

**ВІННИЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ МИХАЙЛА КОЦЮБІНСЬКОГО**

Природничо-географічний факультет
Кафедра хімії та методики навчання хімії

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на тему:

**«ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЙНОЇ АКТИВНОСТІ ВІДПРАЦЬОВАНОВОГО
СОРБЕНТУ НА ОСНОВІ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ ЩОДО ІОНІВ
ВАЖКИХ МЕТАЛІВ»**

Студентки 4 курсу групи ДХП

Освітньої програми «Хімія. Прикладна хімія»

Спеціальності 102 Хімія

Галузь знань 10 Природничі науки

Ступеня вищої освіти бакалавра

Вінярської Марії Анатоліївни

Науковий керівник: кандидат технічних наук,
доцент, завідувач кафедри хімії та методики
навчання хімії

Худоярова Ольга Степанівна

Розширена шкала _____

Кількість балів _____ Оцінка ECTS _____

Голова Екзаменаційної комісії _____ (_____)

Члени Екзаменаційної комісії _____ (_____)

_____ (_____)

_____ (_____)

м. Вінниця – 2026 р.

АНОТАЦІЯ

Вінярська М. А. Дослідження сорбційної активності відпрацьованого сорбенту на основі активованого вугілля щодо іонів важких металів. 102 Хімія. Вінницький державний педагогічний університету ім. М. Коцюбинського, м. Вінниця, 2026.

Кваліфікаційна робота присвячена дослідженню можливостей повторного застосування відпрацьованого сорбенту на основі активованого вугілля для вилучення іонів важких металів із промивних вод гальванічних підприємств. У теоретичній частині систематизовано базові поняття та класифікації адсорбційних процесів, а також визначено ключові фактори впливу на їхній перебіг. Розглянуто найбільш поширені у світовій практиці ізотерми адсорбції. Охарактеризовано вплив вихідної сировини на параметри пористої структури активованого вугілля. Проаналізовано існуючі методики регенерації сорбентів. На основі проведених експериментальних досліджень оцінено ефективність відновлення сорбційних характеристик відпрацьованого сорбенту. Зокрема, максимальний ступінь вилучення цинк (II)-іонів із модельних розчинів становив 27,6%. Одержані результати обґрунтовують доцільність додаткової модифікації поверхневих груп відновленого вугілля для досягнення вищих показників очищення гальванічних стоків від іонів важких металів.

Ключові слова: активоване вугілля, відпрацьований сорбент, сорбційна активність, регенерація сорбентів, адсорбція, іони важких металів, очищення води.

ABSTRACT

Viniarska M. A. Research on sorption activity of spent activated carbon-based sorbent toward heavy metal ions. 102 Chemistry. Vinnytsia Mykhailo Kotsiubynskyi State Pedagogical University, Vinnytsia, 2026.

The qualification work is devoted to the study of the possibilities of reusing spent sorbent based on activated carbon for the removal of heavy metal ions from the rinse waters of electroplating enterprises. In the theoretical part, basic concepts

and classifications of adsorption processes are systematized, and key factors influencing their course are determined. The most common absorption isotherms in global practice are considered. The influence of the raw material on the parameters of the porous structure of activated carbon is characterized. Existing methods of its regeneration are analyzed to select the optimal way of restoring its absorption capacity. On the basis of the conducted experimental studies, the efficiency of restoring the sorption characteristics of the spent adsorbent was evaluated. In particular, the maximum degree of zinc(II) ions removal from model solutions was 27.6%. The obtained results justify the expediency of additional modification of the surface groups of the recovered carbon to achieve higher indicators of electroplating wastewater treatment from heavy metal ions.

Keywords: activated carbon, spent adsorbent, sorption activity, regeneration of adsorbents, adsorption, heavy metal ions, water purification.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ.....	2
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ АДСОРБЦІЇ ТА СОРБЦІЙНОЇ ЄМНОСТІ.....	10
1.1. Адсорбція, види та фактори, що впливають на неї.....	10
1.2. Моделі ізотерм адсорбції.....	15
1.3. Сорбційна активність і методи її визначення.....	20
РОЗДІЛ 2. РЕГЕНЕРАЦІЯ ТА ПОВТОРНЕ ВИКОРИСТАННЯ СОРБЕНТУ НА ОСНОВІ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ.....	24
2.1. Загальна характеристика сорбентів на основі активованого вугілля.....	24
2.2. Методи регенерації активованого вугілля.....	26
2.3. Використання відпрацьованого сорбенту в технології очищення води від важких металів.....	28
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	32
3.1. Приготування розчинів метиленового блакитного.....	32
3.2. Порівняльна характеристика сорбційної здатності активованого вугілля щодо різних маркерних речовин.....	35
3.3. Очищення модельних розчинів гальванічних процесів за допомогою регенерованого сорбенту.....	36
3.4. Побудова ізотерм адсорбції.....	37
ВИСНОВКИ.....	40
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	42
ДОДАТКИ.....	48
Додаток А. ГДК важких металів у воді.....	48

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ФА – фізична адсорбція

ХА – хімічна адсорбція

АВ – активоване вугілля

ПАР – поверхнево-активна речовина

ЙЧ – йодне число

МБ – метиленовий блакитний

ГДК – гранично-допустима концентрація

ВСТУП

Актуальність теми. Динамічний розвиток глобальної індустріалізації та посилення антропогенного навантаження на навколишнє середовище вимагають кардинальної зміни традиційних підходів до природокористування. Тривалий час промисловість функціонувала за лінійною моделлю, яка передбачала інтенсивне споживання первинних ресурсів та накопичення значних обсягів відходів. Проте сучасні екологічні виклики та виснаження природних ресурсів стимулюють перехід до циркулярної економіки – моделі замкненого циклу, де будь-який побічний продукт або відпрацьований матеріал розглядається як потенційна вторинна сировина.

У практичній реалізації цього переходу ключова роль належить принципам “зеленої” хімії. Вона виступає технологічним фундаментом сталого розвитку, пропонуючи інноваційні методи мінімізації хімічних ризиків, зменшення енерговитрат та виключення з виробничих процесів токсичних речовин. Поєднання циркулярної економіки та “зеленої” хімії дозволяє створювати замкнені, екологічно безпечні системи, у яких ефективність процесу досягається без шкоди для біосфери.

Одним із найбільш критичних аспектів екологічної безпеки сьогодні є захист водних екосистем від забруднення стічними водами промислових підприємств. Серед усього різноманіття екотоксикантів особливу небезпеку становлять іони важких металів, які мають здатність до біоаккумуляції та не піддаються біологічному розкладу. Адсорбційні методи очищення демонструють високу ефективність у вилученні таких поллютантів, але широке впровадження цих технологій стримується проблемою утилізації або регенерації відпрацьованих сорбентів.

З огляду на це, дослідження процесів відновлення поглинальної здатності відпрацьованих адсорбційних матеріалів та оцінка перспектив їх повторного використання у процесах водоочищення є надзвичайно

актуальним науково-практичним завданням. Розробка ефективних методів регенерації сорбентів дозволяє не лише знизити собівартість водоочищення, а й вирішити проблему утворення вторинних твердих відходів, що повністю відповідає стратегічним цілям сталого розвитку.

Об'єкт дослідження. Відпрацьований сорбент на основі активованого вугілля, його сорбційна активність до і після регенерації.

Предмет дослідження. Процес сорбції іонів важких металів з модельних розчинів стічних вод гальванічних підприємств відпрацьованим сорбентом на основі активованого вугілля після відновлення його поглинальної здатності.

Мета дослідження. Оцінка ефективності відновлення сорбційної ємності відпрацьованого сорбенту на основі активованого після регенерації. Дослідження перспектив повторного застосування пористого матеріалу для вилучення іонів важких металів з модельних розчинів стічних вод гальванічних підприємств.

Завдання дослідження:

- провести літературний огляд адсорбції, її основних понять, класифікації, чинників впливу та кількісних характеристик;
- з'ясувати, які моделі застосовують, щоб пояснити фізико-хімічну суть процесу адсорбції;
- запропонувати методи визначення сорбційної ємності активованого вугілля;
- охарактеризувати сорбенти на основі активованого вугілля, зокрема сировину для їх одержання та властивості пористих матеріалів;
- оцінити можливості регенерації, згідно існуючих методик, та повторного використання активованого вугілля.
- провести експериментальні дослідження щодо ефективності відновлення поглинальної здатності сорбенту; дослідити сорбційну активність матеріалу після регенерації;

- встановити, чи доцільно використати відпрацьований сорбент у технології очищення води від важких металів.
- сформулювати висновки щодо перспектив застосування відпрацьованого сорбенту у практиці очищення стічних вод.

Методи дослідження. У ході виконання роботи використано теоретичні та емпіричні методи. Сорбційну здатність регенерованого сорбенту на основі активованого вугілля оцінювали за стандартизованою методикою [13, 15]. Для проведення експериментів було змодельовано склад промивних вод гальванічного процесу цинкування. Залишкову концентрацію Zn^{2+} -іонів після адсорбції визначали за допомогою комплексометричного титрування [42, 43]. На основі отриманих даних розраховували ступінь вилучення Zn^{2+} -іонів. Здійснювали графічну побудову ізотерм адсорбції. Порівнювали ефективність вилучення Zn^{2+} - та Cu^{2+} -іонів, раніше досліджених у науковому доробку Худоярової О. С. [23–28].

Наукова новизна:

1. Вперше для оцінки сорбційної ємності відпрацьованого в харчовій промисловості сорбенту на основі АВ як маркер використано метиленовий блакитний. Експериментально доведено високу доступність мезопор, що забезпечує практично повне вилучення барвника з розчину: 99,99% та 59, 94 мг/г – для відпрацьованого; 100% та 60 мг/г – для регенерованого зразка.
2. Вперше досліджено можливість застосування регенерованого сорбенту на основі АВ для вилучення цинк (II)-іонів з модельних розчинів, аналогічних за складом до промивних вод гальванічного процесу цинкування.

Практичне значення роботи полягає в обґрунтуванні можливості інтеграції регенерованого сорбенту на основі АВ у схеми очищення промивних вод гальванічних підприємств від важких металів – на прикладі цинк (II)-іонів. Це дозволить знизити собівартість таких процесів, впроваджувати принципи безвідходного виробництва та зменшити антропогенне навантаження на довкілля.

Структура і обсяг роботи. Кваліфікаційна робота складається із анотації, вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел (47 найменувань). Загальний обсяг роботи становить 48 сторінок, які містять 14 рисунків, 7 таблиць, 20 формул, 13 рівнянь реакцій, 1 додаток.

Результати кваліфікаційної роботи апробовано в наукових матеріалах:

1. Вінярська М. А., Худоярова О. С. Інтеграція «зелених технологій» у процес переробки рідких і твердих відходів промисловості. *Всеукраїнський конкурс «Хімічний калейдоскоп»*. Полтава : ПНПУ ім. В.Г. Короленка, 2025 (диплом I ступеня у номінації «Хімічні дослідження»).
2. Вінярська М. А., Худоярова О. С. Переробка рідких і твердих відходів промисловості в системі циркулярної економіки: доповідь на звітній конференції *«Актуальні питання географічних, біологічних і хімічних наук: основні наукові проблеми та перспективи дослідження»*. Вінниця : ВДПУ ім. М. Коцюбинського, 2026.
3. Худоярова О. С., Вінярська М. А. Оцінка сорбційної ємності регенерованого сорбенту щодо іонів важких металів з використанням метиленового блакитного як маркера. *Актуальні питання географічних, біологічних і хімічних наук: основні наукові проблеми та перспективи дослідження*: зб. наук праць ВДПУ ім. М. Коцюбинського. Вінниця : ВДПУ ім. М. Коцюбинського, 2026.

РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ АДСОРБЦІЇ ТА СОРБЦІЙНОЇ ЄМНОСТІ

1.1. Адсорбція, види та фактори, що впливають на неї

Адсорбція – процес поглинання одного чи кількох компонентів з об'єму фаз на поверхний шар поділу. Згідно системи одиниць СІ величину вимірюють у моль/м², г/м², моль/г, рідше - г/г [1-4].

