

УДК 628.3.03+628.316.12

*Д.О. Єлатонцев^а, В.І. Супрунчук^б, А.В. Іванченко^а***КІНЕТИКА АДСОРБЦІЇ СМОЛИСТИХ РЕЧОВИН БЕНТОНІТОВОЮ ГЛИНОЮ ПРИ ОЧИЩЕННІ СТІЧНИХ ВОД КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА**^а Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське^б Національний технічний університет України «Київський політехнічний університет імені Ігоря Сікорського»

Досліджено кінетику процесу адсорбції смолистих речовин бентонітовою глиною, активованою HCl (КБ) або NaOH (ОБ), природною бентонітовою глиною окремо (ПБ) та з додаванням катіонного флокулянта Extrafloc P 70 (ПБ+Ф). Встановлено, що швидкість адсорбції смолистих речовин бентонітовою глиною зі стічних вод коксохімічного виробництва у початковий період часу (1...10 хв) лімітується зовнішньодифузійним масоперенесенням, після чого кінетика процесу переходить у внутрішньодифузійний режим. Визначено коефіцієнти зовнішнього масоперенесення смолистих речовин до поверхні бентонітової глини: $2,79 \cdot 10^2$ м/с для КБ, $2,81 \cdot 10^2$ м/с для ОБ та $3,17 \cdot 10^2$ м/с для ПБ. Показано, що тривалість адсорбції смолистих речовин суттєво залежить від гідродинамічного режиму механічного перемішування стоків з глиною. Доцільно здійснювати процес адсорбції при $Re \approx 10000$, тому що за менших значень критерію Рейнольдса потрібний ступінь перемішування стоків з глиною не досягається, а при більших значеннях Re не відбувається подальше скорочення тривалості очищення. У статичних умовах при оптимальній дозі бентонітової глини 100 мг/дм^3 і дозі Extrafloc P 70, рівній 4 мг/дм^3 , протягом 3...4 хв досягається вилучення 96% смолистих речовин.

Ключові слова: адсорбція, смолисті речовини, бентонітова глина, кінетика, коксохімічне виробництво, очищення стічних вод.

DOI: 10.32434/0321-4095-2018-121-6-113-119

Вступ

Стічні води коксохімічного виробництва забруднені смолистими речовинами, завислими речовинами і розчиненими органічними речовинами, характеризуються лужністю ($pH > 8$) та значним солемістом ($35\text{--}45 \text{ г/дм}^3$). Смолисті речовини – це масла і смоли кам'яновугільного походження (поліциклічні ароматичні вуглеводні: нафталін, метилнафталін, біфеніл тощо), які потрапляють у воду під час технологічних процесів уловлювання хімічних продуктів коксування. Граничнодопустима концентрація (ГДК) смолистих речовин у водах, що надходять на стадію біологічного очищення складає $< 25 \text{ мг/дм}^3$. Завислі речовини – це частинки коксу, графіту, напівкоксу, піщані та глинисті часточки, мінеральні вклучення вугілля, пилу. Вміст завислих речовин у випадку використання стічних вод для гасіння коксу не нормується. Феноли, ціаніди, роданіди складають органічну

частку розчинних забруднень стічних вод коксохімічного виробництва. ГДК цих поліютантів у водах, що скидаються в природні водойми є найбільш жорсткими: феноли – $0,001 \text{ мг/дм}^3$, ціаніди – $0,1 \text{ мг/дм}^3$, роданіди – $0,1 \text{ мг/дм}^3$, амоніак загальний – $0,2 \text{ мг/дм}^3$. Проблема очищення даного типу стоків вирішується комплексом фізико-хімічних, механічних і біологічних способів на установках біохімічного очищення коксохімічних підприємств [1].

У роботах [2,3] наведено огляд різних методів очищення від органічних поліютантів різних типів стічних вод на основі вітчизняного і закордонного досвіду, обґрунтовано доцільність використання бентонітової глини для ефективного вилучення смолистих речовин зі стічних вод коксохімічного виробництва. Основними перевагами використання бентонітової глини є низька собівартість процесу очищення і можливість утилізації бентонітових шламів у вироб-

ництві дорожніх покриттів.

