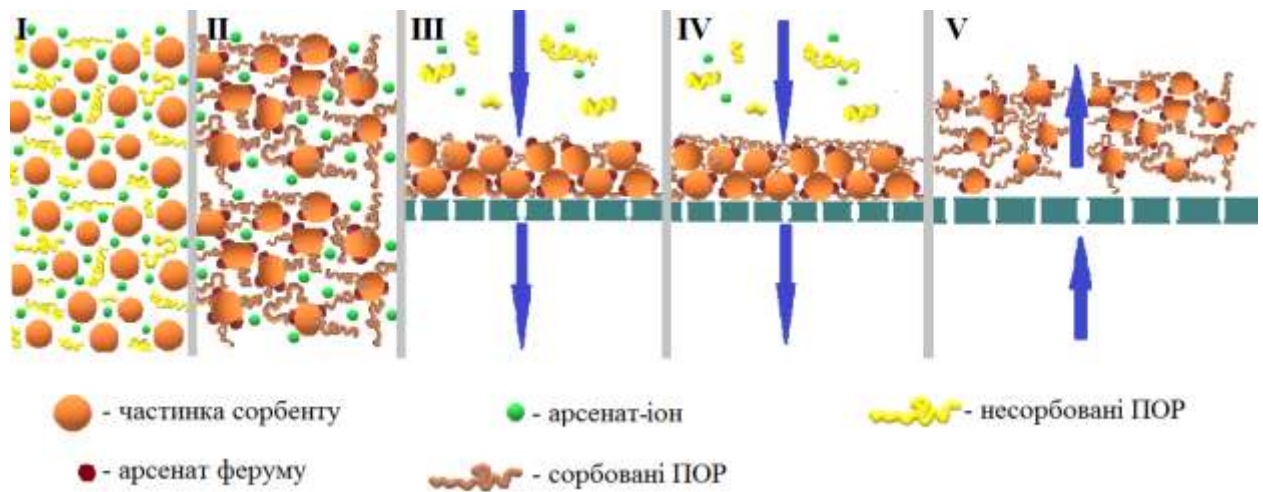


а – проходження арсеніт іонів та природніх органічних речовин в процесі мікрофільтрації; б – відмивка мембрани

Рисунок 3.12 - Механізм мікрофільтраційного очищення.

Перша стадія (рисунок 3.12а) демонструє процес мікрофільтрації, в ході якого велика кількість органічних речовин та всі арсеновмісні неорганічні забрудники проникають через мембрану. Частина колоїдних домішок осідає на поверхні мембрани у вигляді гелю – це так званий колоїдний фоулінг. Друга стадія (рисунок 3.12б) – це зворотня промивка, в ході якої практично не видаляється шар колоїдного фоулінгу.

На рисунку 3.13 зображений процес мікрофільтрації із застосуванням дрібнодисперсного залізовмісного сорбенту.



I – суміш вихідної води та сорбенту; II – сорбція арсенат-іонів та природних органічних речовин сорбентом у суміші; III – процес фільтрування та сорбції на поверхні мікрофільтраційної мембрани; IV – повне відпрацювання сорбенту; V – зворотня промивка мембрани

Рисунок 3.13 - Механізм сорбційно-мікрофільтраційного очищення.

На стадії I відбувається змішування вихідної води та суспензії сорбенту, стадія II демонструє сорбцію забрудників (арсенат іонів та природних органічних речовин) на поверхні частинок сорбенту. Стадія III – це початок мікрофільтраційного процесу, в ході якого відбувається затримання частинок адсорбенту з іммобілізованими на них забрудниками за допомогою мікрофільтраційної мембрани. Розмір пор у цієї мембрани достатній для безперешкодного проходження більшості забрудників, але частинки сорбенту мають значно більший розмір ніж молекули поллютантів та не здатні проходити крізь пори мембрани. Стадія IV ілюструє повне відпрацювання сорбенту. Речовини, що спричиняють колоїдний фоулінг осідають не на поверхні мембрани, а на поверхні сорбенту. Стадія V – це зворотня промивка, частинки сорбенту з іммобілізованими поллютантами легко відділяються від поверхні мембрани зворотнім потоком води. Характеристики мембрани після зворотньої промивки прирівнюються до вихідних на відміну від мікрофільтрації без застосування сорбенту, де характеристики мембрани значно погіршуються після кожного циклу фільтрації. Це доводить

доцільність використання сорбенту для покращення якості очищеної води та захисту від мембранного фоулінгу. Дрібнодисперсний суспензійний оксигідроксид феруму III не лише ефективно захищає мембрану від колоїдного фоулінгу, а й здатний зв'язувати собою велику кількість арсеновмісних забрудників.

