

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

На правах рукопису

**Сакалова Галина Володимирівна**

УДК 504.4.054+66.081.3+661.183

**НАУКОВО – ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ КОМБІНОВАНИХ ПРОЦЕСІВ  
ОЧИЩЕННЯ ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ  
ПРИРОДНИХ СОРБЕНТІВ**

21.06.01 – Екологічна безпека

Дисертація  
на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Науковий консультант –  
доктор технічних наук,  
професор **Мальований М. С.**

**Львів-2016**

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ .....	9
ВСТУП .....	11
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ З ПРОБЛЕМИ ВИКОРИСТАННЯ ГЛИНИСТИХ СОРБЕНТІВ ДЛЯ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЕКОЛОГІЧНО ПРИЙНЯТНОГО СТАНУ ВОДОЙМ .....	20
1.1. Проблеми забруднення рідинного середовища .....	20
1.2. Аналіз джерел та видів забруднень водних середовищ .....	27
1.2.1. Проблема забруднення природних водойм нафтою та її похідними .....	28
1.2.2. Методи очищення забруднених нафтопродуктами вод .....	30
1.2.3. Забруднення рідинних середовищ сполуками азоту .....	36
1.2.4. Аналіз методів очищення міських стоків від азотовмісних сполук .....	40
1.2.5. Забруднення водного середовища іонами важких металів .....	46
1.2.6. Аналітичний огляд методів очищення стічних вод від іонів важких металів .....	48
1.3. Аналіз сировинної бази та фізико - хімічних властивостей природних сорбентів .....	53
1.3.1. Природні цеоліти .....	53
1.3.2. Бентоніти і палигорськіти .....	56
1.3.3. Глауконіти .....	60
1.3.4. Характеристика черепашника .....	61
1.4. Використання синтетичних та модифікованих природних матеріалів у іонообмінних процесах .....	61
1.4.1. Синтетичні цеоліти .....	62
1.4.2. Синтетичні органічні іоніти .....	64
1.4.3. Модифіковані природні сорбенти .....	67
1.5. Осадження і регенерація сорбентів після використання .....	70

	3
1.6. Вимоги до якості очищеної води .....	73
1.6.1. Види забруднень, що підлягають очищенню.....	73
1.6.2. Характеристика стічних вод промислових підприємств .....	74
1.6.3. Загальні вимоги до складу та властивостей стічних вод, які скидаються у міську каналізацію .....	77
1.7. Цілі та завдання досліджень .....	79
РОЗДІЛ 2. АНАЛІЗ ОБ'ЄКТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ, АДАПТАЦІЯ МЕТОДИК ДО АНАЛІЗІВ ТА УМОВ ДОСЛІДЖЕНЬ .....	83
2.1. Класифікація об'єктів очищення та використаних адсорбентів ...	83
2.2. Дослідження властивостей та особливостей будови модифікованих природних глинистих мінералів .....	85
2.2.1. Методика модифікування бентоніту хлоридом заліза (III).....	86
2.2.2. Методика визначення вмісту іонів заліза $Fe^{3+}$ в кислотному розчині, який застосовувався для модифікації бентонітів.....	86
2.2.3. Методика гідрофобізації досліджуваних зразків .....	91
2.2.4. Визначення питомої поверхні та насипної густини сорбенту .....	92
2.2.5. Дослідження сорбційних властивостей дисперсних сорбентів відносно емульгованих нафтопродуктів в статичних умовах .....	95
2.3. Методики та експериментальні установки з дослідження адсорбційних процесів	96
2.3.1. Дослідження механізму сорбції іонів амонію з водних середовищ	96
2.3.2. Методика та експериментальна установка з дослідження іонообмінних процесів та подальшою регенерацією адсорбенту	98
2.3.3. Методика та експериментальна установка з дослідження вилучення іонів важких металів природними адсорбентами .....	100
2.4. Фізико-хімічні характеристики забруднювачів та адаптація методик визначення їх вмісту в стічних водах до умов експериментів .....	101
2.4.1. Дослідження вмісту нафтопродуктів у воді та ступінь їх вилучення .....	101