Для розробки ефективної адсорбційної технології очищення та розрахунків основного обладнання необхідно встановити стадію масоперенесення, яка контролює швидкість процесу адсорбції смолистих речовин зі стічних вод коксохімічного виробництва.

Метою роботи є визначення основних кінетичних характеристик процесу адсорбції смолистих речовин бентонітовою глиною і дослідження впливу гідродинамічного режиму на швидкість процесу адсорбції.

Методика експерименту

У дослідженні використовували стічні води, що надходять на установку біохімічного очищення ПрАТ «Дніпровський КХЗ» з вмістом забруднюючих речовин, мг/дм³: смолисті речовини – 265; завислі речовини – 520; ХСК – 4800; феноли – 395; амоніак загальний – 234; ціаніди – 27; роданіди – 381. Як реагенти використовували природну лужну бентонітову глину (ТУ У 320.00136751.032-1999) і катіонний флокулянт на основі поліакриаміду Extrafloc P 70 (ТУ У 24.1-19155069-014-2011). Скорочення (ПБ) і (ПБ+Ф) означають використання природної лужної бентонітової глини окремо і з додаванням Extrafloc P 70, відповідно.

Кислотна активація зразків бентонітової глини проводилась у такій послідовності. 200 см³ 0,4 М розчину HCl додавали до 50 г природної лужної бентонітової глини. Суміш перемішували з інтенсивністю 200 об./хв протягом 3 год. Після цього суміш центрифугували протягом 15 хв при частоті обертів 1500 об./хв. Потім активований зразок промивали декілька разів дистильованою водою до досягнення рН \approx 7 та зникнення залишкової концентрації іонів Cl⁻ (відсутність осаду при додаванні 1,7% розчину AgNO₃). Одержаний зразок кислотного-модифікованого бентоніту (КБ) висушували у сушильній шафі при температурі 373 К протягом 2 год [4].

Основна активація виконувалась наступним чином. Зразок природної лужної бентонітової глини масою 40 г перемішували із 200 см³ 0,4 М розчином NaOH протягом 3 год. Масове співвідношення глина:розчин лугу дорівнювало 1:5. Частота обертів мішалки – 200 об./хв. Потім суміш поміщали у центрифугу на 15 хв, задавали інтенсивність 1500 об./хв, після чого активований бентоніт промивали дистильованою водою до досягнення нейтральної реакції розчину (рН \approx 7). Одержаний зразок основно-модифікованого бентоніту (ОБ) висушували у сушильній шафі при температурі 373 К протягом 2 год [4].

Процес адсорбції смолистих речовин у статичних умовах виконували у реакторі об'ємом 0,5 дм³ за інтенсивності перемішування 50...400 об./хв; доза бентонітової глини – 100 мг/дм³. Адсорбент застосували як з додаванням флокулянта (ПБ+Ф), так і окремо (ПБ), доза Extrafloc P 70 становила 4 мг/дм³. Процес адсорбції на бентонітової глині здійснювали протягом 20 хв (при додаванні флокулянта – до моменту утворення осаду). Після цього оброблену воду аналізували на вміст смолистих речовин. Концентрацію смолистих речовин у стічних водах визначали стандартним фотометричним методом після екстрагування толуолом (методика виконання вимірювання масової концентрації речовин (масел і смол), що екстрагуються в стічних і технологічних водах коксохімічного виробництва фотометричним методом: МВВ № 63.08. – Х.: УХІН, 2008). Для вимірювання оптичної густини екстракту використовували фотоелектричний концентраційний колориметр КФК-02.

Для дослідження впливу гідродинаміки на ефективність очищення стічних вод при сумісному застосуванні бентонітової глини та флокулянта застосовували оптимальні дози цих речовин, встановлені у попередньому дослідженні [3].