4 Принципова схема для очищення води від сполук арсену

На рисунку 4.1 наведена запропонована принципова схема використання дрібнодисперсного суспензійного реагенту у водоочищенні для видалення арсеновмісних речовин різного генезису.

Рекомендується застосування для доочищення індустріальних стічних вод від сполук арсену та, після перевірки на безпечність, для очищення природних арсеновмісних вод у питному водопостачанні.

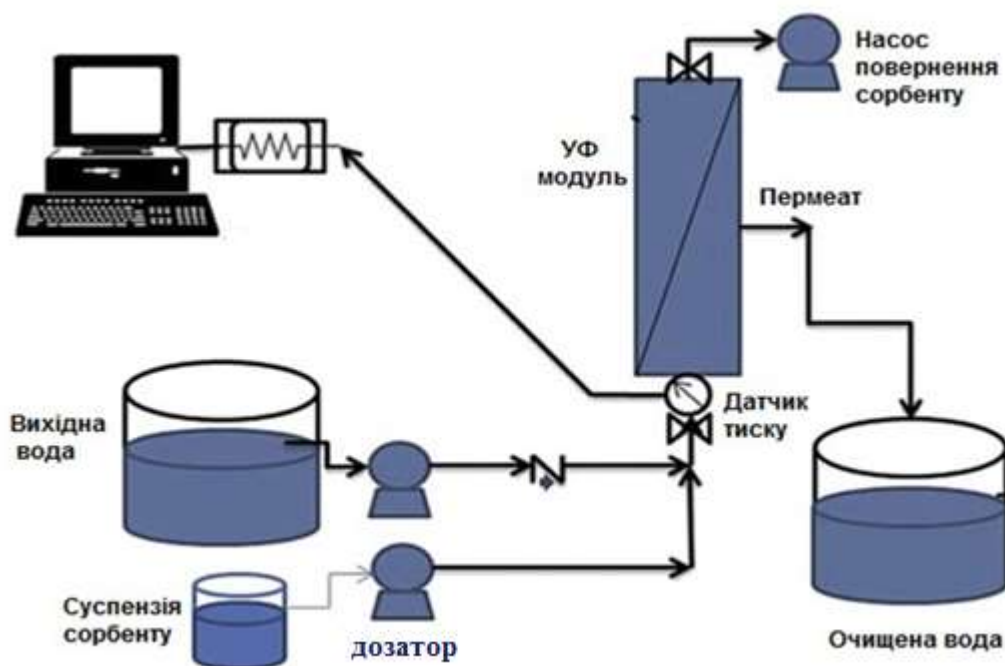


Рисунок 4.1 – Принципова схема використання дрібнодисперсного суспензійного реагенту для очищення води від сполук арсену.

Перед поданням на ультрафільтраційну мембрану вихідна вода проходить через нагнітач для забезпечення підвищеного тиску, також перед УФ відбувається дозування у вихідну воду суспензії сорбенту. Контроль та керування швидкості подачі суспензії сорбенту та вихідної води, а також індикація закупорення мембрани відбувається на пульті керування. Після проходження через мембрану пермеат відводиться до збірника очищеної води, звідки подається на наступну стадію очищення або направляється споживачу,

залежно від вимог очищуваної води. Після відмивки сорбенту від сполук фоулінгу, якщо сорбційна ємність ще не використана в значній мірі, сорбент може подаватись в схему замість свіжого у цілях економії.

5 ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА ВИРОБНИЦТВА

5.1 Аналіз джерел та розрахунок кількості відходів

Суміш води та сорбенту подається на мембранну установку, де затримуються частинки сорбенту з іммобілізованими забрудниками, а також колоїдні речовини і бактерії. Суспензія сорбенту може направлятися на рецикл та подаватися на стадію змішування. У випадку повного відпрацювання сорбенту проводять його утилізацію.

