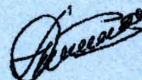


628.0(045)
131

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ

ІВАНО-ФРАНКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ НАФТИ І ГАЗУ

Петрушка Ігор Михайлович



УДК 621.039+66.081.3+
661.183.55+546.36+546.42

**НАУКОВО-МЕТОДОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ
ТЕХНОЛОГІЙ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД СОРБЕНТАМИ
МІНЕРАЛЬНО-СИРОВИННОЇ БАЗИ УКРАЇНИ**

21.06.01 – екологічна безпека

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Івано-Франківськ – 2013

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному університеті "Львівська політехніка"
Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України

Науковий консультант:

доктор технічних наук, професор
Мальований Мирослав Степанович,
Національний університет "Львівська політехніка"
Міністерства освіти і науки, молоді та спорту
України, завідувач кафедри прикладної екології та
збалансованого природокористування.

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Шмандій Володимир Михайлович,
Кременчуцький Національний університет ім. Михайла
Остроградського Міністерства освіти і науки, молоді
та спорту України, декан факультету природничих
наук, завідувач кафедри екологічної безпеки та
організації природокористування;

доктор технічних наук, професор
Пляцук Леонід Дмитрович,
Сумський державний університет Міністерства
освіти і науки, молоді та спорту України, завідувач
кафедри прикладної екології;

доктор технічних наук, професор
Волошкіна Олена Семенівна,
Київський Національний університет будівництва і
архітектури Міністерства освіти і науки, молоді та
спорту України, декан санітарно-технічного
факультету.

Захист відбудеться "28" лютого 2013 р. об 11⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 20.052.05 у Івано-Франківському національному технічному університеті нафти і газу Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України за адресою: 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, конференц-зал бібліотеки, Україна.

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу, за адресою: 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15.

Автореферат розісланий "___" _____ 2013 року.

Вчений секретар спеціалізованої

вченої ради Д 20.052.05



В.Р. Хомин



ГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

роботи. Разом із невинним збільшенням обсягів господарської діяльності людини зростають також обсяги скидання забруднених вод. Хоча за останні десятиліття на підприємствах країни введено в дію велику кількість очисних споруд, проте технології, які використовуються сьогодні здебільшого морально застарілі та малоефективні, а недостатньо очищені стоки, які потрапляють у гідросферу, створюють істотну екологічну небезпеку. Тому постала нагальна потреба в розробленні сучасних високоефективних технологій комплексного очищення стічних вод від небезпечних для довкілля забруднень за умови мінімальних затрат, але з досягненням максимального ступеня очищення. Повною мірою це стосується і стоків, забруднених барвниками, органічними розчинниками та радіонуклідами, які є одними із найнебезпечніших для гідросфери. До того ж мінерально-сировинна база України представлена багатьма мінералами (природні цеоліти, глауконіти, бентоніти, палигорськіти), які мають розвинену пористу структуру, володіють адсорбційними та іонообмінними властивостями і можуть з успіхом використовуватись у природоохоронних технологіях для сорбційного очищення стоків. Перспективність використання природних адсорбентів у технологічних процесах очищення стоків зумовлена не тільки їх достатньо високою адсорбційною ємністю, але й існуванням ефективних методів покращення адсорбційних властивостей мінералів та природи їх поверхні модифікуванням, широким розповсюдженням в надрах України та промисловим розробленням великої кількості родовищ природних адсорбентів, невисокою вартістю мінералів. Використані природні адсорбенти доволі часто не потребують регенерації (насичені вилученим компонентом сорбенти отримують нові якісні характеристики і часто можуть використовуватись в інших технологіях).

Однак ефективне адсорбційне очищення стоків, забруднених сумішшю органічних розчинників, унеможливає забезпечення необхідного ступеня очищення, оскільки у цьому випадку відбувається селективна адсорбція, яка залежить від адсорбційної активності адсорбенту щодо забрудника, що у підсумку знижує ефективність очищення стоків. Перспективним у цьому випадку є використання промислової рідинної хроматографії (селективної сорбції), яка дає змогу очищати полікомпонентні стоки з виділенням окремих компонентів-забрудників (зокрема, органічних розчинників).

На основі наведеного можна стверджувати, що дослідження, скеровані на ґрунтовне вивчення питань, пов'язаних з ефективним методом адсорбційного очищення забруднених рідинних середовищ природними сорбентами, є актуальними і дають можливість мінімізувати екологічну небезпеку від забруднення гідросфери органічними барвниками та розчинниками і радіонуклідами.

Зв'язок роботи із науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась за тематикою науково-дослідницької роботи кафедри "Екологія та охорона навколишнього середовища" Національного університету "Львівська політехніка" з проблеми. "Природоохоронні технології очищення

рідинних середовищ адсорбційними (селективними) методами", № державної реєстрації 0111U003993-2012-ЕК-3.

Мета і завдання досліджень. Метою роботи є розроблення науково-методологічних основ екологічно безпечних технологій очищення стічних вод сорбентами мінерально-сировинної бази України.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- провести оцінку екологічної безпеки забруднення довкілля барвниками, органічними розчинниками та радіонуклідами, оцінити перспективу застосування природних сорбентів в адсорбційних процесах та проаналізувати існуючі теоретичні моделі адсорбції в системі тверде тіло-рідина;
- розробити класифікацію об'єктів очищення та природних дисперсних сорбентів, що можуть застосовуватись в екологічно безпечних технологіях очищення стічних вод;
- закласти теоретичні засади моделювання процесів очищення рідинних середовищ адсорбцією на природних сорбентах та запропонувати математичну модель процесу адсорбції для визначення лімітуючої стадії процесу на основі розрахунку зовнішньо- та внутрішньодифузійних параметрів;
- теоретично та експериментально дослідити процес кислотного модифікування бентонітів та встановити оптимальні умови його перебігу, для інтенсифікування процесу сорбції забрудника із стічних вод;
- провести дослідження структури природного глинистого мінералу Язівського родовища сірки та зразків мінералу модифікованого фероціанідами та гідроксидами перехідних металів;
- експериментально та теоретично дослідити кінетику адсорбції органічних барвників на природних дисперсних сорбентах та запропонувати принципово нову технологічну схему очищення;
- дослідити перспективність використання природних та модифікованих сорбентів для очищення стоків від органічних розчинників, встановити значення кінетичних коефіцієнтів процесу та запропонувати принципову технологічну схему очищення стоків;
- дослідити кінетику сорбції цезію та стронцію з рідких радіоактивних відходів на модифікованих глинистих мінералах та встановити оптимальні умови перебігу цього процесу;
- провести ідентифікацію експериментальних даних адсорбції радіонуклідів існуючим теоретичним ізотермам сорбції;
- встановити вплив фонових електролітів, конкуруючих іонів, продуктів корозії обладнання та вмісту ПАР на сорбційне вилучення Cs-137 та Sr-90 із рідких радіоактивних відходів;
- дослідити аспекти використання рідинної хроматографії в промислових умовах для розділення суміші органічних розчинників та запропонувати принципову нову технологічну схему процесу.

Об'єкт досліджень – екологічна небезпека, яка формується стоками, забрудненими барвниками, органічними розчинниками та радіонуклідами.

Предмет дослідження – процеси очищення стічних вод шляхом адсорбції барвників, органічних розчинників та радіонуклідів на природних та модифікованих дисперсних сорбентах, їх статична активність та кінетичні закономірності, а також процес розділення багатокомпонентної системи органічних розчинників методом селективної адсорбції (промислової хроматографії).

Методи дослідження ґрунтуються на системному науково-обґрунтованому аналізі теоретичних досліджень, моделюванні та прогнозуванні. Структурний аналіз сорбентів здійснювали рентгенофазовим методом, методом інфрачервоної спектроскопії та електронної мікроскопії. Аналіз вмісту компонентів у процесі дослідження сорбції проводили атомно-емісійним, мас-спектрометричним, рідинно-сцинтиляційним, рідинно-хроматографічним, гамма-спектрометричним методами. Обробку та візуалізацію експериментальних даних виконували за допомогою пакетів прикладних програм: Microsoft Excel; Statistica 7.0; Origin 8.0.

Наукова новизна одержаних результатів:

- вперше для забезпечення екологічної безпеки у гідросфері встановлено лімітуючі стадії адсорбції органічних барвників, розчинників та радіонуклідів із стічних вод природними та модифікованими сорбентами шляхом аналізу зовнішньодифузійних параметрів, встановлених на основі теорії локальної ізотропної турбулентності для апаратів з механічними перемішувальними пристроями та внутрішньодифузійних, встановлених із використанням експериментально визначених ефективних коефіцієнтів внутрішньої дифузії;
- вперше для забезпечення ефективності використання модифікованих сорбентів у технологіях управління екологічною безпекою встановлено кінетичні закономірності кислотного модифікування бентонітів (в апараті з мішалкою та в кульовому млині), вплив на кінетику процесу режимних параметрів (температури, гідродинамічного режиму, концентрації сульфатної кислоти), що забезпечує максимальну активність сорбенту в подальшій адсорбції;
- вперше з метою очищення стоків від забруднень та забезпечення екологічної безпеки у гідросфері науково обґрунтовано застосування процесу адсорбції органічних барвників (аніонного червоного 8С та активного алого 4Ж) на природних дисперсних сорбентах та встановлено оптимальні умови реалізації цього процесу;
- вперше науково обґрунтована ефективність сорбції іонів цезію та стронцію на природному та модифікованому фероціанідами і гідроксидами перехідних металів глинистому мінералі Язівського родовища сірки;
- подальшого розвитку набули методи очищення забруднених органічними розчинниками стоків: адсорбційний із застосуванням природних дисперсних сорбентів для монозабруднених стоків та хроматографічний - для розділення багатокомпонентної суміші забруднювачів.

Практичне значення одержаних результатів:

На основі теоретичних та експериментальних досліджень розроблені нові та удосконалені існуючі технології управління екологічною безпекою:

1. Кислотного модифікування природних сорбентів (бентонітів Ільницького родовища) у реакторі з мішалкою періодичної дії для очищення стоків від

органічних барвників (активного алого 4ЖТ та аніонного червоного 8С) та від органічних розчинників (гексану).

2. Модифікування бентонітів суміщенням процесів помелу та кислотного модифікування у реакційно захищеному кульовому млині з метою підвищення їх адсорбційної здатності стосовно забрудників.
3. Модифікування глинистого мінералу Язівського родовища сірки фероціанідами та гідроксидами перехідних металів із руйнуванням карбонатної складової та утворенням фаз фероціанідів заліза (III), міді (II), міді (II)-калію, а також гідроксидів титану (IV), стануму (IV) та стибію (V).
4. Дезактивації рідких радіоактивних відходів від Cs-137 та Sr-90 модифікованими глинистими мінералами утворенням стабільних комплексів на поверхні глинистої матриці, що не піддаються руйнуванню у кислому середовищі.
5. Розділення суміші органічних розчинників у хроматографічній колоні високого тиску методом рідинної хроматографії.

Практична реалізація одержаних у дисертаційній роботі результатів полягає у використанні проектних розробок на дослідно-промислових та виробничих установках Сумським державним науково-дослідним інститутом мінеральних дробив та пігментів, ТЗОВ „Науково-виробничою фірмою „Реагент” (м. Новий Розділ, Львівської обл.); ВАТ „Нафтопереробним комплексом Галичина” (м. Дрогобич); ВАТ „Інститутом гірничохімічної промисловості” (м. Львів), а також у навчальному процесі Національного університету «Львівська політехніка», що підтверджується відповідними актами.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі стану проблеми, формуванні та розробленні ідеї та теми дисертації, розробленні наукових положень, у математичному моделюванні процесу модифікування природних дисперсних сорбентів, кінетики адсорбції забрудників на природних дисперсних сорбентах у нативній та модифікованій формі, розробленні методик експериментальних досліджень та адаптації методик аналізу до умов експериментів, створенні експериментальних установок та проведенні лабораторних експериментальних досліджень і виробничих випробувань.

Обговорення, аналіз та узагальнення результатів досліджень проведені з науковим консультантом д.т.н., проф. М. С. Мальованим.

Апробація результатів досліджень. Основні положення дисертаційної роботи доповідались на: науковій конференції “Mikrozanieczyszczenia w srodowisku czlowieka”, Ченстохова, (Польща), 2003; XI науково-технічній конференції “Екологія и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов”, м. Бердянськ, 2003; VIII Міжнародній науково-практичній конференції “Проблеми управління якістю підготовки фахівців - екологів у світлі інтеграції освіти України в європейський простір та перспективи природоохоронні технології”, м. Львів, 2003; XIII Міжнародній науково-технічній конференції “Екологія и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов”, м. Алушта, 2005; Міжнародній науковій конференції «Proces integration and Modeling Chromatography Processes», Rzeszow-Bogushlawa, (Польща), 2004; Міжнародній науковій конференції «Inzynieria chemiczna i procesowa»,

Wroclaw, (Польща), 2004; V Міжнародній науковій конференції аспірантів та студентів «Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів», м. Донецьк, 2006; Міжнародній науковій конференції «Мембранні та сорбційні процеси і технології», м. Київ, 2007; XV Міжнародній науково-технічній конференції «Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов», м. Бердянськ, 2007; XIX загальнопольській конференції «Inzynierija chemiczna i procesowa, Rzeszow, 2007; XV Міжнародній науково-технічній конференції «Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов», Бердянськ, 2007; XVI Міжнародній науково-технічній конференції «Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов», м. Бердянськ, 2008; Науково-практичній конференції «Екологічна безпека: моніторинг, оцінка ризику, перспективні природоохоронні технології», м. Львів, 2007; XX українському семінарі «Мембранні та сорбційні технології», Київ, 2009; II Міжнародній науково-практичній конференції «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і сталий розвиток», м. Київ, 2010; III Всеукраїнському з'їзді екологів з міжнародною участю, м. Вінниця, 2011; XIV Міжнародній науковій конференції «Удосконалення процесів та обладнання харчових та хімічних виробництв», м. Одеса, 2012.

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 49 наукових працях, з яких: 23 статті в наукових фахових виданнях, 7 публікацій в інших виданнях, 16 тез доповідей на наукових конференціях, 2 патенти України на корисну модель, 1 монографія у співавторстві.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, восьми розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Матеріали дисертаційної роботи викладені на 308 сторінках загального тексту, включаючи 35 таблиць та 121 рисунок (з них 28 повністю займають площу сторінки), 290 позицій списку використаних джерел (на 31 сторінці) та 9 додатків (на 24 сторінках).

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність проблеми, яка вирішується у дисертаційній роботі, сформульовано мету та завдання досліджень, охарактеризовано наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, наведено відомості щодо апробації роботи.

У першому розділі «Аналіз літературних джерел» проаналізовано екологічну небезпеку від забруднення водного середовища органічними розчинниками, барвниками та іонами стронцію і цезію, сировинну базу природних сорбентів та їх використання у природоохоронних технологіях, переваги і недоліки сучасних методів очищення забруднених рідинних середовищ, теоретичні основи рівноваги селективного процесу сорбції відповідно ізотерм адсорбції у системі «рідина - сорбент».

