

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

ХУДОЯРОВА ОЛЬГА СТЕПАНІВНА



УДК 663.6+628.543+605.031

**КОМПЛЕКСНЕ СОРБЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ СТІЧНИХ
ВОД ВІД СУЛЬФІД- ТА КУПРУМ(II)-ІОНІВ**

05.17.21 – технологія водоочищення

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі хімії та методики навчання хімії Вінницького державного педагогічного університету імені Михайла Коцюбинського Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Ранський Анатолій Петрович,
Вінницький національний технічний університет, завідувач кафедри хімії та хімічної технології

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Саблій Лариса Андріївна,
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», професор кафедри екобіотехнології та біоенергетики

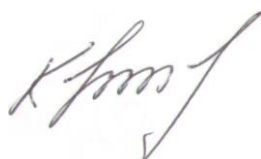
кандидат технічних наук
Гарашенко Олексій В'ячеславович,
Національний університет водного господарства та природокористування (м. Рівне), в. о. завідувача кафедри хімії та фізики

Захист відбудеться "07" квітня 2021 року о 14³⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.13 Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Україна, 03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37, корпус 4, велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»; 03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37.

Автореферат розісланий "03" березня 2021 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради, к. т. н., доц.



I. В. Косогіна

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Промислові стічні води багатьох електрохімічних та хімічних (нафтохімічних) виробництв вміщують значну кількість токсичних (іонів Pb(II), Cd(II), Cr(III), Cr(VI)/CrO₃, Sb(III), Bi(III), Sn(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II)) та високотоксичних (меркаптанів C₁–C₃, іонів S²⁻, HS⁻) забруднювачів, які негативно впливають на екологічний стан природних водних об'єктів. Так, високотоксичні сульфідно-лужні розчини не можуть бути розбавлені технічною водою до допустимих значень ГДК та скинуті у природні водойми і тому підлягають обов'язковому водоочищенню. Розроблення ефективних технологій видалення іонів токсичних металів із промивних вод гальванічних виробництв також є актуальною задачею, адже їх вміст у воді в багатьох випадках перевищує значення допустимих концентрацій і за своєю токсичністю створює значну загрозу для здоров'я людини.

На сьогодні для вирішення означених проблемних задач широко використовуються адсорбційні методи очищення промислових стічних вод з використанням різноманітних природних та синтетичних сорбентів, а для підвищення ефективності самого процесу використовуються суміші сорбентів різної хімічної природи, хімічні та фізико-хімічні методи активування їх поверхні, а також хімічне модифікування сорбційної матриці. З врахуванням цілеспрямованого отримання кінцевих товарних продуктів та їх ефективного повторного використання в промисловості і техніці, виникає необхідність оптимізації умов проведення топохімічних перетворень на модифікованій матричній поверхні досліджених сорбентів. Подібні сорбційні процеси очищення промислових стічних вод передбачають розроблення нових технологій з врахуванням при цьому як хімічного складу забруднювачів, так і конкретного промислового виробництва.

З врахуванням зазначеного вище актуальним є розроблення сучасних комплексних технологій локального очищення води окремих промислових виробництв, наприклад, процесу міднення від купрум(II)-іонів та сульфід- і гідросульфід-іонів хімічних та нафтохімічних виробництв. Важливим при цьому є не лише очищення води та повторне її використання в замкнених виробничих циклах, а і отримання, як іншої складової процесу водоочищення, кінцевих товарних продуктів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась на кафедрі хімії та методики навчання хімії Вінницького державного педагогічного університету імені Михайла Коцюбинського відповідно до державної науково-дослідної роботи Міністерства освіти і науки України «Наукові засади енергоресурсоощадних та екологічно безпечних технологій переробки промислових та побутових відходів» (2019–2023 роки, № державної реєстрації 0119U000497), в якій здобувач брала безпосередню участь як виконавець.

Мета і задачі досліджень. Розроблення технологій комплексного очищення промивних вод процесу міднення від купрум(II)-іонів та сульфідно-лужних розчинів хімічних та нафтохімічних виробництв від сульфід- і гідросульфід-іонів з використанням сорбційних методів та отримання кінцевих пластичних мастил.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити такі задачі:

– встановити принципову можливість регенерації сумішевого сорбенту

(AB + K), що складається із активованого вугілля (AB) марки Деколар А і кізельгуру (К) промислових марок Бекогур 200 і Бекогур 3500 та дослідити можливість його повторного використання для очищення водних розчинів виробництва безалкогольних напоїв;

– розробити принципову технологічну схему установки для адсорбційного очищення водних розчинів виробництва безалкогольних напоїв;

– встановити принципову можливість та дослідити ефективно використання регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) для адсорбційного очищення сульфідно-лужних розчинів;

– розробити принципову технологічну схему установки для адсорбційного очищення сульфідно-лужних стічних вод промислових виробництв;

– дослідити очищення промивних вод електрохімічного міднення від купрум(II)-іонів з використанням регенованого сумішевого сорбенту (AB + K);

– дослідити комплексне сорбційне очищення промислових стічних вод від Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- -іонів з використанням регенованого сумішевого сорбенту (AB + K);

– встановити взаємозв'язок між природою модифікованої поверхні (AB + K), її адсорбційною активністю та ступенем вилучення Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- -іонів із водних розчинів;

– розробити принципову технологічну схему регенерації відпрацьованих індустриальних олив з використанням регенованого сумішевого сорбенту (AB + K);

– розробити комплексну технологію водоочищення промислових стічних вод від Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- -іонів з використанням регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) та розробити композиції кінцевих пластичних мастил, до складу яких входить карбон-сульфурвмісна складова як продукт водоочищення, дослідити триботехнічні властивості отриманих пластичних мастил.

Об'єкт дослідження: процеси адсорбційного очищення промислових стічних вод від хімічних забруднювачів.

Предмет дослідження: сорбційне вилучення Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- -іонів із промислових стічних вод регенованим (модифікованим) сумішевим сорбентом (AB + K). Комплексна технологія водоочищення та отримання пластичних мастильних композицій.

Методи дослідження. Кількість залишкового цукру (глюкози) у водних фільтратах після регенерації сумішевого сорбенту (AB + K) визначали рефрактометричним методом (рефрактометр РФ 454 62М). Сорбційну ємність регенованого сумішевого сорбенту (AB + K) визначали за стандартизованими методиками. Сумарну концентрацію S^{2-} , HS^- -іонів у водному фільтраті після оброблення (модифікації) поверхні сорбенту (AB + K) визначали методом йодометричного титрування, а концентрацію Cu^{2+} -іонів – методом комплекснометричного титрування. Наявність функціональних груп на матричній поверхні (AB + K) в діапазоні 4000–525 cm^{-1} досліджували методом ІЧ-спектроскопії дифузного відбиття (ІЧ-Фур'є спектрометр Nicolet iN 10FX фірми Thermo Fisher Scientific). Наявність сорбованих (Na_2S , Na_2S_5 , CuSO_4) та утворених (CuS , $\text{S}(\text{S}_4)$) речовин на матричній поверхні (AB + K) встановлювали рентгенофазовим аналізом

(дифрактометр Дрон-2 в монохроматизованому Co-K_α випромінюванні ($\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$)). Кінематичну в'язкість, масову частку води, кислотне число, густину, температуру спалаху та механічні домішки регенованих індустріальних олив (I-40A, MGE-46B) визначали за стандартизованими методиками. Триботехнічні характеристики пластичних мастильних композицій визначали на машині тертя типу СМЦ-2.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше встановлено, що модифікація поверхні сумішевого сорбенту, який складався із активованого вугілля (АВ) та кізельгуру (К), сульфідно-лужним розчином збільшило сорбційну ємність в 3,6 рази, що дозволило підвищити ступінь очищення промивних вод електрохімічного міднення від катіонів купруму(II) на 60 %.

2. Вперше визначено здатність модифікованої сульфід-іонами матричної поверхні сорбентів (АВ + К) забезпечувати комплексне вилучення Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- -іонів із промислових стічних вод за рахунок топохімічних реакцій утворення купрум(II) сульфідів і елементної сірки. Встановлено склад, будову та механізм їх утворення.

3. Встановлено можливість впровадження триступеневої адсорбційної установки регенерації суміші сорбентів (АВ + К) та їх використання, що дозволило зменшити вміст органічних забруднювачів в технічній воді виробництва безалкогольних напоїв в 2,9 рази.

4. Вперше визначено загальну логістику комплексного водоочищення різних промислових виробництв від Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- -іонів та розроблено комплексну технологію водоочищення з використанням триступеневої адсорбційної установки. Отриману модифіковану поверхню досліджених сорбентів [(АВ + К) + CuS + S] використано в якості діючої складової пластичних мастил як кінцевого промислового продукту.

Практичне значення одержаних результатів. Результати проведених наукових досліджень дають можливість шляхом використання комплексної адсорбційної технології очищення промислових стічних вод різних галузей промисловості – харчової (виробництва безалкогольних напоїв), гальванічних виробництв (процесу міднення), хімічної та нафтохімічної (сульфідно-лужних розчинів), а також регенерації відпрацьованих індустріальних олив машинобудівної галузі отримати навантажувальні та антифрикційні пластичні мастила спеціального призначення. До складу останніх, як діюча активна компонента, входить тверда модифікована поверхня досліджених сорбентів [(АВ + К) + CuS + S] та регенована індустріальна олива I-40A. Розроблено принципову технологічну схему комплексного водоочищення стічних вод різних промислових виробництв, складено матеріальний баланс, а також проведено наближений розрахунок собівартості пластичного мастила як кінцевого технічного продукту.

Практична значимість роботи підтверджена двома патентами України на корисну модель, актами випробування регенованої індустріальної оливи, одержаної при її адсорбційному очищенні на сумішевому сорбенті, та пластичного мастила серії ПМ, одержаного при комплексному сорбційному очищенні

промислових стічних вод від Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- -іонів, та досліджених на ПП «ЄКСІМ» (м. Херсон).

Практичне впровадження отриманих результатів роботи знайшло також на кафедрі хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету у навчальному процесі студентів спеціальностей 101–Екологія та 183–Технологія захисту навколишнього середовища під час викладання дисциплін: «Фізико-хімічні та біологічні системи очищення води», «Технології переробки відходів» та на кафедрі хімії та методики навчання хімії Вінницького державного педагогічного університету імені Михайла Коцюбинського під час викладання дисциплін: «Хімія навколишнього середовища», «Колоїдна хімія», «Загальна хімічна технологія» для студентів спеціальності 102–Хімія.

Особистий внесок здобувача. Постановка мети, визначення завдань досліджень, аналіз отриманих результатів, підготовка публікацій, обговорення висновків дисертаційної роботи здійснено спільно з науковим керівником д.х.н., професором Ранським А. П. Аналіз та систематизацію літературних джерел за темою досліджень, проведення експериментів, обробку експериментальних даних та апробацію отриманих наукових результатів роботи на наукових конференціях здійснено автором особисто.