Речовину, поверхня якої поглинає (адсорбує) домішки з розчину, називають адсорбентом, а поглинуте в процесі – адсорбтивом (адсорбатом) [1-4].

Джерела [1-4] зазначають, що зворотний адсорбції процес – десорбція. Інакше кажучи, відокремлення адсорбтиву від адсорбенту.

Залежно від природи адсорбційних сил виділяють фізичну адсорбцію та хімічну (хемосорбцію) [1-6].

- Фізична – зумовлена дією ван-дер-ваальсівських сил і водневих зв'язків. Має низьку (10–40 кДж) теплоту адсорбції, приблизно таку ж, як при випаровуванні. Також, зауважимо, що ФА не є локалізованою. Це означає, що молекули адсорбату можуть вільно пересуватися поверхнею адсорбенту [1-7].

При ФА адсорбтив намагається зайняти всю поверхню адсорбенту, але цьому перешкоджає десорбція, викликана прагненням до рівномірного розподілу молекул в результаті їх теплового руху. Як результат, для кожної концентрації адсорбтиву в системі встановлюється динамічна рівновага [1-6].

- При хімічній адсорбції адсорбат і адсорбент взаємодіють між собою, при цьому утворюється поверхнева сполука. Теплота ХА висока (від 40 до 400 кДж), близька до теплоти утворення хімічного зв'язку. На відміну від ФА, вона є локалізованою [1-4, 6]. Процес повільний і необоротний. З підвищенням температури, швидкість ХА зростає [1, 2, 3, 5, 6].

Кабачний В. І., Колеснік В. П., Грицан Л. Д. наголошують [2], що тип адсорбції не завжди є абсолютним, оскільки в реальних системах часто існують проміжні форми. Наприклад, за кімнатної температури кисень (O_2) адсорбується на АВ за оборотним механізмом ФА з порівняно низьким тепловим ефектом (15,5 кДж/моль). Проте якщо систему нагріти до 150–200 °С спостерігають необоротну ХА, при якій різко зростає теплота адсорбції (290 кДж/моль). На поверхні утворюються СО і CO_2 , подальша десорбція яких спричиняє часткове руйнування вуглецевого каркаса адсорбенту [2].

Залежно від природи частинок, що адсорбуються, розрізняють молекулярну, іонну й атомарну адсорбції [2].

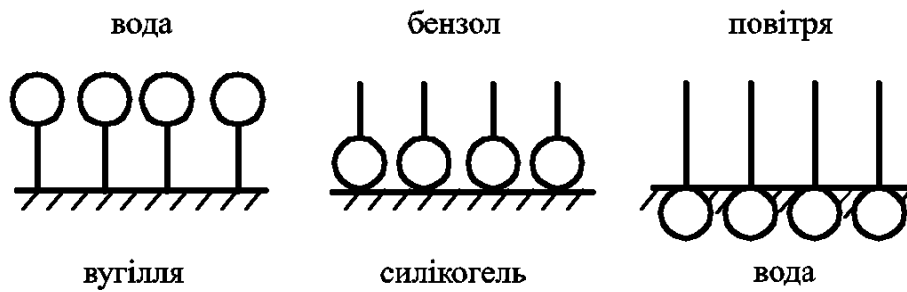
Наступна наведена у літературних працях [1, 2] класифікація враховує концентрацію адсорбтиву на поверхні та в об'ємній фазі. Якщо частинок більше на межі поділу, то адсорбція - позитивна. Навпаки - негативна [1, 2].

Ефективність перебігу адсорбційного процесу визначається сукупністю внутрішніх та зовнішніх чинників, детальний аналіз яких наведено у таблиці 1.1. [2].

Таблиця 1.1.

Головні фактори, що впливають на процес адсорбції [2]

Фактор впливу	Особливості впливу
Природа розчинника	Чим вищий поверхневий натяг розчинника, тим слабше його молекули взаємодіють з сорбентом і тим краще адсорбується адсорбат. Через це адсорбція проходить набагато краще у водному середовищі, ніж у органічних (спирти, вуглеводні тощо). Крім того, чим краще адсорбат розчиняється у розчиннику, тим меншою буде адсорбція [2].
Природа адсорбату й	Підпорядковується правилу зрівнювання полярностей Ребіндера: <i>“Адсорбція розчиненої речовини на твердому</i>

адсорбенту	<p>адсорбенті в середовищі розчинника з певною концентрацією буде відбуватися у тому випадку, якщо процес приводить до вирівнювання полярностей фаз” [2, 3, 5]. Відповідно до рис. 1.1. молекули адсорбату завжди орієнтуються до поверхні твердого тіла тією частиною, яка ближча до нього за полярністю. Так, на неполярному адсорбенті (вугіллі) речовина закріплюється своїми гідрофобними вуглеводневими радикалами, тоді як на полярному (силікагелі) – полярними групами. Тому полярні адсорбенти краще адсорбують полярні речовини, і навпаки [2, 3, 5].</p> <div style="text-align: center;">  <p style="display: flex; justify-content: space-around;"> вода бензол повітря </p> <p style="display: flex; justify-content: space-around;"> вугілля силікогель вода </p> </div> <p style="text-align: center;"><i>Рис.1.1. Схема орієнтації молекул ПАР на різних межах поділу фаз</i></p>
Температура, Т	<p>Із підвищенням температури швидкість ХА зростає, а – фізичної знижується. Це зумовлено тим, що для перебігу хімічної реакції система має подолати значний бар'єр енергії активації. Натомість на ФА негативно впливає посилення хаотичного броунівського руху: чим він активніший, тим легше молекули долають слабкі міжмолекулярні сили утримання, що призводить до зростання десорбції [1, 2, 3, 5, 6].</p>
Час, τ	<p>ФА є швидшою за ХА, оскільки у другому випадку потрібен час на проходження процесу, а продукти реакції можуть додатково заблокувати активні центри адсорбенту [2, 6].</p>

У літературних джерелах вказано, для кількісної характеристики адсорбції застосовують два підходи: метод надлишкових величин Гіббса та метод шару кінцевої товщини [3, 5, 6].

У 1876 році Джозеф Гіббс застосував закони термодинаміки для вивчення природи поверхневих явищ. Вчений з'ясував, що адсорбція – не що інше, як надлишок речовини у поверхневому шарі певної товщини порівняно з її кількістю в об'ємі фази відносно одиниці поверхні або маси адсорбенту. Її називають Гіббсівською адсорбцією і позначають літерою гамма - Γ (моль/м²; моль/г; г/м²; г/г) [2–7].

Відповідно до наукових праць [3, 5, 6], товщиною поверхні вважають відстань, яка охоплює ділянку навколо межі фазового розподілу, але за межами якої властивості середовища та об'ємної фази уподібнюються.

У найпростішому випадку Гіббсівську адсорбцію обчислюють за рівняннями 1.1 або 1.2 [3, 5, 6]:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{S} \quad (1.1)$$

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m} \quad (1.2)$$

, де C_0 – вихідна концентрація; C_p – рівноважна концентрація; S і m – площа або маса адсорбенту відповідно.

Для ідеальних розчинів (розбавлених неелектролітів) математичний вираз матиме вигляд, див. формулу 1.3 [3, 5, 6]:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \quad (1.3)$$

Тоді як для реальних систем концентрацію замінюють на активність (a), див. формулу 1.4 [3, 5]:

$$\Gamma = - \frac{a}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da} \quad (1.4)$$

Згідно з термодинамічними положеннями, Гіббсівська адсорбція може проявлятися як у позитивній (DBA), так і у негативній (MNC) формі, що графічно ілюструє рисунок 1.2 [2–7].

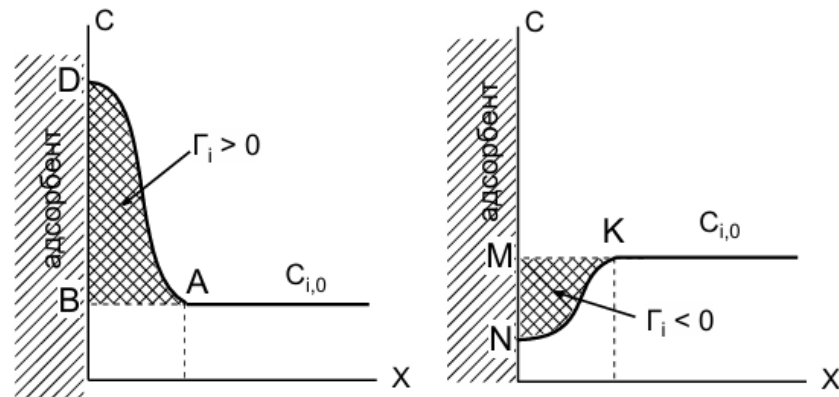


Рисунок 1.2. Графіки позитивної та негативної Гіббсівської адсорбції

Абсолютна адсорбція, A (моль/м²; моль/Г; г/м²; г/Г) – загальна кількість компонента, що міститься в поверхневому шарі, віднесена до одиниці поверхні або маси адсорбенту. Абсолютна адсорбція завжди є позитивною величиною ($A > 0$), що продемонстровано на рис. 1.3 [3, 5, 6].

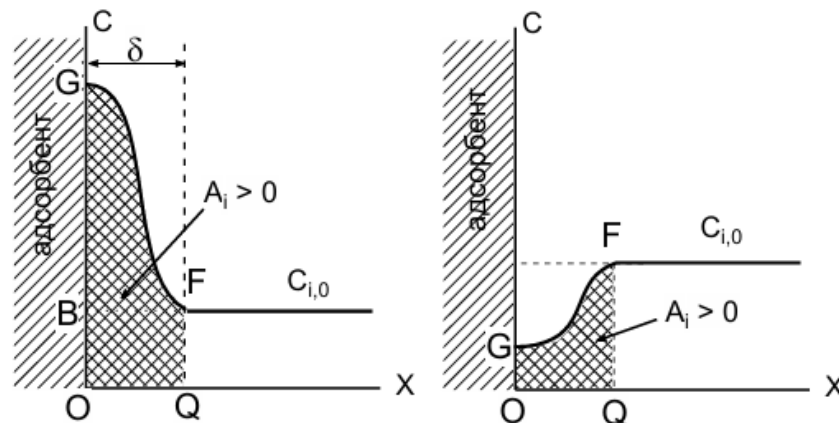


Рисунок 1.3. Графіки абсолютної адсорбції

Зв'язок між абсолютною (A) та Гіббсівською (Γ) адсорбцією описується співвідношеннями 1.5 та 1.6 [3, 5]:

$$A = \Gamma + C_0 \cdot \frac{V_s}{S} \quad (1.5)$$

$$A = \Gamma + C_0 \cdot \delta \quad (1.6)$$

, де C_0 – концентрація в об'ємі фази; V_s – об'єм поверхневого шару; S – площа адсорбенту; δ – товщина поверхневого шару

1.2. Моделі ізотерм адсорбції

Згідно літературних джерел [6–8], ключовою характеристикою сорбційного процесу є залежність кількості адсорбату від його рівноважної концентрації в розчині (для газів – парціального тиску) за сталої температури, яку називають ізотермою адсорбції. Графіки будують у координатах $A = f(C)$ або (p) за умови $T = \text{const}$ [6–8].