З огляду на те, що органічні барвники та розчинники належать до 4-го класу небезпеки, а рідкі радіоактивні відходи забруднені іонами цезію та стронцію - до 2-го класу небезпеки, для забезпечення екологічної безпеки гідросфери

перспективними є розроблення та впровадження технологій із застосуванням природних сорбційних матеріалів. У зв'язку із необхідністю розроблення науково-методологічних основ екологічно безпечних технологій очищення стічних вод сорбентами мінерально-сировинної бази України визначено мету роботи та основні завдання, які необхідно виконати для її досягнення.

У другому розділі «Аналітичний та експериментальний аналіз об'єктів досліджень. Адаптація методик аналізів до умов досліджень» на основі моніторингового аналізу утворення забруднених рідинних систем, структурної будови, властивостей та методів модифікації природних дисперсних матеріалів, запропонована структурно-логічна схема утворення забруднених рідинних систем та можливі шляхи їх очищення з використанням природних та модифікованих дисперсних сорбентів (рис. 1). Запропонована класифікація дає змогу в подальшому розробити теоретичні та методичні основи процесів ефективного очищення рідинних систем адсорбційним методом, включаючи підбір сорбентів та способи їх модифікування (рис. 2).

Розроблена методика кислотного модифікування Ільницького монтморилоніту сульфатною кислотою, яка включає аналіз експериментальних досліджень в умовах перемішування у реакторі з мішалкою та в кульовому фарфоровому млині, дозволяє встановити оптимальні умови активації адсорбенту. Особливості зміни хімічного складу бентонітів при модифікуванні встановлені із використанням розробленої методики експрес-аналізу ступеня руйнування монтморилоніту, яка базується на близькій до лінійної залежності ступеня руйнування бентоніту від концентрації іонів Fe^{3+} в кислотному розчині, які вивільняються під час подрібнення сорбенту. В результаті лінійної апроксимації експериментальних даних отримано рівняння:

$$N_{руйн} = 0,5081 \cdot C_{Fe^{3+}}, \quad (1)$$

де $N_{руйн}$ – ступінь руйнування мінералу, %; $C_{Fe^{3+}}$ - ступінь видалення іонів Fe^{3+} з мінералу.

Коефіцієнт кореляції для цієї апроксимації становить 0,9703. Застосування запропонованої методики експрес-аналізу дає змогу значно спростити процедуру аналізів, а отже, і оптимізувати дослідження процесу.

Проведений моніторинг виробництва та використання органічних барвників і розчинників вказує на створення цими об'єктами екологічної небезпеки довікілью забрудненням водного середовища. Розрахована прогнозна оцінка міри небезпеки забрудників для навколишнього середовища за допомогою комп'ютерної програми PASS стосовно структурних формул сполук вказує, що токсичність органічних барвників та розчинників дорівнює 85-91%.

Проведено аналіз фізико-хімічних характеристик органічних розчинників (гексану, етилацетату, ізопропанолу та циклопентанолу) та проаналізовано їхній вплив на гідроекосистеми. Для аналізу вмісту органічних розчинників у стоках адаптовано до умов експериментів методику рідинно-хроматографічного аналізу.

Для забезпечення техногенної безпеки гідроекосистем від радіонуклідів наведена методика дослідження структури природного глинистого мінералу Язівського родовища сірки та зразків мінералу, модифікованого фероціанідами та

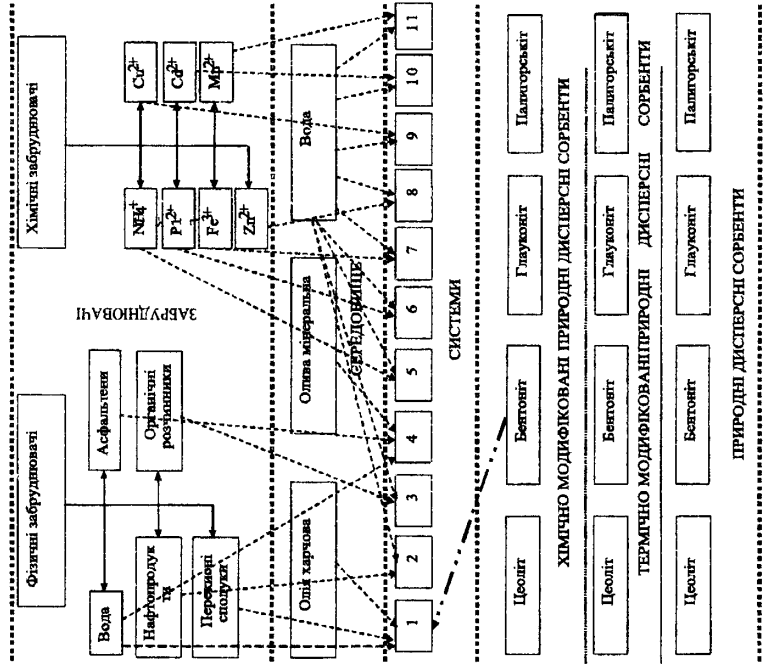


Рис. 1. Класифікація «Об'єкти очищення - природні дисперсні сорбенти»

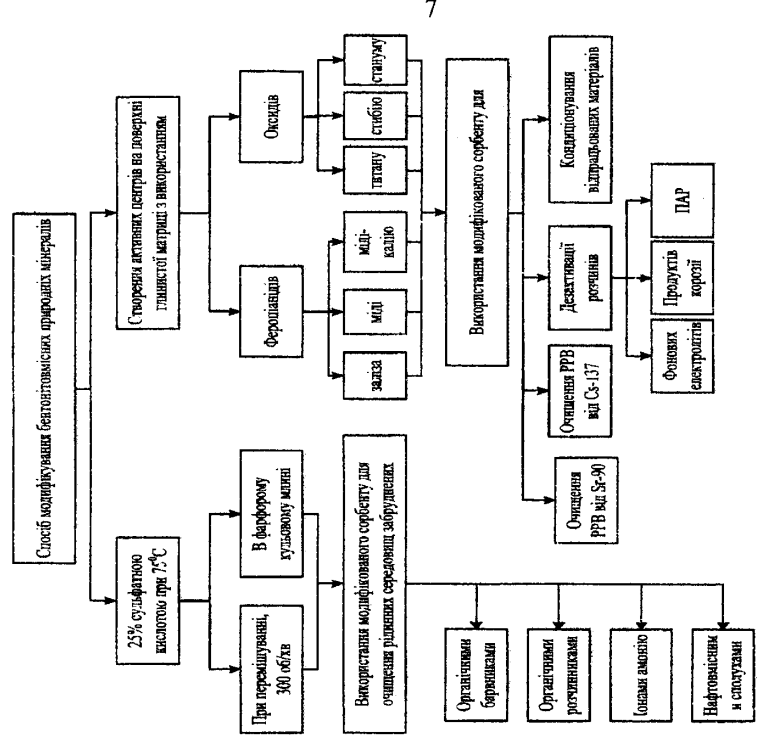


Рис. 2. Способи модифікування бетонітовмісних глинистих мінералів для використання в природоохоронних технологіях

гідроксидами перехідних металів для адсорбції іонів цезію та стронцію з радіоактивних стоків.

Вміст радіонуклідів у розчинах визначали методом атомно-емісійної спектроскопометрії «Sigma Aldrich», використовуючи стандартний калібрувальний розчин з концентрацією Sr - 1г/л та Cs - 10 г/л, з якого готували 6 калібрувальних розчинів концентрацією 10^{-3} - 10^{-5} моль/дм³. У цьому інтервалі концентрацій коефіцієнт детермінації (R^2) калібрувальної лінії дорівнює 0,998. Для забезпечення довірчого інтервалу в межах 0,5-5%, після аналізу кожних 10 зразків прилад перекалібрували.

У роботі набули подальшого розвитку методики досліджень природних дисперсних сорбентів та техногенних гідроєкосистем для забезпечення екологічної безпеки гідросфери, які дають змогу оптимізувати експериментальні дослідження, оцінити похибку вимірювань. Наведено схеми експериментальних установок.

У третьому розділі «Теоретичний та методологічний аналіз процесів очищення рідинних середовищ в системах з природними сорбентами» розглянуті теоретичні основи моделювання процесів очищення забруднених рідинних середовищ адсорбцією на природних сорбентах. Для більшості адсорбційних систем властива форма ізотерми Ленгмюра, яка належить до типу 1 згідно з класифікацією запропонованою Брунауером, Демингом, Демингом и Теллером (БДДТ). Характерною ознакою цього типу адсорбційних ізотерм є те, що при певній концентрації компонента у розчині рівноважна концентрація у твердій фазі досягає значення, яке можна вважати фактично постійним.

Запропонована методика порівняння експериментальних значень з теоретичними у разі внутрішньодифузійного процесу сорбції на основі ефективних коефіцієнтів внутрішньої дифузії, яка ґрунтується на загальноприйнятій у адсорбційних процесах методиці, і полягає у тому, що адсорбція відбувається в об'ємі рідини, який у масовому співвідношенні значно перевищує вміст твердої фази (сорбенту). Це означає, що у початковий момент часу концентрація забрудника у рідині змінюється незначно. Відповідно на початку процесу можна прийняти її постійною на поверхні зерна адсорбенту, а математичну задачу записати як задачу дифузії з граничними умовами першого роду.

Розв'язком цієї задачі для внутрішньодифузійного процесу адсорбції за початкової ($\tau=0$; $C_0=0$) та граничної умов першого роду, із прийняттям допущення, що форма частинок - сферична, для сорбції компонента в апараті з мішалкою є рівняння, що визначає зміну концентрації компонента у рідкій фазі з часом:

$$\frac{c_1}{c_0} = 1 - \frac{1}{1 + \alpha} \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(1 + \alpha) \exp(-\mu_n^2 \tau)}{9 + 9\alpha + \alpha^2 \mu_n^2} \right], \quad (2)$$

де C_0 - початкова концентрація компонента в розчині г/дм³; C_1 - концентрація компонента у певний момент часу г/дм³; μ_n - додатні корені характеристичного рівняння; α - коефіцієнт заповнення пор.

За умови наближення процесу до рівноваги кінцеве значення концентрації компонента у розчині має такий вигляд:

$$\frac{c_{1к}}{c_0} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \quad (3)$$

Параметр τ - безрозмірна величина, яка є аналогом числа Фур'є - $Fo_0 = \frac{D_{en} \cdot t}{R^2}$ та враховує фізичні і сорбційні параметри:

$$\tau = \frac{D_{en} \cdot t}{R^2} * \frac{\varepsilon_p}{1 - \varepsilon_p} * \frac{C_0}{\rho_s q_0}, \quad (4)$$

де t - час сорбції, с; D_{en} - коефіцієнт внутрішньої дифузії, m^2/c ; R - радіус частинки, м; ρ_s - густина твердої пористої фази, kg/m^3 ; ε_p - пористість частинки.

Очевидно, що великим значенням часу відповідають низькі значення експоненти, тому, починаючи з деякого часу, можемо знехтувати коренями характеристичного рівняння μ_n . Рівняння (2) можна подати у вигляді прямолінійної залежності:

$$\ln\left(\frac{C_1}{C_0} - \frac{\alpha}{1 + \alpha}\right) = \ln B - \mu^2 \tau. \quad (5)$$

З тангенса кута нахилу прямої можна визначити ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії D_{en} :

$$D_{en} = \frac{tg \alpha R^2}{\mu_1^2} * \frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p} * \frac{\rho_s q_0}{C_0}. \quad (6)$$

Отримані результати експериментальних досліджень дають змогу визначити ефективні коефіцієнти внутрішньої дифузії процесу сорбції забрудників природними сорбентами у нативній та модифікованій формах і оцінити інтенсивність процесу адсорбції.

Для визначення параметрів зовнішньодифузійного процесу адсорбції забруднювача природними та модифікованими сорбентами нами запропонована модель, яка ґрунтується на теорії локальної ізотропної турбулентності для апаратів з механічними перемішувальними пристроями при розчиненні твердих частинок, розміри яких перевищують товщину дифузійного пограничного шару, згідно якої розрахований теоретичний коефіцієнт масовіддачі *:

$$\beta_p = 0,267 \cdot (\varepsilon_0 \cdot \nu)^{\frac{1}{4}} \cdot Sc^{-\frac{3}{4}}, \quad (7)$$

де ε_0 - питома енергія дисипації; ν - кінематична в'язкість рідини, m^2/c ; $Sc = \frac{\nu}{D}$ - число Шмідта; D - коефіцієнт дифузії забрудника в розчині, m^2/c .

Коефіцієнт дифузії забрудника у розчині розраховували за залежністю Уїлкі і Чанга. Потужність на перемішування визначали згідно з залежністю:

$$N = K_N \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d_m^5, \quad (8)$$

де: K_N - коефіцієнт перемішування, який залежить від числа Рейнольдса; ρ - густина рідини, kg/m^3 ; d_m - діаметр мішалки, м; n - кількість обертів мішалки, $1/c$.

* Брагинский Л.Н. Перемешивание в жидких средах / Л.Н. Брагинский, В.И. Богачев, В.М. Барабаш - Ленинград: Химик, 1984.- 336 с.

Величину питомого значення енергії дисипації в одиниці маси рідини (ε_0) визначали за такою залежністю:

$$\varepsilon_0 = \frac{N}{\rho \cdot V} \quad (9)$$

Згідно з дослідженнями Л.Н. Брагінського, В.І. Богачова, В.М. Барабаша, для апаратів малого діаметра без відбивних перегородок, внаслідок радіальної сепарації твердих частинок спостерігається збільшення коефіцієнта масовіддачі порівняно з розрахунковим рівнянням (7). Автори рекомендують вводити поправковий коефіцієнт k_β , величина якого залежить від радіальної неоднорідності розподілу часток залежно від розмірів апарата (коефіцієнт k_β зростає із зменшенням розміру апарата). Теоретичні значення β порівнювались з визначеними експериментально.

Запропоновані математичні моделі процесу адсорбції, які ґрунтуються на розрахунку зовнішньо - та внутрішньодифузійних параметрів дають змогу визначити лімітуючу стадію адсорбції, що дає можливість підвищити ступінь поглинання забрудника із стічних вод.

У четвертому розділі «Процеси модифікування природних дисперсних сорбентів для інтенсифікації адсорбційних процесів» встановлено, що кінетика процесу модифікування лімітується як швидкістю реакцій, що супроводжують процес модифікування бентоніту, так і дифузією, тобто процес проходить у змішаній області.

Для математичного опису кислотного модифікування бентоніту в апараті з мішалкою була розроблена математична модель процесу з врахуванням концентрації реагенту на будь-який момент часу t та динаміки зміни поверхні контакту фаз за рівнянням:

$$\frac{V \cdot \ln N}{S \cdot F_{II} \cdot \tau} = k \cdot \frac{k' \cdot \beta' \cdot \tau}{2} \quad (10)$$

де V – об'єм розчину, м^3 ; S – коефіцієнт стехіометрії; F_{II} – початкова поверхня контакту фаз, м^2 ; β' – кінетичний коефіцієнт зміни поверхні контакту фаз, $1/\text{с}$; k – коефіцієнт масопередачі, $\text{м}/\text{с}$; τ – час (с). При цьому:

$$\ln N = \frac{S \cdot k \cdot F_{II}}{V} \left(\tau \cdot \frac{\beta' \cdot \tau^2}{2} \right) \quad (11)$$

$$\text{де } N = \frac{C_{pII} - SC_{Fe}}{C_{pII}} \quad , \quad B = \frac{V \cdot \ln N}{S \cdot F_{II} \cdot \tau}$$

Відповідно до рівнянням (10) між комплексом B та τ повинна існувати лінійна залежність (за винятком координати 0, в якій функція не існує).