Дослідження матричної поверхні зразків сумішевого сорбенту (АВ + К) методом рентгенофазового аналізу виконано спільно з к.ф.-м.н., старшим науковим співробітником Баскевичем О. С. в ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» (м. Дніпро), а методом ІЧ-спектроскопічного дослідження – спільно з старшим судовим експертом Гуменчуком О. А. у Вінницькому науково-дослідному експертно-криміналістичному центрі МВС України, триботехнічні дослідження нових карбон-сульфурвмісних пластичних мастил були проведені на кафедрі галузевого машинобудування Вінницького національного технічного університету спільно з д.т.н., професором Савуляком В. І.

Результати досліджень у роботах, що опубліковані у співавторстві, підготовлено здобувачем особисто або за його безпосередньої участі. Конкретна участь здобувача у кожній публікації відзначена у списку опублікованих праць за темою дисертаційної роботи.

Апробація результатів дисертації. Викладені у дисертації положення висвітлено на таких наукових конференціях: Всеукраїнській науково-практичній інтернет-конференції «Стратегії інноваційного розвитку природничих дисциплін: досвід, проблеми та перспективи», ЦУДПУ ім. В. Винниченка (Україна, м. Кропивницький, 2018); VI Міжнародній конференції «Проблеми довговічності матеріалів, покриттів та конструкцій», ВНТУ (Україна, м. Вінниця, 2018); Міжнародній науково-практичній конференції «XII Менделєєвські читання», ПНПУ ім. В. Г. Короленка (Україна, м. Полтава, 2019); V, VI Всеукраїнських науково-практичних інтернет-конференціях «Актуальні питання підготовки майбутнього вчителя хімії: теорія і практика», ВДПУ (Україна, м. Вінниця, 2019, 2020); 3-й Міжнародній науково-практичній конференції «Водопостачання і водовідведення: проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг» (Україна, м. Львів, 2019); III Міжнародній (XIII Українській) науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (ХПС-2020),

Донецький національний університет імені Василя Стуса (Україна, м. Вінниця, 2020); XLIX Науково-технічній конференції підрозділів Вінницького національного технічного університету (Україна, м. Вінниця, 2020); II Міжнародній науково-практичній (дистанційній) конференції «Хімічна та екологічна освіта: стан і перспективи розвитку», ВДПУ (Україна, м. Вінниця, 2020).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 17 наукових праць, у тому числі 6 статей у наукових фахових виданнях (з них 1 стаття у вітчизняному виданні, що включене до наукометричної бази Web of Science Core Collection, 1 стаття у закордонному виданні, що включене до наукометричних баз Scopus та Web of Science Core Collection), 2 патенти України на корисну модель та 9 тез доповідей на всеукраїнських та міжнародних конференціях.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається із анотації, переліку умовних позначень, вступу, 5-ти розділів, висновків, списку джерел інформації (188 найменувань) та додатків. Загальний обсяг дисертації становить 170 сторінок, з яких на основний текст припадає 128 сторінок. Робота містить 26 рисунків і 21 таблицю.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, визначено мету, задачі, об'єкт та предмет досліджень, відображено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів наукових досліджень. Наведено дані щодо особистого вкладу здобувача, апробацію та публікації основних результатів досліджень, подано структуру та об'єм дисертаційної роботи.

У **першому розділі** систематизовано і узагальнено дані щодо особливостей використання сорбційних методів очищення стічних вод окремих промислових виробництв. Надано інформацію щодо інтенсифікації сорбційного очищення стічних вод фізичними методами та збільшення селективної сорбційної ємності сорбентів модифікуванням їх поверхні. На підставі розглянутих літературних даних сформульовано задачі досліджень дисертаційної роботи.

Другий розділ включає фізико-хімічні характеристики об'єктів дослідження та методики очищення технічної води виробництва безалкогольних напоїв від органічних домішок, промивних вод процесу електрохімічного міднення від купрум(II)-іонів, сульфідно-лужних розчинів хімічних та нафтохімічних виробництв від сульфід- та гідросульфід-іонів, а також загальну методику топохімічного очищення гальванічних промивних вод міднення від купрум(II)-іонів на модифікованому сорбенті (АВ + К). Наведено методики регенерації сумішевого сорбенту (АВ + К) та відпрацьованих індустриальних олив (І-40А, МГЕ-46В). Подано сучасні фізико-хімічні методи дослідження матричної поверхні сумішевих сорбентів (АВ + К). Наведено методики дослідження триботехнічних характеристик пластичних мастильних композицій.

Третій розділ включає результати досліджень комплексного очищення стічних вод окремих технологічних процесів харчової, хімічної (нафтохімічної) промисловостей, гальванічних виробництв з використанням регенованого сумішевого сорбенту (АВ + К). Логістика комплексного очищення стічних вод (рис. 1) стосується топохімічного вилучення Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- -іонів на основі принципів

«зеленої хімії» (US Department of Energy, DOE), дослідження циклічних процесів (цикли I–III) та можливого використання очищеної води в оборотних технологічних циклах окремих виробництв, а також отримання пластичних мастил як кінцевої продукції комплексного процесу. Комплексний підхід до очищення адсорбційним методом стічних вод окремих виробництв та утилізації вилучених речовин реалізується у таких циклах:

- очищення водних розчинів та використання очищеної води в технологічному циклі виробництва безалкогольних напоїв (цикл I);
- очищення промивних вод гальванічних виробництв та використання очищеної води в технологічних циклах (цикл II);
- очищення (повне або часткове) сульфідно-лужних розчинів хімічних (нафтохімічних) виробництв від S^{2-} , HS^- -іонів та отримання нових карбон-сульфурвмісних пластичних мастил (комбінований цикл III).

При цьому загальною ланкою, що об'єднує зазначені технологічні цикли, є ефективне використання регенованого сумішевого сорбенту.

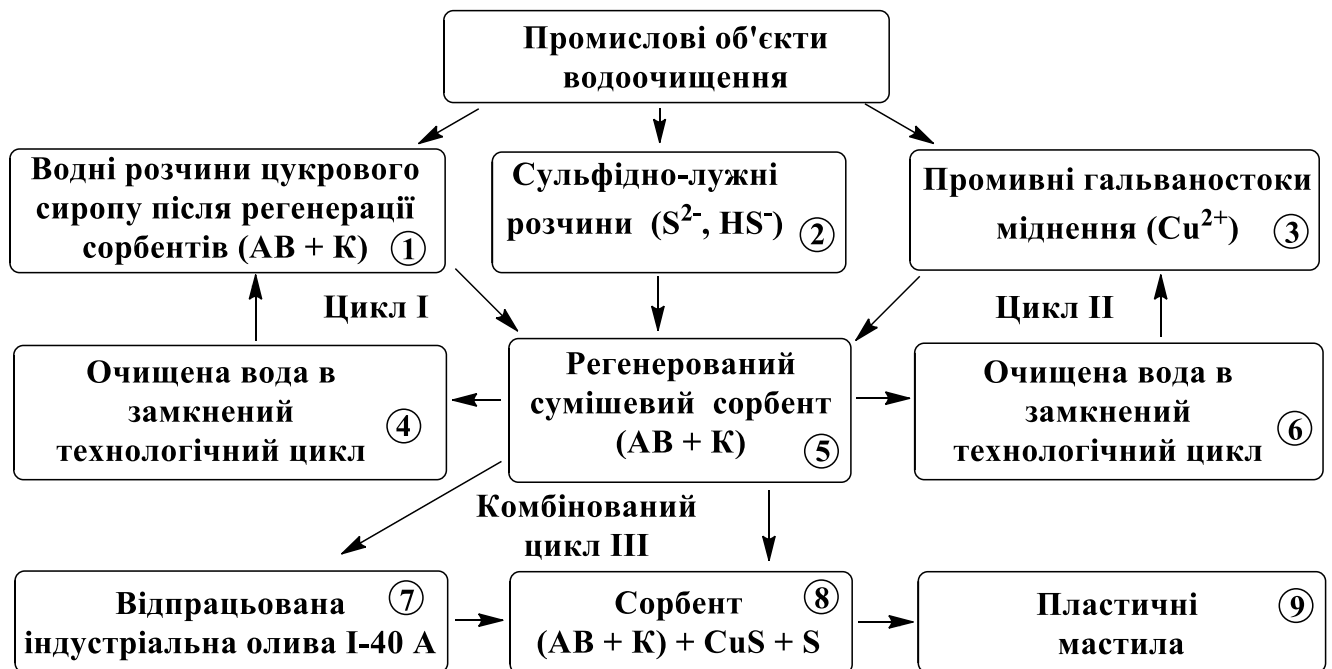


Рис. 1. Логістика дослідження промислових об'єктів при комплексному водоочищенні від забруднювачів та отримання пластичних мастил спеціального призначення

Дослідження регенерації відпрацьованого сумішевого сорбенту, що складався із активованого вугілля (AB) і кізельгуру (K) марок Бекогур 200 і Бекогур 3500 в масовому співвідношенні 4 : 6, поетапно нанесених на опорний картон марки INDURA фільтр-пресу (ВФ «Панда», м. Вінниця) при його використанні на стадії очищення водного цукрового сиропу виробництва безалкогольних напоїв, дозволило оптимізувати параметри процесу. На першій стадії регенерацію сумішевого сорбенту (AB + K) проводили в гідродинамічному режимі (з використанням високошвидкісної магнітної мішалки марки VELP AREC, VELP Scientifica, Італія) при масовому співвідношенні (AB + K) : H_2O = 1 : 4, температурі процесу 50–60 °C протягом 45–

60 хв. Після першої стадії сумішевий сорбент поетапно кип'ятили в 1 % розчині NaOH протягом 45–60 хв і 4 % розчині HCl протягом 45–60 хв з наступним фільтруванням, промиванням дистильованою водою до рН = 7 та висушуванням. Ефективність регенерації відпрацьованого сорбенту (АВ + К) визначали йодометричним титруванням. Дані рис. 2 свідчать, що регенерація сумішевого сорбенту тільки розчином NaOH дозволяє збільшити сорбційну ємність у порівнянні з нерегенованим сумішевим сорбентом на 29–42 %. Регенерація сумішевого сорбенту тільки розчином HCl збільшує сорбційну ємність на 23,8–29,0 %. Найкращий результат був досягнутий при обробці нерегенованої суміші (АВ + К) 1,25 % розчином NaOH або при сумісній обробці суміші сорбентів 1 % розчином NaOH та 4 % розчином HCl. При цьому сорбційна ємність збільшилась на 42 % та досягала значення ємності сорбенту (АВ + К), яку він мав до його технологічного використання при очищенні цукрового сиропу, тобто 100 %.