	4
2.4.2. Дослідження сорбційних властивостей гідрофобізованих сорбентів щодо плаваючих нафтових плівок .....	102
2.4.3. Методики вимірювання та аналізу фізико-хімічних показників об'єкту дослідження амонійного забруднення .....	103
2.4.4. Визначення вмісту іонів амонію спектрофотометричним методом	104
2.4.5. Методика визначення вмісту іонів хлору .....	107
2.4.6. Методики аналізу карбонат- та гідрокарбонат- іонів за умови їх сумісної присутності .....	108
2.4.7. Визначення вмісту іонів важких металів у розчинах .....	110
2.5. Дослідження стадій очищення рідинних середовищ від механічних домішок та відпрацьованих сорбентів .....	113
2.5.1. Дослідження кінетики осадження відпрацьованих сорбенту .....	114
2.5.2. Регенерація концентрованих амонійних стоків реагентним методом .....	116
2.6. Висновки до розділу 2 .....	117
<b>РОЗДІЛ 3. ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ КОМБІНОВАНИХ ПРОЦЕСІВ ІНТЕГРОВАНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ОЧИЩЕННЯ ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ПРИРОДНИХ СОРБЕНТІВ .....</b>	<b>119</b>
3.1. Загальна характеристика процесів інтегрованих технологій .....	119
3.2. Дослідження стадії адсорбції в умовах ідеального перемішування	123
3.2.1. Аналіз відомих ізотерм адсорбції .....	124
3.2.2. Ідентифікація експериментальних ізотерм теоретичним моделям.	128
3.2.3. Моделювання кінетики іонного обміну .....	129
3.3. Моделювання іонообмінного процесу в умовах ідеального витіснення .....	137
3.4. Аналіз зміни фізико-хімічних властивостей природних сорбентів в процесі їх модифікування .....	138
3.4.1. Рентгенофазовий аналіз .....	138
3.4.2. Аналіз рельєфу поверхні сорбентів .....	142

	5
3.4.3. Аналіз площі питомої поверхні та насипної густини сорбентів ....	144
3.4.4. Термогравіметричні дослідження сорбентів .....	145
3.5. Термогравіметричний аналіз осадженого концентрату іонного обміну .....	152
3.6. Висновки до розділу 3 .....	157
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ОСНОВНИХ ПРОЦЕСІВ ІНТЕГРОВАНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ОЧИЩЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ТА СТИЧНИХ ВОД ВІД НАФТОПРОДУКТІВ ДИСПЕРСНИМИ СОРБЕНТАМИ .....	
	159
4.1. Дослідження процесу модифікування природних сорбентів (1 стадія інтегрованої технології) .....	159
4.2. Дослідження процесу гідрофобізації природних сорбентів (2 стадія інтегрованої технології) .....	161
4.3. Дослідження сорбції вуглеводнів на природних та модифікованих глинистих сорбентах (3 стадія інтегрованої технології, варіант очищення стічних вод) .....	162
4.3.1. Визначення оптимального співвідношення «тверда фаза - рідина»	163
4.3.2. Визначення оптимальної температури процесу сорбції .....	165
4.3.3. Визначення та аналіз ізотерм сорбції нафтопродуктів природними та модифікованими сорбентами в статичних умовах .....	166
4.4. Дослідження сорбції нафтопродуктів з поверхні води гідрофобізованими сорбентами (3 стадія інтегрованої технології, варіант очищення поверхневих вод) .....	177
4.4.1. Дослідження сорбційної ємності сорбентів .....	178
4.4.2. Залежність сорбційної ємності від фракційного складу та вмісту гідрофобізатора .....	179
4.5. Принципи реалізації інтегрованих технологій очищення поверхневих та стічних вод від нафтопродуктів дисперсними сорбентами .....	182
4.5.1. Технологія очищення стічних вод, забруднених нафтопродуктами	182