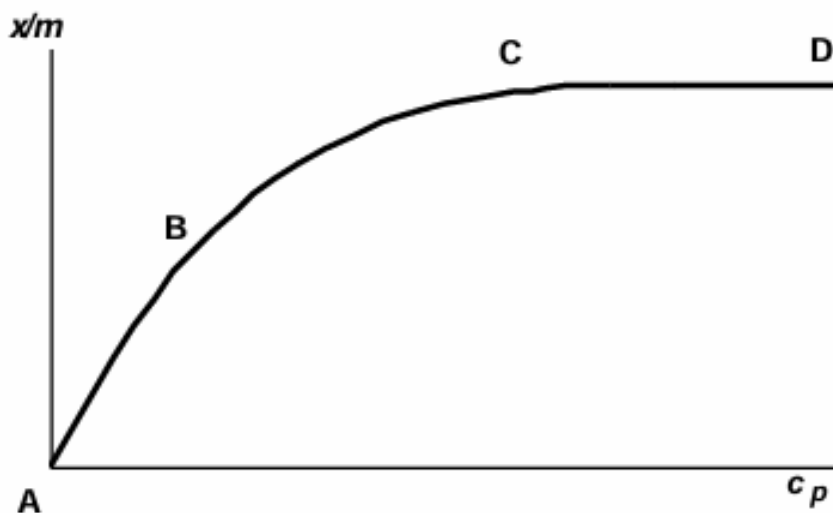


Рисунок 1.4. Схематичне зображення ізотерми адсорбції

На рис. 1.2. показано типову ізотерму адсорбції, що відображає залежність величини адсорбції (A чи Γ) від рівноважної концентрації (C_p). При цьому джерела [6–8] зазначають, кількість адсорбтиву X , що може адсорбуватися одиницею маси (m) або площею поверхні (S), відповідно до формул 1.7 й 1.8, дорівнює:

$$A (\Gamma) = \frac{X}{m} \quad (1.7)$$

$$A (\Gamma) = \frac{X}{S} \quad (1.8)$$

Як зазначили Іваненко, Донцова і Феденко [7], в області низьких концентрацій АВ, див. рис. 1.4, спостерігається майже лінійна залежність: зростає як концентрація адсорбтиву, так і величина адсорбції. Далі приріст адсорбованої речовини поступово зменшується. На відрізку CD крива виходить на плато, що свідчить про насичення поверхні адсорбенту. У цьому стані всі активні центри зайняті. Величина адсорбції досягає граничного значення – $A(\Gamma)_{\infty}$ [7].

Форма ізотерми адсорбції дозволяє не лише розрахувати параметри процесу, а й встановити механізм взаємодії у системі “адсорбент–адсорбат”. Конфігурація цієї кривої визначається агрегатним станом системи (рідкий чи газоподібний), пористістю сорбенту та специфікою міжмолекулярних зв'язків [6–9].

Згідно з класифікацією Джайлса [6, 9], ізотерми поділяють на чотири класи (S, L, H, C), див. рис. 1.5.

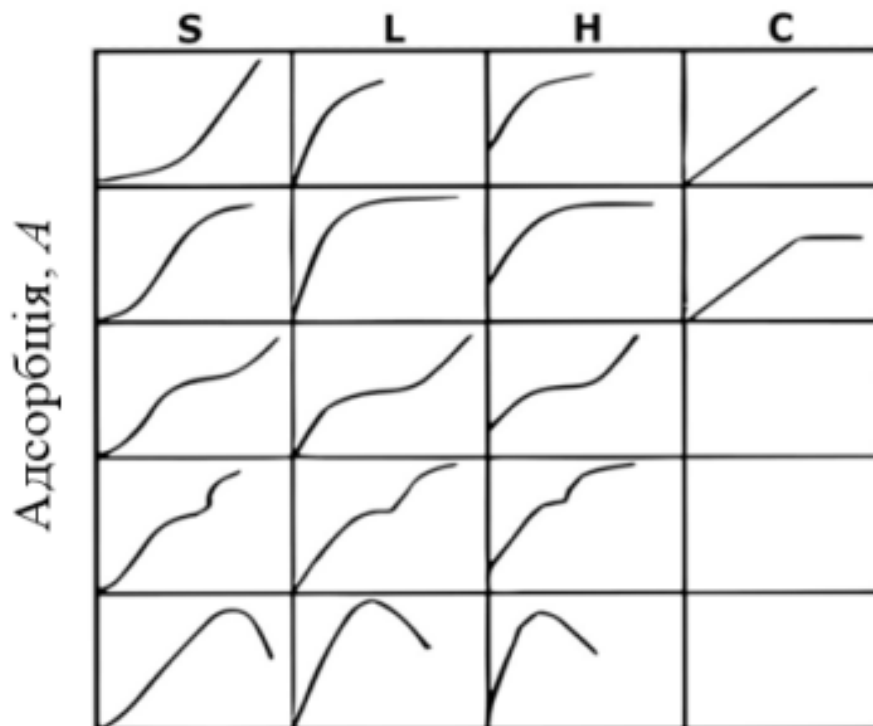


Рисунок 1.5. Класифікація ізотерм адсорбції за Джайлсом [6, 9]

Тип S характеризуються увігнутим початком через слабку первинну взаємодію “адсорбент–адсорбат” [6, 9]. Насуптне різке зростання адсорбційної ємності зумовлене міжмолекулярними зв'язками адсорбату,

його переорієнтацією або переходом до полімолекулярної адсорбції. Прикладом таких систем є вилучення обмежено розчинних речовин із води [6, 9].

Тип L відображають мономолекулярну адсорбцію Ленгмюра, де теплота процесу є сталою. У міру заповнення поверхні молекулам через їхню асоціацію стає дедалі важче знайти вільні активні центри, що уповільнює процес [6, 9].

Тип H мають майже вертикальний підйом кривої на початку координат. Сильна взаємодія “адсорбент–адсорбат”, найчастіше – хемосорбція, за якої речовина вилучається повністю [6, 9].

Тип С характеризуються лінійною залежністю у всьому діапазоні концентрацій. Здебільшого це можливо, якщо заповнення одних центрів відкриває доступ до нових, тобто поверхня постійно збільшується [6, 9].

У наукових працях також використовують класифікацію IUPAC, яка є розширеною похідною Брунауера, наведена на рис. 1.6 [7, 8, 10].

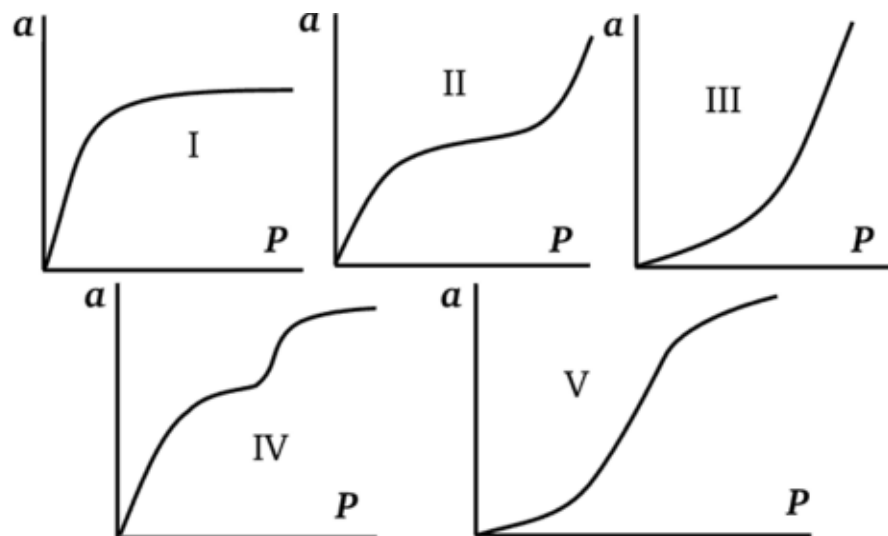


Рисунок 1.6. Класифікація ізотерм адсорбції за IUPAC

Вона описує ФА газів і парів на твердих сорбентах. Для систем “газ–тверде тіло” властивим є перехід від мономолекулярного до полімолекулярного шарів [7, 8, 10].

Модель Ленгмюра описує локалізовану мономолекулярну (одношарову) адсорбцію. Вчений припустив, що на поверхні адсорбенту існують однакові

за розміром та енергією активні центри, кожен з яких здатний адсорбувати лише одну молекулу. При цьому між адсорбованими частинками не виникає хімічної взаємодії [2, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 11]. Згідно теорії Ленгмюра, якщо збільшується концентрація чи тиск, то відповідно зростає частка поверхні адсорбенту, зайнятої молекулами адсорбтиву. У момент досягнення насиченості, всі активні центри заповнені й утворюється мономолекулярний шар адсорбату [2, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 11].

Рівняння ізотерми Ленгмюра в нелінійній формі має вигляд [2, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 11], див. 1.9:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{kC}{1 + kC} \quad (1.9)$$

, де k – константа рівноваги процесу адсорбції; Γ_{∞} – гранична адсорбція; C – рівноважна концентрація розчину [2, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 11].

Ізотерма у класичних координатах $\Gamma = f(C)$ має вигляд кривої з плато, яке відповідає повному заповненню активних центрів адсорбенту, наведена на рис. 1.7 (а) [2, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 11].

Лінійну форму ізотерми Ленгмюра, див. рис. 1.7 (б), зазвичай будуть методом обернених величин у координатах $1/\Gamma = f(1/C)$ [2, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 11].

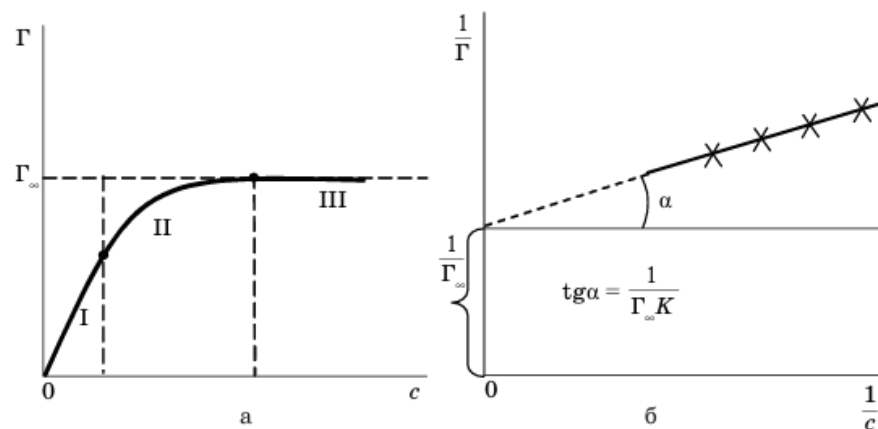


Рисунок 1.7. Ізотерми мономолекулярної адсорбції Ленгмюра: а) – у координатах $\Gamma - C$; б) – лінійна форма у координатах $1/\Gamma - 1/C$ [2]

За отриманим графіком визначають Γ_{∞} , як величину обернену відрізьку, що відтинається на осі Y . За тангенсом кута нахилу обчислюємо константу адсорбцію, див. вираз 1.10 [2, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 11].

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot k} \quad (1.10)$$

У літературі [2, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 11] також наводиться формула 1.11 для обчислення питомої активної поверхні адсорбенту.

$$S = \Gamma_{\infty} \cdot N_A \cdot S_0 \quad (1.11)$$

, де Γ_{∞} – гранична адсорбція; N_A – стала Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹); S_0 – площа перерізу молекули адсорбату [2, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 11].

Модель Фрейндліха, на відміну від попередньої, описує адсорбцію на енергетично неоднорідних (гетерогенних) поверхнях, при цьому першими заповнюються адсорбційні центри з максимальною енергією [2, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 11].

Рівняння Фрейндліха у нелінійному вигляді записують таким чином, див. формулу 1.12. Графік, див. рис. 1.8 (а), має вигляд кривої [2, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 11]:

$$\Gamma = K_f \cdot C_p^{\frac{1}{n}} \quad (1.12)$$

, де K_f – константа Фрейндліха, пов'язана з сорбційною ємністю адсорбенту; C_p – рівноважна концентрація адсорбату, мг/л або моль/л; n – безрозмірний коефіцієнт, який описує інтенсивність адсорбції та гетерогенність поверхні [2, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 11].

При $n > 1$, енергія зв'язків “адсорбент-адсорбат” зростає (хемосорбція), і навпаки. За умови $n = 1$ адсорбція описується лінійною залежністю, що відповідає моделі Генрі [2, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 11].