Визначення меж зовнішньої та внутрішньої дифузії при адсорбції смолистих речовин бентонітовою глиною (ПБ, КБ, ОБ) виконано за методикою [5]. У випадку застосування ПБ+Ф механізм очищення ускладнювався флокуляцією частинок глини. Методика заснована на тому, що рішення системи рівнянь, які описують зовнішньодифузійну кінетику адсорбції речовини з постійного замкнутого об'єму (в умовах, коли за мірою наближення до адсорбційної рівноваги концентрація розчину поступово зменшується), дозволяє отримати рівняння, яке пов'язує відносно наближення адсорбції до рівноваги з безрозмірною величиною T , пропорційною часу протікання процесу τ :

$$T = \Lambda \cdot \beta \cdot \tau, \quad (1)$$

де β – коефіцієнт зовнішнього масообміну, який характеризує швидкість поглинання речовини одиницею об'єму адсорбента, с⁻¹; $\Lambda = (V_3/V_p + 1/K_r)$; V_3 – загальний об'єм, який займає адсорбент, м³; V_p – об'єм розчину, м³; K_r – константа Генрі, г/г.

Для визначення безрозмірного параметра T використано рівняння:

$$T = -\ln(1 - \gamma), \quad (2)$$

де γ – ступінь відносної адсорбції, $\gamma = \Gamma / \Gamma_{\infty}$; Γ – значення адсорбції смолистих речовин, моль/г; Γ_{∞} – граничне значення адсорбції смолистих речовин, моль/г.

Поки графік залежності T від τ дійсно є прямою, швидкість адсорбції лімітується зовнішнім масоперенесенням.

Зв'язок коефіцієнта зовнішнього масообміну із гідродинамічними та дифузійними критеріями Рейнольдса, Нуссельта і Прандтля виражається емпіричною залежністю [5]:

$$Nu = 0,504 \left(\frac{\varepsilon d_3^4}{\nu^3} \right) Pr^{0,333}, \quad (3)$$

де ε – питома енергія дисипації (розсіювання), яка витрачається на перемішування одиниці маси рідини з адсорбентом, Вт/кг; ν – кінематичний коефіцієнт в'язкості рідини, м²/с; d_3 – діаметр зерна адсорбенту, м; $Pr = \nu / D_C$ – критерій Прандтля; D_C – коефіцієнт молекулярної дифузії смолистих речовин в розчині, см²/с.

Коефіцієнт молекулярної дифузії смолистих речовин розраховано за рівнянням Уїлкі та Чанга [6]:

$$D_C = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} T (XM)^{0,5}}{\mu V_M^{0,6}}, \quad (4)$$

де T – температура, К; X – безрозмірний параметр асоціації молекул у розчиннику (якщо розчинником є вода, $X=2,6$); M – молярна маса поліюганта, моль/г; μ – кінематичний коефіцієнт в'язкості розчинника, мПа·с; V_M – молярний об'єм поліюганта при його нормальній температурі кипіння, см³/моль.

Значення питомої енергії дисипації в одиниці маси рідини, що перемішувалась, розраховано за формулою [6]:

$$\varepsilon = \frac{N}{V\rho}, \quad (5)$$

де N – потужність, що витрачається на перемішування, Вт; ρ – середня густина суспензії, кг/м³; V – об'єм рідини, що перемішується, м³.

Потужність, що витрачається на перемішування, розраховано за формулою [6]

$$N = K_N n p n^3 d_M^5, \quad (6)$$

де K_N – критерій потужності, який залежить від

критерія Рейнольдса; $K_N=0,94$; d_M – діаметр мішалки, м; n – частота обертів мішалки, с⁻¹.

Оскільки $Nu = \beta^* d_3 / D_C$, то отримано наступний вираз [5]:

$$\beta^* = \frac{0,504 D_M}{d_3} \left(\frac{\varepsilon d_3^4}{\nu^3} \right)^{0,206} Pr^{0,333}, \quad (7)$$

де β^* – коефіцієнт зовнішнього масоперенесення, котрий характеризує швидкість поглинання речовини одиницею поверхні адсорбента, м/с.

Критерій Рейнольдса розраховано за формулою [6]

$$Re = \frac{n d_M^2 \rho}{\mu}. \quad (8)$$

Значення адсорбції Γ (моль/г) визначали за рівнянням:

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c)V}{m}, \quad (9)$$

де V – об'єм стічної води, дм³; m – маса бентонітової глини, г; c_0 – вихідна концентрація смолистих речовин, моль/дм³; c – залишкова концентрація смолистих речовин (рівноважна концентрація), моль/дм³.