4.5.2.	Технологія очищення поверхневих вод від нафтопродуктів із застосуванням гідрофобізованих сорбентів .....	187
4.6.	Шляхи утилізації відпрацьованих сорбентів .....	188
4.7.	Висновки до розділу 4 .....	189
РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ СТАДІЙ ІНТЕГРОВАНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ АМОНІЮ З ВИКОРИСТАННЯМ ПРИРОДНИХ ДИСПЕРСНИХ СОРБЕНТІВ .....		191
5.1.	Дослідження процесу адсорбції солей амонію природними дисперсними сорбентами (1 стадія інтегрованої технології) .....	192
5.1.1.	Встановлення механізму процесу .....	192
5.1.2.	Дослідження кінетики адсорбції .....	195
5.1.3.	Експериментальні дослідження рівноваги адсорбції .....	198
5.1.4.	Визначення сталих рівноваги іонного обміну процесу іонообмінної сорбції іонів амонію .....	204
5.2.	Дослідження гравітаційного очищення стоків від механічних домішок та відпрацьованих сорбентів .....	209
5.3.	Принципи реалізації інтегрованої технології очищення стоків шляхом адсорбції іонів амонію природними дисперсними сорбентами .....	216
5.4.	Використання відпрацьованих сорбентів у виробництві добрив пролонгованої дії.....	219
5.5.	Висновки до розділу 5 .....	221
РОЗДІЛ 6. ДОСЛІДЖЕННЯ КОМБІНОВАНИХ ПРОЦЕСІВ ІОНООБМІННОГО ОЧИЩЕННЯ СТОКІВ ВІД ІОНІВ АМОНІЮ .....		223
6.1.	Дослідження стадії концентрування іонів амонію (1 стадія інтегрованої технології) .....	223
6.1.1.	Визначення ємності іонообмінних матеріалів, які використовувались для очищення синтетичних стоків різного складу .....	223

6.1.2.	Дослідження впливу швидкості прокачування на ємність катіоніту КУ-2-8 .....	228
6.1.3.	Порівняння селективності іонообмінних матеріалів до вилучення іонів амонію .....	228
6.1.4.	Використання електропровідності для дослідження процесу насичення іонообмінних матеріалів .....	231
6.1.5.	Моделювання процесу насичення іонообмінних матеріалів.....	234
6.2.	Дослідження стадії регенерації із отриманням концентрованого амонійного розчину (2 стадія інтегрованої технології) .....	236
6.2.1.	Дослідження регенерації іонообмінних матеріалів .....	236
6.2.2.	Дослідження впливу складу регенераційного розчину на регенерацію катіоніту КУ-2-8 .....	240
6.2.3.	Дослідження впливу рН регенераційного розчину на хід регенерації природного цеоліту .....	243
6.3.	Дослідження інтегрування процесів адсорбції та регенерації з ціллю оптимізації технологій очищення реальних міських стоків	245
6.4.	Дослідження стадії хімічного осадження концентрованих амонійних стоків (3 стадія інтегрованої технології) .....	251
6.4.1.	Характеристика модельних розчинів .....	251
6.4.2.	Результати аналізу проб на вміст залишкових іонів $\text{NH}_4^+$ в концентрованих розчинах .....	252
6.4.3.	Результати аналізу проб на вміст залишкових фосфат-іонів в розчинах .....	255
6.5.	Принципи реалізації інтегрованої технології очищення стічних вод від іонів амонію шляхом попереднього концентрування сорбентами .....	258
6.5.1.	Загальна стратегія очищення стоків з використанням комбінації іонообмінних та біологічних процесів .....	258
6.5.2.	Можливості застосування іонного обміну разом з реагентним осадженням .....	259

