

УДК 622.5:628.477.7

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.1.2/16>**Іванченко А.В.**

Дніпровський державний технічний університет

Сорока О.В.

Дніпровський державний технічний університет

Воронов В.В.

Дніпровський державний технічний університет

ВИЛУЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ІЗ ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ ЛІГНОЦЕЛЮЛОЗНИМ СОРБЕНТОМ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ АДСОРБЕРА З ПСЕВДОЗРІДЖЕНИМ ШАРОМ

Зроблено огляд науково-технічної літератури в області вилучення іонів важких металів з промислових стічних вод. Важкі метали відносяться до небезпечних груп речовин стічних вод промислових підприємств та не піддаються біологічному розкладанню, що зумовлює необхідність застосування адсорбційного методу. Перевагами сорбційних металів є висока ефективність та відсутність вторинних забруднень. Сорбційні матеріали поглинають із водних розчинів метали екологічно безпечної концентрації. Запропоновано лабораторну модель адсорбера з псевдозрідженим шаром ступінчасто-протиточного типу, особливістю якого є подача стічних вод знизу, а адсорбенту зверху. Потік рідини, що очищується, піднімається вгору через розподільні отвори решіток, створюючи на них киплячі шари. Досліджено можливість очищення модельних розчинів від іонів нікелю(II), плюмбуму(II), купруму(II) та кадмію природним лігноцелюлозним сорбентом. Вихідна концентрація політанту у модельному розчині становила 200 мг/дм³. Ступінь видалення іонів нікелю при застосуванні лігноцелюлозного сорбенту через 3 години контактування становить 78,95 %, плюмбуму – 53,85 %, кадмію – 64,5 %, купруму – 70,1 %.

Встановлено вплив тривалості адсорбції на ступінь вилучення політантів. На основі отриманих експериментальних даних одержано концентрації іонів важких металів від тривалості сорбції. Визначено можливість практичного використання лігноцелюлозного сорбенту при вилученні іонів важких металів з водних середовищ. Запропоновано конструкцію промислового адсорбера з псевдозрідженим шаром, основними конструктивними елементами якого є циліндричний корпус з конічним дном, трубопровід подачі забруднених стоків, оснащений конічною решіткою з виступами, пристрої для відводу сорбенту та очищених стоків. Відпрацьований сорбент рекомендовано використовувати як паливо для виробництва енергії.

Ключові слова: лігноцелюлозний сорбент, нікель(II), плюмбум(II), купрум(II), кадмій, водні середовища, модельні розчини, адсорбер з псевдозрідженим шаром.

Постановка проблеми. Стічні води підприємств багатьох галузей промисловості містять у своєму складі іони важких металів, що представляють серйозну небезпеку з погляду їх біологічної активності, внаслідок мутагенного, канцерогенного та патогенного впливу на навколишнє. Важкі метали відносяться до однієї з найбільш небезпечних груп речовин, забруднюючих біосферу, постійно зустрічаються у стічних водах підприємств гірничо-збагачувальних комбінатів, а також на коксохімічних і металургійних підприємствах. Беручи до уваги, що ці метали не піддаються біологічному розкладанню, виникають серйозні проблеми щодо їх видалення з джерел водопостачання [1].

Найбільших збитків вони завдають, гідросфері, а максимальне скидання у водоймища до 80% становлять промислові води. Зі стоками щорічно у довкілля скидається до 952 млн.м³ токсичних забруднених стоків, що містять до 5 тис. т важких металів. При цьому 30–35% цих стоків потрапляє до річок, озер та інших водних об'єктів, а іноді сполуки важких металів перевищують рівень гранично допустимих концентрацій. Для більшості регіонів України гранично допустимі концентрації шкідливих речовин у водних об'єктах господарсько-питного та культурно-побутового водокористування становлять: для купруму(II), нікелю, плюмбуму(II) та кадмію до 0,1–0,5 мг/дм³, а для цинку 1–5 мг/дм³ [2]. Підвищення ефектив-

ності очищення таких водних середовищ, поряд з пошуком шляхів зниження вартості подібних технологій, є актуальним завданням. Одним із напрямків рішення цієї задачі є використання дисперсних сорбентів для очищення водних середовищ замість традиційних реагентів. Адсорбційний метод глибокого очищення широко застосовують для очищення стічних вод від іонів важких металів. Однак широкому впровадженню адсорбційних методів для процесів екологічної безпеки перешкоджає висока вартість адсорбентів, наприклад, активного вугілля.