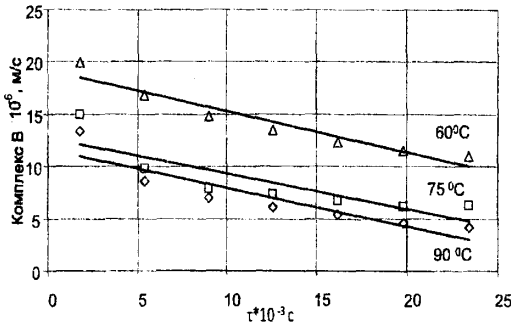


Рис. 3. Залежність $B = f(t)$ для окружної швидкості мішалки 5,8 1/с та початкової концентрації кислоти 25%

Ідентифікацію дослідних даних, згідно з розробленою математичною моделлю показано на рис. 3.

Одночасно визначали значення коефіцієнта лінійної кореляції, який, своєю чергою, використовувався для визначення значень коефіцієнта масопередачі k та кінетичного коефіцієнта зміни поверхні контакту фаз β' . Значення цих коефіцієнтів наведені у табл. 1.

Таблиця 1 - Результати розрахунків кінетичних параметрів процесу модифікування бентонітів

Коефіцієнти кінетики	Температура, °C	Кількість обертів мішалки, 1/с		
		1,6	4,2	5,8
Коефіцієнт масопередачі, k (м/с)	60	$6,0472 \cdot 10^{-6}$	$4,6688 \cdot 10^{-6}$	$11,659 \cdot 10^{-6}$
	75	$6,9368 \cdot 10^{-6}$	$9,5959 \cdot 10^{-6}$	$12,771 \cdot 10^{-6}$
	90	$11,1312 \cdot 10^{-6}$	$16,9841 \cdot 10^{-6}$	$19,278 \cdot 10^{-6}$
Кінетичний коефіцієнт зміни поверхні контакту фаз, β' (1/с)	60	0,073	0,064	0,063
	75	0,047	0,053	0,054
	90	0,019	0,024	0,041
Коефіцієнт детермінації, R^2	60	0,8801	0,9219	0,9046
	75	0,8778	0,8846	0,8531
	90	0,9538	0,8608	0,9622

Розраховане мінімальне значення коефіцієнта детермінації R^2 для ступеня вільності 5 та достовірності 95 % становить 0,754. Як бачимо із табл. 1, для жодної лінії тренду значення коефіцієнта детермінації не менше від цього значення, що дає змогу стверджувати із ймовірністю 95 %, що усі побудовані лінії тренду коректно описують процес, а отже, розроблена математична модель процесу адекватна реальному процесу. Це дає підстави для визначення кінетичних коефіцієнтів процесу і використання їх для кінетичних розрахунків.

Застосування сумісних процесів є перспективним засобом зменшення їх енергоємності, інтенсифікації, покращення якості готового продукту. У результаті проведеного аналізу встановлено, що ці цілі досягаються і у випадку суміщення процесу модифікування та помелу бентоніту в одному апараті. Одночасно з метою мінімізації енергетичних затрат вибрали для початкових досліджень мінімальну швидкість обертів барабана. У разі недостатньої інтенсивності процесу постало б питання зміни цих параметрів та проведення нових досліджень для змінених параметрів реалізації процесу. Результати експериментів показано на рис.4.

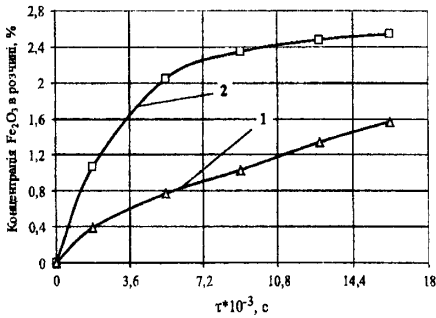


Рис. 4. Кінетика модифікування бентоніту 25% сульфатною кислотою: 1- в реакторі з мішалкою (кутова швидкість 5,8 л/с); 2- в корозійнозахищеному кульовому млині (кутова швидкість 0,5 л/с)

$$K = \frac{Sk\bar{d}_n^2}{2\alpha}, \quad (16)$$

$$F(\tau) = 1 - \exp(-2\alpha\tau). \quad (17)$$

Згідно з (14), між $\ln A$ та $F(\tau)$ повинна існувати лінійна залежність. Для перевірки адекватності запропонованої моделі реальному процесу використовували значення кінетичного коефіцієнта помелу $\alpha = 0,5$ 1/год, встановленого іншими дослідниками для аналогічних систем.

Отримані результати запропонованих математичних моделей модифікування бентонітовмісних глинистих мінералів сульфатною кислотою підтвердили перспективність суміщення процесів модифікування бентонітів з їх помелом у реакційно захищеному кульовому млині з метою отримання високоефективного сорбенту для поглинання органічних барвників та розчинників з рідинних середовищ (рис. 4), що дає змогу значно зменшити тривалість процесу та енергетичні затрати.

Для підвищення екологічної безпеки поводження з рідкими радіоактивними відходами, насиченими іонами цезію та стронцію, у четвертому розділі приведені результати модифікування поверхні монтморилонітових природних мінералів Язівського родовища сірки фероціанідами та гідроксидами перехідних металів.

На рис. 5 а зображено ІЧ - спектри зразків модифікованої бентонітової глини в області $2800 - 3800 \text{ см}^{-1}$. Присутність у спектрах всіх зразків ідентичних смуг за 3697 см^{-1} та 3620 см^{-1} (криві 1 - 6) свідчить про рівноцінність поверхневих та внутрішніх гідроксильних груп, пов'язаних зі структурним кремнієм та алюмінієм як у природній глині, так і в її модифікатах. Для зразків 3Ф-ГМ, Т-ГМ, С-ГМ, Ст-ГМ (криві 1, 4, 5, 6) смуга у 3430 см^{-1} є ідентичною, тоді як для зразків МФ-ГМ, МКФ-ГМ (криві 2, 3) спостерігається роздвоєння піка з утворенням двох смуг поглинання за 3440 та 3356 см^{-1} . Такий характер піків спостерігається в ІЧ - спектрах Си-форми монтморилоніту, який належить до коливань гідроксильних

Для математичного опису процесу сумісного мокрого помелу та кислотного модифікування бентоніту в корозійнозахищеному кульовому млині була розроблена математична модель процесу:

$$\ln\left(\frac{C_{pp}}{C_{pp} - SM_{II} + SM}\right) = \frac{Sk\bar{d}_n^2}{2\alpha} [1 - \exp(-2\alpha\tau)]. \quad (12)$$

З врахуванням рівняння матеріального балансу:

$$M_{II} - M = CF_e V \quad (13)$$

отримано:

$$\ln A = KF(\tau), \quad (14)$$

$$\text{де } A = \frac{C_{pp}}{C_{pp} - SVC_{Fe}}, \quad (15)$$

груп, пов'язаних з димеризованими молекулами міді. Слід зазначити, що за умови заміни частини іонів міді на іони калію (зразок МКФ-ГМ) кількість гідроксильних груп, що беруть участь в утворенні водневих зв'язків з молекулами води, є значно меншою, що проявляється у зниженні інтенсивності піка за 3356 см^{-1} (рис. 5 а, крива 3).

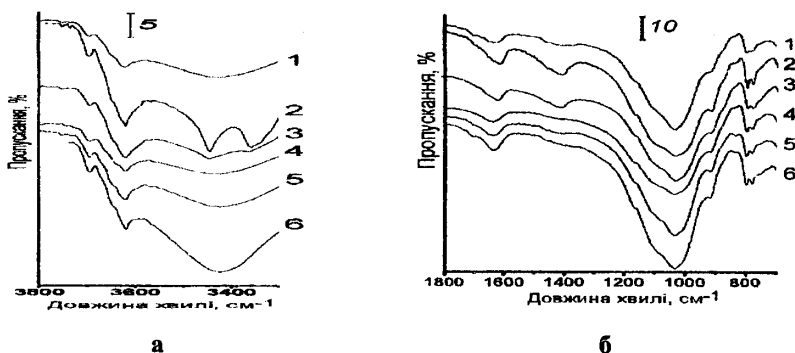


Рис. 5. ІЧ спектри зразків модифікованої бентонітової глини

На рис. 5, б зображені спектри поглинання зразків в області $700\text{-}1800\text{ см}^{-1}$. На всіх спектрах (криві 1-6) присутня смуга у 1630 см^{-1} , характерна для деформаційних коливань води, адсорбованої на поверхні мінералу. Варто відмітити, що її положення для зразка, модифікованого фероціанідом заліза (крива 1), залишається незмінним порівняно з природним мінералом, тоді як для зразків С-ГМ, Т-ГМ, Ст-ГМ (криві 4, 5, 6) спостерігається зміщення смуги в область вищих частот (1636 см^{-1}). Це свідчить про утворення додаткових водневих зв'язків між адсорбованою водою та присутніми у модифікованому глинистому мінералі координаційними металоцентрами. Зміщення смуги в область нижчих частот (1616 см^{-1}) для зразків МФ-ГМ, МКФ-ГМ (криві 4, 5) пов'язано зі структурними змінами у глинистому мінералі, що відбувається внаслідок утворення фероціанідів міді та міді-калію.

У процесі модифікування відбувається руйнування карбонатів кальцію та магнію. Це підтверджується зникненням характеристичних піків карбонатної складової за 874 та 710 см^{-1} (рис. 5, б, криві 1-6).

Проведеними дослідженнями хімічного модифікування доведено що:

- на поверхні монтморилоніту відбувається руйнування карбонатної складової та утворення фаз фероціанідів заліза (III), міді (II), міді (II)-калію, а також гідроксидів титану (IV), стануму (IV) та стибію (V);

- модифіковані зразки характеризуються розвиненою поверхнею, що дає змогу прогнозувати зовнішньодифузійний механізм сорбції.

Отже, враховуючи характер та властивості забрудника, можемо вибирати оптимальний метод модифікування природних сорбентів для інтенсифікації сорбційних процесів очищення забруднених рідинних середовищ.

У п'ятому розділі «Експериментальні дослідження кінетики сорбції барвників на природних дисперсних сорбентах» представлені дослідження кінетики адсорбції органічних барвників (аніонного червоного 8С та активного алого 4Ж) на природних та модифікованих дисперсних сорбентах та отримані кінетичні криві за умов різних режимів перемішування та початкових концентрацій барвника у розчині. Встановлений максимальний ступінь сорбції барвників із стічних вод, який досягається за інтенсивності перемішування ($n=300$ об/хв), при цьому тривалість процесу зменшується майже удвічі (рис. 6).

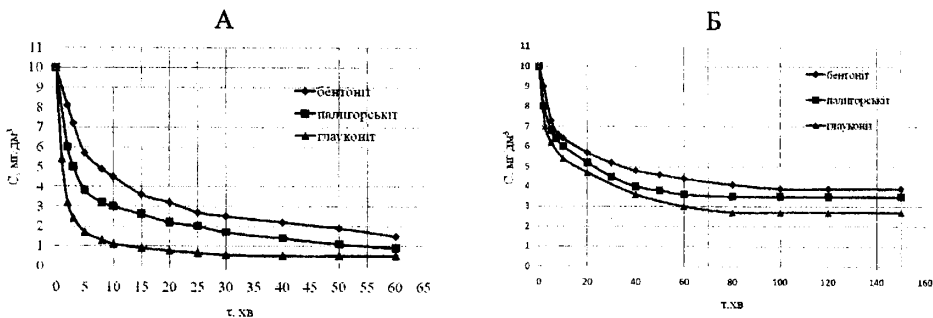


Рис. 6. Кінетика сорбції барвників природними сорбентами при перемішуванні ($n=300$ об/хв):

A - барвника аніонного червоного 8С; Б - активного алого 4ЖТ

Для підтвердження дослідних даних провели розрахунки параметрів моделі внутрішньодифузійного процесу сорбції, які наведено у табл.3.

Таблиця 3 - Результати експериментальних розрахунків згідно з рівнянням (2)

Бентоніт активований	Палигорськіт	Глауконіт
Барвник аніонний червоний 8С		
$\mu_1=4,425$ $tg\alpha=0,87*10^{-3}$ $D_{вн}=1,9541*10^{-11}$ м ² /с	$\mu_1=4,342$ $tg\alpha=1,93*10^{-3}$ $D_{вн}=2,6483*10^{-11}$ м ² /с	$\mu_1=4,251$ $tg\alpha=3,08*10^{-3}$ $D_{вн}=6,1091*10^{-11}$ м ² /с
Барвник активний алий 4ЖТ		
$\mu_1=10,015$ $tg\alpha=6,81*10^{-3}$ $D_{вн}=1,7318*10^{-11}$ м ² /с	$\mu_1=9,955$ $tg\alpha=8,49*10^{-3}$ $D_{вн}=2,2061*10^{-11}$ м ² /с	$\mu_1=9,8412$ $tg\alpha=11,63*10^{-3}$ $D_{вн}=3,09122*10^{-11}$ м ² /с

З отриманих даних випливає, що за величиною ефективного коефіцієнта внутрішньої дифузії ($D_{вн}$) природні та модифіковані сорбенти за сорбційної здатності щодо органічних барвників розташовуються у такому порядку: глауконіт → палигорськіт → активований бентоніт.

Отже, запропонована математична модель внутрішньодифузійного процесу адсорбції барвників підтверджує експериментальні дані і дає змогу прогнозувати

інтенсивність сорбції на основі теоретичних розрахунків ефективних коефіцієнтів внутрішньої дифузії.

Визначені на основі теорії локальної ізотропної турбулентності коефіцієнти масовіддачі порівнювались з експериментально отриманими β (рис. 7).

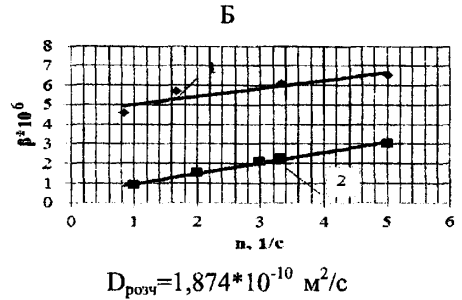
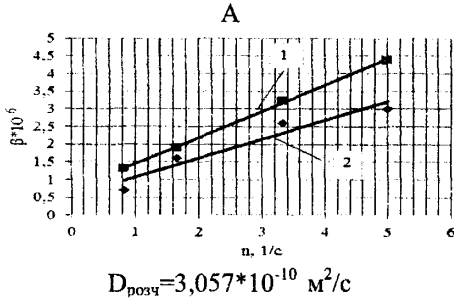


Рис. 7. Залежність числа обертів від коефіцієнта масовіддачі для систем: А - розчин «барвник активний алий 4ЖТ - глауконіт», Б - розчин «барвник аніонний червоний 8С - глауконіт»: 1 - експериментальні результати; 2 - результати розрахунків за рівнянням (7)

Результати експериментальних досліджень наведених у вигляді узагальнених змінних $Sh = f(Re_m)$ (рис. 8), дають змогу отримати критеріальні залежності, за допомогою яких можна визначити оптимальні режими перемішування для забезпечення максимального ступеня сорбції органічних барвників із стічних вод природними і модифікованими сорбентами.