Для процесу зворотньої промивки УФ-мембрану зазвичай піддають досить інтенсивній промивці з водою та залежно від типу забрудника мембрани додають хімічні реагенти такі, як гіпохлорит натрію, кислоту, луг.

Після стадії ультрафільтрації утилізації потребує суспензійний залишок – шлам відпрацьованого сорбенту, насичений різними домішками, зокрема природними органічними сполуками, арсенатами та арсенітами.

Шлам, відмитий від мембрани на 98-99% складається із вологи, тому насамперед необхідно його зневоднити, що може бути виконано завдяки використанню прес-фільтрів, в результаті чого вологість складає вже 60-65 %. Потім його необхідно утилізувати.

5.2 Можливі варіанти екологізації виробництва

Екологічна проблема даного виробництва – утворення залізовмісного шламу після промивки із завищеним значенням вмісту завислих речовин, природних органічних речовин, арсенатів та арсенітів. Через здатність акумулювати вищезгадані небезпечні речовини шлам відносять до II класу небезпеки, тобто надають статусу речовини підвищеної небезпеки.

Для вирішення даної проблеми запропоновано такі методи подальшого використання цього шламу:

- Екобетонування

Відпрацьований сорбент після зневоднення змішують із цементом для подальшого застосування при консервації старих шахт або виготовленні бетонних плит не будівничого призначення, що є економічно вигідним рішенням. Перевагою методу є висока ефективність стабілізації арсенатів внаслідок дії лужного середовища цементу.

- Захисне покриття в суднобудуванні

Відпрацьований шлам внаслідок своєї токсичності запобігає обростанню днищ кораблів, а, оскільки, він має охристе забарвлення, то може використовуватися і в якості фарби. Недоліком є можливе забруднення океанічної акваторії арсеном та сполуками заліза.

- Переробка в арсенат натрію або елементний арсен

Відпрацьований сорбент в сильно кислому середовищі розчиняють в присутності сильного відновника – свіжо одержаного водню. Відбувається відновлення до арсину AsH_3 . Газова фаза очищається пропусканням через фільтр з гідроксидом натрію та ацетатом свинцю. В результаті відповідних реакцій арсен перетворюється в цільову речовину.

Перевагою методу є можливість подальшого використання одержаного арсену або арсенату натрію в інших галузях промисловості. Залишковий залізовмісний розчин після часткової нейтралізації може використовуватись в якості коагулянту при очищенні стічних вод. Недоліком даного методу використання є робота з сильнотоксичним газом AsH_3 , утворення великої кількості відходів та високі економічні затрати.

Також осади водоочищення можливо використовувати в процесах очищення промислових стоків: тим самим покращуються седиментаційні властивості осадів коагуляції, досягається більш повне вилучення цінних інгредієнтів зі стічних вод, підвищується зневоднення і скорочується витрата коагулянтів [14].

5.3 Екологічний моніторинг

Система нагляду та аналізу природних вод складається із відбору проб природної води та її аналізу на вміст арсеновмісних, фосфоровмісних та природних органічних речовин за допомогою спектрофотометра. Необхідність зворотної промивки та СЕВ-промивки визначається за значенням трансмембранного тиску, який знаходиться за допомогою тензодатчика різниці тисків. За попередніми даними, СЕВ-промивку необхідно проводити раз на 3-4 тижні, у випадку коли зворотня промивка не дає задовільного результату. Але моніторинг тиску відбувається в постійному режимі, оскільки він вказує не лише на необхідність СЕВ-промивки, а й на проведення зворотної промивки.

Аналіз очищеної води повинен проводитись систематично. За допомогою датчиків визначається концентрація іонів H^+ та Cl^- , а в лабораторії проводиться аналіз води на залишковий вміст заліза, арсену, органічних речовин, бактеріологічні показники тощо.

Моніторинг проводять відносно вмісту таких речовин у шламів:

- вологість;
- загальний вміст заліза;
- вміст ПОР;
- вміст As.