Відновлення після регенерації сорбційної ємності сорбенту (АВ + К) пояснювали проходженням, в першу чергу, кислотно-основних хімічних реакцій та відмиванням водою продуктів їх взаємодії. Цей висновок підтверджується дослідженням поверхні зразків 1–3, що наведені на рентгенівській дифрактограмі (рис. 3) та вказують на аморфний стан активованого вугілля (АВ) та наявність у лівій частині дифрактограм кизельгуру (К) основного піка кристаболіту SiO_2 , що розміщується при 26° та добре характеризує вихідну суміш сорбентів 1 та регеновану суміш сорбентів 3. Однак, на дифрактограмі нерегенованої суміші 2 цей пік зсувається до більш низьких значень дифракційних кутів: від 26° до 23° . Цей факт можна вважати надійним маркером контролю ефективності регенерації відпрацьованого сумішевого сорбенту (АВ + К).

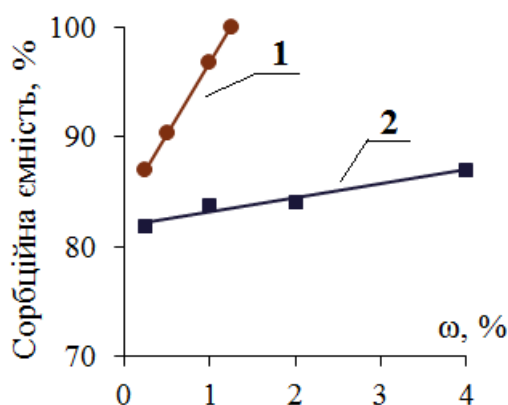


Рис. 2. Залежність сорбційної ємності регенованого сумішевого сорбенту (АВ + К) від концентрації використаних розчинів:
1 – NaOH; 2 – HCl

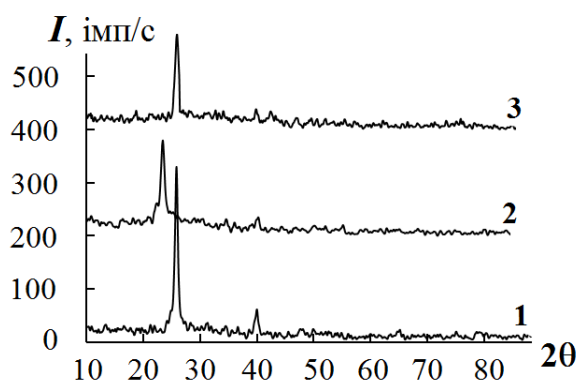


Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми:
1 – вихідний зразок (АВ + К);
2 – зразок (АВ + К), промитий водою;
3 – регенований зразок (АВ + К).
Дифрактограми 2, 3 зміщені по осі Y на 100 імпл/с

Дослідження очищення промислової води виробництва безалкогольних напоїв. Регенований сумішевий сорбент використали для очищення забрудненої органічними домішками води, що утворюється після першої стадії регенерації сумішевого сорбенту (АВ + К). Дослідження проводили на лабораторній установці, використовуючи принцип багатоступеневої адсорбційної установки з послідовним

введенням регенованого сорбенту. Триступенева адсорбційна установка при роботі в гідродинамічному режимі дозволяє за один цикл зменшити вміст цукру, як основного забруднювача технічної води, в 2,9 рази, що вказує на ефективність розробленої технології.

Дослідження локального сорбційного очищення сульфідно-лужних стічних вод підприємств хімічної (нафтохімічної) промисловості від S^{2-} , HS^- -іонів проведено з використанням модельних розчинів, які за концентрацією загальної сірки були наближені до стічних вод Кременчуцького НПЗ (ПАТ «Укртатнафта»), та регенованого сумішевого сорбенту (АВ + К).

Встановлена залежність ступеня вилучення E , % сульфурвмісних сполук з модельних розчинів різної концентрації (9 та 12 % мас.) від часу адсорбції за фіксованої маси сумішевого сорбенту (рис. 4). Наведена на рис. 4 графічна залежність має однаковий характер, але різну ефективність для розчинів різної концентрації сульфурвмісних сполук. Так, чисельна різниця між ступенями вилучення сульфід- і гідросульфід-іонів для 9 % та 12 % мас. розчинів складає майже 50 %. Очевидно, що такий характер зміни ступеня вилучення в часі для першого розчину (9 %) можна пояснити явищами адсорбції/десорбції сульфід- і гідросульфід-іонів, які проходять лише на поверхні сумішевого сорбенту (АВ + К). Для другого розчину (12 %) окрім адсорбції на поверхні сорбенту має місце адсорбція, що пов'язана із внутрішньодифузійними процесами.

На рис. 5 подана графічна залежність ступеня вилучення сульфід- і гідросульфід-іонів від маси використаного сумішевого сорбенту. При цьому, при кількості сорбенту до $20 \text{ г}/100 \text{ см}^3$ розчину, крива 1 (концентрація 9 %) та крива 2 (концентрація 12 %) дещо відрізняються, а далі плавно виходять на максимальні значення ступеню вилучення сульфід- та гідросульфід-іонів.

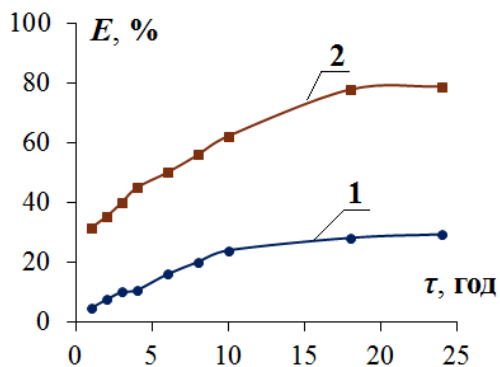


Рис. 4. Залежність ступеня вилучення сульфід- і гідросульфід-іонів від часу адсорбції за їх вихідної концентрації $S_{\text{заг}}$, % мас: 1 – 9; 2 – 12
Умови проведення процесу: маса сорбенту 10 г; температура 25 °C

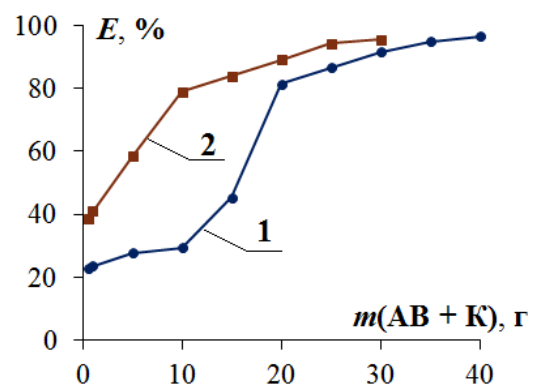


Рис. 5. Залежність ступеня вилучення сульфід- та гідросульфід-іонів від маси сорбенту за їх вихідної концентрації $S_{\text{заг}}$, % мас: 1 – 9; 2 – 12
Умови проведення процесу: час адсорбції 24 год; температура 25 °C

Величина адсорбції сульфід- і гідросульфід-іонів на дослідженому сумішевому сорбенті (АВ + К) суттєво залежить від вихідної концентрації натрію сульфідів у розчині (рис. 6). Так, ізотерми адсорбції мають однакову тенденцію до збільшення рівноважної концентрації сульфід-іонів лише на першій стадії до концентрації

0,22 моль/дм³. На другій стадії для 9 % розчину величина адсорбції до значення 0,84 моль/дм³ практично не змінюється і різко починає зростати в 11 разів при збільшенні рівноважної концентрації сульфід-іонів лише в 1,1 рази (третя стадія). Очевидно, процес, що відбувається на другій стадії можна пояснити однаковою швидкістю зовнішньої адсорбції та десорбції сульфід-іонів лише на поверхні сорбенту, в той час як різке збільшення адсорбції на третій стадії, безумовно, пов'язане із внутрішньодифузійними процесами. Ізотерма адсорбції для 12 % розчину також має другу стадію, що характеризується плавним, майже прямолінійним збільшенням адсорбції до рівноважної концентрації 0,4 моль/дм³. Третя стадія адсорбції 12 % розчину графічно виражена вгнутою ділянкою ізотерми, яка відповідає внутрішньодифузійним процесам взаємодії $[S^{2-}] \rightleftharpoons AB + K$, що характерно для процесу адсорбції з використанням грубої (Бекогур 200) та тонкої (Бекогур 3500) марок кізельгуру та мікропористих марок активованого вугілля.

Встановлення залежностей, наведених на рис. 4–6, супроводжувалось дослідженням поверхні сумішевого сорбенту (рис. 7). Отримані дані підтверджують аморфний склад активованого вугілля та наявність у лівій частині дифрактограми основного піка кристобаліту SiO₂, а також цілої низки піків різних модифікацій Na₂S.

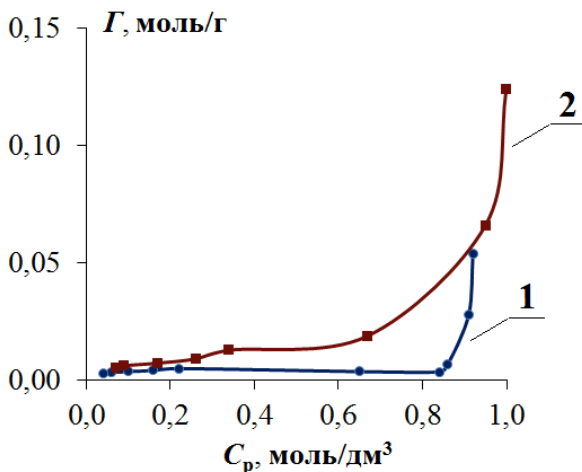


Рис. 6. Ізотерми адсорбції сульфід-іонів на сумішевому сорбенті (АВ + К)

Умови проведення процесу: температура 25 °С, вихідна концентрація S_{заг}, % мас: 1 –9; 2 –12 % мас.

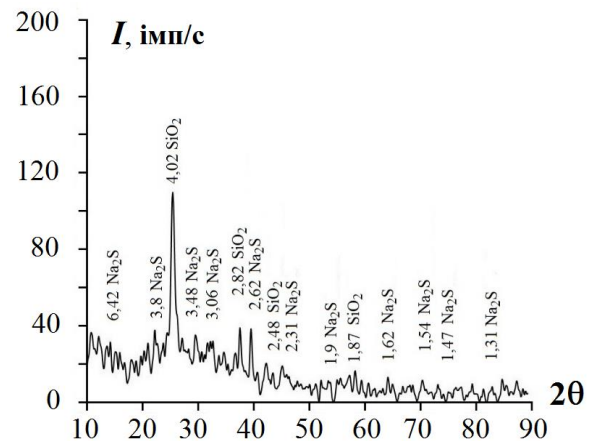


Рис. 7. Рентгенівська дифрактограма сполуки Na₂S на поверхні сумішевого сорбенту (АВ + К)

Дослідження очищення промивних вод електрохімічного міднення від купрум(II)-іонів проводили з використанням регенованого сумішевого сорбенту (АВ + К). Адсорбційне очищення гальванічних промивних вод процесу міднення від іонів купруму(II) показало низьку ефективність їх вилучення з водних розчинів (табл. 1). Ступінь вилучення (E, %) зростає при збільшенні вихідної концентрації іонів Cu²⁺. Очевидно, при зростанні концентрації збільшується їх здатність сорбуватись поверхнею активних центрів.