Отримані результати дають можливість розрахувати критерій Шервуда, значення якого апроксимується прямою лінією, що відповідає залежностям $Sh=f(Re)$. Число Шмідта (Sc) при цьому не враховано, оскільки фізичні параметри системи не змінювалися під час дослідів.

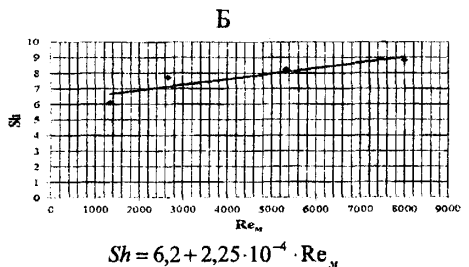
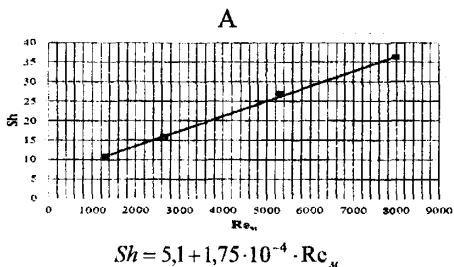


Рис. 8. Залежність числа Шервуда від числа Рейнольдса для систем: А - розчин «барвник активний алий 4ЖТ - глауконіт», Б - розчин «барвник аніонний червоний 8С - глауконіт»

Ідентифікація експериментальних даних відомим теоретичним моделям та розраховані статистичні оцінки адекватності ідентифікації (табл. 4) дають змогу стверджувати, що у разі застосування як сорбенту глауконіту, найкраще описують

процес моделі Редліха–Петерсона, Тоса, Дубиніна–Радушкевича, модифікована Дубиніна–Радушкевича та Ленгмюра–Френдліха, а у разі застосування палигорськіту моделі - модифікована Дубиніна–Радушкевича та Ленгмюра–Френдліха.

Таблиця 4 – Статистична оцінка ідентифікації експериментальних даних відомим моделям адсорбції

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

Аналіз проведених досліджень свідчить про те, що з допустимим ступенем достовірності для опису експериментальних даних в області досліджуваних концентрацій можуть використовуватись усі розглядувані теоретичні моделі адсорбції.

Розраховані значення кінетичних констант у подальшому можуть бути використані для розрахунку промислових процесів адсорбційного очищення та промислової адсорбційної апаратури.

Проведений комплекс досліджень дав можливість запропонувати принципову технологічну схему періодичного процесу промислового очищення стоків, яку показано на рис. 9.

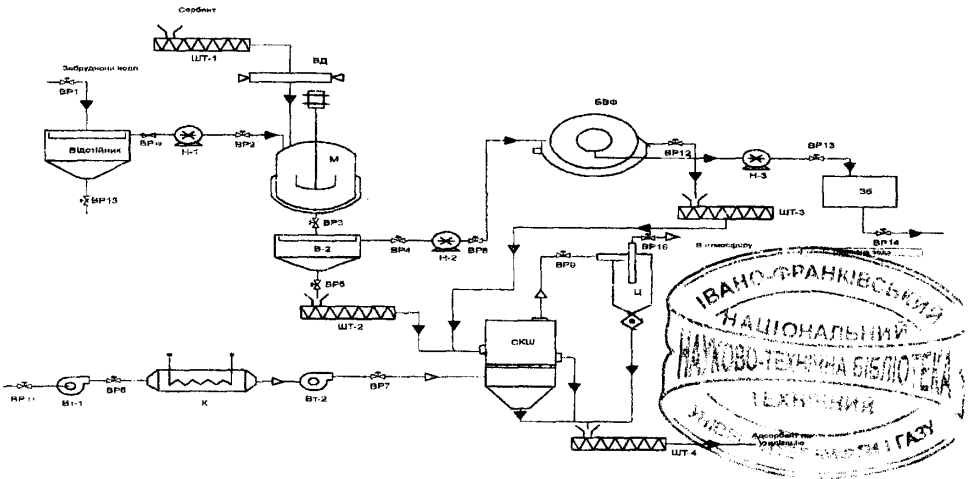


Рис. 9. Принципова технологічна схема очищення стоків від барвників із застосуванням природних дисперсних сорбентів

Отже, у цьому розділі доведена перспективність використання природних сорбентів для зменшення антропогенного навантаження на довкілля рідинних середовищ, насичених органічними барвниками на основі адекватності запропонованих математичних моделей та критеріїв статистичної оцінки відповідно відомих моделей ізотерм адсорбції.

У шостому розділі «Експериментальні дослідження кінетики сорбції органічних розчинників на природних дисперсних сорбентах» наведені результати кінетики адсорбції гексану природними сорбентами (модифікований бентоніт, глауконіт, палигорськіт) за співвідношення «рідина : сорбент»: 20:1; 10:1; 6,5:1. Адсорбційна ємність досліджуваних сорбентів розташовується в наступному порядку її зменшення: палигорськіт → модифікований бентоніт → глауконіт.

Встановлено, що оптимальним співвідношенням «рідина : сорбент» є 6,5:1 (табл. 5). Витрата кожного із адсорбентів для забезпечення необхідного ступеня очищення встановлюється, враховуючи адсорбційну ємність адсорбенту та конкретні початкові умови ступеня забруднення стоків. Початкові значення концентрації забрудника під час поглинання сорбентами носять лінійний характер і описуються законом Генрі.

Таблиця 5 - Порівняльні показники адсорбції на різних типах сорбентів

№ з/п	Досліджувані сорбенти	Константа Генрі, л/100г	Коефіцієнт детермінації, R ²
1	Бентоніт	18,485	0,9574
2	Глауконіт	7,773	0,9996
3	Палигорськіт	65,933	0,9987

Проведені дослідження впливу перемішування на ступінь сорбції гексану з розчину природними сорбентами підтверджують оптимальний режим перемішування ($n=300$ об/хв) (рис. 10).

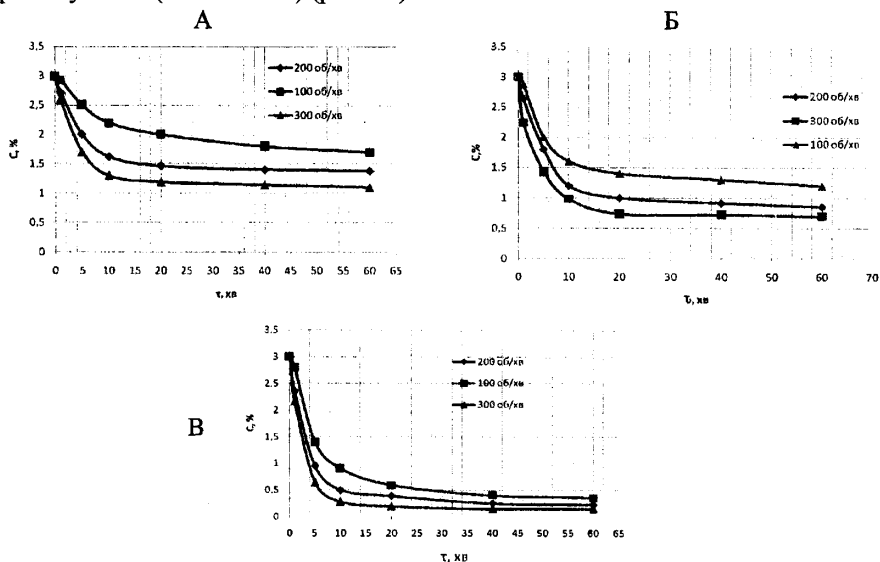


Рис. 10. Вплив перемішування на інтенсивність сорбції гексану:
A - глауконітом, *Б* - модифікованим бентонітом, *В* - палигорськітом
 (співвідношення рідина:сорбент - 6,5:1)

Результати експериментальних досліджень підтверджені розрахованими значеннями ефективних коефіцієнтів внутрішньої дифузії для режиму перемішування - $n=300$ об/хв згідно з запропонованою математичною моделлю (табл. 6).

Таблиця 6 – Результати розрахунків згідно рівняння (2)

Палигорськіт	Модифікований бентоніт	Глауконіт
$\mu_1=3,714$	$\mu_1=3,621$	$\mu_1=9,642$
$\text{tg}\alpha = 0,01837$	$\text{tg}\alpha = 0,02332$	$\text{tg}\alpha = 0,02183$
$D_{\text{вн}}=5,9618 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$	$D_{\text{вн}}=4,5228 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$	$D_{\text{вн}}=1,07934 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$

Отримані кінетичні криві за початкової концентрації гексану $C_0=30$ г/дм³ дають змогу стверджувати, що у разі використання палигорськіту досягається найбільша інтенсивність процесу сорбції гексану зі стоків. Характеру кривих вказує, що процес з зовнішньодифузійного або змішаного переходить у внутрішньодифузійний, який характеризується числом Біо - $Bi=\infty$. Очевидно, що зовнішньодифузійний процес відбувається тільки у початковій проміжки часу, коли на поверхні адсорбенту концентрація молекул гексану дорівнює 0, а в розчині - початковій концентрації $C_0 = 30$ мг/дм³. Для цих умов визначали коефіцієнт масовіддачі за методикою

наведеною в розділі 3. Про зовнішньодифузійну область на початковій стадії процесу адсорбції свідчить той факт, що зміна концентрації гексану має лінійний характер в початкові проміжки часу, а це означає, що на процес сорбції не накладається внутрішньодифузійний транспорт речовини, що спостерігається для часу понад 200 секунд (рис. 10).

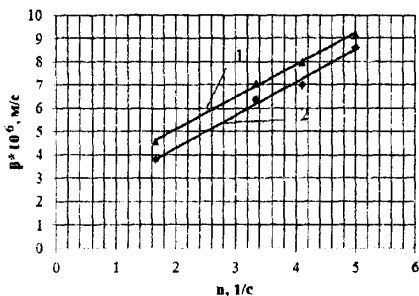


Рис. 11. Вплив числа обертів на коефіцієнт масовіддачі:

1 - експериментальні результати; 2 - розрахункові результати

Отже, враховуючи поправковий коефіцієнт k_{β} , значення експериментального коефіцієнта масовіддачі значно наблизяться до теоретичного коефіцієнта масовіддачі, а запропонований метод теоретичного визначення β для процесу адсорбції в системі «рідина-сорбент» може бути рекомендований для оцінки коефіцієнта масовіддачі у разі адсорбції на дрібнодисперсній фракції сорбенту, що перебігає у зовнішньодифузійній області.

Результати теоретичних розрахунків зовнішньодифузійного процесу сорбції підтверджуються критеріальними рівняннями у вигляді узагальнених змінних $Sh = f(Re_m)$ (рис.12).

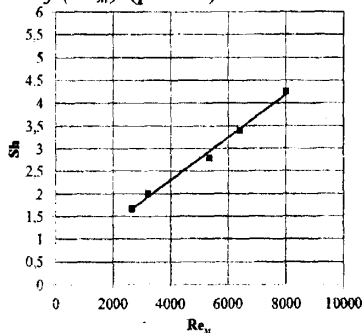


Рис. 12. Залежність числа Шервуда від числа Рейнольдса

Наведені експериментальні та розрахункові значення коефіцієнтів масовіддачі β (рис. 11) залежно від числа обертів n свідчать про інтенсифікацію процесу зі збільшенням кількості обертів.

Коефіцієнт дифузії гексану у розчині визначений за залежністю Уілкі і Чанга дорівнює $-7,51 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, потужність на перемішування $-N=25,5 \cdot 10^4 \text{ кВт}$. Результати розрахунків показані на рис.11 (крива 2) відповідають, теоретичним значенням β і мають один порядок.

Отримані значення апроксимуються прямою лінією у границях числа Рейнольдса $-2320 \leq Re \leq 8000$, що відповідає рівнянню:

$$Sh = 0,7 + 4,85 \cdot 10^{-4} \cdot Re_m \quad (18)$$

Число Шмідта (Sc) у (18) не враховано, оскільки фізичні параметри системи не змінювалися під час дослідів. Отже, встановлена залежність дає можливість спрогнозувати оптимальні умови перемішування для інтенсифікації процесу сорбції органічних розчинників з рідинних середовищ.

Перевірка адекватності запропонованих моделей для досліджуваних нами матеріалів показала, що максимальна відносна похибка не перевищує 5,3 %.

Запропонована технологічна схема (рис. 13) дає можливість зменшити затрати на очищення стічних вод, забруднених однокомпонентними органічними розчинниками, використанням природних дисперсних сорбентів та істотно зменшити антропогенне навантаження на навколишнє середовище внаслідок використання замкнених, зворотних технологічних схем.

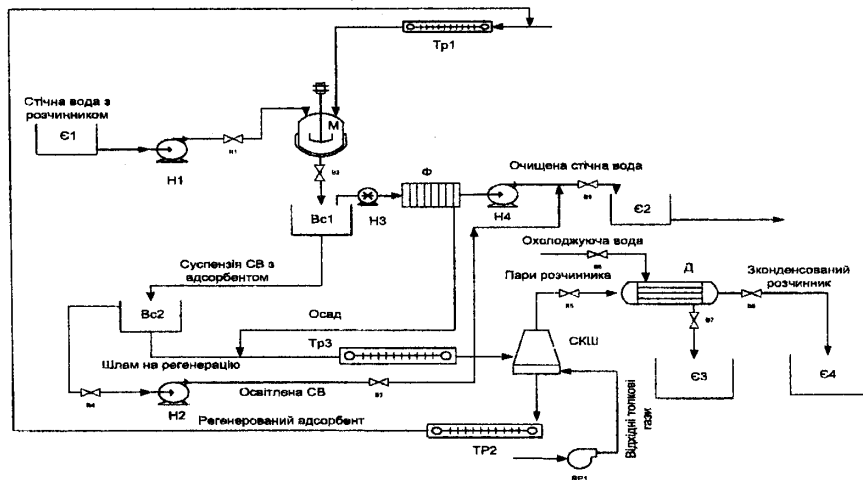


Рис. 13. Технологічна схема адсорбційного очищення монозабруднень стічних вод органічними розчинниками

В дисертаційній роботі набула подальшого розвитку тенденція універсальності застосування природних сорбентів у природоохоронних технологіях на основі адсорбційних процесів в системі «рідина-органічний розчинник-сорбент». Запропонована математична модель розрахунку ефективних коефіцієнтів масовіддачі для внутрішньодифузійної області та методика розрахунку теоретичних коефіцієнтів масовіддачі для зовнішньодифузійного процесу адсорбції дозволяє спрогнозувати та оптимізувати кінетику сорбції гексану природними сорбентами.