За своїми властивостями лігноцелюлозний сорбент (СЛЦ) наближається до слабокислотних катіонітів і, будучи на порядок дешевшим за них, може вважатись їх доступним аналогом. СЛЦ можна використовувати для ефективного очищення промислових технологічних середовищ і стічних вод від органічних і неорганічних домішок, важких металів і радіонуклідів. Продукт можна застосувати на промислових наливних фільтрах, відцентрових екстракторах тощо, для очищення технологічних середовищ хімічної, коксохімічної і нафтохімічної промисловості, а також для очищення технологічних середовищ від радіонуклідів і трансуранових елементів підприємств ядерно-паливного циклу [10].

Останнім часом для очищення різних типів забруднених вод все більшого застосування знаходять неорганічні сорбенти, які мають певні переваги над синтетичними органічними іонообмінниками. Низька вартість та доступність природних сорбуючих матеріалів (глинистих мінералів, цеолітів, оксидів та ін.), достатня механічна міцність та хімічна стійкість обумовлює перспективність застосування цих матеріалів в технології очищення вод. Таким чином, існуючі на сьогоднішній день технології переробки рідких радіоактивних відходів високого та середнього рівнів активності дозволяють ефективно видаляти радіонукліди техногенного та природного походження із водного середовища. Проте при виборі методу дезактивації великих об'ємів малоактивних вод першочерговим стає економічний фактор. В цьому випадку доцільним є застосування сорбційних технологій із використанням сорбентів на основі дешевих природних матеріалів, зокрема глинистих мінералів або біологічних об'єктів [8].

Аналіз останніх досліджень та публікацій.

Сорбційне вилучення металів із стічних вод отримало достатньо широке поширення внаслідок високої ефективності та відсутності вторинних забруднень. Сорбційні матеріали поглинають із

водних розчинів метали практично до будь-якої концентрації.

У роботі [3] досліджено процеси очищення води від важких металів при їх висадженні калій фероціанідом. Показано, що при очищенні води від йонів купруму(II) та плумбуму(I) шляхом комплексоутворення з калій ціанофератом при використанні нанофільтрування після відстоювання та механічного фільтрування ефективність вилучення йонів важких металів зростає. Вивчено ефективність зв'язування ціаноферату калію та йонів міді при взаємодії з полікатіонними флокулянтами.

Досліджено адсорбцію іонів Cr(VI) нативною подрібненою шкаралупою кісточок *Prunus armeniaca*. Визначено, що при початковій концентрації 5 мг/дм³ рН = 2,30 хв контактування та дозуванні адсорбенту 20 г/дм³ максимальна сорбційна ємність склала 0,037 мг/г. Ізотерми адсорбції найбільш адекватно описуються моделлю Фрейндліха ($R^2 = 0,990$), а кінетика процесу підпорядковується моделі другого порядку [4].

Підвищити сорбційні характеристики подрібненої шкаралупи кісточок абрикоса можливо шляхом впливу на них ультразвуковою обробкою. Так, вплив останньої потужністю 200 Вт протягом 15 хв із частотою 22 кГц сприяє збільшенню максимальної сорбційної ємності з 6,6 мг/г до 9,9 мг/г за іонами Cr(VI). Максимальна сорбційна ємність спостерігається при рН = 2 при початковій концентрації іонів Cr(VI) 75 мг/дм³. Визначено, що при початковій концентрації названих іонів 25, 50 та 75 мг/дм³ ступінь їх видалення нативним сорбційним матеріалом становить 45,6%, 32,4% та 25,8%, після обробки ультразвуком – 62,4%, 47,2% та 28,4% [5].