Отримана ізотерма адсорбції іонів Cu²⁺ на сумішевому сорбенті (АВ + К), що наведена на рис. 8, відноситься до III-го типу за класифікацією С. Брунауера, з характерним вигином, який зумовлений більш слабкою взаємодією адсорбат – адсорбент порівняно із взаємодією адсорбат – адсорбат.

Таблиця 1 – Адсорбція купрум(II)-іонів на сорбенті (АВ + К)

Концентрація Cu^{2+} , мг/дм ³		Ступінь вилучення E , %	Адсорбційна ємність Γ , мг/г
початкова	рівноважна		
1,5	1,44	4,2	0,06
10	9,40	5,7	0,057
30	26,90	10,4	0,312
50	44,20	11,6	0,58
150	115,05	23,3	3,50
300	209,8	31,3	9,39

Умови проведення процесу: $V_{\text{Cu}^{2+}} = 100 \text{ см}^3$,
 $m(\text{АВ} + \text{К}) = 1 \text{ г}$, $\tau = 24 \text{ год}$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

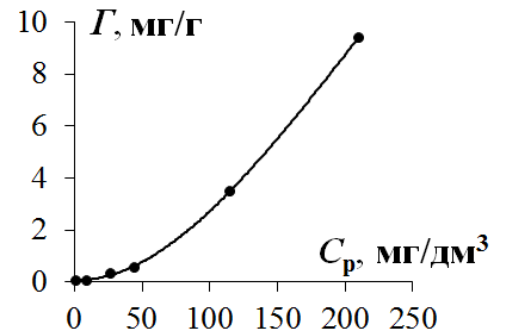


Рис. 8. Ізотерма адсорбції іонів купруму(II) на сумішевому сорбенті (АВ + К)

За результатами кінетичних досліджень (рис. 9) встановлено час, за який досягається рівновага в системі «сумішевий адсорбент – іони купруму». Концентрація іонів Cu^{2+} для всіх досліджених співвідношень «сумішевий сорбент : очищувана вода» зменшується протягом перших 3 год адсорбції, стабілізується на позначці 4 год і далі не змінюється (рис. 9 а).

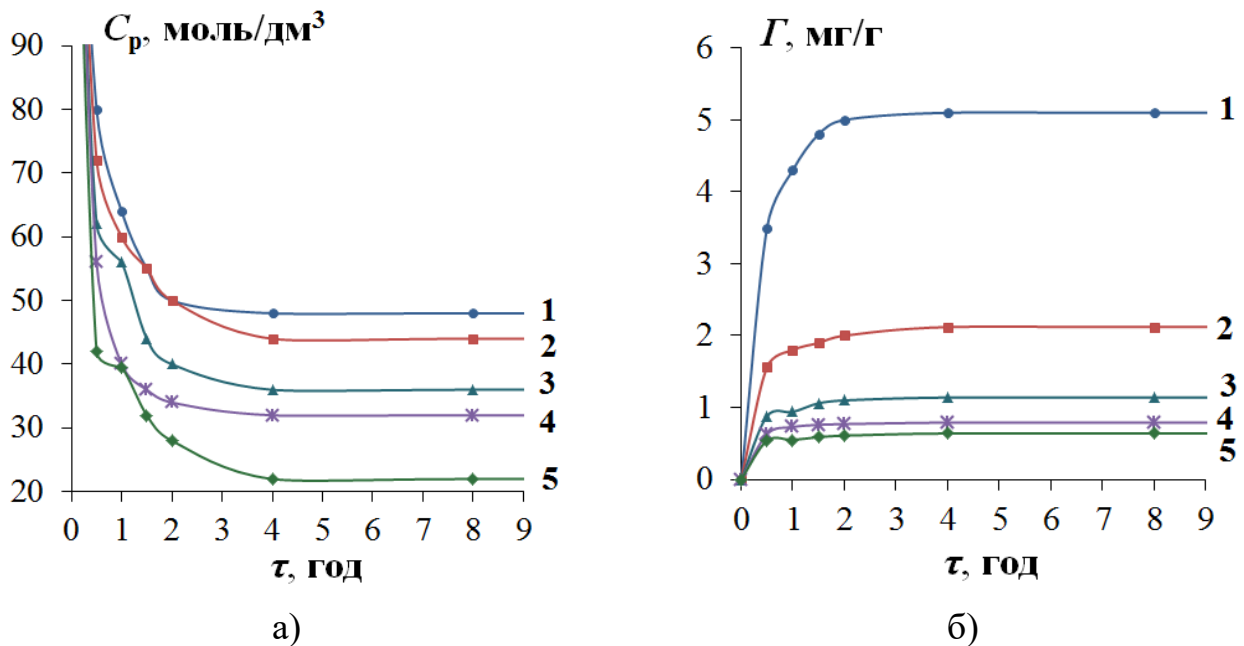


Рис. 9. Зміна концентрації іонів Cu^{2+} в розчині (а) і ємності сорбенту (б) з часом при різних співвідношеннях $m(\text{АВ} + \text{К})$, г : $V_{\text{Cu}^{2+}}$, см³:
1 – 2 : 100; 2 – 5 : 100; 3 – 10 : 100; 4 – 15 : 100; 5 – 20 : 100

Найвищий ступінь вилучення іонів Cu^{2+} зафіксований при співвідношенні «сумішевий сорбент : очищувана вода» 20 г : 100 см³ – 85,3 %, проте ємність сорбенту склала лише 0,64 мг/г. Отримані дані вказують на незначну адсорбцію Cu^{2+} на матричній поверхні, що пояснюється як природою адсорбата, так і морфологією адсорбенту (АВ + К) після її кислотно-лужного активування. Очевидно, що досліджений нами сумішевий мікропористий сорбент (АВ + К) виявляє катіонообмінні властивості, проте таких активних функціональних груп,

що забезпечують цю спорідненість, мало. В області низьких значень рН ступінь сорбції невелика, так як карбоксильні і фенольні групи сорбенту протоновані, при досить низьких концентраціях купруму(II) іони гідрогену конкурують за вільні сорбційні центри.

Через низький ступінь вилучення купрум(II)-іонів із досліджених розчинів без додаткового активування (модифікації) матричної поверхні регенованого сумішевого сорбенту (АВ + К) використання даного методу не доцільне.

Дослідження комплексного очищення промислових стічних вод Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- -іонів сумішним сорбентом (АВ + К). Для підвищення ефективності вилучення катіонів купруму(II) з гальванічних промивних вод процесу міднення проведено модифікування сорбційної поверхні регенованого сумішевого сорбенту (АВ + К) сульфідно-лужними розчинами (табл. 2).

Таблиця 2 – Ступінь вилучення та величина адсорбції Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- -іонів при комбінованому очищенні промислових стічних вод

Характеристика методу	Метод А		Метод Б	
	Cu^{2+}	S^{2-} , HS^-	S^{2-} , HS^-	Cu^{2+}
Ступінь вилучення E , %	23,3	98,0	95,7	83,2
Адсорбційна ємність Γ , мг/г	3,5	1,7	164,2	273,2
Маса отриманого CuS , мг	5,0		401,6	

Використання модифікованого сульфід- та гідросульфід-іонами сумішевого сорбенту дозволило підвищити ступінь вилучення іонів Cu^{2+} з 23,3 % (табл. 1) до 83,2 % (табл. 2), що обумовлено протіканням хімічних реакцій на поверхні сорбенту (рис. 10).

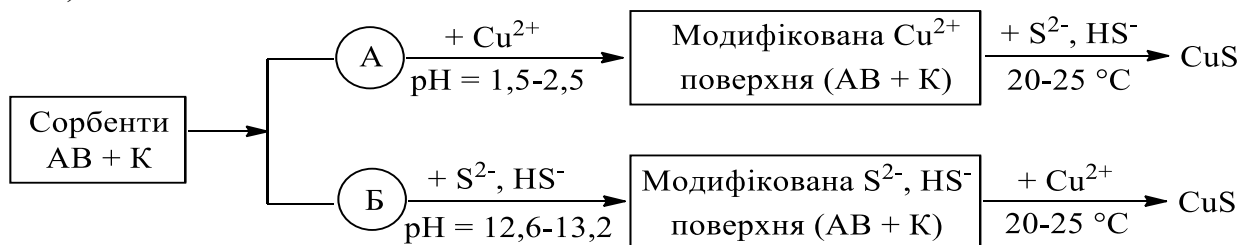


Рис 10. Загальна схема модифікування суміші сорбентів (АВ + К) з наступним проходження топохімічних реакцій на матричній поверхні при очищенні промивних вод процесу електрохімічного міднення та сульфідно-лужних розчинів

Таким чином, при комплексному адсорбційному очищенні промислових стічних вод за методом А на першій стадії здійснювали адсорбційне очищення гальванічних промивних вод міднення на сумішевому сорбенті (АВ + К) та отримували модифікований іонами купруму(II) сорбент, який використовували для очищення сульфідно-лужних розчинів. За методом Б на першій стадії модифікували поверхню сумішевого сорбенту (АВ + К) при вилученні сульфід- та гідросульфід-іонів з сульфідно-лужних розчинів та очищали ним гальванічні промивні води від іонів купруму(II).

Можна стверджувати, що первинна сорбція іонів Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- має селективний характер, визначається морфологією, неоднорідністю та наявністю активних центрів на поверхні дослідженого сорбенту і у зв'язку з цим має різну досліджену нами

послідовність адсорбції. Однак, не зважаючи на це, адсорбція сорбтивів за методом А або за методом Б починається з утворення сорбційного комплексу між сорбатом (Cu^{2+} , S^{2-} , HS^-) і первинним активованим центром сорбенту ($\text{AB} + \text{K}$), як це подано на рис. 11.