У сьомому розділі «Сорбційні процеси очищення водних середовищ від радіонуклідів цезію та стронцію модифікованими бентонітовими глинами Язівського родовища» досліджуються процеси сорбції цезію та стронцію модифікованими глинистими мінералами. Доведено, що за умови періодичного перемішування високої інтенсивності (600 об/хв) сорбція відбувається ефективніше, ніж за постійного перемішування.

Для зменшення кількості відпрацьованого сорбенту за умови забезпечення максимально можливого ступеня вилучення радіонуклідів на основі аналізу залежності ступеня сорбції стронцію та цезію від маси доданого сорбенту визначено оптимальне співвідношення „рідина : тверда фаза” = 100 дм³/кг.

Статична активність сорбційних матеріалів значною мірою залежить від рН розчину. Як правило, ефективність сорбентів максимальна у лужному середовищі і

різко падає в процесі переходу до нейтрального. Характерна залежність ступеня сорбції від рН середовища на мінералах, модифікованих фероціанідами заліза та міді (рис. 14), зумовлена поведінкою фероціанід-іону за різних значень рН середовища. Окиснення іону Fe^{2+} до Fe^{3+} та руйнування фероціанідного комплексу проходить у кислому середовищі, розклад фероціаніду з утворенням гідроксиду заліза (III) спостерігається у лужному середовищі. Для модифікованих сорбентів ЗФ-ГМ, МФ-ГМ з високим ступенем сорбції стронцію необхідний інтервал рН у межах 6-8, тоді як для МКФ-ГМ — 4-8.

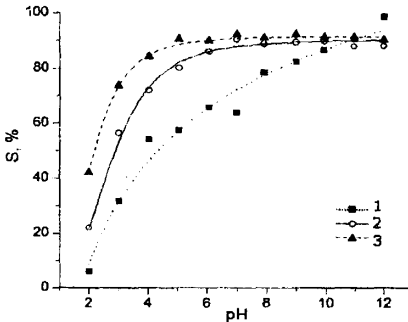


Рис. 14. Залежність сорбції стронцію від рН на глинистих сорбентах, модифікованих фероціанідами заліза, міді та міді – калію відповідно:

1 – ЗФ-ГМ; 2 – МФ-ГМ; 3 – МКФ-ГМ

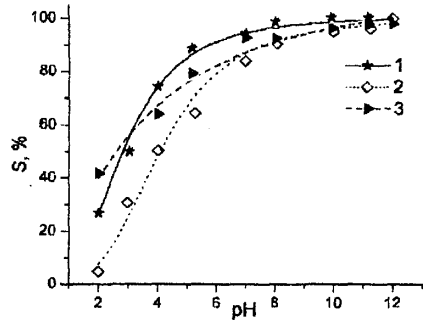


Рис. 15. Залежність сорбції стронцію від рН на глинистих сорбентах, модифікованих гідроксидами титану, стануму та стибію відповідно:

1 — Т-ГМ; 2 — С-ГМ; 3 — Ст-ГМ

Оптимальним рН для сорбційного вилучення стронцію для Т-ГМ, С-ГМ і Ст-ГМ є інтервал рН 4-12 (рис. 15, криві 1-3). У разі застосування сорбентів, модифікованих гідроксидами титану, стануму та стибію, найефективнішим для вилучення цезію є інтервал рН 8-12.

Екологічно безпечний метод очищення рідких радіоактивних відходів (РРВ) повинен унеможливити вторинне забруднення води. Оскільки активними центрами сорбційних матеріалів є іони важких металів, важливим параметром є наявність металів-модифікаторів у розчині, що піддавався сорбційному очищенню. Концентрація заліза у розчині змінюється в межах $0,1 - 0,3 \text{ мг/дм}^3$, міді – $0,4 \text{ мг/дм}^3$, що нижче від гранично допустимих концентрацій. Для модифікованих сорбентів з гідроксидами титану, стануму та стибію вилуговування металів не спостерігається.

Дослідженнями кінетики сорбції стронцію та цезію встановлено, що ефективний час досягнення максимально можливого ступеня сорбції для усіх досліджених сорбентів не перевищує 1 год.

Про ефективність кінетики внутрішньодифузійного процесу адсорбції на прикладі стронцію (табл. 7) свідчать величини ефективних коефіцієнтів внутрішньої дифузії та коефіцієнтів масовиддачі, розрахованих відповідно до розробленої математичної моделі.

Таблиця 7 – Розрахункові параметри внутрішньодифузійного процесу сорбції

Модифікований сорбент на основі глинистої матриці (ГМ)	μ_n	$tg\alpha$	Ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії, $D_{вн}$, м ² /с	Коефіцієнт масовіддачі при внутрішній дифузії, м/с
МКФ-ГМ (фероціанід міді калію)	4,471	$2,23 \cdot 10^{-4}$	$7,748 \cdot 10^{-12}$	$1,068 \cdot 10^{-2}$
МФ-ГМ (фероціанід міді)	10,791	$4,92 \cdot 10^{-4}$	$6,445 \cdot 10^{-12}$	$0,921 \cdot 10^{-2}$
Т-ГМ (гідроксид титану)	7,693	$2,72 \cdot 10^{-4}$	$3,892 \cdot 10^{-12}$	$0,556 \cdot 10^{-2}$
Ст-ГМ (гідроксид стихію)	10,795	$5,15 \cdot 10^{-4}$	$3,748 \cdot 10^{-12}$	$0,535 \cdot 10^{-2}$
С-ГМ (гідроксид стануму)	11,991	$5,83 \cdot 10^{-4}$	$3,485 \cdot 10^{-12}$	$0,497 \cdot 10^{-2}$
ЗФ-ГМ (фероціанід заліза)	17,091	$4,10 \cdot 10^{-4}$	$1,784 \cdot 10^{-12}$	$0,254 \cdot 10^{-2}$
ПГ (природна глина)	6,993	$7,69 \cdot 10^{-4}$	$0,877 \cdot 10^{-12}$	$0,125 \cdot 10^{-2}$

З метою встановлення оптимальних параметрів та типу ізотерм адсорбції було проведено інтерпретацію експериментальних даних у межах теоретичних моделей. На основі порівняння значень критеріїв статистичної оцінки були обрані моделі, які найкраще описують процес сорбції (табл. 8).

Таблиця 8 - Параметри ізотерм сорбційного вилучення цезію та стронцію на природній глині (ПГ) та модифікованих глинистих мінералах

Сорбція цезію											
Сорбенти	ПГ			ЗФ-ГМ			МФ-ГМ			МКФ-ГМ	
Ізотерма	Тоса			Редліха – Петерсона			Редліха - Петерсона			Ленгмюра	
Параметри ізотерми	q_m	b_T	n_T	K_{RP}	a_{RP}	β	K_{RP}	a_{RP}	β	q_m	K_L
		2,73	0,01	1,5	3,04	0,17	0,97	5,91	1,04	0,73	43,82
R^2	0,9956			0,9115			0,8907			0,9404	
Сорбція стронцію											
Сорбенти	ПГ			МКФ-ГМ			Т-ГМ		Ст-ГМ		
Ізотерма	Ленгмюра - Фрейндліха			Редліха - Петерсона			Фрейндліха		Фрейндліха		
Параметри ізотерми	q_m	K_{LF}	n_{LF}	K_{RP}	a_{RP}	β	K_f	n	K_f	N	
	6,16	0,02	0,60	0,88	0,38	1,40	3,90	1,82	4,68	1,64	
R^2	0,9692			0,8676			0,9843		0,9234		

Процес сорбційного вилучення Cs найкраще описується ізотермами Редліха - Петерсона (для ЗФ-ГМ, МФ-ГМ, Т-ГМ), Ленгмюра (МКФ-ГМ), Тоса (С-ГМ),

Ленгмюра - Фрейндліха (Ст-ГМ). В усіх випадках трипараметрові ізотерми дають високі значення коефіцієнта детермінації, що свідчить про хімічну неоднорідність поверхні сорбентів та наявність сорбційних груп різної хімічної природи, які відрізняються за хімічною активністю. Відповідність даних трипараметровим ізотермам свідчить про те, що сорбція відбувається з утворенням мономолекулярного шару.

Модифікування поверхні глини фероціанідами перехідних металів значно збільшує сорбційну ємність природного мінералу до Cs. Так, кількісні величини максимальної сорбційної ємності для ПГ, ЗФ-ГМ, МФ-ГМ, МКФ-ГМ становлять відповідно 0,02; 0,13; 0,20; 0,31 мг-екв Cs на 1 г сорбенту.

Природна глина Язівського родовища сірки має ємність 0,14 мг-екв Sr на 1 г глини. Порівняно висока сорбційна ємність щодо Sr пояснюється наявністю карбонатів. Модифікування природної глини фероціанідами перехідних металів збільшує сорбційну ємність щодо Sr до 0,19; 0,20 та 0,25 мг-екв Sr на 1 г ЗФ-ГМ, МФ-ГМ і МКФ-ГМ відповідно. Введення в структуру глинистого мінералу гідроксидів перехідних металів збільшує сорбційну ємність до значень 0,35; 0,25 та 0,23 мг-екв Sr на 1 г Т-ГМ, С-ГМ і Ст-ГМ відповідно.

Одержані дані та їх інтерпретація для різного типу ізотерм адсорбції дають змогу описати та спрогнозувати хід процесу сорбційного очищення РРВ на модифікованих глинистих мінералах та вибрати модифіковані матеріали з найкращими сорбційними властивостями щодо Cs та Sr. Серед таких матеріалів можна виділити ЗФ-ГМ, МФ-ГМ, МКФ-ГМ для сорбції Cs та МКФ-ГМ, ТГ-ГМ та Ст-ГМ для сорбції Sr.

Глиниста матриця, що проявляє сорбційні властивості до багатьох органічних та неорганічних сполук, забезпечуватиме широкий спектр речовин, що можуть бути видалені, а присутність у складі сорбентів речовин, які є високоефективними неорганічними сорбентами, забезпечить селективність до стронцію та цезію.

Іони, що утворюються в результаті корозії апаратури та обладнання, також можуть конкурувати за сорбційні центри модифікованих мінералів, знижуючи їхню сорбційну ємність щодо стронцію та цезію. Особливо небезпечними з радіоекологічної точки зору слід вважати Co-60 та Mn-54.

Для встановлення конкуруючої дії кобальту та мангану на сорбційні пропеси обрані значно вищі концентрації від тих, що реально можуть бути присутні у РРВ. В результаті досліджень з'ясовано, що присутність металів - імітаторів продуктів корозії практично не впливає на вилучення Cs-137 (табл. 9). Максимальна інгібуюча дія спостерігається для МКФ-ГМ і складає 2%. У випадку вилучення Sr-90 у присутності кобальту та мангану сорбція зменшується на 5-10%.

В результаті дезактиваційних заходів на АЕС та підприємствах, що займаються поводженням та захороненням РРВ, утворюється значна кількість РРВ, до складу яких можуть входити лути, мінеральні кислоти, щавелева та лимонна кислоти, перманганат калію, пероксид водню, різноманітні ПАВ. Здебільшого детергенти є каталітичними отрутами, що знижують сорбційну активність та ефективність сорбційного очищення. З метою визначення можливості використання сорбентів на

глинистій матриці в процесах очищення дезактиваційних розчинів було проведено дослідження сорбції з розчинів, забруднених ПАР.

Таблиця 9 - Сорбція Cs-137 та Sr-90 на модифікованих глинистих сорбентах у присутності металів - імітаторів продуктів корозії

Сорбційні характеристики	Ступінь сорбції S, %	$k_d \cdot 10^{-3}$, $\text{см}^3/\text{г}$	Ступінь сорбції S, %	$k_d \cdot 10^{-3}$, $\text{см}^3/\text{г}$	Ступінь сорбції S, %	$k_d \cdot 10^{-3}$, $\text{см}^3/\text{г}$
<i>Сорбція Cs-137 в присутності продуктів корозії</i>						
	ЗФ-ГМ		МФ-ГМ		МКФ-ГМ	
2,3 мг/л Na^+	99,1-100	8-4970	99,4-100	17-6250	99,46-99,9	15-600
5 мг/л Co^{2+}	98,5-99,5	5-20	99,1-99,7	10-25	98,9-99,7	7-26
5 мг/л Mn^{2+}	98,8-99,7	7-20	99,2-100	12-3000	97,7-99,6	4-26
<i>Сорбція Sr-90 в присутності продуктів корозії</i>						
	МКФ-ГМ		ТГ-ГМ		СтГ-ГМ	
2,3 мг/л Na^+	70,8-97,7	0,2-3	81,6-92,2	0,5-1	77,0-93,2	0,2-1
5 мг/л Co^{2+}	85,6-97,6	0,5-2,6	72,4-79,3	0,3	52,0-73,0	0,1-0,2
5 мг/л Mn^{2+}	89,4-96,6	0,5-2	80,0-92,0	0,4-1,5	69,6-84,3	0,2-0,3

Дослідження проводили із застосуванням розчину для дезактивації Descon-90 - водної емульсії аніонних та неіоногенних поверхнево-активних агентів, стабілізуючих агентів, нефосфатних миючих засобів, лугів, що широко використовуються для дезактивації лабораторних та медичних приміщень, а також у ядерній промисловості.

Розчини, що імітують відходи хімічної дезактивації, характеризуються сильною лужністю. Для ЗФ-ГМ характерне різке зниження сорбційної здатності у присутності ПАР (близько до S=50%). Для МФ-ГМ та МКФ-ГМ спостерігається зниження ступеня сорбції до 85 – 93 %.

Сорбція Sr-90 знижується на МКФ-ГМ до величин S=65-85% (у присутності Descon-90) та S=30-50 % (у присутності натрію поліфосфату), що пов'язано з частковим його руйнуванням у лужному середовищі. Розчин поліфосфату натрію має більшу лужність, отже, розклад фероціаніду відбувається інтенсивніше, і сорбція пригнічується, зменшуючи ступінь сорбції на Т-ГМ та Ст-ГМ до 29-50% та 47-68% відповідно. Вилучення Sr-90 на сорбентах групи гідроксидів на глинистій матриці у присутності Descon-90 фактично не змінюється і становить 85-95%.

Для забезпечення екологічної безпеки поводження з відпрацьованими сорбентами були проведені дослідження можливості вимивання сорбованих радіонуклідів. Вимивання Cs-137 та Sr-90 з сорбційного матеріалу оцінювали за результатами трикратного промивання відпрацьованого матеріалу десорбуючими агентами - дистильованою водою, яка характеризується підвищеною кислотністю (рН=4.5), що наближає її до ґрунтових розчинів, та розчинами 0,01М соляної кислоти, 0,01М калію хлориду (для Cs-137) та 0,01М барію хлориду (для Sr-90).

Враховуючи дані рис. 16, із природної глини Cs-137 десорбується соляною кислотою на 45 % (крива 2), хлоридом калію – на 20 % (крива 3). Вимивання цезію водою не перевищує 5 % (крива 1). Максимальне вимивання Cs-137 з ЗФ-ГМ

здійнюється водою і становить 14%. Для у всіх інших матеріалах сорбція Cs-137 незворотна: рівень вимивання з відпрацьованих сорбентів становить 0,1-1,2% (типовий вигляд кривих десорбції показано на рис. 17 на прикладі МКФ-ГМ).