Адсорбцію смолистих речовин на поверхні природної бентонітової глини описували ізотермою Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bc}{1 + bc}, \quad (10)$$

де Γ_{∞} – граничне значення адсорбції, моль/г; b – константа рівноваги адсорбції; c – залишкова концентрація смолистих речовин (рівноважна концентрація), моль/дм³.

Для розрахунків прийнято, що молярна маса смолистих речовин становить 130 г/моль (як середнє значення молярних мас основних компонентів – поліциклічних ароматичних вуглеводнів, з урахуванням правила адитивності) [7,8]. Для розрахунку коефіцієнта β^* за формулою (7) використані значення наступних величин: середня густина смолистих речовин (при $T_{кип}=491$ К) $\rho_{ср}=0,685$ г/см³ [7]; середній молярний об'єм смолистих речовин $V_M=190$ см³/моль; коефіцієнти в'язкості стічних вод (при $T=323$ К): динамічний – $\mu=0,774$ мПа·с; кінематичний – $\nu=0,779 \cdot 10^{-6}$ м²/с [3]; коефіцієнт молекулярної дифузії смолистих речовин зі стічних вод до бенто-

нітової глини (при $T=323$ К) $D_{CF}=9,07 \cdot 10^{-6}$ см²/с; потужність на перемішування рідини $N=0,0125$ Вт; питома енергія дисипації рідини, що перемішувалась, $\varepsilon=0,025$ Вт/кг; критерій Прандтля $Pr=0,086$. Діаметр частинок (полютант-вмісних агрегатів) d_s був визначений методом седиментаційного аналізу [3].

Результати та обговорення

У коксохімічному виробництві, рідкі відходи забруднені смолистими речовинами, перед біологічним очищенням піддають безреагентній флоатації, внаслідок недосконалості якої вміст смолистих речовин залишається на високому рівні. В результаті цього води, які подаються на мокре гасіння коксу, містять надмірну кількість токсичних сполук, що зумовлює значне забруднення повітряного басейну. Вміст смолистих речовин в умовно очищених стоках перед стадією біологічного очищення не повинен перевищувати 25 мг/дм³, а на разі він коливається на рівні 138 мг/дм³, тому існує необхідність в розробці нової технології вилучення вказаних забруднюючих агентів.

Залежність концентрації смолистих речовин від дози природної бентонітової глини при тривалості контактування 20 хв наведено на рис. 1.

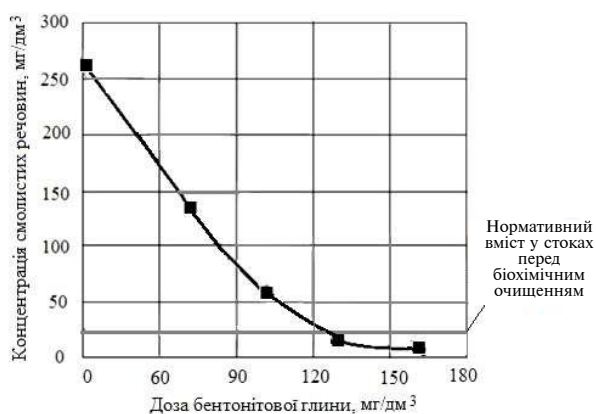


Рис. 1. Залежність концентрації смолистих речовин від дози природної бентонітової глини при тривалості контактування 20 хв

З рис. 1 видно, що при використанні природної бентонітової глини у кількості 130 мг/дм³ відбувається доведення концентрації смолистих речовин до нормативного показника <25 мг/дм³.

Ізотерма адсорбції смолистих речовин на поверхні бентонітової глини надана на рис. 2.

На основі експериментальних даних за рівнянням (1) визначено залежності безрозмір-

ного параметра T від τ для випадку адсорбції смолистих речовин бентонітовою глиною зі стічних вод коксохімічного виробництва (рис. 3).