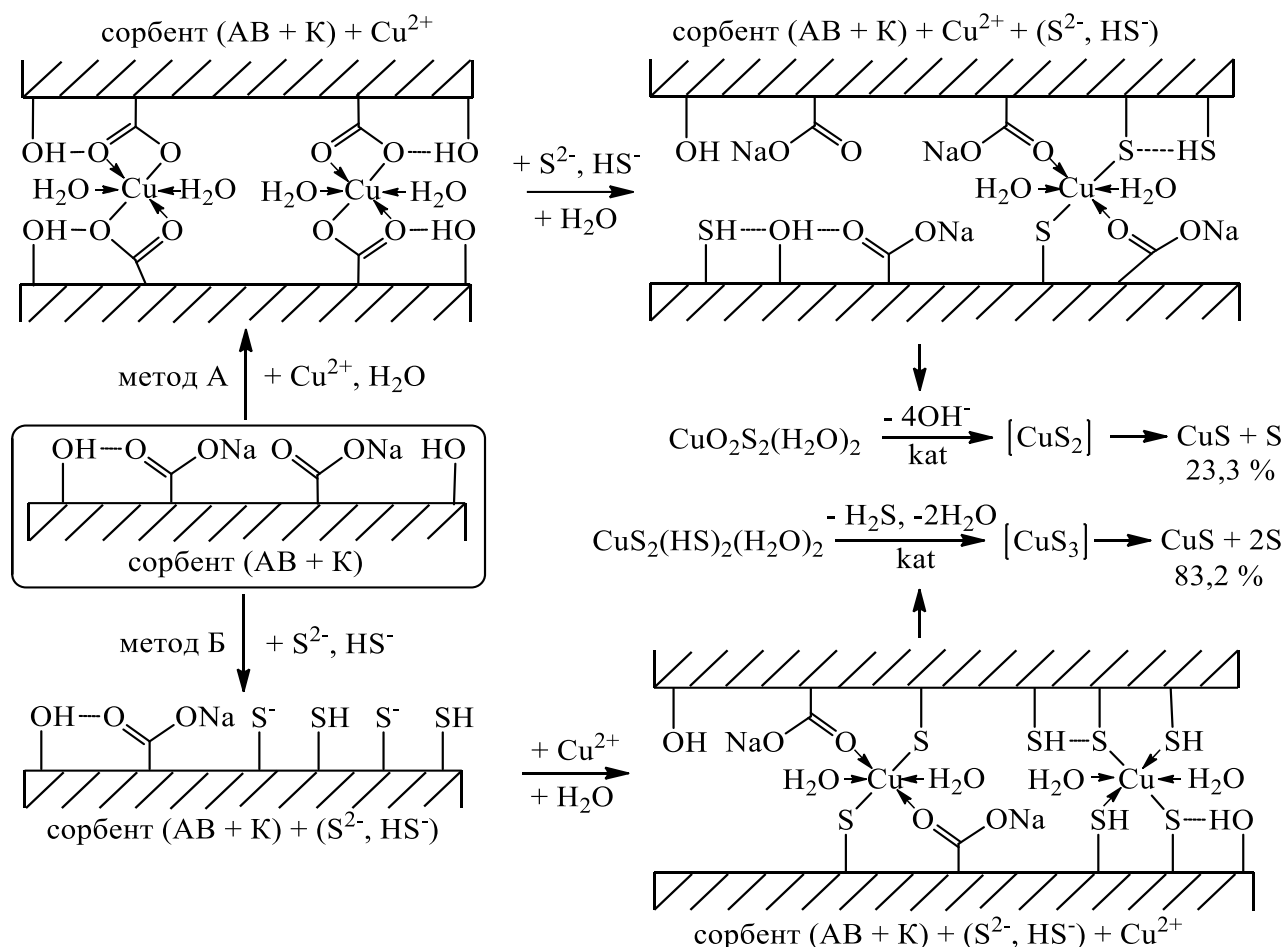


Рис. 11. Адсорбція Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- -іонів на матричній поверхні сумішевого сорбенту ($\text{AB} + \text{K}$) при комплексному очищенні промислових стічних вод

Вилучення катіонів купруму(II) за методом А, їх сорбція/зв'язування здійснюється переважно карбоксильними групами. На другій стадії (топохімічна реакція) сорбовані на матричній поверхні катіони Cu^{2+} взаємодіють із сульфід- та гідросульфід-іонами з утворенням на поверхні сорбенту координованого купрум(II)-центру $\text{CuO}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_2$. З врахуванням можливого каталітичного впливу поверхні активованого вугілля на проходження топохімічних перетворень, зміна валентно-координаційного вузла $\text{CuO}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ буде проходити з утворенням інтермедиату $[\text{CuS}_2]$, диспропорціювання якого приводить до утворення кінцевого купрум(II) сульфїду з виходом 23,3 % та елементної сірки (метод А).

Попереднє модифікування поверхні сорбенту ($\text{AB} + \text{K}$) більш активними сульфід- та гідросульфід-іонами дозволило збільшити ступінь вилучення катіонів купруму(II) із промивних гальванічних вод процесу міднення на 60 %. При цьому, останній має сульфід-гідросульфідне валентно-координаційне оточення $\text{CuS}_2(\text{HS})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, топохімічне перетворення якого приводить до утворення купрум(II) трисульфїду, а його диспропорціювання – до купрум(II) сульфїду та елементної сірки (метод Б).

Сучасними фізико-хімічними методами (ІЧ-спектроскопія дифузного відбиття, рентгенофазовий аналіз) (рис. 12, табл. 3) досліджено послідовність взаємодії Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- -іонів на матричній поверхні сорбенту (АВ + К), що дозволило запропонувати різні механізми утворення кінцевого купрум(ІІ) сульфідом: за методом А утворюється координований центр $\text{CuO}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, який диспропорціонує до купрум(ІІ) сульфідом і елементної сірки ($E = 23,3 \%$); за методом Б утворюється координований центр $\text{CuS}_2(\text{HS})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, який диспропорціонує до купрум(ІІ) сульфідом і елементної сірки ($E = 83,2 \%$).

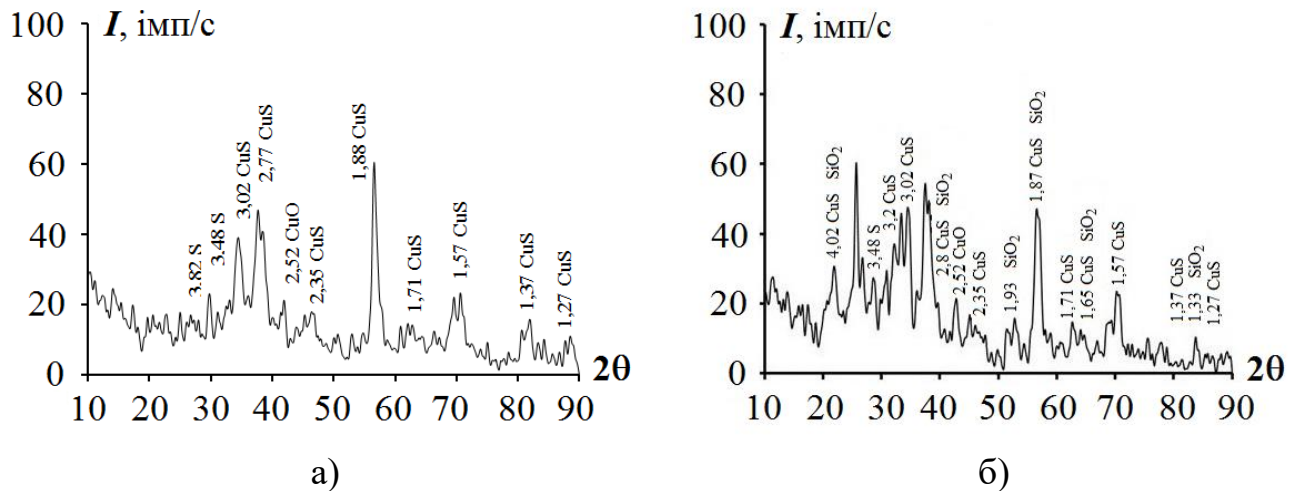


Рис. 12. Рентгенівська дифрактограма: а – сполуки CuS ; б – сполуки CuS на поверхні сумішевого сорбенту (АВ + К)

Таблиця 3 – Характеристичні коливання функціональних груп ІЧ-Фур'є спектрів дифузного відбиття

Об'єкт дослідження	Коливання функціональних груп в ІЧ-Фур'є спектрах, cm^{-1}					
	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{COOH})$	$\nu(-\text{C}(=\text{O})\text{O})$	$\nu(\text{Si}-\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{S})$	$\nu(\text{Cu}-\text{S})$
(АВ + К)	3410, 3196	–	1510	1045	–	–
(АВ + К) + Na_2S	3390	–	1550	1045	744	–
(АВ + К) + CuS + S	3110	–	1550	1045	770	590

Отриманий сумішевий сорбент із сорбованими на його поверхні сіркою та купрум(ІІ) сульфідом досліджений як складова компонента пластичних мастил спеціального призначення.

Четвертий розділ містить результати дослідження пластичних мастил на основі регенованих продуктів та обґрунтування можливостей їх практичного використання.

Адсорбційне очищення відпрацьованих індустриальних олив І-40А та МГЕ-46В з використанням регенованого сумішевого сорбенту (АВ + К) було пов'язано з отриманням ефективних і дешевих складових, які входили до складу нових карбон-сульфурвмісних пластичних мастил (табл. 4). Так, введення очищених (регенованих) індустриальних олив в кількості 7–14 % мас. забезпечує їх необхідну гомогенізацію, фізико-хімічні та трибологічні властивості.

Таблиця 4 – Склад карбон-сульфурвмісних пластичних мастил на основі модифікованого сорбенту [(АВ + К) + CuS + S]

Складові компоненти, %	ПМ-1	ПМ-2	ПМ-3	ПМ-4	ПМ-5	ПМ-6	ПМ-7	ПМ-8	ПМ-9	ПМ-10	ПМ-11
1. Констанлін	100,0	30,0	20,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	–
2. Індустріальна олива І-40	–	10,0	10,0	7,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	14,0
3. І-40+БТА 0,1%	–	–	–	8,0	10,0	10,0	10,0	5,0	–	5,0	–
4. Купрум(ІІ) полісульфід	–	15,0	10,0	15,0	–	–	–	–	–	–	21,0
5. Борорганічний додаток	–	20,0	20,0	15,0	20,0	15,0	10,0	10,0	10,0	10,0	29,0
6. Олейнова кислота	–	–	10,0	–	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	–
7. Графіт	–	25,0	30,0	25,0	–	–	–	–	–	–	36,0
8. «Псевдографіт»	–	–	–	–	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	35,0	–
Всього	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Відпрацьовані індустріальні оливи (ВІО) очищали від води, механічних домішок та продуктів окиснення, що утворились під час їх експлуатації. При цьому встановлені такі раціональні технологічні параметри регенерації ВІО: швидкість перемішування 1000–1200 об/хв; співвідношення (АВ + К) : ВІО = 1 : 10÷20; температура процесу адсорбції 20–25 °С; час процесу адсорбції 30–60 хв. Після очищення виділяли регеновані індустріальні оливи світло-жовтого кольору. Необхідно відзначити, що за основним показником для індустріальних олив, а саме кінематичній в'язкості, регеновані оливи відповідають вимогам товарних олив для цієї групи мастильних матеріалів. Дослідження основних показників проводили згідно з діючими ТУ, ДСТУ та іншими нормативними документами.