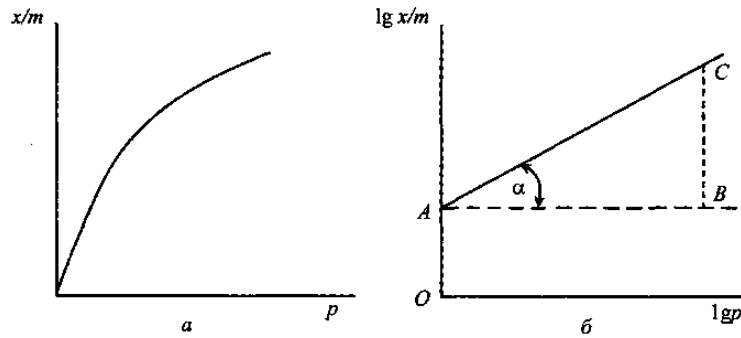


Рисунок 1.8. Ізотерма Фрейндліха: а) нелінійний вигляд, б) у логарифмованих координатах

Після логарифмування класичної форми отримаємо вираз 1.13, який графічно представлений на рис. 1.8 (б) [2, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 11]:

$$\lg \Gamma = \lg K_f + \frac{1}{n} \cdot \lg C_p \quad (1.13)$$

1.3. Сорбційна активність і методи її визначення

- *За йодом*

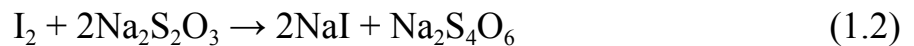
Сорбційна ємність за йодом (йодне число) – кількість йоду в мг, яку адсорбує 1 г порошкоподібного АВ з розведеного водного розчину [7, 8]. Цей показник дозволяє визначити наявність мікропор [1, 13]. Далі розглянемо методику, яка описана в працях Іваненко та Кичкирука [7, 8].

Напередодні дослідження АВ необхідно висушити у сушильній шафі при температурі 100-110°C впродовж 1 години [7, 8]. Із наукових джерел [7, 8] ми дізнаємося, що процес проводять у наступній послідовності: наважку АВ (1,0 г; цифру записують до четвертого знаку після коми) переносять у колбу для титрування (250 мл). Туди ж додають 100 мл стандартного 0,1 Н водного розчину I₂ з надлишком йодид-іонів (KI) [7, 8].

Використання калій йодиду зумовлене тим, що кристалічний йод є малорозчинним по відношенню до води. При розчиненні I₂ в KI формуються [I₃]⁻ іони, в яких окисні властивості йоду залишаються сталими (E⁰ [I₃]⁻/3I⁻ = +0,5355 В) [14].



Посудину (AB + I₂ в KI) закривають пробкою і збовтують 30 хв [7, 8]. Наступний етап – відбір піпеткою 10,0 мл освітленого розчину. Аліквоту титрують 0,1 Н розчином натрій тіосульфату. Індикатор – крохмаль, додають наприкінці [7, 8].



Оскільки Na₂S₂O₃ є відновником, то ми спостерігатимемо знебарвлення розчину. Титрування повторюють 2-3 рази (похибка < 5 %) [7, 8].

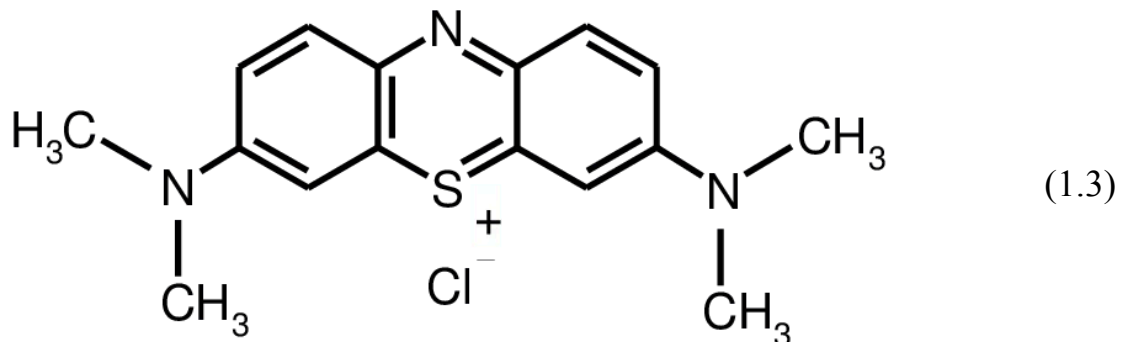
За відомостями з джерел [7, 8] сорбційну активність за йодом (ЙЧ, мг/г або моль/л) розраховують за формулою:

$$\text{ЙЧ} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0127 \cdot 100}{m \cdot 10} \quad (1.14)$$

, де V₁ – об'єм 0,1 Н розчину Na₂S₂O₃, витрачений на стандартизацію розчину I₂, мл; V₂ – об'єм 0,1 Н розчину Na₂S₂O₃, витрачений на титрування розчину I₂ після контакту з досліджуваним АВ, мл; 0,0127 – маса I₂ з розрахунку на 1 мл 0,1 Н Na₂S₂O₃, г; 100 – об'єм розчину I₂ в KI, мл; m – маса наважки АВ, г [7, 8].

- *За метиленовим блакитним*

Сорбційна ємність за МБ характеризує здатність АВ адсорбувати молекули МБ, структурна формула якого 1.3.



За значенням адсорбції барвника, відповідно до великої молекулярної маси молекули (320 г/моль), можна оцінити наявність мезо- та макропор. Це

має вирішальне значення при моделюванні процесів очищення стічних вод від барвників, ПАР, гумінових речовин та гідролізованих комплексів важких металів [1, 13]. Для визначення сорбційної активності АВ за МБ використовуємо методику описану в статті Тмаркіної, Кучеренко та Величко [13] з посиланням на джерело [15].

Спочатку АВ висушуємо у сушильній шафі при 100–110°C впродовж 1 години. У конічну колбу зважуємо 1,0 г підготовленого сорбенту з похибкою не більше 0,001 г [13, 15].

Готуємо вихідний розчин МБ з концентрацією $C_0 = 60$ мг/л (0,006%). З нього методом розбавлення отримуємо серію робочих розчинів барвника в діапазоні концентрацій 1,5–60 мг/л ($C_1 = 1,5$, $C_2 = 7,5$, $C_3 = 15$ та $C_4 = 30$ мг/л), див. рис 1.9 [13, 15].

До зразків АВ (1,0 г) приливаємо по 100 мл розчину МБ (60 мг/л). Суміш ставлять на магнітну мішалку (200–300 об/хв) при 25 °C впродовж 20–60 хвилин [13, 15]. Якщо метою дослідження є вивчення кінетики адсорбції, то проби відбирають через різні інтервали часу (5, 10, 20, 30, 60 хвилин). Тоді як для побудови ізотерми адсорбції суміш витримують до досягнення рівноваги [13, 15].



Рисунок 1.9. Калібрувальна шкала метиленового блакитного

Суміш фільтруємо. Визначаємо оптичну густина МБ до та після адсорбції з сорбентом на основі АВ при $\lambda = 665$ нм. Вимірювання проводимо за допомогою спектрофотометра Ulab 102 UV [13, 15].

На основі отриманих результатів будемо калібрувальну залежність $A - f(C)$, наведену на рис. 1.10, за якою здійснюємо перерахунок до рівноважної концентрації (C_p) [13, 15].

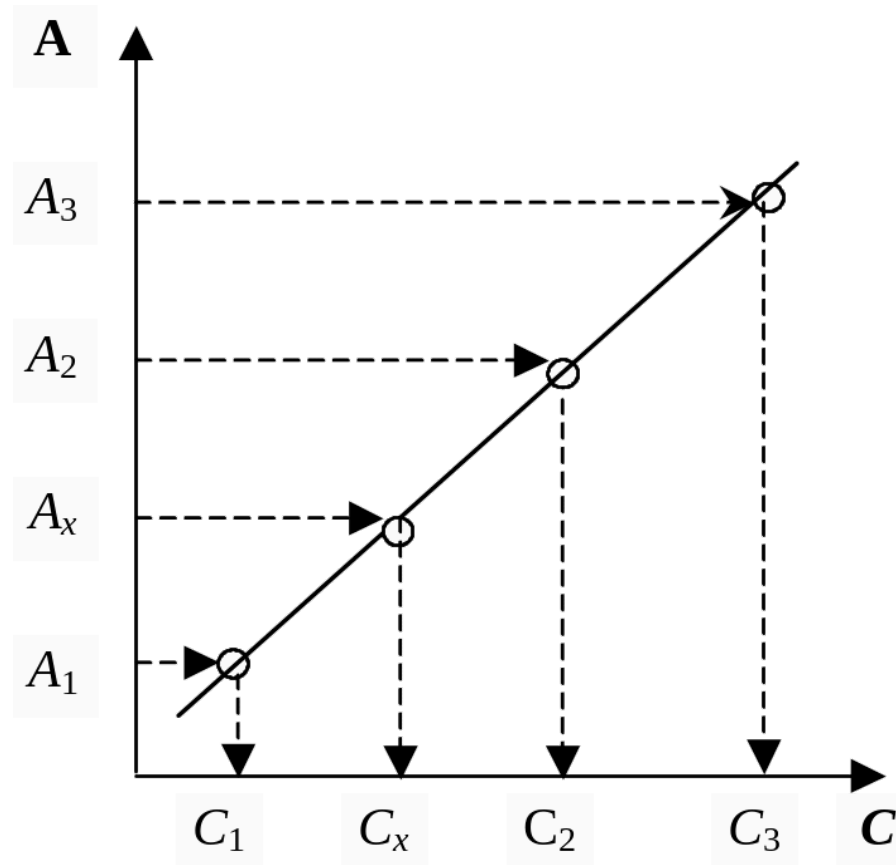


Рисунок 1.10. Загальний вигляд калібрувального графіка

Сорбційну здатність активованого вугілля (Γ , мг/г або моль/л) обчислюємо за формулою [13, 15]:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m} \quad (1.15)$$

, де C_0 – концентрація вихідного розчину МБ, мг/л; C_p – концентрація розчину МБ після адсорбції, знайдена за графіком, мг/л; V – об’єм МБ для адсорбції, л; m - маса наважки АВ, г [13, 15].

РОЗДІЛ 2. РЕГЕНЕРАЦІЯ ТА ПОВТОРНЕ ВИКОРИСТАННЯ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ

2.1. Загальна характеристика сорбентів на основі активованого вугілля

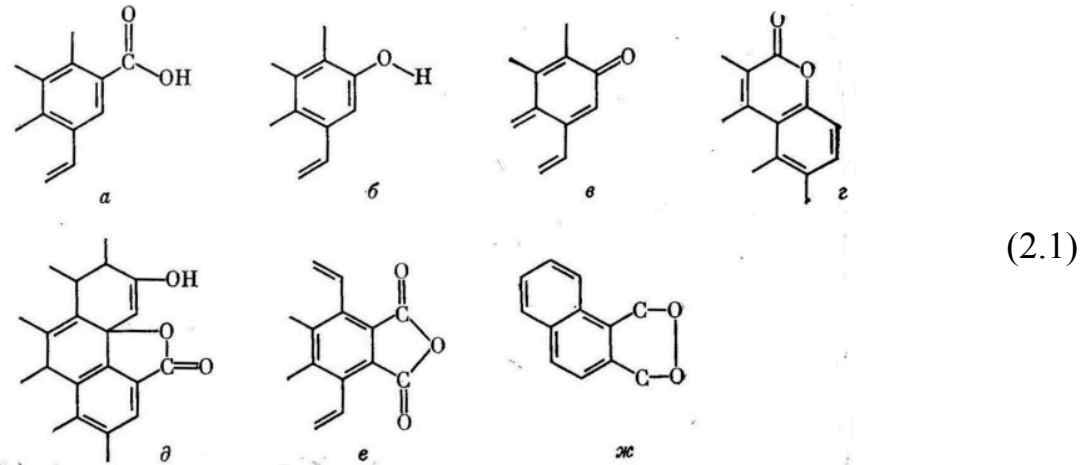
У сучасних дослідженнях найбільш поширеним методом очищення води від завислих речовин є використання вуглецевих сорбентів. Їхня ефективність зумовлена високою енергією міжмолекулярної взаємодії, наявністю поверхневих оксидних груп та розвиненою пористою структурою [16–22]. Ці характеристики властиві АВ, до складу якого входить Карбон (87-97 %) та інші елементи - Гідроген, Оксиген, мінеральні залишки (1-15 %) [16–22].