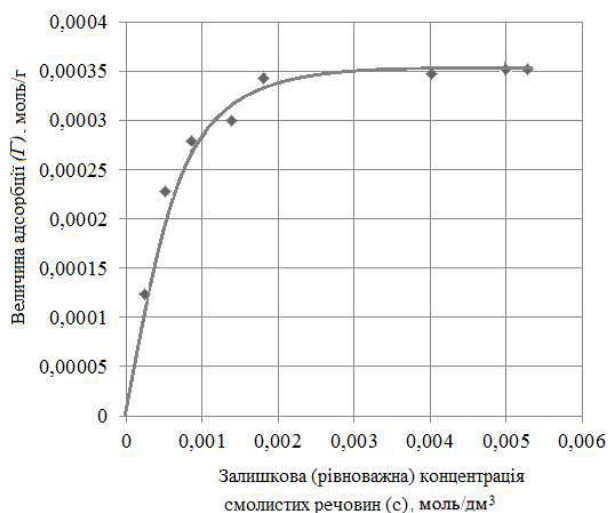
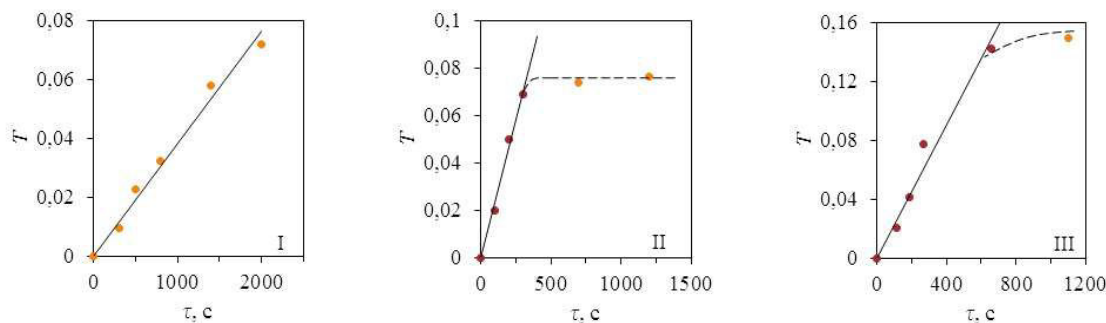


Рис. 2. Ізотерма адсорбції смолистих речовин на поверхні природної бентонітової глини

На рис. 3 штрихом виділено ділянку, в якій швидкість масоперенесення перестає визначатись зовнішньою дифузиею і переходить у внутрішню. Таким чином, час, протягом якого процес адсорбції лімітується зовнішньою дифузиею становить 300 с (КБ) і 600 с (ОБ). Протягом цього часу загальна швидкість поглинання смолистих речовин частинкою бентонітової глини визначається швидкістю дифузії крізь приграничний шар рідини (шар Нернста), тобто зовнішньою за відношенням до адсорбенту дифузиею речовини (або зовнішнім масоперенесенням). До тих пір, поки загальну швидкість процесу визначає опір зовнішньому масоперенесенню, процес можна інтенсифікувати збільшуючи інтенсивність перемішування стічної води та турбулентність її течії. По завершенні цього періоду кінетика адсорбції смолистих речовин починає визначатись внутрішньодифузійним масоперенесенням. Масоперенесення при адсорбції смолистих речовин переходить у режим внутрішньодифузійної кінетики за найбільш короткий проміжок часу (≈ 5 хв) при використанні КБ.

При адсорбції однієї молекули смолистих речовин на поверхні глини відбувається витіснення від 2 до 4 молекул води, утримуваних за рахунок водневих зв'язків. За нашими розрахунками, чиста теплота адсорбції першого шару

Рис. 3. Залежність T від τ для кінетики адсорбції смолистих речовин на бентонітовій глині: I – ПБ; II – КБ; III – ОБ

молекул смолистих речовин на поверхні ПБ становить 8,1 кДж/моль, в той час, як теплота адсорбції першого шару молекул води – 6,3 кДж/моль [9]. Таким чином, процес адсорбції смолистих речовин на природній бентонітовій глині є енергетично вигідним.

У випадку застосування ПБ час переходу масоперенесення у режим внутрішньодифузійної кінетики (протягом всього експерименту) визначити не вдалося, що може свідчити про те, що адсорбція смолистих речовин на природній бентонітовій глині відбувається тільки на поверхні частинок, але не у міжшаровому просторі. У випадку адсорбції на активованих адсорбентах (КБ, ОБ) внутрішньодифузійне масоперенесення напевне відбувається у міжшаровому (міжпакетному) просторі мінералу, який розширився в результаті оброблення глини розчинами кислоти або лугу. При цьому, час адсорбції при застосуванні КБ зменшується до 5 хв, при застосуванні ОБ – до 10 хв. Але таке скорочення часу сорбції не виправдане з точки зору витрат на активацію глини.