Розроблення мастильних композицій та дослідження їх триботехнічних властивостей є не лише завершенням комбінованого циклу ІІІ, наведеного на рис. 1, а і логічним завершенням неординарного підходу отримання цінного промислового продукту. Мастильні композиції ПМ-1, ПМ-3, ПМ-7, ПМ-9 були досліджені на навантажувальні та антифрикційні властивості. В зазначеному переліку складових мастильних композицій промислове мастило Констанлін (ПМ-1) виступає як зразок для порівняння при дослідженні триботехнічних властивостей розроблених мастильних композицій ПМ-3, ПМ-7, ПМ-9. При цьому складові п.п. 2, 6 (табл. 4) забезпечують, в першу чергу, однорідність і гомогенність мастильних композицій; складові п.п. 4, 7, 8 – їх зносостійкість і термостійкість, а складові п.п. 3, 5 виступають як додатки спеціального призначення. Компаундування складових п.п. 2–8 проводили з ретельним їх розтиранням, диспергуванням, перемішуванням, а за необхідності і нагріванням до 70–75 °С до повної їх гомогенізації. При їх охолодженні розроблені мастильні композиції були стійкі і не розшаровувались.

Антифрикційні властивості мастильних композицій, які складаються із модифікованих сорбентів [(АВ + CuS+S) + (К + МЕА)] («псевдографіту») та інших функціональних складових (табл. 4) в трибологічній парі тертя «Ст-40Х – АЛ 9» визначали на машині тертя типу СМЦ-2, яка складалась із сталевого ролика, алюмінієвої колодки та системи навантаження пари тертя. Коефіцієнт тертя ($f_{тр}$) при

дії навантаження (P) на досліджену пару «сталь – алюміній» визначали в ізотермічних умовах за різних швидкостей обертання ν сталюго ролика. Як контрольний зразок використовували промислове мастило Консталін-1 (ГОСТ 1957-73), величину коефіцієнту тертя якого порівнювали з отриманими величинами коефіцієнту тертя для мастильних композицій ПМ-3, ПМ-7, ПМ-9 (рис. 13, 14).

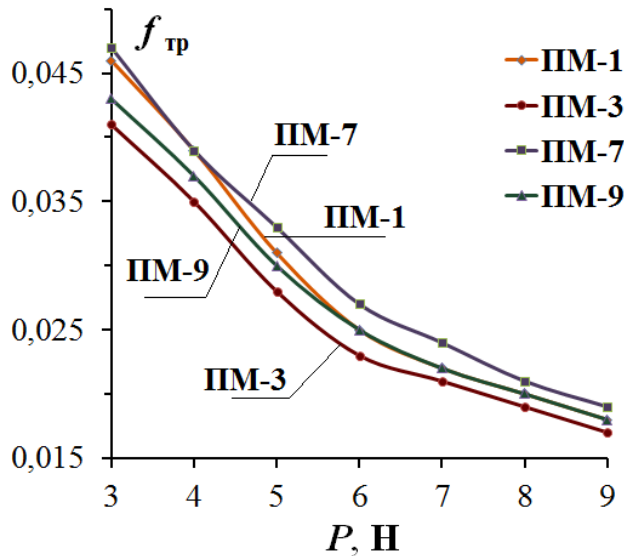


Рис. 13. Залежність коефіцієнта тертя від навантаження в парі тертя «Ст-40Х – АЛ 9» ($\nu = 125$ об/хв)

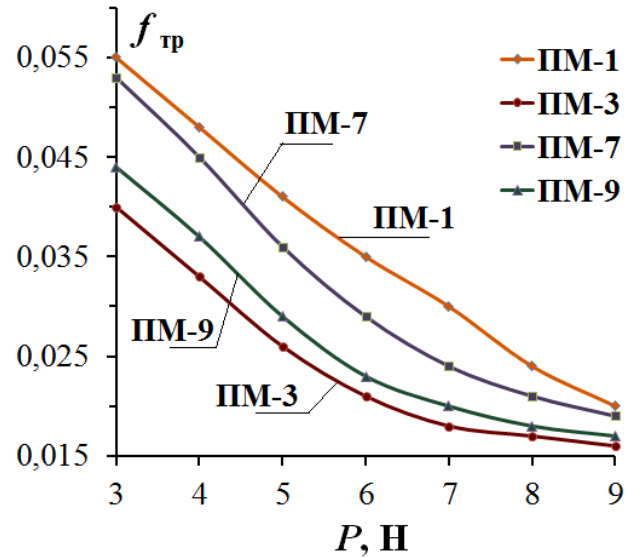


Рис. 14. Залежність коефіцієнта тертя від навантаження в парі тертя «Ст-40Х – АЛ 9» ($\nu = 200$ об/хв)

Результати проведених досліджень антифрикційних властивостей розроблених мастильних композицій ПМ-3, ПМ-7, ПМ-9 у порівнянні з промисловим мастилом Консталін-1 (ПМ-1) вказують на ефективність їх використання у парі тертя «Ст-40Х – АЛ 9» та, відповідно, на можливість утилізації відпрацьованих сорбентів після комплексного очищення виробничих стічних вод від Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- -іонів.

П'ятий розділ містить технологічні особливості комплексного водоочищення досліджених промислових стічних вод, екологічне та економічне обґрунтування доцільності не лише дослідженого комплексного водоочищення, а і розробки нових карбон-сульфурвмісних пластичних мастил як основної складової вилучених сполук.

Загальна технологічна частина комплексного сорбційного очищення промислових стічних вод від сульфід- та купрум(II)-іонів складається із:

- ділянки регенерації сумішевого сорбенту (АВ + К) та очищення промислової води від органічних домішок виробництва безалкогольних напоїв (рис. 15);

- ділянки комбінованого очищення промислових стічних вод від Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- -іонів, регенерації відпрацьованих індустріальних оливо регенованим сорбентом (АВ + К) та отримання пластичних мастил (рис. 16).

Технологічні операції першого та другого ланцюга взаємно пов'язані. Так, сорбент (АВ + К), який не відповідає технічним вимогам, із другого технологічного ланцюга переміщується в перший для його наступної регенерації.

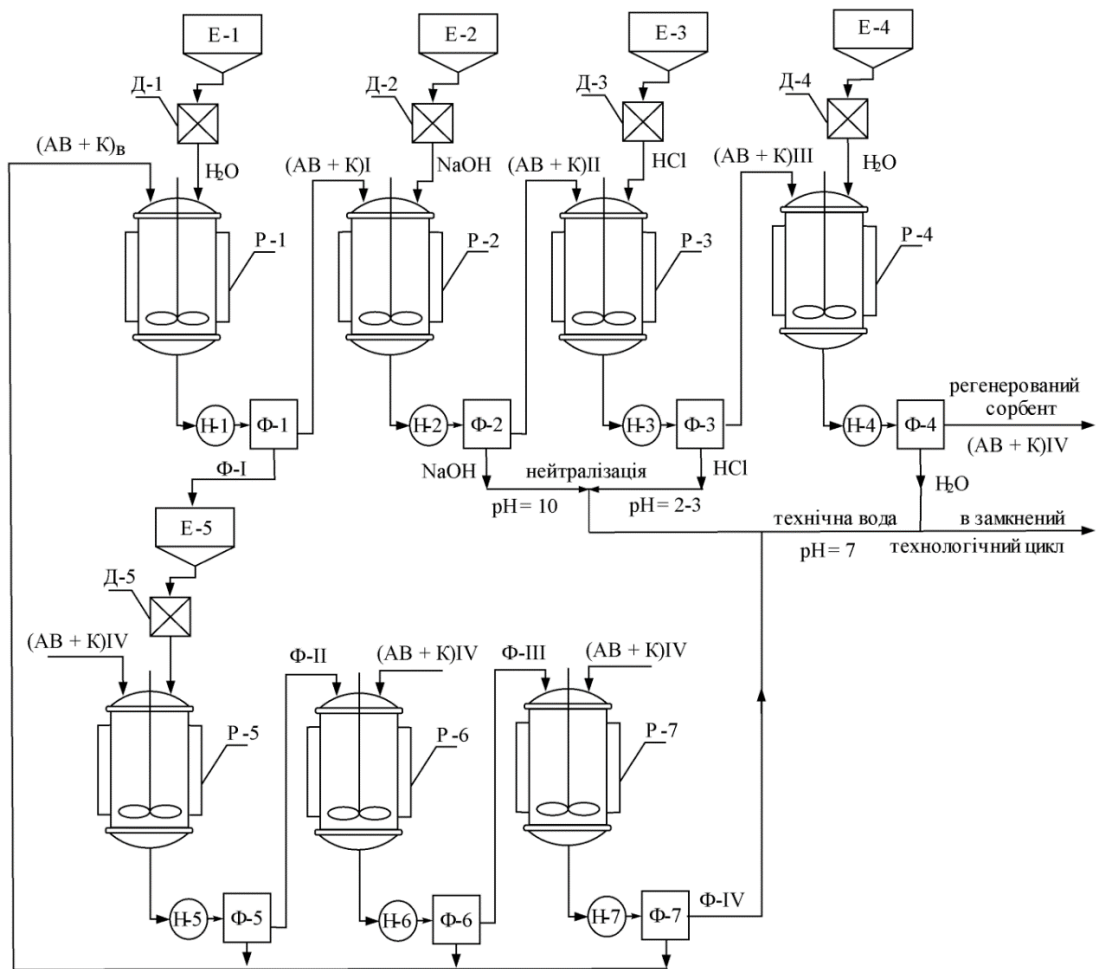


Рис. 15. Принципова технологічна схема ділянки регенерації відпрацьованого сумішевого сорбенту $(AB + K)$ та очищення промислової води виробництва безалкогольних напоїв від органічних домішок: P-1...P-7 – колектори-змішувачі; Н-1...Н-7 – насоси; Ф-1...Ф-7 – фільтри; Д-1...Д-5 – дозатори; Е-1...Е-5 – ємності; $(AB + K)_B$ – відпрацьований сумішевий сорбент; $(AB + K)_I$... $(AB + K)_III$ – сумішевий сорбент після I...III ступеня очищення; $(AB + K)_IV$ – регенований сумішевий сорбент; Ф-I – розчин після промивання водою відпрацьованого сумішевого сорбенту; Ф-II, Ф-III – розчини після колекторів-змішувачів P-5, P-6; Ф-IV – очищена вода

На основі даних матеріального балансу регенерації відпрацьованого сумішевого сорбенту можна зробити висновок, що запропонована технологія регенерації відпрацьованого сорбенту $(AB + K)$ дозволяє на 100 % відновити його сорбційну ємність з виходом 98 %. Велика кількість технічної води 995 дм^3 (~ 83 %), що при цьому використовується, подається на повторне сорбційне очищення з утворенням замкнутого технологічного циклу. Технологічна вода містить невелику кількість не токсичних органічних та неорганічних забруднювачів.

Розроблена комплексна технологія сорбційного очищення промислових стічних вод від Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- -іонів є універсальною, тому може ефективно працювати в автономному режимі як за технологією першої, так і другої ділянки (за наявності регенованого сорбенту).