	8
6.6. Висновки до розділу 6 .....	261
РОЗДІЛ 7. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ІНТЕГРОВАНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ.....	262
7.1. Дослідження процесу адсорбції іонів важких металів природними дисперсними сорбентами (1 стадія інтегрованої технології) .....	262
7.1.1. Дослідження сорбції іонів важких металів на природному сорбенті в статичних та динамічних умовах .....	262
7.1.2. Ізотерми сорбції важких металів з водного середовища .....	269
7.2. Дослідження процесу флокуляційного осадження відпрацьованих адсорбентів (2 стадія інтегрованої технології) .....	275
7.3. Принципи реалізації інтегрованої технології очищення стоків від важких металів адсорбцією природними дисперсними сорбентами з подальшим їх флокуляційним осадженням .....	280
7.4. Висновки до розділу 7 .....	284
ОСНОВНІ ВИСНОВКИ ТА РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ.....	286
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ .....	289
ДОДАТКИ .....	320



## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

<i>A</i>	Адсорбція, мг/г
<i>БСК</i>	Біохімічне споживання кисню
<i>ГДК</i>	Гранично допустима концентрація
<i>ДТГ</i>	Диференціальна термогравіметрія
<i>ДТА</i>	Диференційний термічний аналіз
<i>ЗГ</i>	Бентонітова глина, модифікована хлоридом заліза(III)
<i>ЕП</i>	Електропровідність
<i>М</i>	Маса адсорбенту, кг
<i>НП</i>	Нафтопродукти
<i>ПАА</i>	Поліакриламід
<i>ПГ</i>	Природна глина
<i>Т:Р</i>	співвідношення Тверде тіло : Рідина
<i>ХСК</i>	Хімічне споживання кисню
<i>Ч</i>	Черепашник
$\epsilon_p$	пористість середини зерна сорбенту
$\alpha$	коефіцієнт заповнення адсорбенту
$r_i$	положення фронту сорбції в зерні, м
$C_e$	концентрація рівноваги в змішувачі у випадку $t \rightarrow \infty$ .
$\mu_n$	додатні розв'язки рівняння
$k_{Ab}$	кінетична константа Адамса-Богарта
$k_{Th}$	кінетична константа Томаса
$NH_4^+$	рухливий іон іонного обміну
<i>Y</i>	Протион, здатний до обміну
$q_e$	кількість сорбованих іонів природними сорбентами в стані рівноваги, г/100г сорбенту
$q_m$	кількість сорбованих амонію природними сорбентами максимально можлива для даних умов, г/100г сорбенту

$q_t$	кількість сорбованих іонів природними сорбентами на момент часу $t$ , г/100г сорбенту
$c_0$	початкова концентрація іонів в рідкій фазі, мг/л
$c_e$	концентрація іонів в рідкій фазі в стані рівноваги, мг/л
$c_t$	концентрація іонів в рідкій фазі на момент часу $t$ , мг/л
$k_a$	стала швидкості адсорбції
$k_d$	стала швидкості десорбції
$c_{1L}, c_{2L}, c_{1N},$ $c_{2N}, q_{1L}, q_{2L},$ $q_{1N}, q_{2N}$	сталі розв'язку квадратних рівнянь
$N$	Кількість стадій інтегрованого процесу
$P$	Параметр оптимізації
$\mu_c$	коефіцієнт динамічної в'язкості середовища, Па·с;
$D$	Діаметр частинки сорбенту, м;
$\rho_T$	густина матеріалу частинки, кг/м <sup>3</sup>
$\rho_p$	густина рідинного середовища, кг/м <sup>3</sup>
$G$	прискорення вільного падіння, м/с <sup>2</sup>
$u_{cp}$	середня швидкість осадження, м/с
$P$	Відносна кількість осаду, який випав
$m_o$	початковий масовий вміст твердої фази у воді, кг
$H$	Висота осідання частинок, м
$U_0$	Приведена швидкість прокачування стоків
$v$	середня швидкість вилучення азоту
$V_{eff}$	Прокачаний об'єм стоків
$X$	Кількість іонообмінного матеріалу в колоні
$OK$	Об'єм колони
$Z$	Висота шару іонообмінного матеріалу колони