На даний час існує складність визначення масової концентрації мікрокількості арсену, оскільки точні методи (хроматографічні, мас-спектральні та ін.) зазвичай є високовартісними та потребують складного в обслуговуванні обладнання, а дешевші, наприклад, титриметричний спосіб, у своїй більшості не дають змогу визначати мікродомішки арсену [17, 19, 26]. Розумним компромісом є використання фотометричних методів, які дають змогу визначати низькі концентрації арсену.

Аналіз на вміст заліза, ПОР та As проводиться фотометричним методом.

ВИСНОВКИ

Зростання вмісту природних органічних речовин у водних об'єктах та збільшення концентрації арсену в природних водах призводять до зміни складу сирової води, що робить неефективними існуючі системи водоочисних споруд для підготовки питної води.

Таким чином, існує необхідність в розробці ефективних і безпечних технологій глибокого очищення води від домішок арсену.

На основі літературних даних обрано сорбційно-мембранний метод очистки з використанням дрібнодисперсного суспензійного оксигідроксиду заліза (III) та досліджено його сорбційні, а також розраховано питому та граничну адсорбцію для арсено-ароматичної сполуки, арсенату та арсеніту.

Висока ефективність сорбенту підтверджується значеннями максимальної адсорбції, які становлять 75.758 мг/г для арсено-ароматичної сполуки, 7.949 мг/г для арсенату та 8.961 мг/г для арсеніту.

Процес видалення арсено-ароматичної сполуки перебігає у відповідності з I типом ізотерми адсорбції згідно класифікації Ленгмюра та H типом за класифікацією ізотерм адсорбції з розведених розчинів.

Видалення арсенату та арсеніту має схожі ізотерми адсорбції та перебігає у відповідності з I типом ізотерми адсорбції згідно класифікації Ленгмюра, але демонструє деяку подібність і до ізотерм II типу по класифікації БЕТ, що може бути як результатом похибки експерименту, так і свідчити про наявність макропор, в яких перебігає сорбція. За класифікацією ізотерм адсорбції з розведених розчинів відповідає H типу, але має місце також подібність до ізотерм II типу, що може бути зумовлено накладанням фізичної адсорбції на хемосорбцію. Згідно літературних даних сорбент може ефективно видаляти не тільки арсеновмісні речовини різного генезису, а й гумінові сполуки та теоретично може перешкоджати мембранному фоулінгу. Доцільним є проведення подальших експериментів по використанню дрібнодисперсного суспензійного реагенту для видалення природних органічних речовин та захисту від фоулінгу.

У роботі запропоновано схему використання дрібнодисперсного суспензійного реагенту у водоочищенні для видалення арсеновмісних речовин різного генезису, яка є компактною та не потребує великих реагентних затрат.

Рекомендується застосування для доочищення індустріальних стічних вод від сполук арсену та, після перевірки на безпечність, для очищення природних арсеновмісних вод у питному водопостачанні.

Отже, використання суспензійного дрібнодисперсного адсорбенту для видалення сполук арсену є перспективним, доцільним та актуальним. Подальші дослідження можуть розширити сферу використання адсорбенту. Надалі планується проведення експериментів по дослідженню умов синтезу дрібнодисперсного оксигідроксиду феруму (III) на ефективність сорбції сполук Арсену (III) та (V), а також вдосконалення методів захисту від мембранного фоулінгу в сорбційно-мембранному методі очищення стічних та природних вод.

За матеріалами досліджень опубліковано у співавторстві: наукометричні статті в журналах «Молодий вчений» та «Process Engineering Journal»; тези доповідей на вісьмох наукових конференціях; отримано патент на корисну модель за номером U201710072 «Спосіб синтезу дрібнодисперсного оксигідроксиду заліза (III) для комбінованої сорбційно-мембранної технології водоочищення».