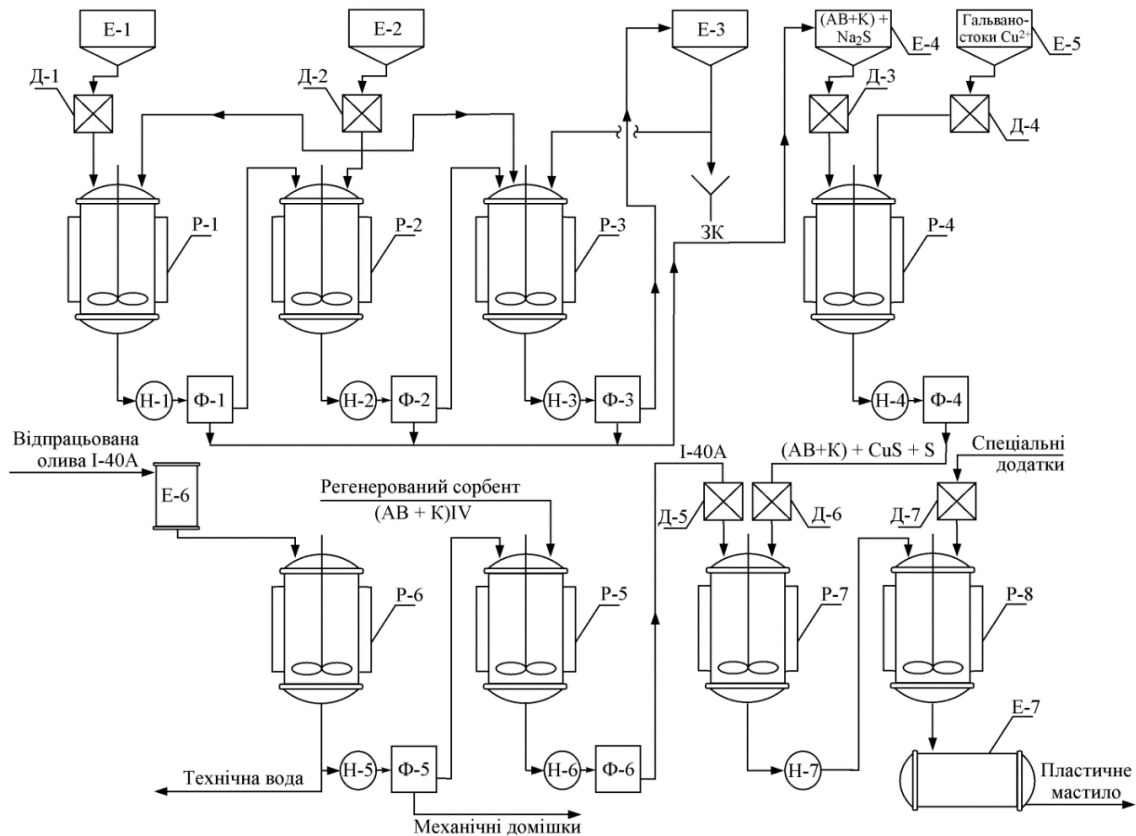


Рис. 16. Комплексна технологічна схема ділянки очищення промислової води від Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- - іонів, регенерації відпрацьованих індустріальних олив та виробництва пластичних мастил: P-1...P-5 – колектори-змішувачі; P-7, P-8 – диспергатори отримання пластичного мастила; E-1...E-6 – ємності для робочих розчинів та вихідних сполук; E-7 – ємність для готової продукції ПМ; Д-1...Д-7 – дозатори для рідких та сипучих продуктів; Н-1...Н-7 – насоси; Ф-1...Ф-6 – фільтри

Встановлено, що об'єднуючою ланкою двох ділянок є ефективне використання регенованого сорбенту (AB + K), без якого виконання поставлених задач не можливе. Слід зазначити, що технологія сорбційного очищення (рис. 15, 16) ґрунтується на найбільш поширених технологічних процесах – нагріванні, охолодженні, адсорбції та фільтруванні та не потребує складних схем автоматичного управління процесом, а наведене на рис. 15, 16 хімічне обладнання є типовим для хімічних підприємств України.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішено важливе науково-практичне завдання комплексного очищення промислових стічних вод від Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- -іонів з використанням регенованого сумішевого сорбенту (AB + K), що дозволяє зробити такі висновки:

1. Досліджено регенерацію відпрацьованого сумішевого сорбенту (AB + K) виробництва безалкогольних напоїв у гідродинамічному режимі ($n = 200$ об/хв) від органічних домішок шляхом його оброблення 1,25 % розчином NaOH або послідовного оброблення 1 % розчином NaOH та 4 % розчином HCl з відновленням сорбційної ємності (AB + K) до 96,7–100 %.

2. Розроблена принципова технологічна схема триступеневої адсорбційної установки для очищення промислових водних розчинів та повторного їх

використання в замкнених технологічних циклах виробництва безалкогольних напоїв. Показано, що за один цикл вміст цукру, як основного забруднювача технічної води, зменшується в 2,9 рази, що вказує на ефективність розробленої технології.

3. Досліджено адсорбційне очищення сульфідно-лужних розчинів від S^{2-} , HS^{-} -іонів на регенованому сумішевому сорбенті (АВ + К). Показано, що при співвідношенні розчин : (АВ + К) = 100 : 40 за кімнатної температури 20–25 °С і часу експозиції 24 години ступінь вилучення загальної сірки ($S_{\text{заг}}$) із розчинів складає 96,6 %.

4. Запропоновано принципову технологічну схему триступеневої адсорбційної установки знесірчення сірковмісних стічних вод промислових виробництв. Встановлено, що після третього реактора знесірчення, що працює в гідродинамічному режимі ($n = 350$ об/хв) за кімнатної температури 20–25 °С протягом 45–60 хв ступінь вилучення загальної сірки ($S_{\text{заг}}$) із досліджених розчинів складає 92,6 %.

5. Досліджено очищення промивних стічних вод міднення від купрум(II)-іонів сорбційним методом з використанням регенованого сумішевого сорбенту (АВ + К). Встановлено, що ступінь вилучення купрум(II)-іонів із досліджених розчинів складає лише 23,3 %, тобто без додаткового активування (модифікації) матричної поверхні сорбенту (АВ + К) використання даного методу не доцільне.

6. Досліджено модифікування матричної поверхні (АВ + К) методом А (Cu^{2+}) та методом Б (S^{2-} , HS^{-}) з наступним їх використанням при комплексному очищенні промислових стічних вод від Cu^{2+} , S^{2-} , HS^{-} -іонів. Показано, що проходження топохімічних реакцій на матриці з утворенням CuS та елементної сірки за методом Б забезпечує ступінь вилучення іонів Cu^{2+} у 83,2 %, тоді як за методом А лише 23,3 %.

7. Сучасними фізико-хімічними методами (ІЧ-спектроскопія дифузного відбиття, рентгенофазовий аналіз) досліджено послідовність взаємодії Cu^{2+} , S^{2-} , HS^{-} -іонів на матричній поверхні сорбенту (АВ + К), що дозволило запропонувати різні механізми утворення кінцевого купрум(II) сульфідну: за методом А утворюється координований центр $CuO_2S_2(H_2O)_2$, який диспропорціонує до купрум(II) сульфідну і елементної сірки ($E = 23,3$ %); за методом Б утворюється координований центр $CuS_2(HS)_2(H_2O)_2$, який диспропорціонує до купрум(II) сульфідну і елементної сірки ($E = 83,2$ %).

8. Запропоновано принципову технологічну схему регенерації відпрацьованих індустриальних олив І-40А та МГЕ-46В з використанням регенованого сумішевого сорбенту (АВ + К). Показано, що регеновані індустриальні оливи за основними фізико-хімічними показниками відповідають товарним оливам цього класу та можуть частково або повністю використовуватись за цільовим призначенням.

9. Розроблено комплексну технологію водоочищення промислових стічних вод від Cu^{2+} , S^{2-} , HS^{-} -іонів сорбційним методом з використанням регенованого сумішевого сорбенту (АВ + К), що складається із розроблених локальних систем очищення водних розчинів виробництва безалкогольних напоїв (цикл І); промивних стічних вод електрохімічного міднення (цикл ІІ); сульфідно-лужних розчинів та регенованих індустриальних олив (комбінований цикл ІІІ) з отриманням кінцевих пластичних мастил спеціального призначення.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Ranskiy A. P., **Khudoyarova O. S.**, Gordienko O. A., Titov T. S., Kryklyvyi R. D. (2019). Regeneration of Sorbents Mixture After the Purification of Recycled Water in Production of Soft Drinks. *J. Water Chem. Technol*, 5, 318–321. (Web of Science Core Collection).

Особистий внесок здобувача – виконання експериментальних досліджень, оброблення результатів дослідження, участь у написанні статті.

2. **Khudoyarova Olga**, Gordienko Olga, Blazhko Alina, Sydoruk Tetiana, Ranskiy Anatoliy. (2020). Desulfurization of industrial water-alkaline solutions and receiving new plastic oils. *Journal of Ecological Engineering*, 6, 61–66. (**Іноземне видання. SCOPUS та Web of Science Core Collection**).

Особистий внесок здобувача – виконання експериментальних досліджень, оброблення результатів дослідження, участь у написанні статті.

3. **Худоярова О. С.**, Гордієнко О. А., Тітов Т. С., Ранський А. П., Крикливий Р. Д. (2020). Знесірчення промислових сульфідно-лужних розчинів сумішевими сорбентами. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, 1, 13–22. (Index Copernicus, Google Scholar).

Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, виконання експериментальних досліджень, оброблення результатів дослідження.

4. **Khudoyarova O.**, Gordienko O., Titov T., Ranskiy A., Dykha A. (2020). Adsorptive regeneration of waste industrial oils. *Problems of tribology*, 2/96, 19–24. (Index Copernicus, Google Scholar).

Особистий внесок здобувача – виконання експериментальних досліджень, участь в обговоренні результатів дослідження.

5. **Khudoyarova Olga**, Gordienko Olga, Sydoruk Tetiana, Titov Taras, Prokopchuk Serhii. (2020). Adsorptive desulfurization of sewage of industrial. *Environmental problems*, 2, 102–106. (Index Copernicus, Google Scholar).

Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел, виконання експериментальних досліджень, аналіз результатів дослідження.

6. **Худоярова О. С.**, Гордієнко О. А., Сидорук Т. І., Тітов Т. С., Ранський А. П. (2020). Модифікація поверхні сумішних сорбентів сульфід-іонами для очищення гальванічних промивних вод процесу міднення. *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»*. *Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження*, 2, 36–46. (Google Scholar).

Особистий внесок здобувача – виконання експериментальних досліджень, аналіз отриманих даних, участь у написанні статті.

7. Ранський А. П., **Худоярова О. С.**, Гордієнко О. А., Крикливий Р. Д., Тітов Т. С. Спосіб регенерації суміші активованого вугілля та кізельгуру від органічних забруднювачів. Пат. України 134391, МПК С01В 32/30, С01В 32/36, В01J 20/34; заявник ВНТУ; заявл. 26.12.2018, опубл. 10.05.2019, бюл. № 9.

Особистий внесок здобувачам – пошук патентної літератури, проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні.