Також нативна шкаралупа кісточок абрикоса досліджувалася як сорбційний матеріал для видалення іонів Cu²⁺ в статичних умовах. Знайдено, що максимальна сорбційна ємність, що дорівнює 4,5 мг/г, досягається при рН = 5, початковій концентрації іонів Cu²⁺ 60 мг/дм³ та дозуванні сорбційного матеріалу 6 г/дм³. Визначено, що основним механізмом є іонний обмін. Ізотерма адсорбції добре описується моделлю Ленгмюра, а кінетика сорбції підпорядковується моделі псевдо другого порядку [6].

Подрібнена шкаралупа волоського горіха з розмірами частинок 1,6–2,5 мм досліджувалася для вилучення в статичних умовах сорбції іонів Fe³⁺ з початковою концентрацією 3 мг/дм³. Встановлено, що при дозі адсорбенту 10 г/дм³ при рН=7 ступінь видалення іонів Fe(III) становить 92,7% через 240 хв контактування. Визначено, що сорбційна

здатність порошку шкаралупи волоського горіха збільшується з підвищенням температури, що вказує на перебіг хемосорбції, а ізотерма адсорбції відповідала моделі Фрейндліха [7].

Рослинні матеріали, такі як деревина, трави та сільськогосподарські культури, є лігноцелюлозними комплексами, що складаються з целюлози, геміцелюлози, лігніну та інших компонентів у менших кількостях. Лігноцелюлозні матеріали виявляють відповідні сорбційні властивості завдяки багатокомпонентному складу та наявності різноманітних активних функціональних груп. Основними перевагами біосорбції є доступність сировини, простота експлуатації, висока ефективність, дешевизна процесів і легка утилізація відпрацьованих біосорбентів шляхом спалювання. Потенціал біосорбції різноманітних агропромислових відходів був продемонстрований різними дослідниками [9].

Якість поверхневих природних вод вказує на поступове збільшення вмісту солей важких металів у водоймах та водотоках. Серед методів захисту водних об'єктів від сполук важких металів найважливішим є сорбційний метод з використанням природних неорганічних сорбентів. дозволяє очікувати високу ефективність їх застосування у процесах очищення природних та стічних вод. Вони в десятки разів дешевші за штучні органічні та неорганічні сорбенти, що при масштабному забрудненні водних об'єктів є важливою економічною перевагою.

Дисперсні кремнеземи мають осадове походження. Вони від 10 до 95% складаються з гідратної форми кремнезему $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (де $x > y$), що містить різні домішки мінерального та органічного походження. Розрізняють три види крем'янистих порід: діатоміти, трепели та опоки.

У даній роботі досліджено можливість очищення модельних розчинів від іонів нікелю(II), свинцю(II), купруму(II) та кадмію природним лігноцелюлозним сорбентом.

Мета дослідження – експериментально дослідити процес видалення іонів важких металів нікелю(II), свинцю(II), міді та кадмію із модельних розчинів лігноцелюлозним сорбентом із використанням модельного адсорбера з псевдозрідженим шаром. Запропонувати конструкцію промислового адсорбера.

Виклад основного матеріалу. Лігноцелюлозний сорбент із природної сировини (шкаралупи волоського горіха) готували наступним чином: матеріал спочатку подрібнювали, класифікували і відбирали фракції розміром 0,6–1,6 мм. Потім

сорбент обробляли 57% розчином HNO_3 протягом 4 год при постійному перемішуванні. Далі тверду фазу промивали водопровідною дистильованою водою до $\text{pH} = 7-8$ і висушували при температурі 130°C протягом 3 годин. Надалі суміш обробляли кислотно-сольовим розчином, який містив 20% H_3PO_4 , 40% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, і 40% H_2O , при постійному перемішуванні протягом 4 годин (таке співвідношення компонентів робочого розчину є максимально ефективним і дає змогу проводити активацію сировини за кімнатної температури – $15-25^\circ\text{C}$). Після активації суміш знову фільтрували, відділяючи фільтрат в окрему ємність, а сорбент кондичіонували шляхом витримки у воді протягом 6 діб. Потім воду повертали на промивку сорбенту. Після активації целюлоза і лігнін, перестають бути зв'язані в біополімерні комплекси, що характеризуються високим сорбційними та іонообмінними властивостями. Оскільки у целюлози в кожній елементарній ланці містяться гідроксильні групи, вони можуть реагувати з важкими металами [7].