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Літинська М. І. Забруднення природних вод арсеновмісними сполуками: Причини та можливі способи вирішення проблеми / М. І. Літинська, І. М. Астрелін, Н. М. Толстопалова. // Вода та водоочисні технології. – 2016. – С.13-22.
2. Litynska M. I., Tolstopalova N. M., Astrelin I. M. Ways of Arsenic Compounds Getting into Natural Waters / M. I. Litynska, N. M. Tolstopalova, I. M. Astrelin // Environmental Science and Engineering. – 2017. - 3(1). - P. 50-60. Doi: 10.15341/mese(2333-2581)/01.03.2017/007 (наукометрична закордонна)
3. Корчуганова, О. М. Синтез дрібнодисперсних оксигідроксидів заліза (III): карбамідне осадження [Text] / О.М. Корчуганова, О.Л. Овсієнко, К.Р. Абузарова // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2014. – №6(98). – С. 115-119.
4. Літинська М.І., Астрелін І.М., Толстопалова Н.М. Сорбенти для видалення сполук арсену з природних вод / М.І. Літинська, І.М. Астрелін, Н.М. Толстопалова // VII Міжнародна науково-технічна конференція [«Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження»], 30 вересня – 2 жовтня 2015 р., Дніпропетровськ: Збірник матеріалів. – 2015.- С.148.
5. Літинська М.І., Астрелін І.М., Толстопалова Н.М. Арсеновмісні мінерали як джерело сполук арсену в природних водах / М.І. Літинська, І.М. Астрелін, Н.М. Толстопалова // Друга Всеукраїнська науково-практична конференція за міжнародною участю [«Екологічні проблеми природокористування та охорона навколишнього середовища»], 21-23 жовтня 2015 р., Рівне: Збірка матеріалів. – 2015- С. 113-114.
6. Litynska M. I., Astrelin I. M., Tolstopalova N. M. Ways of Arsenic Compounds Getting into Natural Waters / M. Litynska, I. Astrelin, N. Tolstopalova // III Міжнародна науково-практична конференція [«Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»], 28-30 жовтня 2015 р., Київ: Збірка матеріалів. – 2015-С. 27-29.

7. Літинська М.І., Тихонюк О.Ю., Кирій С.О. Червоний шлам як сорбент очищення води від сполук арсену / М.І. Літинська, О.Ю. Тихонюк, С.О. Кирій // VI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 20-22 квітня 2016 р., Київ: Збірник тез доповідей учасників. – 2016. – С. 204-205.
8. Litynska M. I., Tolstopalova N. M., Astrelin I. M. Removal of As (V) Compounds from the Aquatic Phase by Coagulation / M. I. Litynska, N. M. Tolstopalova, I. M. Astrelin // XIX Міжнародна науково-практична конференція [«Екологія. Людина. Суспільство»], 12-13 травня 2016 р., Київ: Збірник матеріалів. – 2016.- С. 140-141.
9. Litynska M. I., Tolstopalova N. M., Astrelin I. M. Neutralization of arsenic pollutants of natural waters by converting them into insoluble form / M. I. Litynska, N. M. Tolstopalova, I. M. Astrelin // IWA Specialist Conference. Advances in particle science and separation: Meeting tomorrow's challenges, 22-24 June 2016, Oslo, Norway: Proceedings. – 2016. – 435-437 pp.
10. Літинська М. І. Вплив температури прожарювання на властивості продуктів дегідратації гідроксидів феруму (III) / М. І. Літинська // Наукова конференція молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України (Київ, 17 – 18 листопада 2016 року). Збірник тез доповідей. – 2016. – С. 46–47.
11. Litynska M. I. The effect of the drying mode on the selectivity of iron-containing adsorbents / M. Litynska // Хімія та сучасні технології. VIII Міжнародна науково-технічна конференція, 26-28 квітня 2017 р., Дніпро: Збірник матеріалів. – 2017. – С.97-98.
12. Litynska M. I., Antoniuk R.I., Tolstopalova N. M., Astrelin I. M. Iron (III) oxyhydroxide and iron (III) oxide as adsorbents for arsenic (V) removal from water phase / M. I. Litynska, R. I. Antoniuk, N. M. Tolstopalova, I. M. Astrelin // V Міжнародна науково-практична конференція [«Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»], 26-27 жовтня 2017 р., Київ: Збірка матеріалів. – 2017. – С.40-41.