## ВСТУП

**Актуальність дослідження.** Основними передумовами виникнення в країні кризового екологічного стану, пов'язаного із забрудненням поверхневих вод, є нераціональне використання водних ресурсів із порушенням екологічних вимог, скидання у водні об'єкти неочищених та недостатньо очищених промислових та комунальних стічних вод, а також надходження з поверхневим стоком забруднюючих речовин із сільськогосподарських угідь. Весь комплекс розглянутих факторів є причиною виснаження і забруднення поверхневих вод України, зниження їх самоочисної спроможності, деградації, збідніння та розпаду водних екосистем.

Очевидною є необхідність проведення заходів, які повинні адаптувати екологічний стан поверхневих вод до зростаючого техногенного впливу людської діяльності. До цих заходів перед усім слід віднести: нормування якості води через розробку критеріїв для оцінки її придатності до різних видів водокористування; вдосконалення технологічних процесів з метою скорочення обсягів скидів забруднюючих речовин у водойми та перехід на замкнені системи промислового водоспоживання; підвищення ефективності очищення стічних вод через розробку нових та удосконалення існуючих технологій водоочищення.

Перевищення вмісту амонійного азоту, іонів важких металів та органічних вуглеводнів в поверхневих водах негативно впливає на довкілля, викликає гострі та хронічні захворювання населення, що стало останнім часом поширеним негативним фактором для навколишнього природного середовища України. Потрапляння таких поллютантів в поверхневі води практично повністю обумовлюється антропогенною господарською діяльністю і значну частку цих забруднень складають стоки стічних вод підприємств стратегічних для України промислових напрямків: хімічного, целюлозно-паперового, шкіряно-хутрового, а особливо - чорної та кольорової

металургії. У зв'язку із поглибленням урбанізації, розвитком промисловості та комунального господарства невпинно зростає і кількість міських стоків, які потребують очищення. Серед різних методів усунення іонів амонію, важких металів та органічних вуглеводнів з водних середовищ, сорбційні видаються одними із найбільш ефективних, переважно завдяки тому, що за порівняно невеликих затрат вдається досягти високого ступеня очищення.

Поряд із адсорбентами, які традиційно застосовуються у цих процесах (активоване вугілля, силікагелі, штучні цеоліти) в останній час проводиться ряд досліджень та практичних впроваджень із використанням як адсорбентів природних дисперсних мінералів. Завдяки пористій структурі та високорозвиненій поверхні такі мінеральні сорбенти, які проявляють високі адсорбційні, каталітичні та іонообмінні властивості, здатні селективно вилучати із водних розчинів різні класи речовин. Економічна доцільність використання цих сорбентів в різних технологічних процесах зумовлюється також існуванням ефективних методів регулювання їхньої геометричної структури та хімічної природи поверхні, існуванням в Україні великих промислових родовищ та невисокою вартістю мінералів із адсорбційними властивостями. Виходячи із цього, дослідження процесів адсорбційного очищення водних середовищ із використанням природних адсорбційних мінералів є завданням важливим та актуальним.

Всі технології (в тому числі і природоохоронні) є комбінацією взаємопов'язаних процесів, які проходять послідовно або паралельно із різним ступенем взаємозв'язків. Від раціональності комбінування цих процесів, оптимальності їх реалізації залежить в загальному реалізація природоохоронної технології в цілому. Тому класифікація цих процесів, визначення їх особливостей та взаємозв'язків, встановлення принципів комбінування є важливим завданням.