Науковці вказують [7, 10, 13], пори АВ відрізняються за формою й розміром навіть у межах одного зразка. За міжнародною класифікацією IUPAC, яку запропонував Дубінін М. М., виділяють три основні типи [7, 10, 13]:

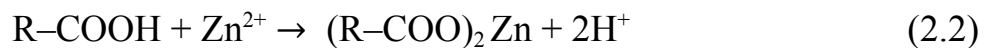
- Мікропори (<2 нм) – характеризуються високим потенціалом взаємодії з молекулами, що забезпечує значну адсорбцію навіть при низьких концентрації чи тиску [7, 10, 13].
- Мезопори (2–50 нм) – забезпечують сорбцію більших молекул, у них відбувається капілярна конденсація [7, 10, 13].
- Макропори (>50 нм) – виконують роль транспортних каналів, впливають на швидкість дифузії [7, 10, 13].

З літературних джерел ми маємо змогу дізнатися те, що найширший спектр електронних станів атома вуглецю спостерігають саме в АВ [16–21]. Крім того, цілий ряд елементів (Оксиген, Гідроген, Нітроген, Сульфур і галогени) зв'язується завдяки розірваним зв'язкам на поверхні сорбенту. Як результат, утворюються міцні поверхневі сполуки. При цьому за різної окиснювальної обробки різняться й властивості матеріалу [16–21].

У наукових працях зазначається, АВ, що на своїй поверхні має кисневмісні функціональні групи, показані на рис. 2.1, називається окисненим вуглецем [16–19]. Вони зумовлюють катіонообмінні й гідрофільні властивості сорбенту.



Прикладом є карбоксильна група, яка при дисоціації у водному середовищі, вивільняє протони H^+ . Іони важких металів заміщують їх і адсорбуються [16–19], що демонструє рівняння 2.2.



Для виробництва АВ використовують широкий спектр матеріалів, що містять вуглець. Сировиною можуть слугувати деревина різних порід, торф та торф'яний напівкокс із низьким вмістом золи, викопне вугілля різного ступеня метаморфізму (буре, кам'яне, антрацит), а також напівкокси й кокси на їх основі [16–22].

Як зазначає науковці [18, 19], сучасна світова практика виробництва високоякісного АВ зіткнулася із гострим дефіцитом доступної вуглецевмісної сировини з низьким вмістом золи. Водночас попит на високоефективні сорбційні матеріали посилюється через масштабні екологічні загрози [18, 19]. З цією метою застосовують рослинні відходи - соломку, тростину, рисове та соняшникове лушпиння, кукурудзяні качани, горіхи і кісточка плодів. Джерелом можуть бути й тваринні рештки: шкіра, шерсть, м'ясо, кров,

кістки, риба. У промислових масштабах переробляють залишки целюлозно-паперової, гідролізної та цукрової галузей [16–22].

Наведена інформація свідчить про можливість утилізації асфальту, карбідів металів, сажі, вуглецевмісних сміття, осадів стічних вод, летючої золи, гумових покришок. Також при термічному розкладі полівініліденхлориду, фенольних смол та інших синтетичних полімерів отримують цей сорбент [16–21].

Технологія одержання березового активованого вугілля

Березове АВ отримують із деревини берези, що характеризується низьким вмістом золи та високою щільністю. Технологічна схема включає декілька етапів [16–21]:

1. карбонізацію при 400–600 °С у відсутності кисню, що формує вуглецевий каркас [16–21];
2. активацію [16–21]: парову (800–1000 °С), яка забезпечує розвинену мікропористу структуру [16–20]; хімічну ($ZnCl_2$, H_3PO_4), що формує більший об'єм мезопор та поверхневих груп [16–21];
3. очищення та сортування – видалення залишків золи, подрібнення та грануляція [16–21].

У результаті березове АВ має високу питому поверхню ($>1000 \text{ м}^2/\text{г}$), низький вміст золи ($<5\%$) та стабільні сорбційні характеристики, що робить його ефективним у процесах водоочищення та екологічних застосуваннях [16–21].

2.2. Методи регенерації активованого вугілля

За інформацією поданою у джерелах [23–28], сорбент на основі АВ попередньо використовувався у процесах очищення цукрового сиропу. При цьому на його поверхні накопичувалися сполуки різної природи – зола, меланоїдини та продукти хімічних реакцій [23–28].

У наукових працях [29–33] наголошують, що процес регенерації полягає в десорбції затриманих речовин або їх руйнуванні з метою відновлення поглинальної здатності адсорбенту. Вибір технології здійснюється з урахуванням рівня енергоспоживання, необхідності збереження пор і екологічної безпечності утворених побічних продуктів [29–33].

Найбільш поширеним методом для АВ є термічна регенерація. Сорбент витримують у спеціальних печах при 700–900 °С без доступу кисню, у середовищі інертного газу чи вакуумі, при цьому в порах відбувається десорбція і деструкція переважно органічних забрудників. Застосування методу обмежують значні енерговитрати [29–33].

Автори [30, 33, 34] також зазначають про доцільність біологічної регенерації – деструкції адсорбату органічного походження мікроорганізмами, розміщеними на поверхні чи в розчині, що контактує з сорбентом. Такий метод не потребує значних витрат, але швидкість процесу дуже низька. Крім того, селективність щодо органічних поллютантів, за винятком стійких фенолів, ПАР, пестицидів, унеможливорює видалення інших токсикантів [30, 33, 34].

У лабораторних умовах оптимальним методом регенерації є хімічна обробка, під час якої адсорбовані поллютанти взаємодіють з розчинами кислот, лугів тощо за відносно низьких температур (20–100 °С). Десорбція відбувається через зміну рН або розчинності [23, 29, 31, 35]. Для експериментальних досліджень використаємо патент [35].

Спочатку відважуємо 100 г сорбенту. До нього додаємо 400 мл дистильованої води. Суміш збовтуємо за допомогою магнітної мішалки (200 об/хв) впродовж 45–60 хвилин при 50–60 °С. Зразок охолоджуємо і фільтруємо [23, 35].

Наступний етап – АВ висушуємо у сушильній шафі при 105 °С. Проводимо почергове кип'ятіння сорбенту з розчинами 4% хлоридної кислоти та 1% натрій гідроксидом 45–60 хв. Далі фільтруємо, промиваємо

дистильованою водою до нейтрального значення промивної води та висушуємо АВ при 105°C [23, 35].

У літературних працях [23–25] наголошується, що зола видаляється при дії 4% розчином сильної кислоти. Слід уточнити, що зниження сорбційних властивостей зумовлене меланоїдинами та продуктами їх перетворень, деструкція яких неможлива у цьому випадку [23–25]. Натомість обробка 1% розчином лугу забезпечує повне відновлення сорбційної ємності АВ, адже органічні сполуки утворюють водорозчинні солі, які легко десорбуються із поверхні [23–25].

2.3. Використання відпрацьованого сорбенту в технології очищення води від важких металів

Для дослідження промивних вод процесу електрохімічного цинкування було використано модельні розчини, що за своїм складом еквівалентні кислим електролітам із табл. 2.1 [36, 37].

Таблиця 2.1.

Склад кислих електролітів цинкування, умови проведення процесу, режим електролізу [36, 37]

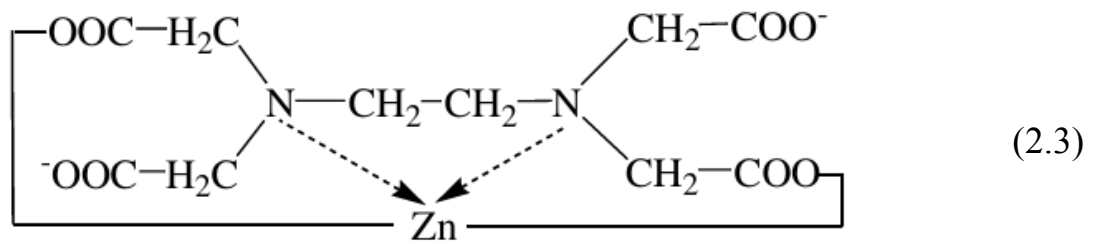
№ п/п	Складові компоненти	Концентрація, г/л	pH	Температура, °C
1	ZnSO ₄ · 7H ₂ O Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	200–250 20–30 50–100	3,6–4,5	15–30
2	ZnSO ₄ · 7H ₂ O Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O Декстрин	200–250 20–30 50–100 8–10	3,6–4,4	15–30

3	ZnO	40–60	8,0–8,4	18–25
	NH ₄ Cl	240–250		
	25% NH ₄ OH	100–120		
	Уротропін	40–60		
	Клей міздровий	2–4		
4	ZnO	10–15	–	50–60
	NaOH	90–100		
	Sn (з сполуки Na ₂ SnO ₃)	0,15–0,25		
5	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	80–100	5,8–6,5	15–30
	Клей столярний	1–2		
	NH ₄ Cl	160–200		

У роботі [38] проаналізовано закономірності сумісної адсорбції іонів важких металів із багатоконпонентних стічних вод. Дослідники встановили, що ключовим фактором сорбційної активності є рН розчину. Зокрема, максимальний ступінь вилучення катіонів Cu²⁺, Zn²⁺, Cr³⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺ досягається у слабкокислому середовищі [38].

Методика адсорбційного очищення модельних розчинів від цинк (II)-іонів. Зважують 1,0 г регенованого сорбенту на основі АВ. До нього доливають 100 мл модельного розчину цинк (II)-іонів [23, 39, 40]. Зразки перемішують за допомогою магнітної мішалки (350 об/хв) 30–45 хвилин при кімнатній температурі. Для встановлення адсорбційної рівноваги суміш витримують ще 24 години. Проводять фільтрування, після чого досліджують залишкову концентрацію цинк Zn²⁺-іонів [23, 39, 40].

Визначення зміни концентрації Zn²⁺-іонів після адсорбції здійснювали комплексонометричним титруванням. Метод ґрунтується на стехіометричній взаємодії Zn²⁺-іонів з трилоном Б, при якій утворюється стійка безбарвна водорозчинна комплексна сполука [42, 43], див. структурну формулу. 2.3.



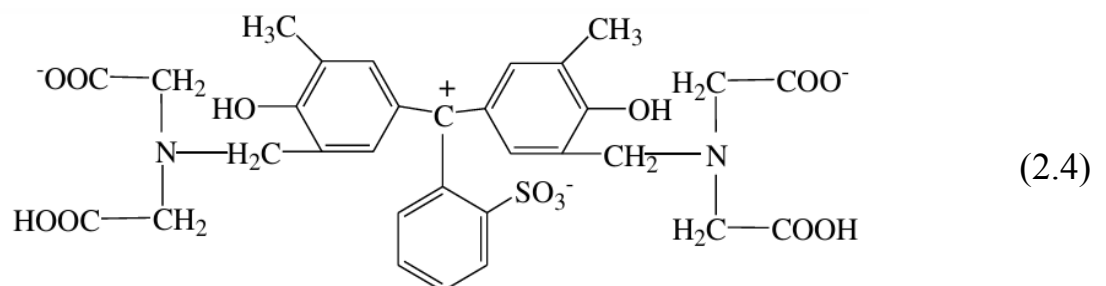
Реакція супроводжується виділенням іонів H^+ , тому для збереження оптимального значення рН використовуємо ацетатний буферний розчин (рН = 6), див. табл. 2.2 [42–44].

Таблиця 2.2.