Залежність β^* від діаметра політант-вмісних агрегатів бентонітової глини наведено у таблиці.

Дані таблиці доводять, що поверхневий коефіцієнт зовнішнього масоперенесення несуттєво залежить від розмірів частинок бентонітової глини. При збільшенні радіусу частинок глини коефіцієнт β^* зменшується тому, що при цьому зменшується сумарна зовнішня поверхня частинок. З формули (9) логічно припустити, що β^* найбільш суттєво залежить від гідродинамічних умов перебігу адсорбції та від фізико-хімічних властивостей водного середовища, які при виконанні даного дослідження підтримувались сталими.

Залежність поверхневого коефіцієнта зовнішнього масообміну від діаметра політант-вмісних агрегатів бентонітової глини

Типи глини	d_3 , мкм	$\beta^* \cdot 10^{-2}$, м/с
ПБ	26	3,61
	28	3,56
	30	3,51
	32	3,48
	40	3,34
	46	3,26
	48	3,24
	54*	3,17
КБ	34	3,44
	38	3,37
	42	3,31
	46	3,26
	58	3,13
	74	2,99
	82	2,95
	94	2,88
	112*	2,79
ОБ	32	3,48
	36	3,40
	40	3,34
	44	3,29
	54	3,17
	70	3,03
	78	2,97
	92	2,89
	108*	2,81

Примітка: зірочками біля чисел виділено переважний діаметр частинок.

На рис. 4 наведено результати адсорбційного очищення стічних вод коксохімічного виробництва від смолистих речовин при використанні бентонітової глини різних типів.

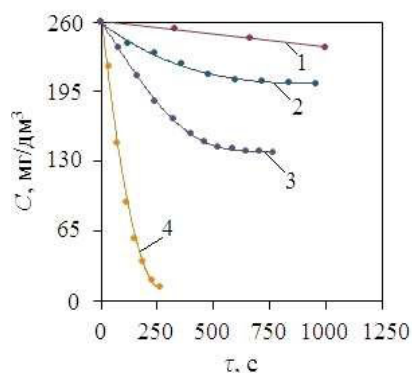


Рис. 4. Залежність C від τ при видаленні смолистих речовин з використанням бентонітових глин: 1 – ПБ; 2 – КБ; 3 – ОБ; 4 – Б+Ф

Дані рис. 4 свідчать, що при використанні Б+Ф процес вилучення смолистих речовин, при якому частинки бентонітової глини з адсорбованими поліютантами за рахунок флокуляції утворюють поліютант-вмісні агрегати, триває до 4 разів менше, ніж у випадку застосування ПБ, і у 3,0...3,5 рази коротше, ніж при використанні зразків активованої глини (КБ і ОБ). Також встановлено, що нормативний вміст смолистих речовин при застосуванні Б+Ф досягається за час < 4 хв. При використанні інших адсорбентів тривалість досягнення нормативного вмісту смолистих речовин становить > 25 хв.

Вплив гідродинамічного режиму перемішування стічної води на очищення від смолистих речовин при застосуванні Б+Ф наведено на рис. 5.

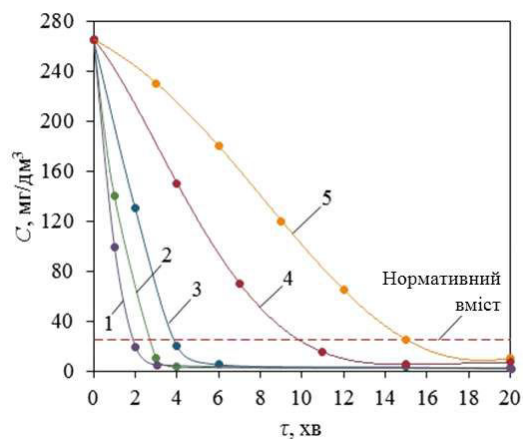


Рис. 5. Залежність вмісту смолистих речовин C від тривалості очищення τ при різній інтенсивності перемішування за температури 323 К: 1 – 400 об./хв ($Re=17320$); 2 – 300 об./хв ($Re=12990$); 3 – 200 об./хв ($Re=8660$); 4 – 100 об./хв ($Re=4330$); 5 – 50 об./хв ($Re=2165$)