Для проведення досліджень адсорбції іонів нікелю(II), свинцю(II), купруму(II) та кадмію із водних середовищ створено лабораторну модель адсорбера з псевдозрідженим шаром для очищення модельних розчинів від солей важких металів природним сорбентом, що показана на рисунку 1.

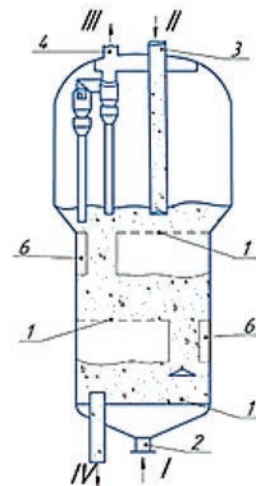


Рис. 1. Лабораторна модель адсорбера з псевдозрідженим шаром

У псевдозрідженому шарі процес сорбції інтенсифікується завдяки поліпшенню процесу масопередачі речовини, що адсорбується, з об'єму до поверхні адсорбенту. Однак внаслідок інтенсивного перемішування в спільному киплячому шарі вирівнюються концентрації речовини,

що адсорбується в шарі, і зменшується рухома сила. З метою інтенсифікації процесу застосовують адсорбери ступінчасто-протиточного типу (рис. 1). Потік рідини подається знизу через штуцер 2, а адсорбент зверху через стояк 3. Потік рідини, що очищається, піднімається вгору через розподільні отвори решіток, створюючи на них киплячі шари. Псевдозріджений адсорбент перетікає з тарілки на тарілку переточними трубами 6. Така конструкція забезпечує сталість рівня адсорбенту на тарілках. Сорбційні характеристики досліджуваних зразків сорбентів, отримані експериментальним шляхом, показано у таблиці 1.

Таблиця 1
Сорбційні характеристики досліджуваних зразків сорбентів

Важкі метали	Початкова концентрація, мг/дм ³	Кінцева концентрація, мг/дм ³			Ступінь сорбції, %
		1 год	2 год	3 год	
Ni ²⁺	200	174	96,0	42,1	78,95
Pb ²⁺	200	165,6	131,2	92,3	53,85
Cd ²⁺	200	178	112,3	71,0	64,50
Cu ²⁺	200	149	93,5	59,7	70,15

Встановлено, що ефективність сорбції протягом 3 годин складає: для Ni²⁺ – 78,95%, Pb²⁺ – 53,85%, Cd²⁺ – 64,50%, Cu²⁺ – 70,1%.

Сорбція важких металів модифікованими лігноцелюлозними сорбентами найкраще протікає в діапазоні рН 4–7 і визначається природою сорбційних центрів гідроксильних і карбоксильних груп лігноцелюлозного матеріалу і електронодонорних N-, S- та P- містких груп, прищеплених внаслідок хімічної ви фізико-хімічної модифікації.

Запропоновано конструкцію промислового адсорбера. Конструкція апарату відноситься до очищення стічних вод сорбцією і може бути використано для доочищення стічних вод природним сорбентом. В результаті промислового впровадження адсорбера дотягатиметься підвищення надійності експлуатації адсорбера за рахунок збільшення продуктивності апарата та економії сорбенту.

На рисунку 2 зображений загальний вигляд запропонованого адсорбера у розрізі.

Адсорбер складається з циліндричного корпусу з конічним дном і розташованому в ньому заслінкою та розподільником, трубопровід подачі регулюючого потоку води, оздоблений конічною решіткою з виступами, а пристрій для відводу сорбенту та трубопровід подачі регулюючого потоку води з'єднаний з верхнім конусом розподільника, розміщеного в нижній частині конічного дна.

Адсорбер включає циліндричний корпус 1 адсорбера з конічним дном 2. В верхній частині корпусу 1 розміщений трубопровід 3 подачі сорбенту, збірні жолоби 4 та трубопровід 5 відводу очищеної води. У внутрішній частині конічного дна 2 коаксіально розташована решітка 6, над отворами якої навісають концентричні козирки 7.

У внутрішній частині конічного дна 2 коаксіально розташована решітка 6, над отворами якої навісають концентричні козирки 7.