Екологічно безпечне водокористування передбачає збалансований вплив господарської діяльності людини на стан водних ресурсів з метою мінімізації втручання в природні процеси розвитку водних екосистем. Тому

проблеми, пов'язані із впровадженням нових технологій з метою раціонального використання водних ресурсів та очищення стічних вод, є без сумніву, надзвичайно актуальними.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась згідно з тематикою науково-дослідницької роботи кафедри «Екологія та збалансоване природокористування» Національного університету «Львівська політехніка» з проблеми «Природоохоронні технології очищення рідинних середовищ адсорбційними (селективними) методами», № державної реєстрації 0108U001387; та згідно з тематикою науково – дослідницької роботи кафедри «Хімія та методика навчання хімії» Вінницького державного університету імені Михайла Коцюбинського з проблеми «Теоретичні та технологічні основи очищення води з використанням природних сорбентів».

**Мета дослідження.** Метою роботи є удосконалення існуючих та створення нових екологічно безпечних комбінованих технологічних процесів адсорбційного очищення стоків та поверхневих вод в системах з природними дисперсними сорбентами, що забезпечують дотримання форматів запобігання шкідливого впливу на довкілля та життєдіяльність людини.

**Завдання дослідження.** Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- провести теоретичний аналіз перспектив використання природних сорбентів в адсорбційних процесах інтегрованих технологій для очищення поверхневих та стічних вод;
- дослідити ефективність застосуванням природних, модифікованих та гідрофобізованих сорбентів для адсорбції нафтопродуктів із природних та стічних вод;
- проаналізувати адсорбційні властивості різних типів природних сорбентів стосовно іонів амонію, встановити кінетичні константи процесу та оптимальні умови реалізації інтегрованої технології

очищення стічних вод, що включає комбінування процесів адсорбції та осадження відпрацьованих сорбентів;

- дослідити обмінну ємність та селективність різних іонообмінних матеріалів у відношенні до іону амонію в процесах очищення стоків різного складу, вивчити вплив складу відпрацьованого розчину на ефективність проведення регенерації іонообмінних матеріалів;
- встановити оптимальні параметри процесу утилізації регенерату іонного обміну шляхом його хімічного осадження із отриманням нових добрив пролонгованої дії;
- дослідити технологічні аспекти та оптимальні режими реалізації процесу очищення стоків від забруднень важкими металами адсорбцією на природних дисперсних сорбентах;
- адаптувати природні, модифіковані та гідрофобізовані сорбенти до відомих технологічних схем екологічно безпечних процесів очищення стічних та поверхневих вод, забруднених нафтопродуктами, розробити технологічні схеми адсорбційного очищення стоків від іонів амонію природними дисперсними сорбентами із подальшим осадженням відпрацьованих сорбентів;
- дослідити очищення міських стоків з вилученням амонію за пропонованою двостадійною технологією та очищення стоків від забруднень іонами важких металів сорбентами із подальшим осадженням відпрацьованих сорбентів інтенсифікованим флокуляцією.

**Об'єкти дослідження:** процеси впливу техногенної діяльності на стан стічних та поверхневих вод.

**Предмет дослідження:** комбіновані процеси очищення стічних та поверхневих вод із використанням природних сорбентів (адсорбції, модифікування сорбентів, розділення багатокomпонентних систем забруднень, осадження адсорбентів).

**Методи дослідження:** Теоретичною та методологічною основою досліджень були положення та висновки, які містяться у працях українських

та іноземних вчених з питань очищення стічних та поверхневих вод методом адсорбції.

Структуру синтезованих сорбентів та вихідної сировини досліджували методами рентгенофазового аналізу, електронної мікроскопії, термогравіметрії, гравіметрії (плавучість, насипна густина, сорбційна здатність щодо нафти та дизельного палива). Площу питомої поверхні визначали за методом БЕТ. Для визначення концентрації забрудників у воді використовували ІЧ-фотометричні методи аналізу, фотометричні та хімічні методи аналізу (для визначення вмісту іонів  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ) за методиками, що відповідають міждержавним стандартам. Використовувався також метод теоретичного аналізу процесу адсорбції та методика ідентифікації експериментальних даних теоретичній моделі із використанням прикладних комп'ютерних програм.