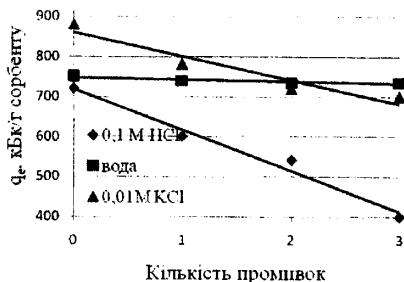


Рис. 16. Десорбція Cs-137 з відпрацьованого сорбційного матеріалу – природної бентонітової глини:

1 – вода, $pH=4,5$; 2 – HCl , $0,1M$;
3 – KCl , $0,01 M$

У процесі промивання водою за $pH=4,5$ відбувається фактично повне вимивання стронцію з природної глини (рис. 18). З фероціанідів, нанесених на глинисту матрицю, найбільша десорбція спостерігається для ЗФ-ГМ. Рівень десорбції з МФ-ГМ і МКФ-ГМ значно нижчий. Особливо цікавими є результати вимивання з мінералів, модифікованих гідроксидами перехідних металів, для яких ступінь десорбції після першого промивання в чотири рази менший, ніж для природної глини

Типову картину десорбції Sr-90 з відпрацьованих сорбційних матеріалів показано на рис. 19 на прикладі МКФ-ГМ.

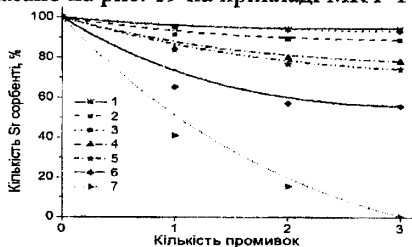


Рис. 18. Десорбція Sr-90 з відпрацьованого сорбційного матеріалу водою, $pH=4,5$:

1 – природна глина; 2 – ЗФ-ГМ; 3 – МФ-ГМ; 4 – МКФ-ГМ; 5 – Т-ГМ; 6 – С-ГМ;
7 – Ст-ГМ



Рис. 17. Десорбція Cs-137 з відпрацьованого сорбційного матеріалу МКФ-ГМ:

1 – вода, $pH=4,5$; 2 – HCl , $0,1M$;
3 – KCl , $0,01 M$

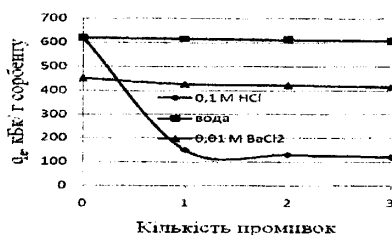


Рис. 19. Десорбція Sr-90 з відпрацьованого сорбційного матеріалу МКФ-ГМ:

1 – вода, $pH=4,5$; 2 – HCl , $0,1M$; 3 – $BaCl_2$, $0,01 M$

У процесі трикратного промивання водою десорбується 0,2-3,8 % Sr-90. Під дією соляної кислоти основна частка Sr-90 переходить у розчин під час першого промивання (рис. 19), надалі вимивається лише незначна кількість радіонукліду. Загальний ступінь вимивання Sr-90 соляною кислотою з МКФ-ГМ, Т-ГМ, Ст-ГМ становить 80-85%. У процесі обробки відпрацьованих сорбційних матеріалів хлоридом барію (рис. 19) проходить часткова десорбція Sr-90 (8-23%). Отримані дані дають змогу висловити припущення, що на природній глині сорбція відбувається за механізмом фізичної сорбції та за рахунок захоплення радіонуклідів поверхневими гідроксильними групами монтморілоніту. В процесі обробки соляною кислотою відбувається руйнування комплексів, що спричиняє вихід активності у розчин. Механізм сорбції радіонуклідів модифікованими мінералами проходить за рахунок утворення комплексів радіонуклід – метал-модифікатор на поверхні глинистої матриці, що не піддається руйнуванню у кислому середовищі. Запропоновано технологічну схему дезактивації РРВ сорбційним методом із застосуванням модифікованих глинистих мінералів, яка може бути використана і для дезактивації розчинів, що містять фонові електроліти, продукти корозії апаратури та ПАР. Проведені дослідження дають змогу дійти висновку про можливість застосування модифікованих сорбентів як бар'єрних матеріалів для облаштування сховищ радіоактивних відходів. Окрім цього, отримані дані можуть бути використані для прогнозування поведінки сорбенту у разі включення його у цементну матрицю.

У восьмому розділі «Розділення полікомпонентних сумішей органічних розчинників промисловою хроматографією» розглянуто теоретичні основи розділення полікомпонентних органічних сумішей методом рідинної хроматографії та можливість використання його у промислових умовах.

Розроблена фізична модель реалізації розділення суміші органічних розчинників шляхом селективної сорбції (промислової хроматографії) з врахуванням коефіцієнтів активності кожного з компонентів.

Експериментальними дослідженнями встановлено, що внаслідок різних значень коефіцієнтів активності органічних розчинників в розчині, компоненти будуть конкурувати за активні місця на поверхні адсорбенту і в його порах, тобто відбуватиметься: поверхнева адсорбція органічного розчинника з вищим коефіцієнтом активності, в результаті чого кількість активних місць на поверхні нерухомої фази зменшуватиметься; а внутрішньопорова адсорбція органічного компонента - з меншим коефіцієнтом активності.

Результати порівняння експериментальних даних та теоретичних розрахунків параметрів ізотерм адсорбції вказують, що мінімальне відхилення ($\pm 0,05\%$) властиве моделі ізотерми Унілана, яку використано для подальшої обробки даних (табл. 10).

Таблиця 10 - Розрахункові значення параметрів моделей ізотерм адсорбції

Суміш розчинників	Модель ізотерми	Константи моделі ізотерми		
C5 - гексан	бі-Ленгмюра	$\Gamma_{C5}^{\infty} = 3.3665$	$b_1 = 17.457$ $b_2 = 482.06$	$\Gamma_{C5}^{\infty} = 36.0722$
	Унілана	$\Gamma_{C5}^{\infty} = 0.5914$	$b_1 = 0.5864$	$h = 6.9708$
Етилацетат-гексан	Унілана	$\Gamma_m^{\infty} = 0.4470$	$b_1 = 4.8300$	$h = 1e-5$
	бі-Ленгмюра	$\Gamma_m^{\infty} = 0.7472$	$b_1 = 1.0106$	-
Ізопропанол-гексан	Унілана	$\Gamma_m^{\infty} = 0.1418$	$b_1 = 4.7696$	$h = 1.7927$
	Модифікована Унілана	$\Gamma_m^{\infty} = 0.2135$	$b_1 = 905.9$	$h = 3.4187$
	бі-Ленгмюра	$\Gamma_m^{\infty} = 0.1118$	$b_1 = 2272.4$	-

Трипараметрова ізотерма Унілана описує процес витіснення органічного розчинника з поверхні зерна пористого адсорбенту залежності від величини коефіцієнта активності (γ) і загальної пористості сорбенту:

$$q_{C5} = \frac{(\Gamma_{C5}^{\infty} - q_{\text{розрах}}) P \Gamma_{C5}^{\infty} / \Gamma_m^{\infty}}{(2h)} \ln \left(\frac{(1-x_1)\gamma_3 + b_1 x_1 \gamma_1 \exp(h)}{(1-x_1)\gamma_3 + b_1 x_1 \gamma_1 \exp(-h)} \right), \quad (19)$$

де P – поправковий коефіцієнт ізотерми.

Адсорбційна модель використана для прогнозування конкурентної рівноваги адсорбції розчину та активного компонента рухомої фази на основі ізотерми адсорбції.

Моделльні параметри ізотерм адсорбції були визначені на підставі отриманих даних процесу адсорбції, виміряних в інертній системі. Модель ізотерми пояснює енергетичну гетерогенність адсорбуючої поверхні та неідеальність рухомої рідинної фази.

Перевірку адекватності запропонованої моделі проводили шляхом порівнянням розрахункових даних з експериментальними.

З даних, отриманих комп'ютерною обробкою моделі ізотерми для хроматографічного компонента (представлені для 3-х компонентної суміші у табл. 10) сталими рівноваги є тільки b_1 ; величина максимального покриття адсорбенту розчинником C5 (циклопентанол) для 3-х компонентної суміші = 0,5914 повинна дорівнювати величині з рівняння ізотерми (19), що визначається ефектом конкуренції C5 з етилацетатом на активних місцях адсорбенту; коефіцієнт h рівняння ізотерми повинен бути змінною величиною, яка розраховується для кожної концентрації компонента, оскільки цей коефіцієнт є функцією концентрації модифікатора в розчині $h = f(x_2)$.

В процесі перевірки ефективності моделі для прогнозування процесу хроматографії за умови зміни рухомого фазового складу для різних концентрацій модифікатора в рухомій фазі встановлено, що узгодженість між теоретичними та експериментальними профілями знаходяться у межах допустимого.

Для стандартних умов хроматографії за умови високих концентрацій, надлишку модифікатора стосовно розчину розрахована модель є ефективною. Вона може

використовуватись для прогнозування процесу адсорбції розчину з сумішшю різних розчинників, для яких рівновага адсорбції відома. Успішна експериментальна перевірка показала відповідність моделі для стандартної складової рівноваги і моделі прогнозування. Запропоновану технологічну схему хроматографічного розділення суміші органічних розчинників показано на (рис. 20).

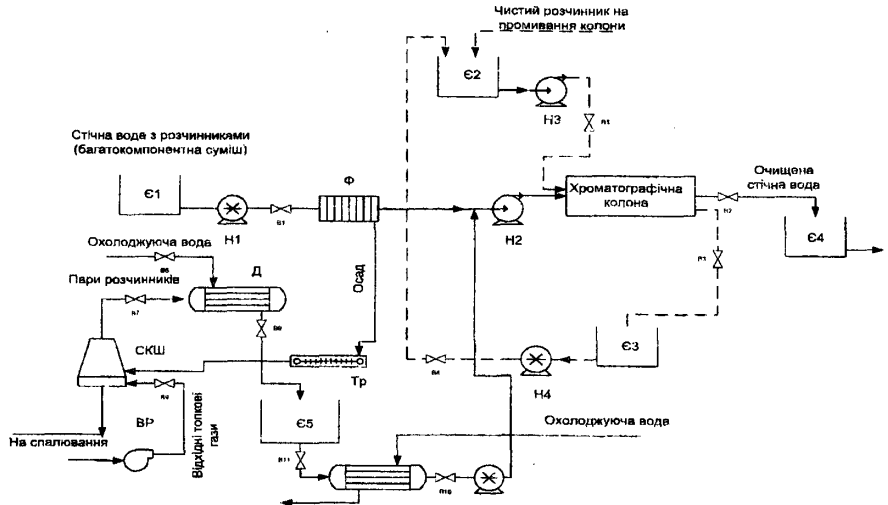


Рис. 20. Технологічна схема хроматографічного розділення суміші органічних розчинників

Використання хроматографії на промисловій основі для природоохоронних технологій є доволі дорогим. Разом з тим її вартість можна істотно зменшити, якщо хроматографічна колона буде ефективно працювати кілька десятків циклів без заміни адсорбенту або з можливістю його регенерації. Висока ефективність дії нерухомої фази (адсорбенту) зумовлена активністю та селективністю її поверхні здатної затримувати органічні розчинники різних фізико-хімічних властивостей одночасно в одному хроматографічному циклі.

ВИСНОВКИ

На основі розроблених науково-методологічних основ управління екологічною безпекою шляхом очищення стічних вод сорбентами мінерально-сировинної бази України досліджено процес адсорбційного очищення рідинних середовищ у системах з природними дисперсними сорбентами, процеси модифікування цих сорбентів та процеси розділення багатоконпонентної системи забрудників методом селективної адсорбції (промислової хроматографії). Вирішена науково-технічна проблема дала змогу розробити та впровадити високоефективні технології очищення стоків, забруднених барвниками, органічними розчинниками та радіонуклідами, які є одними із найнебезпечніших забрудників гідросфери:

1. Запропоновано класифікацію об'єктів очищення та застосовуваних для цієї мети природних дисперсних сорбентів, яка дала змогу в подальшому розробити теоретичні та методичні основи процесів очищення рідинних систем сорбційними методами із застосуванням природних дисперсних сорбентів, включаючи підбір сорбентів та методи їх модифікування для досягнення необхідного ступеня очищення при встановлених оптимальних умовах.

2. Розроблено теоретичні основи моделювання процесів очищення стічних вод природними та модифікованими сорбентами. Запропоновані математичні моделі дають змогу встановити лімітуючу стадію процесу сорбції на основі теорії локальної ізотропної турбулентності шляхом розрахунку зовнішньодифузійних параметрів та ефективних коефіцієнтів внутрішньої дифузії для внутрішньодифузійних параметрів, що дозволяє спрогнозувати ефективність очищення стічних вод від забрудників.

3. Теоретично підтверджено та експериментально досліджено процеси кислотного модифікування бентонітів за умов використання реактора з мішалкою та кульового млина. Встановлено оптимальні умови їх перебігу, розроблено адекватні математичні моделі, встановлено значення кінетичних коефіцієнтів та запропоновано принципові технологічні схеми реалізації процесів.

4. Встановлено механізм модифікації структури природного глинистого мінералу Язівського родовища сірки фероціанідами та гідроксидами перехідних металів, в результаті якого на поверхні монтморилоніту відбувається руйнування карбонатної складової та утворення фаз фероціанідів заліза (III), міді (II), міді (II)-калію, а також гідроксидів титану (IV), стануму (IV) та стибію (V), які інтенсифікують процеси поглинання цезію та стронцію з рідких радіоактивних відходів.

5. Встановлено кінетику адсорбції органічних барвників (аніонного червоного 8С та активного алого 4Ж) на природних та модифікованих дисперсних сорбентах за умов їх різних початкових концентрацій та різних температур реалізації процесу. Проведено ідентифікацію експериментальних даних відомим теоретичним моделям. Встановлено статистичні оцінки ідентифікації та розраховані значення кінетичних констант, які можуть використовуватись для розрахунку промислових процесів.

6. Встановлено, що адсорбційна ємність природних сорбентів стосовно органічних розчинників розміщується у такому порядку її зменшення: палигорськіт → модифікований бентоніт → глауконіт. На основі ідентифікації експериментальних даних теоретичній моделі встановлені значення константи Генрі для умов реалізації процесів очищення стоків. Розраховано теоретичні ефективні коефіцієнти внутрішньої дифузії гексану в адсорбентах та коефіцієнти масовидачі для зовнішньодифузійного процесу адсорбції. Запропоновано принципову технологічну схему адсорбційного очищення стоків від органічних розчинників.

7. Досліджено сорбцію Cs та Sr на модифікованих глинистих мінералах та встановлено оптимальні умови процесу: режим перемішування (періодичний високої інтенсивності), час контакту (1 год), співвідношення „рідина : тверда фаза” = 100 $\text{дм}^3/\text{кг}$, інтервали рН (6-9). Доведено, що у разі застосування модифікованих

глинистих сорбентів не спостерігається вторинне забруднення води металами-модифікаторами.