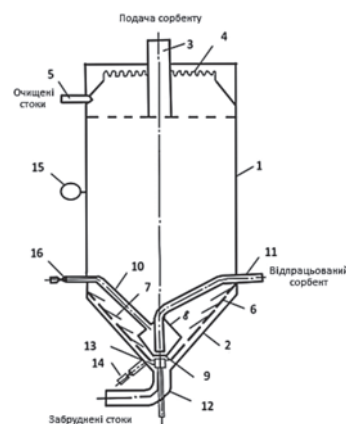


Рис. 2. Адсорбер для очищення стічних вод від важких металів: 1 – циліндричний корпус; 2 – конічне дно; 3 – трубопровід подачі сорбенту; 4 – збірні жолоби; 5 – трубопровід відводу очищеної води; 6 – решітка; 7 – козирки; 8 – розгалужувач; 9 – отвір; 10 – трубопровід для регулювання витрати сорбенту; 11 – трубопровід для відводу використаного сорбенту; 12 – трубопровід для подачі очищеної води; 13 – закривач розгалужувача; 14 – ревізія; 15 – аналізатор; 16 – задвижка

В просторі, обмеженому решіткою 6 та основою конічного дна 2 розташований розподільник 8. В основі нижнього корпусу розподільника 8 є отвір 9. До верхнього корпусу розподільника 8 подається трубопровід 10 подачі води для регулювання витрат сорбента. У внутрішню порожнину розподільника 8 підведений трубопровід 11 відводу відпрацьованого сорбенту. В нижній частині конічного дна 2 встановлений затвор 13 розподільника 8 та ревізія 14. На середині висоти завантаження розміщений аналізатор 15, а на трубопроводі 10 встановлена заслінка 16.

Запропонований адсорбер дозволяє підвищити надійність експлуатації за рахунок створення вихідного потоку води в нижній частині конічного дна. Подача води в завантаження сорбенту через отвори перфорованої конічної стінки зумовлює зрідження сорбенту практично по всьому шляху просування його до вузла розвантаження, чим попереджується утворення застійних зон в конічній частині адсорбера. Крім того, запропонований адсорбер за рахунок підвищення продуктивності апарату, дає економію сорбенту в рази.

Відпрацьований сорбент можна використовувати як паливо для виробництва енергії. Питома теплота згоряння відпрацьованих сорбентів, які використовуються для очищення стічних вод від масел складає 22857–25220 кДж/кг, від важких металів 19079–21117 кДж/кг. Значення питомої теплоти згоряння відпрацьованих сорбентів, отриманих із залишкової біомаси, не менше, ніж у класичних палив, таких як вугілля.

Висновки. Для вилучення іонів нікелю(II), плумбуму(II), купрум(II), кадмію з водних середо-

вищ використано адсорбент із природної сировини на основі шкарлупи волоського горіха. Досліджено процес вилучення Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} початковою концентрацією 200 мг/дм³, при застосуванні лігноцелюлозного сорбенту тривалістю сорбції 1–3 год. Встановлено, що ефективність вилучення через 3 год сорбції складає: для Ni^{2+} – 78,95%, Pb^{2+} – 53,85%, Cd^{2+} – 64,50 %, Cu^{2+} – 70,1 %. Запропоновано конструкцію промислового адсорбера. Відпрацьований сорбент рекомендовано використовувати як паливо для виробництва енергії.

Список літератури:

1. Гуляєв В.М., Кравченко О.В., Коваленко А.Л., Єлатонцев Д.О., Манойленко Д.А. Застосування сорбційних матеріалів на основі золи виносу ТЕС у процесах кондиціонування високомінералізованих стічних вод. Збірник наукових праць ДДТУ № 1(42). 2023. С. 21.
2. Мисник О.Ф., Литвиненко А.О. Забрудненість питної води солями важких металів та вилучення їх з розчинів нанокмполімером цирконію (VI) оксиду. *ScienceRise: Biological Science*. 2016, № 1. С. 32–38.
3. Трус І. М., Гомеля М. Д., Мельниченко Є.В., Мігранова В. О. Очищення води від іонів важких металів відстоюванням, нанофільтруванням та флоатацією. *Технічні науки та технології*. 2019. № 1 (15). С. 204–213.
4. Khazaei I., Aliabad M., Mosavian H.T.H. Use of agricultural waste for removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Iranian Journal of Chemical Engineering*. 2011. Vol. 8. Pp. 11–23.
5. Kalipci E., Namal O.O. Removal of Cr(VI) using a novel adsorbent modification. Ultrasonic method with apricot kernel shells. *Environment Protection Engineering*. 2018. Vol. 44. Pp. 79–93. Šoštarić T., Petrović M., Milojković J., Lacnjevac S., Cosović A., Stanojević M., Stojanović M. Application of apricot stone waste from fruit processing industry in environmental cleanup: copper biosorption study. *Fruits*. 2015. Vol. 70. P. 271–280.
6. Lu. X., Rao T., Zhong L. Static absorption of Fe in simulated micro-polluted water by waste walnut shell powder. *Environmental Pollution & Control (China)*. 2011. Vol. 1. P. 66–69.
7. Ivanchenko A.V., Soroka O.V., Sokol O.D. Removal ions of ferrum(III) and zinc from aqueous environments by chemically activated sorbents from natural raw materials. *Journal of Chemistry and Technologies. Oles Honchar Dnipro National University*. 31 (2). 2023. P. 344–352 doi: 10.15421/jchemtech.v31i2.268276
8. Тобілко В.Ю. Розробка сорбційних технологій захисту вод від забруднення важкими металами та радіонуклідами: дис. канд.техн. наук: 21.06.01. Київ. 2016. 178 с.
9. Трус І.М., Галиш В.В., Гомеля М.Д. Розробка методів переробки осадів та відпрацьованих біосорбентів для створення маловідходних технологій очищення води: монографія. Київ. 2023. С. 116.
10. Д. О. Єлатонцев, А. П. Мухачев, В. І. Супрунчук. Сорбент лігноцелюлозний зі шкарлупи волоського горіха. *Науковий вісник НЛТУ України*. 2019. Т.29, № 1. С. 114.

Ivanchenko A.V., Soroka O.V., Voronov V.V. REMOVAL OF HEAVY METALS FROM AQUEOUS ENVIRONMENTS BY LIGNOCELLULOSIS SORBENT USING A PSEUDO-FLUIDIZED BED ADSORBER

A review of the scientific and technical literature in the field of extraction of heavy metal ions from industrial wastewater was made. Heavy metals belong to the dangerous groups of waste water substances of industrial enterprises and are not subject to biological decomposition, which necessitates the use of the adsorption method. The advantages of sorption metals are high efficiency and the absence of secondary pollution. Sorptive materials absorb metals of environmentally safe concentrations from aqueous solutions. A laboratory model of an adsorber with a fluidized bed of the step-counterflow type is proposed, the peculiarity of which is the supply of wastewater from below, and the adsorbent from above. The flow of liquid to be cleaned rises up through the distribution holes of the grids, creating boiling layers on them. The possibility of purifying model solutions from nickel(II), lead(II), copper(II) and cadmium ions with a natural lignocellulosic sorbent was investigated. The initial concentration of the pollutant in the model solution was 200 mg/dm³. The degree of removal of nickel ions when using a lignocellulosic sorbent after 3 hours of contact is 78.95%, lead – 53.85%, cadmium – 64.5%, copper – 70.1%. The influence of the duration of adsorption on the degree of extraction of pollutants was established. On the basis of the obtained experimental data, the concentration of heavy metal ions was obtained from the duration of sorption. The possibility of practical use of lignocellulosic sorbent in the extraction of heavy metal ions from water environments was determined. The construction of an industrial adsorber with a fluidized bed is proposed, the main structural elements of which are a cylindrical body with a conical bottom, a pipeline for the supply of polluted effluents, equipped with a conical grid with protrusions, devices for the removal of sorbent and purified effluents. The spent sorbent is recommended to be used as fuel for energy production.

Key words: lignocellulosic sorbent, nickel(II), lead(II), copper(II), cadmium, aqueous media, model solutions, fluidized bed adsorber.