13. Litynska M. I., Antoniuk R.I., Tolstopalova N. M., Astrelin I. M. Influence of carrier type on arsenic (V) removal by activated carbon-iron (III) oxyhydroxide adsorbents / M. I. Litynska, R. I. Antoniuk, N. M. Tolstopalova, I. M. Astrelin // Наукова конференція молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України (Київ, 16 – 17 листопада 2017 року). Збірник тез доповідей. – 2017. – С. 37-39.
14. Європейська комісія. (1998). Рада Директиви 98/83/EC і 31(November 1998), 1-32. <http://DOI.org/2004R0726> - v. 7 05.06.2013
15. Litynska M. I., Tolstopalova N. M., Astrelin I. M. Neutralization of arsenic pollutants, contained in natural waters: The theoretical analysis of solubility of some arsenates and optimization of the processes // J. Water Environ. Nanotechnol.. – 2017. - 2(1). - P. 1-8. DOI:10.7508/jwent.2017.01.001
16. Benjamin M. M. Method for removing contaminants from liquids using membrane filtration in combination with particle adsorption to reduce fouling [Text] / M. M. Benjamin, Y.-J. Chang, J. Kim, Z. Cai // United States Patent US 8070951B2 – 2011. – 12 p.
17. Літинська М. І. Використання арсено-ароматичних сполук в моделюванні арсеновмісних вод / М. І. Літинська, Р. І. Антонюк, Н. М. Толстопалова, І. М. Астрелін // Молодий вчений. — 2017. — №9(49). – С. 463-466.
18. Litynska M. I., Tolstopalova N. M., Astrelin I. M. Influence of preparation conditions on As(V) sorption efficiency applying activated carbon doped by iron oxyhydroxide // 5th International Water Forum [«Water Resources and Climate»]. Minsk. Republic of Belarus. – 2017. – P. 59-62.
19. Litynska M. I. Powder iron-containing adsorbents for arsenic removal: influence of heating / M. I. Litynska, R. I. Antoniuk, N. M. Tolstopalova, I. M. Astrelin // Process Eng. J. — 2017. — №1(2). – P. 68-72.
20. Litynska M. I., Antoniuk R.I., Tolstopalova N. M., Astrelin I. M. Корисна модель U201710072 Спосіб синтезу дрібнодисперсного оксигідроксиду заліза

(III) для комбінованої сорбційно-мембранної технології водоочищення — 2017. – С. 6-9.

21. Litynska M. I., Maletsky Z. V. Characterization of iron-based fine particle adsorbents // Ukrianian-Polish Scientific Conference [«Membrane and sorption processes and technologies»]. — 2017. — 67-69 P.

22. Chemie Mania [Електронний ресурс] / Изотермы адсорбции. Уравнение Лэнгмюра. Уравнение Фрейндлиха — Режим доступа: https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:eb3ba2f9c8c475fb7/index.html, вільний. — Мова. рос.

23. СумГУ [Електронний ресурс] / Аналитическая и физколлоидная химия — Режим доступа: https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/index.html, вільний — Мова. рос.

24. Кукушкина I. I., Митрофанов А.Ю. Коллоидная химия — учебное пособие [Электронный ресурс] — 2009.— С. 185.

25. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. — Новосибирск: Наука, 1999. — 470 с.

26. Немодрок А. А., Аналитическая химия мышьяка: Аналитическая химия элементов / А. А. Немодрок, — М.: Наука, 1976, — 244 с.

27. Вредные вещества в промышленности: справочник для химиков, инженеров и врачей: в 3 т. / Под ред. Н. В. Лазарева и Э. Н. Левиной. — Л.: Химия, - 1976. - Т. 2. Органические вещества. — 624 с.

28. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде. Справочник. — Л.: Химия, 1975. — 455 с.

29. Екологія міста [Текст]: учебник /общ. ред Ф.В. Стольберг, науч. ред. В.Н. Ладыженский — К: Либра 2000 — 464 с. - ISBN 966-7035-29-8.

3. Білявський Г.О Основи екології: теорія та практикум: навчальний посібник / Г.О.Білявський, Л.І.Бутченко, В.М.Навроцький. - К: Лібра, 2002 — 35 с.- ISBN 966-7035-42-5.

30. Технологія та обладнання одержання питної та технічної води: Фізико-хімічні основи і алгоритми розрахунків процесів водопідготовки

[Електронний ресурс]: навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» / Н.М. Толстопалова, А.Л. Концевой, І.В. Косогіна, С.А. Концевой ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 5,347 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 130 с.