8. Проведено ідентифікацію експериментальних даних адсорбції радіонуклідів існуючим теоретичним ізотермам сорбції. Встановлено, що процес сорбційного вилучення Cs та Sr модифікованими глинистими мінералами найкраще описується трипараметровими моделями Редліха - Петерсона та Ленгмюра - Фрейндліха, що свідчить про наявність у сорбентів активних центрів різної хімічної природи.

9. Встановлено вплив фонових електролітів, конкуруючих йонів, продуктів корозії обладнання та вмісту ПАР на сорбційне вилучення Cs-137 та Sr-90. Запропоновано технологічну схему дезактивації рідких радіоактивних відходів сорбційним методом із застосуванням модифікованих глинистих мінералів.

10. Досліджено аспекти використання рідинної хроматографії в промислових умовах для розділення суміші органічних розчинників та запропоновано модель ізотерми адсорбції з врахуванням коефіцієнтів активності компонентів рідкої фази, яка може використовуватися для прогнозування процесу адсорбції розчину з сумішшю різних розчинників. Запропоновано принципову технологічну схему хроматографічного розділення суміші органічних розчинників.

11. Дані дисертаційних досліджень захищені 2 патентами України і використані Сумським державним науково-дослідним інститутом мінеральних добрив та пігментів, ТЗОВ „Науково-виробнича фірма „Реагент“, ВАТ „Нафтопереробний комплекс Галичина“ та ВАТ „Інститут гірничохімічної промисловості“.

Основні умовні позначення

d_p - діаметр частинки, м; $D_{вн}$ - коефіцієнт внутрішньої дифузії, m^2/c ; σ - питома поверхня твердих частинок, m^2/m^3 ; $\beta_{вн}$, $\beta_з$ - коефіцієнт масовіддачі відповідно при внутрішній та зовнішній дифузії, m/c ; ϵ - пористість, m^3/m^3 ; μ - динамічна в'язкість, $Pa \cdot c$; ν - кінематична в'язкість, m^2/c ; ρ - густина, kg/m^3 ; τ - час, с; $N_{руй}$ - ступінь руйнування мінералу, %; $C_{Fe^{3+}}$ - ступінь видалення йонів Fe^{3+} із мінералу; F - поверхня розчинення, m^2 ; k - коефіцієнт масовіддачі, m/c ; k_p - константа швидкості хімічного розчинення, m/c ; β' - кінетичний коефіцієнт зміни поверхні контакту фаз, $1/c$; c_e - концентрація реагенту в об'ємі розчинника, kg/m^3 . C_0 - початкова концентрація компонента в розчині mg/dm^3 ; C_t - концентрація компонента в певний момент часу mg/dm^3 ; μ_n - додатні корені характеристичного рівняння; α - коефіцієнт заповнення пор; a_{RP} - константа ізотерми Редліха - Петерсона, dm^3/mg ; b_T - константа ізотерми Тоса; K_d - коефіцієнт розподілу, cm^3/g ; K_f - константа ізотерми Фрейндліха; K_L - константа ізотерми Ленгмюра; K_{LF} - константа ізотерми Ленгмюра - Фрейндліха; K_{RP} - константа ізотерми Редліха - Петерсона; n_f - константа ізотерми Фрейндліха; n_{LF} - константа ізотерми Ленгмюра - Фрейндліха; n_T - константа ізотерми Тоса; Q_e - рівноважна концентрація йону в сорбенті, mg/g сорбенту; q_e - рівноважна активність нукліду в сорбенті, kBq/g сорбенту; q_m - максимальна сорбційна ємність, mg/g сорбенту; R^2 - коефіцієнт детермінації; S - ступінь сорбції, %; ЗФ-ГМ - фероціанід заліза на глинистій матриці; МФ-ГМ - фероціанід міді на

глинистій матриці; МКФ–ГМ - фероціанід міді–калію на глинистій матриці; Т–ГМ- гідроксид титану на глинистій матриці; С–ГМ- гідроксид стануму на глинистій матриці; Ст–ГМ- гідроксид стибію на глинистій матриці.

Безрозмірні комплекси: $Bi = \beta \cdot R/D$ - дифузійне число Біо; $Fo = D \cdot \tau/R^2$ - дифузійне число Фур'є; $Sc = \nu/D$ - число Шмідта; $Sh = \beta \cdot d_e/D$ - число Шервуда.

Список праць за темою дисертації

Монографії

1. Мальований М.С. Очищення стічних вод природними дисперсними сорбентами: Монографія / Мальований М.С., Петрушка І.М. - Львів: Видавництво “Львівська політехніка”, 2012. - 180 с. *Автору належить ідея роботи та узагальнення результатів.*

Патенти

2. Деклараційний патент на корисну модель №73086 Україна, МПК С02F1/00. Спосіб очищення стічних вод від прямих барвників / Петрушка І.М., Мальований М.С., Малик Ю.О.; заявник Національний університет “Львівська політехніка”; опубліков. 10.09.2012. - Бюл. №17. - 2 с. *Дисертант є автором ідеї винаходу.*

3. Деклараційний патент на корисну модель №73824 Україна, МПК С22В1/00. Спосіб одержання активованого бентоніту/ Петрушка І.М., Дячок В.В., Мальований М.С.; заявник Національний університет “Львівська політехніка”; опубліков. 10.10.2012. - Бюл. №19. - 2 с. *Дисертант є автором ідеї винаходу.*

Статті у наукових фахових виданнях

4. Санніков М.І. Хімічне модифікування бентонітів / Санніков М.І., Мальований М.С., Петрушка І.М., Чайка О.Г. //Вісник НУ “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2001. - № 426. - С.158-161. *Дисертанту належить: методика експериментальних досліджень та аналіз отриманих результатів.*

5. Мальований М.С. Вплив режимних параметрів на процес модифікування природних бентонітів /Мальований М.С., Санніков М. І. Креховецький О.М., Петрушка І.М., Ільків І.М., Большанина С.Б. //Хімічна промисловість України.- 2002. - №4(51).-С.5-7. *Дисертант є автором в частині проведення експериментальних досліджень.*

6. Леськів Г.З. Очищення стічних від барвників природними сорбентами / Леськів Г.З., Петрушка І.М., Плахтій Г.І.// Вісник НУ “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2003. - № 488. - С.230-234. *Автору належить розробка методології досліджень та аналіз отриманих результатів.*

7. Петрушка І.М. Технології очищення стоків із застосуванням природних дисперсних сорбентів / Петрушка І.М., Р. Петрусь, Мальований М.С., Варчал Й.,

- Одноріг З.С., Леськів Г.С.//Хімічна промисловість України .- 2003.- №2(55).-С.20-23. *Дисертант є автором в частині проведення експериментальних досліджень та аналізу отриманих результатів.*
8. Мальований М.С. Очищення стоків від сумішей органічних розчинників / Мальований М.С., **Петрушка І.М.**, Антос Д., Стокалюк О. В.//Вісник НУ “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. -2005.- № 529.- С.167-170. *Автору належить методологія та інтерпретація результатів досліджень.*
9. W. Piatkowski Adsorbed solution models for prediction of normal-phase chromatography progress with varying composition of the mobile phase / W. Piatkowski, D. Antos, **Petrushka I.**//Jornal of chromatography A.-, 1092.- 2005.- P. 65-75. *Дисертант є автором в частині проведення експериментальних досліджень та узагальнення результатів.*
10. Мальований М.С. Моделювання процесів очищення стоків від синтетичних барвників природними сорбентами / Мальований М.С., **Петрушка І.М.**, Петрусь Р., Леськів Г.С.//Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. Науково-технічний журнал. -ISSN 1726-5428.- 2007. - №2.- С. 41-47. *Автору належить постановка завдань, методологія та інтерпретація результатів досліджень.*
11. Петрушка І.М. Безвідходні технології промислового очищення стічних вод від багатокомпонентних органічних сумішей / **Петрушка І.М.**, Стокалюк О., Чайка О.Г.//Вісник НУ “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2007. - № 590. - С.256-260. *Автору належить постановка завдань, методологія та інтерпретація результатів досліджень.*
12. Петрушка І.М. Очищення стічних вод від 2-х компонентних органічних забрудників методом рідинної хроматографії / **Петрушка І.М.**, Стокалюк О.В., Мальований М.С., Захарко Я.М.//Вісник НУ “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2007. - № 590.- С.250-255. *Дисертант є автором експериментальних досліджень, математичної обробка та аналізу отриманих результатів.*
13. Петрова М.А Структурні дослідження глинистих мінералів Язівського родовища сірки, модифікованих фероціанідами та гідроксидами перехідних металів / Петрова М.А., Флауерс А. Д., **Петрушка І.М.**, Кріп І.М. // Вопросы химии и химической технологии, Украинский государственный химико-технологический университет - 2008. - №2. - С. 145-148. *Автору належить узагальнення результатів експериментальних досліджень.*
14. Петрова М.А Вплив кислотної активації та йонної сили сольових розчинів на процес сорбції стронцію та цезію модифікованими глинистими мінералами / Петрова М.А., Флауерс А. Д., **Петрушка І.М.**, Кріп І.М.//Вопросы химии и химической технологии. Украинский государственный химико-технологический университет. – 2008. - №3. - С. 116-120. *Дисертант є автором узагальнення результатів експериментальних досліджень.*
15. Петрова М.А. Сорбція стронція на глинистих мінералах модифіцированих фероціанідами та гідроксидами перехідних металлов / Петрова М.А., Флауерс А. Д., Кріп І.М, Т.В. Шимчук, **Петрушка І.М.**//Радиохимия. Российская академия наук.

- 2008. - Т. 50.- №5.- С.434-438. *Автору належить узагальнення результатів експериментальних досліджень.*
16. Петрова М.А Вплив гідродинамічних режимів на процес сорбції цезію та стронцію модифікованими глинистими мінералами / Петрова М.А., **Петрушка І.М.**, Кріп І.М.//Экотехнологии и ресурсосбережение.- 2009.- №1. - С.65-70. *Автору належить узагальнення результатів експериментальних досліджень.*
17. Петрушка І.М. Використання відпрацьованих природних сорбентів, насичених барвниками, у будівельній галузі / **Петрушка І.М.**, Захарко Я.М., Королько С.В.// Вісник НУ “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2009. - № 644. - С.189-191 *Автору належить постановка завдань, методологія та інтерпретація результатів досліджень.*
18. Мальований М.С. Стратегія очищення стічних вод від органічних розчинників і їх сумішей / Мальований М.С., **Петрушка І.М.**, Стокалюк О.В.//Вісник КНУ імені Остроградського.- Випуск 1/2011(66). - Ч.1. - С.134-137. *Автору належить постановка завдань, методологія та інтерпретація результатів досліджень.*
19. **Петрушка І.М.** Внутрішньодифузійна кінетика процесу адсорбції барвників природними сорбентами / Петрушка І.М.// Східно-Європейський журнал передових технологій.- 2011. - №4/6 (52). - С.15-17.
20. **Петрушка І.М.** Теорія локальної ізотропної турбулентності при адсорбції барвника активного алого 4ЖТ на глауконіті / Петрушка І.М.//Східно-Європейський журнал передових технологій.- 2011. - №6/6(54). - С.39 -42.
21. Петрушка І.М. Особливості кінетики сорбції органічних розчинників природними дисперсними сорбентами / **І. М. Петрушка**, М. С. Мальований, Я. М. Гумницький.//«Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського». - 2012. - № 1.Ч.1. - С.169-172. *Дисертант є автором методики експериментальних досліджень та інтерпретації отриманих результатів.*
22. Петрушка І.М. Сумісний помел та кислотне модифікування бентонітів з ціллю отримання сорбента для очищення рідинних середовищ від органічних забрудників / **І. М. Петрушка**, М. С. Мальований.//«Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського». - 2012. - № 2(73).- С. 167-170. *Дисертант є автором методики експериментальних досліджень та інтерпретації отриманих результатів.*
23. Петрушка І.М. Кінетика внутрішньодифузійної сорбції органічних розчинників природними сорбентами /**І.М. Петрушка**, М.С. Мальований, Я. М. Гумницький.//«Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського». - 2012. - №3(74). - С. 131-134. *Автору належить аналіз та інтерпретація результатів досліджень.*
24. Петрушка І.М. Механізм сорбції Cs-137 та Sr-90 з рідких радіоактивних відходів модифікованими Язівськими глинами / **І.М. Петрушка**, М.С. Мальований, К.І. Петрушка //Східно-Європейський журнал передових технологій.- 2012. - №4/6 (58). - С.-28-31. *Автору належить аналіз та інтерпретація результатів досліджень.*
25. Петрушка І.М. Дослідження зовнішнього та внутрішньодифузійного процесу адсорбції барвників з метою забезпечення екобезпеки водних об'єктів / **Петрушка І.М.**, Мальований М.С., Гумницький Я.М.// Одеська Національна академія харчових

технологій «Наукові праці». - 2012. - Випуск 41. - Т.1.- С. 119-124. *Дисертант є автором ідеї та математичної обробки експериментальних досліджень.*

26. Петрушка І.М. Природні мінерали для використання в природоохоронних технологіях. Ефективні шляхи модифікування / **Петрушка І.М.**, Мальований М.С.//Хімічна промисловість України. -- 2012. - №5(112). - С. 64-67. *Автору належить ідея та узагальнення результатів досліджень.*

Статті у наукових журналах, збірниках наукових праць, брошурах

27. Санніков М.І. Кислотне активування бентонітів / Санніков М.І., Мальований М.С., **Петрушка І.М.**, Чайка О.Г. // Науковий вісник “Розробка сучасних технологій деревообробки”. - Випуск 11.2- Укр ДЛТУ, Львів - 2001.- С.-124-126. *Автору належить узагальнення результатів експериментальних досліджень.*

28. M. Malyovanyu. Adsorbition of effluent pollution on natural sorbent Proces integration and Modeling Chromatography Processes / M. Malyovanyu, R. Petrys, I. **Petrushka**, O. Stokalyk, Y. Gymnitsky// Rzeszow-Bogushlawa 27-29.09. 2004-p.-169-171. *Автору належить методологія та інтерпретація результатів досліджень.*

29. W. Piatkowski. Wplyw skladu fazy ruhomej na process chromatografii/ W. Piatkowski, D. Antos, I. **Petrushka**// Inzynieria chemiczna I procesowa. Polska academia nauk. Komitet inzynierii chemicznej I procesowej. -Tom 25.- Zeszyt 3/3. 2004. -Wroclaw.- P.-1479-1485. *Дисертант є автором експериментальних досліджень, математичної обробки та аналізу отриманих результатів.*

30. О.В. Стокалюк Очищення стічних вод від органічних розчинників з використанням процесів адсорбції на природних дисперсних сорбентах та хроматографії / О.В. Стокалюк, М.С.Мальований, **І.М.Петрушка**, З.С. Одноріг, О. Стойко// Праці наукового товариства ім. Шевченка. - Том 1. Краєзнавство, Косів - 2005.- С. 239-243. *Дисертант є автором експериментальних досліджень, математичної обробки та аналізу отриманих результатів.*

31. M. Petrova. Sorption removal of Cs and Sr from radioactive wastewater by modified bentonite clay/ M. Petrova, I. **Petrushka**//Research and application of new technologies in wastewater treatment and municipal solid waste disposal in Ukrain, Sweden and Poland.- Ustron.-Poland. - 23.11., 2007.-P.93-96. *Автору належить узагальнення результатів експериментальних досліджень.*