8. Ранський А. П., **Худоярова О. С.**, Гордієнко О. А., Тітов Т. С., Церклевич Д. Р., Коріненко Б. В. Спосіб очищення промислової стічної води від сульфід- і

гідросульфід-іонів. Пат. України 139177, МПК С01В17/22, С01В17/16; заявник ВНТУ; заявлено 03.06.2019, опубл. 26.12.2019, бюл. № 24.

Особистий внесок здобувача – проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні, написання патенту.

9. Ранський А. П., **Худоярова О. С.**, Крикливий Р. Д. (2018). Комбіноване реагентне вилучення катіонів металів із промивних вод гальванічних виробництв. *Збірник наукових праць Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції «Стратегії інноваційного розвитку природничих дисциплін: досвід, проблеми та перспективи»*, Кропивницький, 142–143.

Особистий внесок здобувача – проведення експериментальної частини роботи, участь в обробленні одержаних результатів та написанні тез доповіді.

10. Ранський А. П., Гордієнко О. А., **Худоярова О. С.**, Крикливий Р. Д. (2018). Композиційні матеріали та консистентні мастила з підвищеними трибологічними властивостями. *Збірник тез доповідей VI Міжнародної конференції «Проблеми довговічності матеріалів, покриттів та конструкцій»*, Вінниця, 61–62.

Особистий внесок здобувача – проведення експериментальної частини роботи, участь в обробленні одержаних результатів та написанні тез доповіді.

11. **Худоярова О. С.**, Крикливий Р. Д., Гордієнко О. А., Тітов Т. С. (2019). Регенерація суміші сорбентів виробництва безалкогольних напоїв. *Збірник наукових праць Міжнародної науково-практичної конференції «XII Менделєєвські читання»*, Полтава, 30–32.

Особистий внесок здобувача – проведення експериментальної частини роботи, участь в обробленні одержаних результатів та написанні тез доповіді.

12. **Худоярова О. С.**, Церклевич Д. Р. (2019). Визначення сульфід- і гідросульфід-іонів в промисловій стічній воді. *Збірник наукових праць V Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції «Актуальні питання підготовки майбутнього вчителя хімії: теорія і практика»*, Вінниця, 69–71.

Особистий внесок здобувача – проведення експериментальної частини роботи, участь в обробленні одержаних результатів та написанні тез доповіді.

13. **Худоярова О. С.**, Гордієнко О. А., Блажко А. В., Панченко Т. І., Ранський А. П. (2019). Десульфуризація промислових водно-лужних розчинів та отримання нових пластичних мастил. *Матеріали 3-ї міжнародної науково-практичної конференції «Водопостачання і водовідведення: проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг»*, Львів, 318–319.

Особистий внесок здобувача – проведення експериментальної частини роботи, участь в обробленні одержаних результатів та написанні тез доповіді.

14. **Худоярова О. С.**, Ранський А. П., Гордієнко О. А., Тітов Т. С., Крикливий Р. Д. (2020). Оптимізація очищення водного цукрового сиропу регенерацією суміші сорбентів. *Збірник тез доповідей III Міжнародної (XIII Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2020)»*, Вінниця, С. 145.

Особистий внесок здобувача – проведення експериментальної частини роботи, участь в обробленні одержаних результатів та написанні тез доповіді.

15. Коріненко Б. В. **Худоярова О. С.**, Прокопчук С. П. (2020). Регенерація відпрацьованих індустриальних олів. *Матеріали XLIX Науково-технічної*

конференції підрозділів Вінницького національного технічного університету, Вінниця, 1984–1986.

Особистий внесок здобувача – проведення експериментальної частини роботи, участь в обробленні одержаних результатів та написанні тез доповіді.

16. **Худоярова О. С.**, Ранський А. П., Петров О. В., Гуменчук О. А. (2020). Дослідження адсорбційного очищення відпрацьованих індустриальних мастил. *Збірник наукових праць VI Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції «Актуальні питання підготовки майбутнього вчителя хімії: теорія і практика»*, Вінниця, 56–57.

Особистий внесок здобувача – проведення експериментальної частини роботи, участь в обробленні одержаних результатів та написанні тез доповіді.

17. Ранський А. П., **Худоярова О. С.**, Гордієнко О. А., Крикливий Р. Д. (2020). Особливості комплексного водоочищення промислових стічних вод від Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- -іонів сорбційним методом. *Збірник наукових праць II Міжнародної науково-практичної (дистанційної) конференції «Хімічна та екологічна освіта: стан і перспективи розвитку»*, Вінниця, 165–168.

Особистий внесок здобувача – проведення експериментальної частини роботи, участь в обробленні одержаних результатів та написанні тез доповіді.

АНОТАЦІЯ

Худоярова О. С. Комплексне сорбційне очищення промислових стічних вод від сульфід- та купрум(II)-іонів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.21 «Технологія водоочищення» (16 – Хімічна та біоінженерія) – Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2021.

Дисертаційна робота присвячена розробленню комплексної технології очищення промислових стічних вод від Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- -іонів сорбційним методом з використанням регенованого сумішевого сорбенту, що складався із активованого вугілля (АВ) і кізельгуру (К). Визначено раціональні параметри процесу регенерації відпрацьованого (після стадії очищення цукрового сиропу виробництва безалкогольних напоїв) сумішевого сорбенту (АВ + К). Встановлено можливість ефективного використання регенованого сумішевого сорбенту (АВ + К) для комплексного очищення промислових стічних вод різних виробництв від Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- -іонів та обґрунтовано раціональні технологічні параметри їх вилучення. Відпрацьований сумішевий сорбент із сорбованими на його поверхні сіркою та купрум(II) сульфідом досліджено як складову компоненту пластичних мастил, встановлено триботехнічні характеристики розроблених мастильних композицій. Запропоновано комплексну технологію очищення промислових стічних вод від Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- -іонів сорбційним методом регенованим сумішевим сорбентом (АВ + К) з отриманням кінцевих пластичних мастил спеціального призначення.

Ключові слова: очищення стічних вод, регеновані сумішеві сорбенти, гальванічні промивні води, сульфідно-лужні розчини, модифікація, адсорбція, топохімічні перетворення, відпрацьовані індустріальні оливи, пластичні мастила.

ABSTRACT

Khudoyarova O.S. Complex sorption treatment of industrial wastewater from sulfide- and copper(II)-ions. – Qualifying scientific work on as the manuscript.

Thesis for the Degree of the Candidate of Technical sciences in the specialty 05.17.21 "Technology of water purification" (16 – Chemical and bioengineering) – Vinnytsia Mykhailo Kotsiubynskyi State Pedagogical University – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2021.

The thesis is aimed at to solving the actual scientific and practical problem of complex purification of industrial wastewater from Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- -ions with the use of regenerated mixed sorbent (AC + K) and obtaining the final plastic lubricants.

The possibility of regeneration of the spent (after the stage of sugar syrup purification) mixed sorbent (AC + K) consisting of activated carbon (AC) of Decolar A brand and diatomaceous earth (K) of industrial brands Bekogur 200 and Bekogur 3500, with the purpose of its further use for local sorption wastewater treatment of individual industries has been found. It has been shown that the stepwise treatment of the spent mixed sorbent (AC + K) with water, and then 1.25 % NaOH (or successively 1 % NaOH and 4 % HCl) allows to 100 % restore the sorption capacity of the investigated sorbent. X-ray phase examination of the surface of the samples of mixed sorbent (AC + K) confirmed that the recovery after regeneration of its sorption capacity is associated primarily with the passage of acid-base chemical reactions on the matrix surface of the sorbents. The possibility of effective usage of the regenerated mixed sorbent (AC + K) for purification of water solutions of production of soft drinks from organic impurity has been established. The basic technological scheme of the regeneration area of the spent mixed sorbent (AC + K) and purification of industrial water in closed cycles of production of soft drinks from organic impurity has been developed.

In order to establish the possibility of using regenerated mixed sorbent (AC + K) for local sorption treatment of sulfide-alkaline wastewater of chemical (petrochemical) industries from S^{2-} , HS^- -ions, the adsorption treatment of model sulfide-alkaline solutions, which are close to the wastewater of the Kremenchug Refinery (PJSC "Ukrtatnafta") by sulfur concentration. It has been shown that at a ratio of solution: (AC + K) = 100 : 40 at a temperature of 20–25 °C and an exposure time of 24 h, the degree of extraction of total sulfur (S_g) from solutions is 96.6 %, which confirms the effective use of regenerated mixed sorbent (AC + K) and the possibility of its practical usage. X-ray phase analysis of the surface of the mixed sorbent (AC + K) has confirmed the amorphous composition of activated carbon and the presence of the main cristobalite SiO_2 , 4.02, as well as a number of peaks of different modifications (cubic, orthorhombic) Na_2S .

To assess the possibility of using a regenerated mixed sorbent (AC + K) for purification of washing waters of electrochemical copper plating from copper(II)-ions, adsorption purification of galvanic washing waters of the copper plating process from copper(II)-ions has been carried out. It has been found that the degree of extraction of copper(II)-ions from the studied solutions with a concentration of 150 mg/dm³ is only

23.3 %. The obtained data indicate insignificant adsorption of Cu^{2+} by regenerated mixed sorbent (AC + K), which is explained both by the nature of the adsorbate and the morphology of the adsorbent after its acid-base activation. It has been established that without additional activation (modification) of the matrix surface of sorbents (AC + K) the use of this method is not expedient.

In order to increase the efficiency of extraction of copper(II) cations from the galvanic wash water of the copper plating process, the sorption surface of the regenerated mixed sorbent (AC + K) was modified with sulfide-alkaline solutions. It has been found that the use of a mixed sorbent, the surface of which is modified with sulfur-containing ions (S^{2-} , HS^-), increases the degree of extraction of copper(II) cations from the washing galvanic waters of the copper-plating process by 60 %.

The possibility of modifying the matrix surface of the regenerated mixed sorbent (AC + K) with Cu^{2+} -ions (method A) and S^{2-} , HS^- -ions (method B) with their subsequent use in the complex treatment of industrial wastewater from Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- -ions. It has been shown that the physicochemical modification of the matrix surface passes through the formation of coordination centers $\text{CuO}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (method A) and $\text{CuS}_2(\text{HS})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (method B) and ends with topochemical reactions with the formation of copper(II) sulfide and elemental sulfur.

It has been shown that the regenerated mixed sorbent (AC + K) can be used for sorption purification of spent industrial oils I-40A and MGE-46V. The obtained regenerated oil I-40A was used as a liquid base component of new carbon-sulfur-containing plastics.

The possibility of using modified sorbents after complex treatment of industrial wastewater from Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- -ions as a part of plastic lubricants has been established. The basic technological scheme of the area of industrial water purification from Cu^{2+} , S^{2-} , HS^- -ions, regeneration of spent industrial oils and production of plastic lubricants has been developed, which can be successfully used in practice, both for industrial water purification from toxic pollutants and for competitive production of technical products in the form of special purpose lubricants.

Keywords: wastewater treatment, regenerated mixed sorbents, galvanic wash water, sulfide-alkaline solutions, modification, adsorption, topochemical transformations, spent industrial oils, plastic lubricants.