31. Мартынова О.И. Водоподготовка. Расчеты на персональном компьютере [Текст] / О.И. Мартынова, А.В. Никитин, В.Ф. Очков. - М.: Энергоатомиздат. - 1990. - 216 с.

32. Запольський А.К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод [Текст] / А.К. Запольський, Н.А. Мішкова-Клименко, І.М. Астрелін та ін. – К.: Лібра, 2000. – 552 с. ISBN 966-7035-28-X.

33. Николадзе Г.И. Водоснабжение / Г.И. Николадзе. – М.: Стройиздат, 1989. – 496 с.

34. Кульский Л.А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды / Л.А. Кульский. – К.: Наук. думка, 1981. - Т.1. – 490 с., Т.2. – 510 с.

35. Белан Ф.И. Водоподготовка: Расчеты, примеры, задачи [Текст] / Ф.И. Белан. – М.: Энергия, 1980. – 256 с.

36. Когановский А.М. Очистка промышленных сточных вод / А.М. Когановский, Л.А. Кульский, Е.В. Сотникова, В.Л. Шмарук. – К.: Техніка, 1974. – 257 с.

37. Брик М.Т. Енциклопедія мембран. У 2-х томах. – К.: Вид. дім «Києво-Могилянська академія», 2005. – Т.1 – 658 с. ISBN 966-518-340-0.

38. Хенце М. Очистка сточных вод: Пер. с англ / М. Хенце, П. Армоэс, Й. Ля-Кур-Янсен. – М.: Мир, 2006. – 480 с. ISBN 5-03-003771-3.

39. Фізико-хімічні методи очищення води. Керування водними ресурсами / Під редакцією І. М. Астреліна та Х. Ратнавіри. – К.: «Друкарня Вольф», 2015. – 577 с. (Physical-chemical methods of water purification. Managing water / Edited by I.M. Astrelin and H. Ratnaviry. - K.: "Printing Wolf", 2015.- 577 p.)

40. Запольский А.К. Водопостачання, водовідведення та якість води : Підручник – К.: Вища школа, 2005. – 671 с. ISBN 966-642-234-4.

41. Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. – М.: ДеЛи принт, 2004. –301 с. ISBN 5-94343-066-0.
42. U.S. Food and Drug Administration (1 Oct 2013). «FDA response to citizen petition on arsenic-based animal drugs» <https://www.fda.gov/AnimalVeterinary/SafetyHealth/ProductSafetyInformation/ucm370568.htm>
43. Joshi T. P., Zhang G., Jefferson W. A., Perfilov A. V., Liu R., Liu H. & Qu J. (2017). Adsorption of aromatic organoarsenic compounds by ferric and manganese binary oxide and description of the associated mechanism. Chemical Engineering Journal, 309 (October), 577-587. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.044>
44. Y & Jhung S. H. (2017). Adsorption of organic arsenic acids from water over functionalized metal- organic frameworks. Journal of hazardous materials, 335, 162-169. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.04.044>
- 45.. Hu J., Tong Z., Hu Z., Chen G. & Chen T. (2012). Adsorption of roxarsone from aqueous solution by multi- walled carbon nanotubes. Journal of Colloid and Interface Science, 377(1), 355-361. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.03.064>
46. Joshi et al. (2016). Adsorption of aromatic organoarsenic compounds by ferric and manganese binary oxide and description of the associated mechanism. Chemical Engineering Journal, 309, 577-587. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.084>
47. Czaplicka et al. (2014). Photo-oxidation of p-arsanilic acid in acidic solutions: Kinetics and the identification of by-products and reaction pathways. Chemical Engineering Journal, 243, 364-371. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.016>
48. Xie X., Hu Y. & Cheng H. (2016). Rapid degradation of p-arsanilic acid with simultaneous arsenic removal from aqueous solution using Fenton process. Water Research, 89 (November), 59-67. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.037>