Згідно з рис. 5, ефективність вилучення смолистих речовин при застосуванні ПБ+Ф суттєво залежить від інтенсивності перемішування. При цьому, збільшення турбулізації гідродинаміки перемішування скорочує час, необхідний для досягнення нормативного вмісту поліютанту з 15 хв при ламінарному режимі до 2 хв при турбулентному. Це, в свою чергу свідчить, що процес очищення при використанні комбінації ПБ+Ф відбувається у режимі зовнішньодифузійної кінетики.

У випадку ламінарного режиму перемішування ($Re < 2300$) зменшення концентрації поліютанту внаслідок адсорбції вирівнюється у напрямку градієнта потоку з невеликою швидкістю. Час досягнення нормативного вмісту смолистих речовин становить 15 хв. Збільшення швидкості потоку при перехідному режимі ($2300 < Re < 8660$) викликає інтенсивне перемішування усєї маси рідини. При цьому, в усюму об'ємі рідини концентрація поліютанту залишається практично однаковою. Тривалість досягнення нормативного вмісту поліютанту становить 5...14 хв. Технологічно доцільний гідродинамічний режим для очищення бентонітовою глиною і флокулянтном відповідає перехідним та помірно-турбулентним значенням ($Re=8660...12990$ або 200...300 об./хв). За таких умов досягається високий ступінь вилучення смолистих речовин за короткий проміжок часу (180...250 с), що дозволяє заощаджувати енергоресурси на очищення. Збільшення інтенсивності перемішування до значень $Re > 13000$ призводить до перевитрат енергоресурсів при незначному скороченні тривалості очищення (до 120 с). Найбільш доцільна інтенсивність перемішування, яка відповідає $Re \approx 10000$, рекомендована до промислового впровадження для очищення стічних вод коксохімічного виробництва від смолистих речовин в апаратах з механічними перемішувачами пристроями.

Висновки

1. Інтервал часу, протягом якого швидкість процесу адсорбції смолистих речовин модифікованими бентонітовими глинами визначається зовнішньо дифузійним масоперенесенням, становить, s^{-1} : КБ – 300; ОБ – 600. По завершенні даного проміжку часу швидкість адсорбції поліютанту лімітується внутрішньодифузійним масоперенесенням. Адсорбція смолистих речовин протягом перших 600 с після початку процесу відбувається на поверхні частинок ПБ.

2. Адсорбційне-флокуляційне очищення стічних вод коксохімічного виробництва від

смолистих речовин природною бентонітовою глиною в присутності Extrafloc P 70 протягом перших 240 с процесу протікає у зовнішньодифузійному режимі. За таких умов підвищення турбулізації гідродинамічних потоків рідини при $Re \approx 10000$ забезпечує досягнення нормативного вмісту смолистих речовин за 180...250 с. Ступінь очищення води від смолистих речовин становить $\approx 96\%$.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Amjad Z. The science and technology of industrial water treatment. – Taylor & Francis Group, 2010. – 532 p.
2. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review / De Gisi S., Lofrano G., Grassi M., Notarnicola M. // *Sustainable Materials and Technologies*. – 2016. – Vol.9. – P.10-40.
3. Yelatontsev D., Suprunchuk V., Voloshyn M. Sedimentation of pollutant-containing aggregates during purification of wastewater from coking plants // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2017. – Vol.6. – No. 10 (90). – P.38-44.
4. Owabor C.N., Ono U.M., Isuekevbo A. Enhanced sorption of naphthalene onto a modified clay adsorbent: effect of acid, base and salt modifications of clay on sorption kinetics // *Advances in Chemical Engineering and Science*. – 2012. – Vol.2. – P.330-335.
5. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, И.Г. Рода. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
6. Cheremisinoff N.P. Handbook of water and wastewater treatment technologies. – Butterworth-Heinemann, 2002. – 654 p.
7. Identification and removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater treatment processes from coke production plants / Zhang W., Wei C., Yan B., et al. // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2013. – Vol.20 (9). – P.6418-6432.
8. The behaviors and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a coking wastewater treatment plant / Zhang W., Wei C., Chai X., et al. // *Chemosphere*. – 2012. – Vol.88. – P.174-182.
9. Auerbach S.M., Carrado K.A., Dutta P.K. Handbook of layered materials. – Marcel Dekker, 2004. – 659 p.