32. I. Petrushka. Identification of the experimental data of dye adsorption on natural dispersed sorbent to theoretical models/ I. **Petrushka**, R. Petrus, M. Petrova, G. Leskiv //Research and application of new technologies in wastewater treatment and municipal solid waste disposal in Ukrain, Sweden and Poland. - Ustron. - Poland.-23.11.,2007.-P.85-90. *Автору належить методологія та математична обробка результатів експериментальних досліджень.*

33. I.M. Petryshka The modeling of chromatographic extraction of organic dissolvents in the process of wastewater purification with multicomponent pollution Research and application of new technologies in wastewater treatment and municipal solid waste disposal in Ukrain, Sweden and Poland / **I.M. Petryshka**, Stocaluk O.V. Malovanyu M. S., Zaharko E.M. // Stockholml-2009. trina-lwr.report 3023. ISSN 1650-8610, ISNR

КТН.- ISBN 978-91-7415-411-5.- Р.59-64. *Автору належить розробка програми і методики досліджень.*

Тези доповідей

34. Мальований М.С. Адсорбційні технології забезпечення техногенної безпеки шляхом використання природних дисперсних сорбентів. / Мальований М.С., Санніков М.І., Одноріг З.С., Петрушка І.М., Чайка О.Г // Збірник матеріалів III Міжнародної науково-практичної конференції. - Львів НУ "Львівська політехніка". - 2001. - С.246-247. *Автору належить методологія забезпечення екологічної безпеки.*
35. Петрушка І.М. Застосування глинистих матеріалів в очисних технологіях / **Петрушка І.М.**, Леськів Г.С. // Збірник матеріалів VII Міжнародної науково-практичної конференції «Проблеми управління якістю підготовки фахівців-екологів у світлі інтеграції освіти України в Європейський простір та перспективні природоохоронні технології». - Львів НУ "Львівська політехніка", 2003. - С.63. *Автору належить аналіз та інтерпретація результатів досліджень.*
36. Мальований М.С., Адсорбційне очищення стоків від гексану на бентоніті / Мальований М.С., Гумницький Я.М., Петрусь Р., **Петрушка І.М.**, Стокалюк О. // XII Международная научно-техническая конференция "Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов, утилизация отходов". – Харьков. – 2004. - Т.3 – С. 705-707. *Дисертант є автором узагальнення результатів експериментальних досліджень.*
37. W. Piatkowski. Adsorbed solution models for prediction of normal-phase chromatography progress with varying composition of the mobile phase/ W. Piatkowski, D. Antos, **I. Petrushka** // International symposium on reparative and industrial chromatography and allied Techniques. Aachen. - Germany. – DECHEMA. – 2004. - P. 28. *Автору належить методика експериментальних досліджень та математична обробка отриманих результатів.*
38. Мальований М. Хроматографічний аналіз стоків з гексаном / Мальований М., **Петрушка І.**, Малик Ю., Стокалюк О. // X науково-практична конференція «Львівські хімічні читання-2005». - Львів, 2005.-С.Д10. *Дисертант є автором узагальнення та математичної обробки результатів експериментальних досліджень.*
39. Мальований М.С. Очищення стічних вод від барвників / Мальований М.С., Леськів Г., **Петрушка І.**, Петрусь Р. // Сборник научных трудов XIII Международной научно-технической конференции "Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов, утилизация отходов" (Алушта, 13.июня-2005 г., - С. 900-901. *Дисертант є автором методології досліджень.*
40. Мальований М.С. Очищення стічних вод від органічних розчинників / Мальований М.С., **Петрушка І.М.**, Петрусь Р., Стокалюк О. // Сборник научных трудов XIII Международной научно-технической конференции "Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов, утилизация отходов" (Алушта, 13.июня- 2005 г.), - С 902-905. *Дисертант є автором методології досліджень.*

41. Мальований М.С. Класифікація рідинних об'єктів очищення природними дисперсними сорбентами та забрудників, від яких проходить очищення / Мальований М.С., **Петрушка І.М.**// Сборник научных трудов XV Международной научно-технической конференции «Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов». – Харьков. – 2007. - Том 2,- С.137-141. *Автору належить постановка завдань та узагальнення результатів досліджень.*
42. Мальований М.С. Токсикологічні та технологічні проблеми очищення стічних вод від органічних барвників / Мальований М.С., **Петрушка І.М.**, Петрусь Р., Леськів Г. // Сборник научных трудов XV Международной научно-технической конференции «Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов». – Харьков. - 2007 - Том 2,- С.156-161. *Дисертант є автором в частині оцінки впливу на водне середовище.*
43. Мальований М.С. Стратегія адсорбційного очищення стоків, забруднених органічними розчинниками/ Мальований М. С., Стокалюк О.В., **Петрушка І.М.**// Сборник научных трудов XVI международной научно-технической конференции «Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов». – Харьков. – 2008 .- С.289-294. *Дисертант є автором в частині оцінки впливу на водне середовище.*
44. Мальований М.С. Очищення стічних вод від синтетичних барвників природними дисперсними сорбентами / Мальований М.С., Петрусь Р., **Петрушка І.М.**, Леськів Г., Мараховська С.// Тези доповідей Міжнародної наукової конференції «Мембранні та сорбційні процеси і технології». – Київ. – 2007. - С.68. *Автору належить узагальнення результатів експериментальних досліджень.*
45. M. Malowanyu. Natural dispersed sorbents use for fluid mediums cleaning / M. Malowanyu, **I. Petrushka**, R. Petrys, O. Popovych //XIX ogolnopolska konferencja inzynierii chemicznej i procesowej «Srodowisko, energia, bisystemy, bezpieczenstwo, materialy».- Rzeszow. – 2007. - Том II. - P. 173-176. *Автору належить узагальнення результатів експериментальних досліджень.*
46. Мальований М.С. Адсорбційні процеси очищення стоків від органічних розчинників / Мальований М.С., **Петрушка І.М.**, Стокалюк О.В. // Національний університет «Кієво-Могилянської академії», XX український семінар «Мембранні та сорбційні технології». – Київ. - 2009. - С. 55. *Дисертант є автором методики експериментальних досліджень та інтерпретації отриманих результатів.*
47. Петрушка І.М. Перспективи застосування адсорбційних технологій в захисті навколишнього середовища / **Петрушка І.М.**, Мальований М.С., Петрусь Р.// Збірник наукових статей III-го Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю (Екологія/Ecology – 2011). - Вінниця. – 2011. - Том 1. - С. 521-523. *Автору належить постановка завдання та інтерпретація експериментальних досліджень.*
48. Петрушка І.М. Ефективні шляхи модифікування бентонітовмісних природних мінералів для інтенсифікації сорбційних процесів в системах «рідина-тверда фаза»/ **Петрушка І.М.**, Петрушка К.І.//Збірник матеріалів 2-го Міжнародного конгресу «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування», Національний університет «Львівська політехніка». – Львів:

«ЗУКЦ».- 2012. - С.143. *Дисертант є автором узагальнення результатів експериментальних досліджень.*

49. Петрушка І.М. Теоретичні аспекти моделювання хроматографічних процесів очищення багатокомпонентних систем/ Петрушка І.М., Петрусь Р.//Збірник матеріалів 2-го Міжнародного конгресу «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування», Національний університет «Львівська політехніка». - Львів: «ЗУКЦ». - 2012. - С.146. *Автору належить аналіз та інтерпретація результатів досліджень.*

АНОТАЦІЯ

Петрушка І.М. Науково-методологічні основи екологічно безпечних технологій очищення стічних вод сорбентами мінерально-сировинної бази України. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – Екологічна безпека. – Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України, Івано-Франківськ, 2013.

Дисертація розглядає розроблення науково-методологічних основ екологічно безпечних технологій очищення стічних вод сорбентами мінерально-сировинної бази України, теоретичні та експериментальні дослідження процесів адсорбційного очищення рідинних середовищ в системах з природними дисперсними сорбентами, процеси модифікування цих сорбентів та процеси розділення багатокомпонентної системи від забрудників методом селективної адсорбції (промислової хроматографії).

Вирішена науково-технічна проблема дала змогу розробити та впровадити високоєфективні технології очищення стоків, забруднених барвниками, органічними розчинниками та радіонуклідами, які є одними із найнебезпечніших забрудників гідросфери.

Теоретично та експериментально досліджено процеси кислотного модифікування бентонітів за умов використання реактора з мішалкою та кульового млина. Встановлені оптимальні умови його перебігу, розроблені адекватні математичні моделі, встановлені значення кінетичних коефіцієнтів та запропоновані принципи технологічних схеми реалізації цих процесів.

Розроблені теоретичні основи моделювання процесів очищення рідинних середовищ адсорбцією природними сорбентами. Запропонована математична модель процесу для встановлення лімітуючої стадії на основі розрахунку зовнішньодифузійних параметрів (на основі теорії локальної ізотропної турбулентності для апаратів з механічними пристроями) та внутрішньодифузійних параметрів (із використанням теоретичних розрахунків ефективних коефіцієнтів внутрішньої дифузії).

Досліджено сорбцію Cs та Sr на модифікованих глинистих мінералах та встановлено оптимальні умови процесу. Доведено, що у разі застосування модифікованих глинистих сорбентів не спостерігається вторинне забруднення води металами-модифікаторами. Проведено ідентифікацію експериментальних даних адсорбції радіонуклідів існуючим теоретичним ізотермам сорбції.

Досліджені аспекти використання рідинної хроматографії в промислових умовах для розділення суміші органічних розчинників. Рішення адсорбційної моделі використані для прогнозування конкурентної рівноваги адсорбції розчину та активного компонента рухомої фази на основі ізотерм адсорбції, а стандартні ізотерми адсорбції визначені на підставі додаткових даних адсорбції, вимірених в інертній системі. Запропоновано принципову технологічну схему хроматографічного розділення суміші органічних розчинників.

Основні результати передані для впровадження у виробництво та навчальний процес.

Ключові слова: природний сорбент, дисперсний матеріал, адсорбція, масообмін, кінетика, ізотерми, барвники, органічні розчинники, стічні води, рідкі радіоактивні відходи, математичні моделі.

АННОТАЦІЯ

Петрушка І.М. Научно-методологические основы экологически безопасных технологий очистки сточных вод сорбентами минерально-сырьевой базы Украины. - Рукопись.

Диссертация на получение научной степени доктора технических наук за специальностью 21.06.01 – Экологическая безопасность. – Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа Министерства образования и науки, молодежи и спорта Украины, Ивано-Франковск, 2013.

Диссертация посвящена разработке научно-методологических основ экологически безопасных технологий очистки сточных вод от органических красителей, растворителей и радионуклидов сорбентами минерально-сырьевой базы Украины. В работе приведены теоретические и экспериментальные исследования процессов адсорбционной очистки жидкостных сред природными дисперсными сорбентами, методы модифицирования этих сорбентов в зависимости от необходимой степени их активации, а также рассмотрена перспективность использования жидкостной хроматографии для разделения многокомпонентной системы органических растворителей методом селективной адсорбции (промышленной хроматографии).

Решенная научно-техническая проблема дала возможность разработать и внедрить высокоэффективные технологии очистки стоков, загрязненных красителями, органическими растворителями и радионуклидами.

На основании теоретических и экспериментальных исследований процессов кислотного модифицирования бентонитов разработана классификация методов модифицирования природных сорбентов в зависимости от вида загрязнителя, а также рассчитаны адекватные математические модели, вычислены значения кинетических коэффициентов и предложены принципиальные технологические схемы реализации процессов.

Разработанные теоретические основы моделирования процессов очистки сточных вод адсорбцией природными и модифицированными сорбентами.

Предложены математические модели для прогнозирования лимитирующей стадии процесса сорбции на основании теории локальной изотропной турбулентности для аппаратов с механическими устройствами - при расчете внешнедиффузионных параметров, а также внутريدиффузионных параметров с использованием теоретических расчетов эффективных коэффициентов внутренней диффузии.

Исследована сорбция Cs и Sr с жидких радиоактивных отходов на модифицированных глинистых минералах и установлены оптимальные условия процесса. Доказано, что в случае применения модифицированных глинистых сорбентов не наблюдается вторичное загрязнение воды металлами-модификаторами. Проведена идентификация экспериментальных данных адсорбции радионуклидов существующим теоретическим изотермам сорбции.

Исследованы аспекты использования жидкостной хроматографии в промышленных условиях для разделения смеси органических растворителей. Решения адсорбционной модели использованы для прогнозирования конкурентного равновесия адсорбции раствора и активного компонента подвижной фазы на основе изотерм адсорбции, а стандартные изотермы адсорбции определенные на основании дополнительных данных адсорбции, измеренных в инертной системе. Предложена принципиальная технологическая схема хроматографического разделения смеси органических растворителей.

Основные результаты переданы для внедрения в производство и используются в учебном процессе.

Ключевые слова: *природный сорбент, дисперсный материал, адсорбция, массообмен, кинетика, изотермы, красители, органические растворители, сточные воды, жидкие радиоактивные отходы, математические модели.*

ABSTRACT

Petrushka I.M. Scientific and methodological basis of environmentally sound technologies wastewater sorbent mineral resources of Ukraine. -Manuscript.

The dissertation for acknowledge of scientific doctor's grade in technical sciences in 21.06.01 specialty - Environmental safety. – Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas of the Ministry of Education, Youth and Sports of Ukraine, Ivano-Frankivsk, 2013.

Development of scientific and methodological basis of environmentally sound technologies wastewater sorbent mineral resource base in Ukraine, the theoretical and experimental study of adsorption of liquid media in the systems of natural dispersed adsorbents, process modification of these sorbents, and the separation process of the multicomponent system of contaminants by selective adsorption (industrial chromatography).

Solution of scientific and technical problem made it possible to develop and implement high-performance technology wastewater contaminated with dyes, organic solvents and radionuclides.

On the basis of theoretical and experimental investigations of the acid modification bentonite developed adequate mathematical model, calculated values of the kinetic coefficients and the proposed process flow diagram the process.

The theoretical basis of modeling processes of cleaning liquid media by adsorption of natural sorbents. The proposed mathematical model of the process to establish the rate-limiting step by calculating external diffusion parameters (based on the theory of locally isotropic turbulence for vehicles with mechanical devices) and internal diffusion parameters (using theoretical calculations of effective internal diffusion coefficient).

Investigated the adsorption of Cs and Sr on the modified clay minerals and optimum process conditions. Proved that in the case of the modified clay adsorbents is observed secondary pollution of water modifier metal. Identified on the experimental data of adsorption of radionuclides existing theoretical sorption isotherms. Studied aspects of liquid chromatography in industrial conditions for separating a mixture of organic solvents. Solutions of the adsorption model used to predict the competitive equilibrium adsorption solution and the active component of the mobile phase on the basis of the adsorption isotherms, and the standard adsorption isotherms determined on the basis of additional data of adsorption measured in an inert system. A basic flow diagram of chromatographic separation of a mixture of organic solvents.

Main results released for implementation in production and use in the classroom.

Key words: natural sorbent particulate material, adsorption, mass transfer, kinetics, isotherms, dyes, organic solvents, waste water, liquid waste, mathematical models.