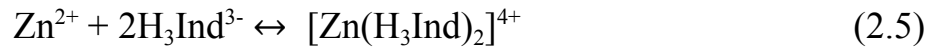
Приготування ацетатного буферного розчину [44]

рН	Об'єм розчину, мл		рН	Об'єм розчину, мл	
	CH ₃ COOH, 0,2 М	CH ₃ COONa, 0,2 М		CH ₃ COOH, 0,2 М	CH ₃ COONa, 0,2 М
2,8	100	–	4,6	51,0	49,0
3,0	98	2,0	4,8	40,0	60,0
3,2	97	3,0	5,0	29,5	70,5
3,4	94,5	5,5	5,2	21,0	79,0
3,6	92,5	7,5	5,4	14,5	85,5
3,8	88,0	12,0	5,6	9,5	90,5
4,0	82,0	18,0	5,8	7,0	93,0
4,2	73,5	26,5	6,0	5,0	95,0

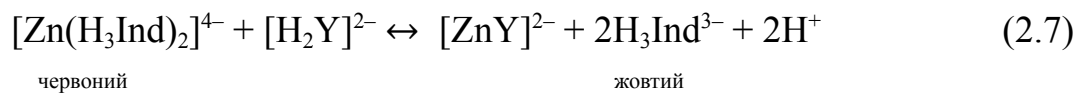
Точку еквівалентності фіксують за допомогою індикатора ксиленолового оранжевого, що має таку будову [42, 43]:



У конічну колбу для титрування відбирають аліквоту досліджуваного розчину солі цинку об'ємом 25 мл. Додають 10 мл ацетатного буферного розчину рН = 6) та 10 крапель 0,05% водного розчину ксиленового оранжевого. Взаємодія компонентів приводить до утворення комплексної сполуки, див. рівняння 2.5 [42, 43].



Суміш повільно титрують 0,1 Н стандартизованим трилоном Б до переходу рожевого забарвлення у жовте, див. рівняння 2.6 і 2.7 [42, 43].



Розрахунок концентрації Zn^{2+} -іонів проводять за формулою 2.1 [42, 43]:

$$C(\text{Zn}^{2+}) = \frac{C(\text{трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}) \cdot M(\text{Zn}) \cdot 1000}{V(\text{аліквоти})} \quad (2.1)$$

За експериментально отриманими даними обчислюють ступінь вилучення Zn^{2+} -іонів [23, 41]. Для цього застосовують формулу 2.2:

$$E(\text{Zn}^{2+}) = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

, де C_0 – початкова концентрація Zn^{2+} -іонів, мг/л; C_p – рівноважна концентрація Zn^{2+} -іонів-іонів, мг/л [23, 41].

Для визначення ступеня антропогенного навантаження та екологічної безпеки водних об'єктів виконано порівняльний аналіз чинних нормативних регламентів України щодо вмісту токсикантів у різних типах вод, значення яких систематизовано в додатку А. Експериментальні результати перевіряють на відповідність ГДК для оцінки ефективності ступеня очищення води [45–47].

РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1. Приготування розчинів метиленового блакитного

Для проведення експериментальних досліджень було підготовлено вихідний розчин МБ з масовою концентрацією 60 мг/л. Наважку барвника масою 30 мг (0,03 г) переносили у мірну колбу місткістю 500 мл, після чого об'єм доводили дистильованою водою до позначки за верхнім меніском [13, 15].

Попередньо апробований нами розчин барвника з вищою концентрацією (1500 мг/л) виявився непридатним для побудови калібрувального графіка. При його послідовному розбавленні ($C_1 = 1200$, $C_2 = 900$, $C_3 = 600$, $C_4 = 300$, $C_5 = 150$ мг/л) значення оптичної густини виходили за межі лінійного діапазону вимірювання внаслідок відхилення від закону Бугера–Ламберта–Бера, що унеможливило коректну фіксацію аналітичного сигналу. У зв'язку з цим концентрацію базового розчину було знижено до 60 мг/л [13, 15].

Для побудови калібрувального графіка використовували серію робочих розчинів МБ різної концентрації, отриманих шляхом розбавлення вихідного стандарту (60 мг/л) [13, 15]. Розрахунок аліквот проводили за рівнянням матеріального балансу 3.1., 3.2. Обчислені значення записували у табл. 3.1.

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (3.1)$$

$$V_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{C_1} \quad (3.2)$$

, де C_1 – концентрація вихідного розчину МБ, 60 мг/л; V_1 – необхідний аліквотний об'єм вихідного розчину, мл; C_2 – цільова концентрація робочого розчину, мг/л; V_2 – кінцевий об'єм отриманого робочого розчину, 100 мл чи 0,1 л.

Таблиця 3.1.

Параметри приготування серії робочих розчинів метиленового блакитного
($V_2 = 100$ мл; $C_1 = 60$ мг/л)

№ п/п	Цільова концентрація розчину МБ, C_2 , мг/л	Розрахунок об'єму аліквоти вихідного розчину МБ, V_1 , л	Необхідний об'єм вихідного розчину МБ, V_1 , мл
1	30	$V_1 = \frac{30 \text{ мг/л} \cdot 0,1 \text{ л}}{60 \text{ мг/л}} = 0,05 \text{ л}$	50
2	15	$V_2 = \frac{15 \text{ мг/л} \cdot 0,1 \text{ л}}{60 \text{ мг/л}} = 0,025 \text{ л}$	25
3	7,5	$V_3 = \frac{7,5 \text{ мг/л} \cdot 0,1 \text{ л}}{60 \text{ мг/л}} = 0,0125 \text{ л}$	12,5
4	1,5	$V_4 = \frac{1,5 \text{ мг/л} \cdot 0,1 \text{ л}}{60 \text{ мг/л}} = 0,0025 \text{ л}$	2,5
5	0,15	$V_5 = \frac{0,15 \text{ мг/л} \cdot 0,1 \text{ л}}{60 \text{ мг/л}} = 0,00025 \text{ л}$	0,25

Оптичні вимірювання проводили на спектрофотометрі Ulab 102 UV у кварцових кюветах при $\lambda = 665$ нм. Для кожного зразка фіксували величину оптичної густини [13, 15], що наведені у табл. 3.2.

Таблиця 3.2.

Залежність оптичної густини МБ від концентрації

№ п/п	Концентрація, C , мг/л	Оптична густина, A
1	0,15	0,005
2	1,5	0,051
3	7,5	0,256

4	15	0,513
5	30	1,026
6	60	2,052

На основі даних побудували калібрувальний графік, який представлений на рис. 3.1. Пряма лінія свідчить про дотримання закону Бугера–Ламберта–Бера у вибраному діапазоні концентрацій, що забезпечує коректність подальших кількісних визначень.

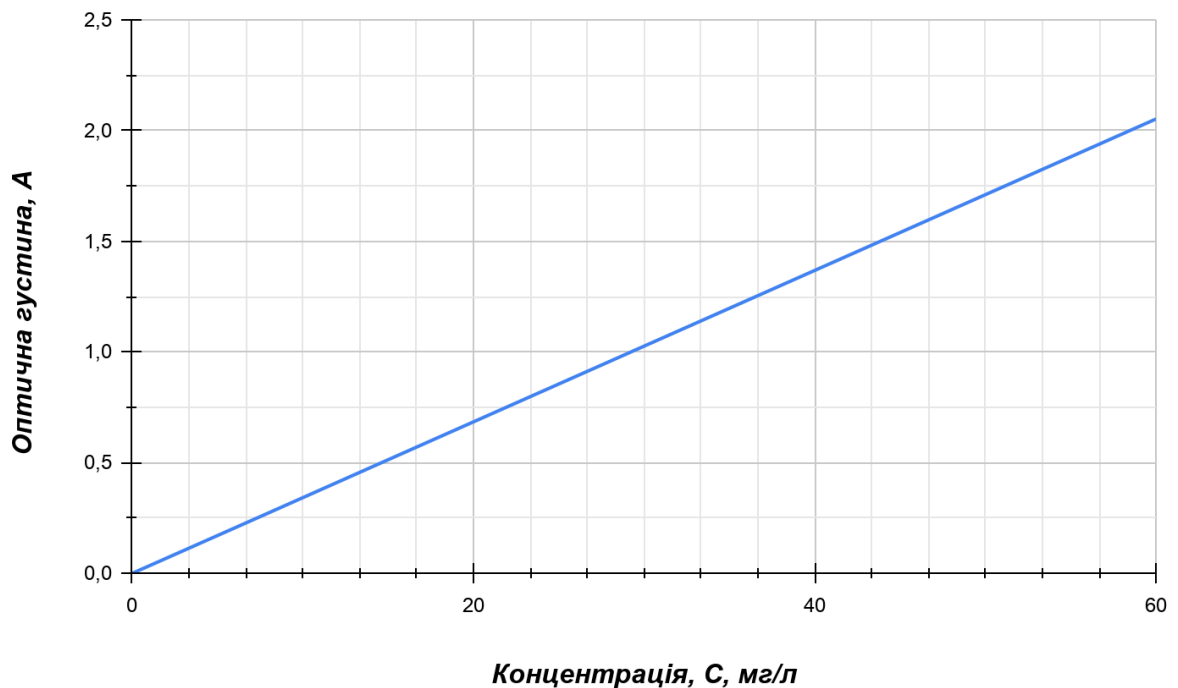


Рисунок 3.1. Калібрувальний графік метиленового блакитного

3.2. Порівняльна характеристика сорбційної здатності активованого вугілля щодо різних маркерних речовин

Згідно з даними табл. 3.3, відпрацьоване АВ практично не втратило здатності сорбувати молекули МБ (59,94 мг/г; 99,9%), що вказує на збереження доступності мезо- та макропор. Водночас, за результатами досліджень Худярової О. С. [23], його сорбційна ємність щодо йоду

знизилися майже вдвічі (58%). Це свідчить про часткову втрату мікропористої структури після експлуатації.

Таблиця 3.3.

Сорбційна ємність сорбенту на основі АВ за різними маркерними речовинами

№ п/п	Назва сорбенту	За метиленовим блакитним [13, 15]		За йодом [23]	
		A_{\max} , мг/г	Відносна сорбційна ємність, %	A_{\max} , моль/г	Відносна сорбційна ємність, %
1	Активоване вугілля (АВ)	60	100	0,1	100
2	Відпрацьоване активоване вугілля	59,94	99,9	0,058	58
3	Регенероване активоване вугілля	60	100	0,1	100

Для того, щоб підвищити поглинальну здатність сорбенту його регенерували за патентом [35]. У результаті АВ продемонструвало повне відновлення сорбційних характеристик як щодо метиленового блакитного (60 мг/г; 100%), так і йоду (0,1 моль/г; 100%) [23]. Така ефективність зумовлена сумісною обробкою матеріалу розчинами HCl та NaOH, що сприяє видаленню накопичених золи, меланоїдинів і їхніх похідних сполук [23–25], як було зазначено у підрозділі 2.2.

3.3. Очищення модельних розчинів гальванічних процесів за допомогою регенованого сорбенту

З метою оцінки ефективності регенованого сорбенту на основі АВ проводили адсорбційне вилучення цинк (II)-іонів із модельних розчинів промивних вод гальванічних підприємств і порівнювали з даними щодо вилучення купрум (II)-іонів, отриманими Худояровою О. С. [23]. Результати адсорбції важких металів наведено в табл. 3.4.

Таблиця 3.4.

Адсорбція важких металів сорбентом на основі АВ

Zn ²⁺ -іонів				Cu ²⁺ -іонів [23]			
Концентрація		Ступінь вилучення, E, %	Адсорбційна ємність, Г, мг/г	Концентрація		Ступінь вилучення, E, %	Адсорбційна ємність, Г, мг/г
Початкова, C ₀ , мг/л	Рівноважна, C _p , мг/л			Початкова, C ₀ , мг/л	Рівноважна, C _p , мг/л		
10	8,7	13	0,129	10	9,43	5,7	0,057
30	26,0	13,3	0,400	30	26,88	10,4	0,312
50	42,9	14,2	0,710	50	44,20	11,6	0,580
150	113,1	24,6	3,690	150	115,05	23,3	3,495
300	217,1	27,6	8,290	300	206,10	31,3	9,390

У порівнянні зі ступенем вилучення Cu²⁺-іонів [23] показники для Zn²⁺ є дещо нижчими за високих концентрацій, що пов'язано з меншою спорідненістю цих частинок до активних центрів сорбенту.

3.4. Побудова ізотерм адсорбції

Побудова ізотерм адсорбції була необхідною для визначення механізму процесу, оцінки максимальної ємності регенованого АВ і встановлення характеру взаємодії між цинк (II)-іонами і поверхнею адсорбенту. Отримана ізотерма Ленгмюра подана на рис. 3.2.