**Наукова новизна одержаних результатів.** В результаті проведення комплексу теоретичних і експериментальних досліджень в дисертації розроблено та обґрунтовано нові наукові положення, висновки та рекомендації, які дозволяють забезпечити екологічну безпеку стічних та поверхневих вод шляхом розв'язання науково-прикладної проблеми їх адсорбційного очищення від забруднень в системах з природними дисперсними сорбентами в комбінації з іншими технологічними процесами, а саме:

- вперше розроблені науково – теоретичні основи комбінованих процесів очищення водних середовищ із використанням природних сорбентів, що дозволило удосконалити існуючі та створити нові екологічно безпечні комбіновані технологічні процеси адсорбційного очищення стоків та поверхневих вод в системах з природними дисперсними сорбентами;
- вперше створено наукові засади забезпечення екологічно прийняттого стану водойм від забруднення нафтопродуктами із застосуванням для адсорбції забруднень природних, модифікованих та гідрофобізованих

сорбентів, що дало можливість підвищити екологічну безпеку цих водойм;

- вперше для підвищення рівня екологічної безпеки поверхневих вод теоретично обґрунтовано та експериментально досліджено ефективність інтегрованої технології адсорбційного очищення стоків від іонів амонію, що включає комбінування процесів адсорбції та осадження сорбентів, визначені умови її оптимізації та встановлений механізм сорбції іонів амонію різними типами природних сорбентів;
- вперше з метою ефективного очищення міських стічних вод від іонів амонію теоретично та експериментально досліджено комбіновану технологію концентрування іонів амонію зі стоків різного складу та хімічного осадження концентратів із отриманням добрив пролонгованої дії, що дозволить підвищити рівень екологічної безпеки міських очисних споруд;
- вперше з метою встановлення оптимальних режимів підвищення екологічної безпеки поверхневих вод проведено моделювання процесу насичення сильнокислотного катіоніту, природного та штучного цеоліту амонієм із використанням моделей Томаса та Адамса - Богарта та визначено кінетичні коефіцієнти процесу;
- отримав подальший розвиток аналіз адсорбційних властивостей природних та модифікованих сорбентів стосовно нафтопродуктів, іонів амонію, важких металів на основі ідентифікації експериментальних даних теоретичним моделям процесів адсорбції, що дозволило ефективно використовувати їх у природоохоронних технологіях;
- отримали подальший розвиток методи підвищення екологічної безпеки поверхневих вод від забруднень іонами нікелю(II), цинку(II) та хрому(III) шляхом очищенням від цих забруднень бентонітовими та палигорськітовими глинами Черкаського родовища.

**Практична цінність результатів:** Теоретичні обґрунтування результатів експериментальних досліджень стали науковою основою



розроблення програмного забезпечення для ідентифікації експериментальних даних адсорбції із рідин існуючим теоретичним моделям та розроблення адсорбційних технологій очищення рідинних середовищ від різних типів забруднень. Аналіз даних експериментальних і дослідно-промислових випробувань дав змогу розробити та запропонувати для впровадження технологію очищення стоків від іонів амонію, важких металів та нафтопродуктів з використанням як адсорбентів глауконіту та палигорськіту. Апробація технологій на дослідному виробництві Сумського державного науково-дослідного інституту мінеральних добрив і пігментів та на виробничому шкіряному підприємстві ТОВ «Томіг» підтвердила отримані теоретичні та експериментальні технологічні показники, що засвідчено відповідними актами.

Аналіз даних експериментальних та дослідно-промислових випробувань дав змогу розробити та запропонувати для впровадження технологію адсорбційного очищення стоків від амонійного азоту. Результати дисертаційної роботи передано в ВАТ «Інститут гірничохімічної промисловості» для використання у проектуванні технології очищення міських стоків, що підтверджено відповідним актом.