49. Lin J. B., Yuan S., Wang W., Hu Z. H. & Yu H. Q. (2016). Precipitation of organic arsenic compounds and their degradation products during struvite formation. *Journal of Hazardous Materials*, 317 (October), 90-96. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.057>
50. Arroyo-Abad U., Mattusch J., Moeder M., Elizalde-Gonzalez M. P., Wennrich R. & Matysik F.-M. (2011). Identification of roxarsone metabolites produced in the system: Soil-chlorinated water-light by using HPLC-ICP- MS/ESI-MS, HPLC-ESI-MS/MS and High Resolution Mass Spectrometry (ESI-TOF-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(1), 171-177. <http://doi.org/10.1039/c0ja00105h>
51. Westgard J. O. (2010). Basic QC Practices. Training in Statistical Quality Control for Medical Laboratories. (P. L. Barry & J. Carr, Eds.) (3th ed.). Madison: Westgard QC, Inc.16.10.084
52. Адсорбция органических веществ из воды / [А.М. Когановский, Н.А.Клименко, Т.М. Левченко и др.]. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
53. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
54. Грег С. Адсорбция. Удельная поверхность / С. Грег, К. Синг ; перевод с англ. А. П. Карнаухова. – М.: Мир, 1984. – 310 с.
55. Кинле Х. Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер; перевод с нем. Т. Б. Сергеевой. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
56. Тарковская И.А. Окисленный уголь. – К.: Наук. думка, 1981. – 200 с.
57. Когановский А. М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод /А. М. Когановский ; АН УССР, Ин-т коллоид. химии и химии воды им. А. В. Думанского. – К. : Наук. думка, 1983. – 240 с.
- 58.Новый справочник химика [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://chemanalytica.com/book/novyuy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/05_syre_i_produkty_promyshlennosti_organicheskikh_i_neorganicheskikh_veshchestv_chast_I/5941. – Назва з екрана. – Мова укр.

59. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов: учеб. пособие / А. П. Карнаухов. – Н. : Наука, 1999. – 470 с.
60. Толмачев А. М. Адсорбция газов, паров и растворов: монография / А. М. Толмачев. – М. : Изд. группа «Граница», 2012. – 241 с.
61. Давыдов С. Ю. Диффузия и адсорбция в гетерогенных системах: учеб. пособие / С. Ю. Давыдов, Л. П. Ефименко, А. И. Мамыкин, В. А. Мошников. – СПб. : Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2001. – 48 с.
62. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники: учеб. пособие / Н. В. Кельцев. – М. : Химия, 1984. – 592 с.
63. Грег С. Адсорбция. Удельная поверхность: монография / С. Грег, К. Синг. – М. : Мир, 1984. – 310 с.
64. Кинле Х. Активные угли и их промышленное применение: монография / Х. Кинле, Э. Бадер. – Л. : Химия, 1984. – 216 с.
65. Фенелонов В. Б. Пористый углерод: монография / В. Б. Фенелонов. – Н. : Ин-т катализа, 1995. – 518 с.
66. Тарковская И. А. Окисленный уголь: монография / И. А. Тарковская – Киев : Наук. думка, 1981. – 200 с.
67. Когановский А. М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод: монография / А. М. Когановский. – Киев : Наук. думка, 1983. – 240 с.
68. Когановский А. М. Адсорбция растворенных веществ: учеб. пособие / А. М. Когановский, Т. М. Левченко, В. А. Кириченко. – Киев : Наук. думка, 1977. – 222 с.
69. Колышкин Д. А. Активные угли: справочник / Д. А. Колышкин, К. К. Михайлова. – М. : Химия, 1972. – 57 с.
70. Серпионова Е. Н. Промышленная адсорбция газов и паров: учеб. пособие / Е. Н. Серпионова. – М. : Высш. школа, 1969. – 416 с.
71. Leon C. A. Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces Chapter / C. A. Leon, L. R. Radovic // Chemistry and Physics of Carbon. – 1994. – № 1. – P. 213–310.

72. Киселев В. Я. Адсорбция на границе раздела твердое тело – раствор: учеб. пособие / В. Я. Киселев, В. М. Комаров. – М. : МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2005. – 81 с.
73. Джесси Р. Адсорбция: монография / Р. Джесси, К. Рональд. – NY : VSD, 2015. – 54 с.
74. URL: <<http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/20170406.html>> (28.10.2009)
75. URL: <<http://refleader.ru/poljgeujgpolyfs.html>> – Технологія попереднього очищення води (11.10.2015)