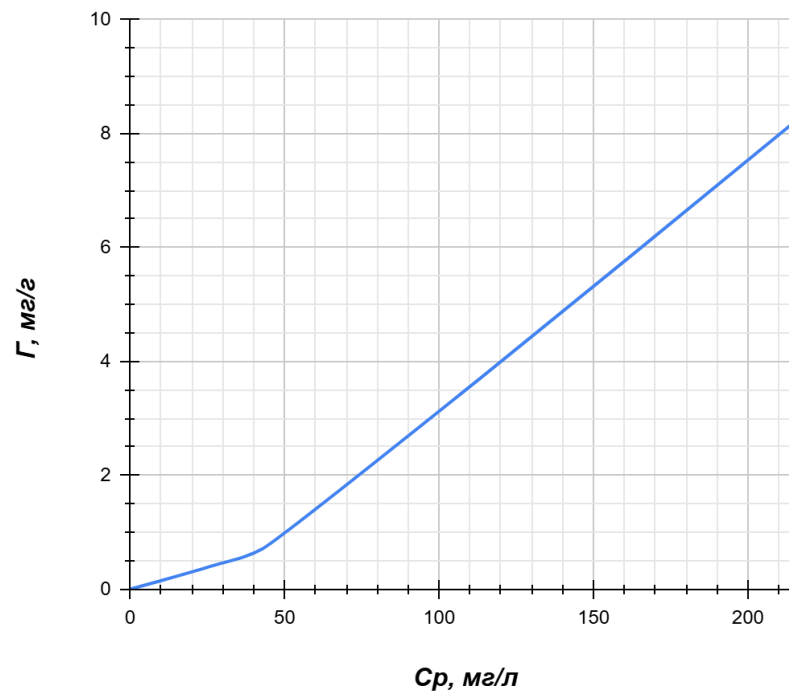


Рисунок 3.2. Ізотерма Ленгмюра для цинк (II)-іонів на АВ

Експеримент показав, що графік належить до S-типу за класифікацією Джайлса. Початкова ділянка кривої, випукла до осі концентрацій, свідчить про слабку первинну взаємодію в системі "адсорбент–адсорбат" порівняно з "адсорбат–адсорбат" [6, 9]. Процес має ознаки моношарової адсорбції, проте при концентрації близько 220 мг/л насичення поверхні ще не досягнуто. Це свідчить про можливий перехід до полімолекулярної адсорбції.

При цьому лінійна форма ізотерми Ленгмюра для адсорбції Zn^{2+} -іонів на АВ, наведена на рис. 3.3., має чітко виражений прямолінійний характер, що підтверджує моношаровість процесу.

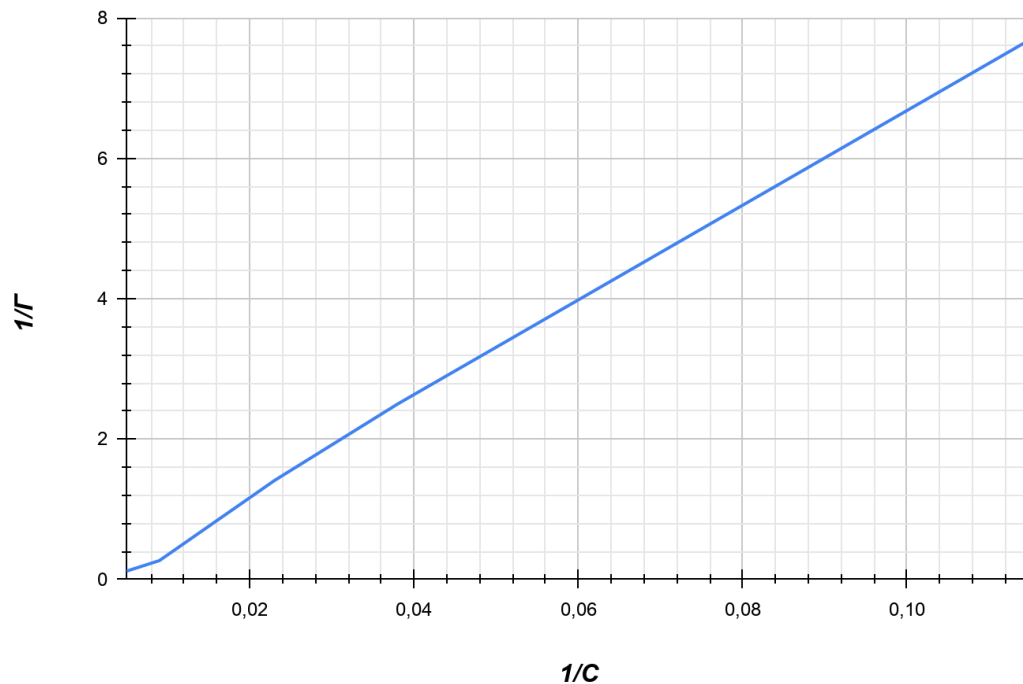


Рисунок 3.3. Лінійна форма ізотерми Ленгмюра цинк (II)-іонів на АВ

За графіком визначимо величину відрізка b , що відсікається:

$$b = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} = 0,05.$$

Звідси обчислюємо значення граничної адсорбції:

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{0,05} = 20.$$

За тангенсом кута нахилу розраховуємо значення виразу $\frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K}$:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K} = \frac{4}{0,06} = 66,67$$

Знаходимо константу Ленгмюра:

$$\frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K} = 66,67$$

$$K = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot 66,67} = \frac{1}{20 \cdot 66,67} = 0,0007$$

Отже, за ідеальних умов 1 г досліджуваного АВ здатний максимально поглинути 20 мг цинк (II)-іонів. Водночас мале значення константи адсорбції,

яка відображає енергію зв'язку “адсорбент–адсорбат”, вказує на те, що сорбція є оборотною, тому АВ можна піддавати регенерації.

Для оцінки енергетичної неоднорідності поверхні було застосовано модель Фрейндліха, див. рис. 3.4.

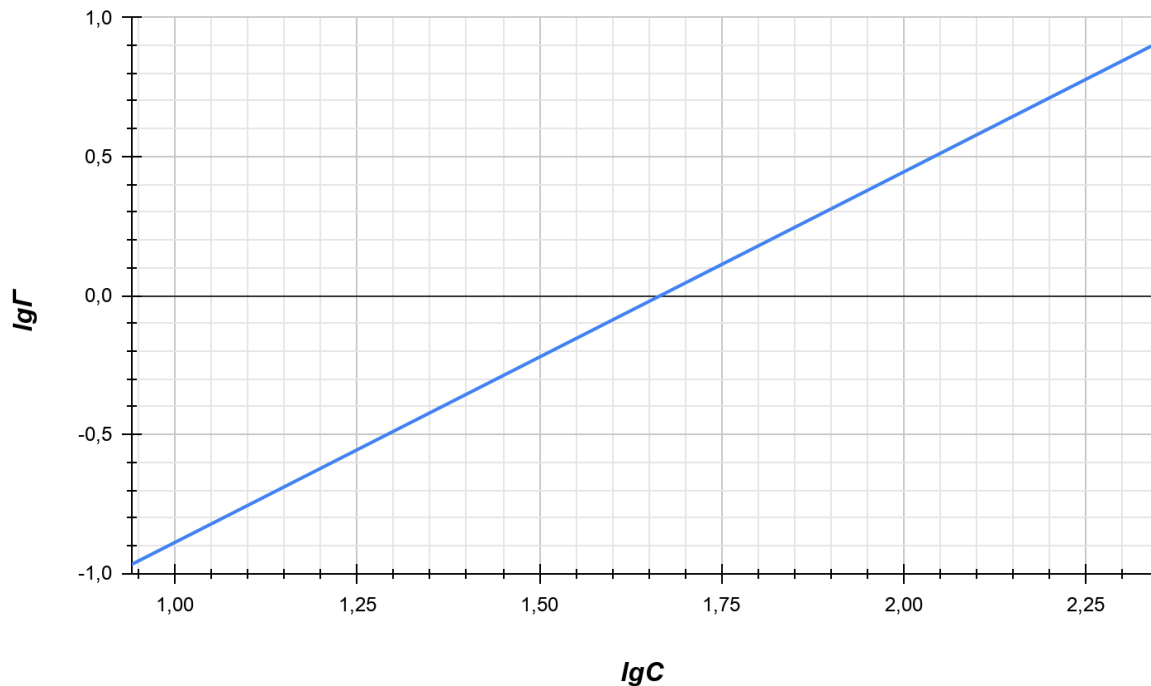


Рисунок 3.4. Ізотерма Фрейндліха для адсорбції цинк (II)-іонів на АВ

Побудований графік у логарифмічних координатах є прямою лінією. Відрізок, що відсікається на осі Y, $\lg\Gamma = \lg K_f = -1,7$. Звідси $K_f = 0,02$. Низьке значення константи Фрейндліха свідчить про слабку спорідненість цинк (II)-іонів до поверхні АВ.

Розраховуємо кут нахилу прямої ($\text{tg}\alpha$), який чисельно дорівнює $\frac{1}{n}$:

$$\text{tg}\alpha = \frac{1}{n} = \frac{0,1 - (-1,7)}{1,75} = 1,028 \Rightarrow n = 0,97$$

Отримане значення $n < 1$ підтверджує, що поверхня АВ є енергетично неоднорідною, а взаємодія має виражений характер типу “адсорбат–адсорбат”. Судячи з отриманих результатів, метод не є економічно вигідним для промислового застосування, оскільки витрати на процес не компенсуються рівнем очищення промивних вод від іонів важких металів. Максимальний ступінь вилучення цинк (II)-іонів становив лише 27,6%.

ВИСНОВКИ

Отже, у ході виконання кваліфікаційної роботи було реалізовано такі завдання дослідження:

- Проведено цілісний літературний огляд теоретичних засад процесу адсорбції. Систематизовано основні поняття, класифікації. Визначено ключові чинники впливу на перебіг процесу, серед яких: природа адсорбенту та адсорбату, температура середовища, час фазового контакту. Охарактеризовано основні кількісні показники, зокрема абсолютну та гіббсівську адсорбції.
- З'ясовано та проаналізовано математичні моделі, що описують фізико-хімічну суть адсорбційної взаємодії – ізотерми Ленгмюра та Фрейндліха. Встановлено, що застосування цих моделей дозволяє адекватно інтерпретувати механізм взаємодії “адсорбент–адсорбат”.
- Обґрунтовано методики для визначення сорбційної ємності АВ (за йодом та метиленовим блакитним).
- Дано розгорнуту характеристику сорбентам на основі АВ. Досліджено вплив вихідної сировини на формування структурних характеристик готового матеріалу. Визначено, що специфіка пор (співвідношення мікро-, мезо- та макропор) безпосередньо зумовлює селективність сорбенту щодо молекул різного розміру та визначає загальну питому поверхню матеріалу.
- Обрано оптимальну методику регенерації сорбенту на основі АВ. Охарактеризовано склад електролітів для цинкування, які зумовлюють потрапляння цинк (II)-іонів у стічні та промивні води гальванічних підприємств. Описано методику адсорбційного очищення заданих модельних розчинів і комплексонометричного титрування залишкової концентрації металу.
- Проведено дослідження щодо відновлення поглинальної здатності відпрацьованого АВ. Експериментально підтверджено, що після

регенерації сорбент відновлює сорбційну ємність за метиленовим блакитним до 100% (60 мг/г), що свідчить про його практичну придатність для повторного використання.