Надійшла до редакції 19.04.2018

THE KINETICS OF ADSORPTION OF RESINOUS SUBSTANCES ON BENTONITE CLAY IN THE TREATMENT OF WASTEWATERS OF COKE PRODUCTION

D.O. Yelatontsev ^a, V.I. Suprunchuk ^b, A.V. Ivanchenko ^a

^a Dnipro State Technical University, Kamianske, Ukraine

^b National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, Ukraine

The kinetics of adsorption of resinous substances on bentonite clay has been investigated. Natural bentonite clay (NB) was used both without any activation and with the addition of the cationic flocculant Extrafloc P 70 (NB+F). Also, bentonite clay was activated by HCl (AcB) or by NaOH (AlB). It was established that the rate of the adsorption of resinous substances on bentonite clay from the coke wastewaters is determined by external diffusion mass transfer in the initial period of time (1...10 min); then, the kinetics of the process corresponds to the internal diffusion region. The coefficients of external mass transfer of resinous substances to the surface of bentonite clay are stated to be $2.79 \cdot 10^2$ m/s, $2.81 \cdot 10^2$ m/s and $3.17 \cdot 10^2$ m/s for AcB, AlB and NB, respectively. It was shown that the duration of the adsorption of resinous substances significantly depends on the hydrodynamic regime of mechanical mixing of wastewater by clay. It is advisable to carry out the adsorption process at $Re \approx 10,000$, since the desired degree of mixing of wastewater by clay is not achieved at lower values of the Reynolds criterion and there is no further reduction of the purification time at higher values of Re. It is possible to extract 96% of resinous substances from wastewater in static conditions during 3...4 min at optimal doses of bentonite clay (100 mg/dm^3) and Extrafloc P 70 (4 mg/dm^3).

Keywords: adsorption; resinous substances; bentonite clay; kinetics; coke production; wastewater treatment.

REFERENCES

1. Amjad Z., *The science and technology of industrial water treatment*. Taylor & Francis Group, 2010. 532 p.
2. De Gisi S., Lofrano G., Grassi M., Notarnicola M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review. *Sustainable Materials and Technologies*, 2016, vol. 9, pp. 10-40.
3. Yelatontsev D., Suprunchuk V., Voloshyn M. Sedimentation of pollutant-containing aggregates during purification of wastewater from coking plants. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2017, vol. 6, no. 10(90), pp. 38-44.
4. Owabor C.N., Ono U.M., Isuekevbo A. Enhanced sorption of naphthalene onto a modified clay adsorbent: effect of acid, base and salt modifications of clay on sorption kinetics. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2012, vol. 2, no. 3, pp. 330-335.
5. Koganovskii A.M., Klimenko N.A., Levchenko T.M., Rода I.G., *Adsorbtsiya organicheskikh veshchestv iz vody* [Adsorption of organic substances from water]. Khimiya, Leningrad, 1990. 256 p. (in Russian).
6. Cheremisinoff N.P., *Handbook of water and wastewater treatment technologies*. Butterworth-Heinemann, 2002. 654 p.
7. Zhang W., Wei C., Yan B., Feng C., Zhao G., Lin C., Yuan M., Wu C., Ren Y., Hu Y. Identification and removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater treatment processes from coke production plants. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, vol. 20, pp. 6418-6432.
8. Zhang W., Wei C., Chai X., He J., Cai Y., Ren M., Yan B., Peng P., Fu J. The behaviors and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a coking wastewater treatment plant. *Chemosphere*, 2012, vol. 88, pp. 174-182.
9. Auerbach S.M., Carrado K.A., Dutta P.K., *Handbook of layered materials*. Marcel Dekker, 2004. 659 p.