- Крім того, досліджено процес очищення цинк (II)-іонів із модельних розчинів електрохімічного цинкування за допомогою регенерованого сорбенту. Максимальний ступінь вилучення становив 27,6% порівняно з 31,3% для купрум (II)-іонів, наведеним у дисертації Худоярової О. С. [23].
- Отже, використання регенерованого АВ у технології очищення стічних вод могло б бути економічно та екологічно доцільним, адже це дозволяє зменшити витрати на придбання нових сорбційних матеріалів і мінімізує кількість відходів. Проте результати досліджень показали, що для вилучення цинк (II)-іонів ефективність процесу є недостатньою (максимальний ступінь вилучення становив лише 27,6%), тому витрати на процес не компенсуються рівнем очищення промивних вод від іонів важких металів. Для того щоб технологія стала економічно виправданою та могла бути застосована у виробничих умовах, необхідно задати додаткові умови — зокрема, модифікувати поверхню сорбенту або поєднувати його з іншими методами очищення. Це дозволить підвищити ефективність вилучення іонів важких металів у гальванічних стоках та забезпечити реальну практичну користь регенерації АВ.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Сорокіна К. Б. Теоретичні основи технології очистки води: конспект лекцій. Харків: ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2021. 126 с.
2. Кабачний В. І., Колєсник В. П., Грицан Л. Д. Лекції з колоїдної хімії: навч. посіб. Харків: НФаУ, Золоті сторінки, 2013. 176 с.
3. Гиренко Д. В. Фізична та колоїдна хімія. Розділи: «Поверхневі явища», «Адсорбція», «Властивості дисперсних систем». Частина 3 : конспект лекцій для студ.-бакалаврів спец. 226 «Фармація». Дніпро : ДВНЗ УДХТУ, 2023. 91 с.
4. Стрельцова О. О. Колоїдна хімія: навч.-метод. посібник. Одеса : ОНУ ім. І. І. Мечникова, 2021. 128 с.
5. Великонська Н. М., Надточій А. А. Поверхневі явища та дисперсні системи : навч. посібник. Дніпро: НМетАУ, 2018. 78 с.
6. Чеботарьов О. М., Снігур Д. В., Щербакова Т. М., Гузенко О. М., Рахлицька О. М., Жуковецька О. М. Сорбційні методи в аналітичній хімії : монографія. Одеса : ОНУ ім. І. І. Мечникова, 2025. 322 с.
7. Іваненко І. М., Донцова Т. А., Феденко Ю. М. Адсорбція, адсорбенти і каталізатори на їх основі. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. 232 с.
8. Кичкирук О. Ю., Кусяк Н. В. Сорбційні методи в хімічному аналізі: інструкт.-метод. матеріали до лаб. занять. Житомир : ЖДУ ім. І. Франка, 2022. 37 с.
9. Giles C. H., Smith D., Huitson A. A. // J. Colloid. And Interface Sci. V. 47. № 3. P. 755–765.
10. Іваненко І. М. Теоретичні основи, технологія і обладнання адсорбційних процесів: Розділ 1. Промислові адсорбенти, їх властивості і застосування: метод. вказівки до практ. занять для студ. спец. 161 Хімічні технології та інженерія. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2017. 37 с.
11. Солдаткіна Л. М. Адсорбенти та адсорбційні процеси (очистка природних та стічних вод): практикум для студ. хім. спец. ЗВО. Одеса : ОНУ ім. І. І. Мечникова, 2021. 100 с.

12. Сакалова Г. В., Василінич Т. М. Дослідження ефективності очищення стічних вод від іонів важких металів з використанням природних адсорбентів : монографія. Вінниця : ТОВ «Твори», 2019. 92 с.
13. Тамаркіна Ю. В., Аніщенко В. М., Редько А. М., Кучеренко В. А. Адсорбційні властивості вугілля, активованого гідроксидом калію. Вплив марки вугілля. *Хім. фіз. технолог. поверхні*. 2020, 11. С. 175-189.
14. Шевряков М. В., Повстяний М. В., Яковенко Б. В., Попович Т. А. Аналітична хімія. Теоретичні основи якісного та кількісного аналізу: навч.-метод. посібник. Херсон, 2013. 403 с.
15. Bedin K. C., Martins A. C., Cazetta A. L. et al. KOH-activated carbon prepared from sucrose spherical carbon: Adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for Methylene Blue removal. *Chem. Eng. J.* 2016, V. 286. P. 476–484.
16. Поджарський М. А. Теоретичні основи процесів сорбції: конспект лекцій. Дніпро: ДНУ ім. Олесья Гончара, 2007. 40 с.
17. Грицай К.М. Сорбційні властивості окисненого і неокисненого активованого вугілля. Харків: ХНАДУ, 2023. С. 161-165.
18. Хохотва О. П. Наукові основи розробки модифікованих сорбентів неорганічних та органічних забруднювачів у процесах водоочищення: дис. д. т. н. Київ: КПІ ім. І. Сікорського, 2019. 368 с.
19. Садова М. М. Модифікування енергетичного стану нанопористого біовуглецю для адсорбентів і електродів суперконденсаторів : дис. к. т. н. : 01.04.07. Львів, 2018. 146 с.
20. Поважний В. А. Вуглецеві пористі матеріали на основі антрациту та їх застосування : дис. канд. хім. наук: 02.00.13. Київ, 2015. 136 с.
21. Савченко Д.С., Чекман І.С. Порівняльні адсорбційні властивості вуглецевих сорбентів. *Український науково-медичний молодіжний журнал*. 2010. № 1. С. 10-13.
22. Bernard E., Jimoh A., Odigure J. O. Heavy metals removal from industrial wastewater by activated carbon prepared from coconut shell. *Research Journal of*

Chemical Sciences. 2013. Vol. 3, № 8. P. 3–9. URL: <https://www.researchgate.net/publication/289401355>

23. Худоярова О. С. Комплексне сорбційне очищення промислових стічних вод від сульфід- та купрум(II)-іонів: дис.... кл.: 05.17.21. Вінниця, ВДПУ. 2021. 170 с.

24. Худоярова О. С., Ранський А. П., Гордієнко О. А., Тітов Т. С., Крикливий Р. Д. Оптимізація очищення водного цукрового сиропу регенерацією суміші сорбентів. *Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2020): збірник тез доповідей III Міжнародної (XIII Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених*, 25-27 березня 2020 р., Вінниця, Україна. Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2020. С. 145.

25. Худоярова О. С. Використання відпрацьованого сорбенту харчового виробництва для очищення стічних вод. *Інноваційні матеріали та технології: біотехнологія, прикладна хімія, екологія: колективна монографія*. Т. 2; за заг. ред. Мокроусової О. Р., Плаван В. П., Київ: КНУТД, 2025. С. 95–104.

26. Khudoiarova O., Blazhko O., Blazhko A. Evaluation of the Efficiency of the Reuse of Sorbents and their Modified Forms for the Removal of Copper Ions from Water. *Orbital: Electron. J.Chem.* 2025. 17 (1). P. 100–106. DOI: <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v17i1.22002>

27. Khudoiarova O., Blazhko O., Blazhko A. Using of Waste Sorbent from Food Industry for the Removal of Copper Ions from Water. *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2025. 20(1). P. 95–99. DOI: <https://doi.org/10.19261/cjm.2025.1250>

28. Khudoiarova O., Blazhko, O., Blazhko, A. Receiving of new carbon-sulfur-containing plastic lubricants based on regenerated products and used sorbents. *Key Engineering Materials*. 2023 944. PP. 51-58. DOI: <https://doi.org/10.4028/p-8hu326>

29. Сироватський О. А. Перспективні напрямки вдосконалення водних технологій : конспект лекцій для здобувачів другого (магістерського) рівня вищої освіти. Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2026. 128 с.

30. Янушевська О. І., Кирій С. О., Косогіна І. В., Крimeць Г. В. Основи технології переробки відходів : навч. підручник. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. 175 с.
31. Сандул О. М., Тітов Т. С.; Хутько М. В. Використання та регенерація активованого вугілля. Вінниця : ВНТУ, 2023. 4 с.
32. Діюк В. Е. Відновлення адсорбційних властивостей шунгіту. *Надтверді матеріали*. 2019. № 4. С. 13-22.
33. Keju Ana, Kai Lia, Cheng-Min Yanga, Jamieson M. Brechtla, Kashif Nawaza. A Comprehensive Review on Regeneration Strategies for Direct Air Capture. *OSTI.GOV – Office of Scientific and Technical Information, U.S. Department of Energy*. Oak Ridge National Laboratory, 2023. 29 pages. URL: https://www.osti.gov/pages/servlets/purl/2203824?utm_source=copilot.com
34. Сердюк О. О., Ткачук В. М., Трус І. М. Активоване вугілля в якості сорбенту в очистці води: матеріали VIII Всеукраїнської науково-практичної Інтернет–конференції “Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку” (Ірпінь, 12-20 листопада 2018). Ірпінь: Національний університет ДФС України, 2018. С 276–279.
35. Спосіб регенерації суміші активованого вугілля та кізельгуру від органічних забруднювачів: пат. 134391 Україна. С01В 32/30, С01В 32/36, В01J 20/34. № u201812909; Завд. 26.12.2018; опубл. 10.05.2019, Блюд. № 9.
36. Панасенко В. Ф., Яцюк Л. А., Мотронюк Т. І., Косогін О. В., Бик М. В., Фатеев Ю. Ф. Технологія нанесення гальванічних покриттів: метод. вказівки до виконання лаб. робіт. Частина 1, Захисні і захисно-декоративні покриття. Київ : Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», 2011. 64 с.
37. Донченко М. І. Екологічна безпека гальванотехніки. Стічні води. Механічна та сорбційна очистка [Електронний ресурс] : підручник для студ. спеціалізації «Електрохімічні технології неорганічних та органічних матеріалів». Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. 202 с.

38. Рогов В. М. Особливості адсорбції іонів важких металів із стічних вод природним клиноптилолітом. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*. Серія: Теорія і практика будівництва. 2009. № 655. С. 242–249.
39. Худоярова О. С., Гордієнко О. А., Сидорук Т. І., Тітов Т. С., Ранський А. П. Модифікація поверхні сумішевих 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*. 2020. № 2 (19). С. 36–46.
40. Сакалова Г. В. Дослідження сорбційного вилучення іонів Купруму (II) з Черкаського родовища. *Вісник Хмельницького національного університету*. 2013. № 1. С. 269–271.
41. Худоярова О. С., Мельник С. А. Оцінка ступеня очистки води від купрум (II)-іонів методами аналітичної хімії. *Освіта, наука і практика: інноваційні підходи до вирішення глобальних викликів: Тези Міжнародної науково-практичної конференції присвяченої 100-річному ювілею Вінницького кооперативного інституту, 30 квітня 2025 р., Вінниця, Вінницький кооперативний інститут*. Вінниця: ВКІ, 2025. С. 20-22.
42. Авдієнко Т. М. Титриметричний аналіз. Методи осадження та комплексоутворення: метод. вказівки до лаб. практикуму з аналітичної хімії. Дніпропетровськ: ДВНЗ “УДХТУ”, 2013.
43. Бугаєвський О. А., Дрозд А. В. Науменко В. А., Юрченко О. І. Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Харків: ХДУ, 1998. 140 с.
44. Реактиви та особливо чисті речовини. Методи готування буферних розчинів : ДСТУ 8145:2015. [Чинний від 2017-01-01]. Київ : Держспоживстандарт України, 2016. 23 с. URL: https://www.ksv.biz.ua/GOST/DSTY_ALL/DSTU2/dstu_8145-2015.pdf
45. Про затвердження Державних санітарних норм та правил «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною» (ДСанПіН 2.2.4-171-10) : Наказ Міністерства охорони здоров'я України від 12.05.2010 №

400. *Законодавство України.* URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10>
46. Правила приймання стічних вод до систем централізованого водовідведення : Наказ Міністерства регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України від 01.12.2017 № 316. *Законодавство України.* URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0056-18>
47. Державні санітарні правила планування та забудови населених пунктів : Наказ Міністерства охорони здоров'я України від 19.06.1996 № 173. *Законодавство України.* URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0379-96>

ДОДАТОК А
ГДК важких металів у воді [45–47]

Назва полютанта	Клас небезпеки	ГДК, мг/л		
		у питній воді	у побутовій каналізації	у стічних водах
Меркурій	1	0,0005	0,001	0,0005
Кадмій	2	0,001	0,1	0,01
Плюмбум	2	≤ 0,01	0,1	0,01
Хром (VI)	2	0,05	0,1	0,05
Арсен (III, V)	2	0,01	0,1	0,05
Нікель	3	0,02	0,5	0,1
Кобальт	3	0,1	1,0	0,1
Купрум	3	1,0	0,5	1,0
Цинк	3	≤ 1,0	1,0	1,0
Манган	3	0,5	1,0	0,1
Залізо загальне (II, III)	3	0,2	5,0	0,3