Розроблено ефективні сорбційні матеріали шляхом модифікації природних сорбентів, або їх змішування з гідрофобізатором.

Визначені перспективні шляхи очищення стоків, забруднених іонами амонію, важких металів та нафтопродуктами шляхом розроблення та апробації інтегрованих технологій на основі адсорбційного методу із застосуванням природних дисперсних сорбентів.

Встановлені основні закономірності інтегрованих технологій очищення стічних вод на природних дисперсних сорбентах в поєднанні з процесами подальшого відділення, осадження та регенерації відпрацьованого сорбенту; на основі цих розробок отримано два патенти на корисну модель.

Принципова технологічна схема комплексного процесу очищення стоків від іонів амонію із застосуванням природних дисперсних сорбентів,

яку успішно апробовано в дослідно-промислових умовах для очищення стоків на установці науково-виробничої фірми «Реагент», що підтверджується відповідним актом.

Матеріали дисертації використовуються в навчальному процесі НУ «Львівська Політехніка» для підготовки спеціалістів по спеціальності екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування та в навчальному процесі ВДПУ ім. Михайла Коцюбинського для підготовки бакалаврів та магістрів за спеціальністю хімія.

**Особистий внесок здобувача** полягає в аналізі стану проблеми, формуванні та розробленні основної ідеї та теми дисертації, розробленні наукових положень, адсорбції забруднень природними дисперсними сорбентами в нативній та модифікованій формі, розробленні методик експериментальних досліджень, експериментальних установок та проведенні лабораторних експериментальних досліджень і виробничих випробувань, підборі та адаптації до умов експериментів методик аналізу.

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

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення дисертаційної роботи доповідались на: I Міжнародному конгресі «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (28-29 травня 2009 р., Львів); III Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні екологічно безпечні технології виробництва шкіри та хутра» (27-28 квітня 2010р., Київ); Всеукраїнській науково-практичній конференції «Регіональні та транскордонні проблеми екологічної безпеки» (Горбуновські читання), (5-7 травня 2011 р., Чернівці); Міжнародній науково-практичній конференції «Хімічна освіта в контексті хімічної безпеки: стан проблеми та перспективи» (25-26 лютого 2011р., Київ); III Всеукраїнському з'їзді екологів з міжнародною участю (23 – 24 вересня 2011 р., Вінниця); Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні технології та

обладнання харчових виробництв» (29-30 вересня 2011р., Тернопіль); II Всеукраїнській науково-практичній конференції «Хімічна та екологічна освіта: стан і перспективи розвитку» (27-28 вересня 2012 р., Вінниця); II Міжнародному конгресі «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (19-22 вересня 2012р., Львів); V Всеукраїнському з'їзді екологів з міжнародною участю (24 – 26 вересня 2015 р., Вінниця).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 43 наукові праці, з них 2 колективні монографії, 2 статті в іноземних періодичних наукових виданнях, 2 статті у виданнях, які входять в наукометричну базу даних Scopus, 21 наукова стаття у фахових виданнях, 14 тез доповідей на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях, 2 патенти України.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, семи розділів, висновків, списку використаної літератури, що містить 273 найменування і 16 додатків. Повний обсяг дисертації – 341 сторінка друкованого тексту, в тому числі 122 рисунка, 40 таблиць.

# РОЗДІЛ 1

## ОГЛЯД ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ З ПРОБЛЕМИ ВИКОРИСТАННЯ ГЛИНИСТИХ СОРБЕНТІВ ДЛЯ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЕКОЛОГІЧНО ПРИЙНЯТНОГО СТАНУ ВОДОЙМ

### 1.1. Проблеми забруднення рідинного середовища

Збереження і охорона водних ресурсів від виснаження – одна з найважливіших проблем людства, яка значно ускладнюється у зв'язку з урбанізацією людського суспільства, інтенсивним розвитком промисловості та сільського господарства, використанням різних хімічних препаратів у побуті та виробництві, що призводить до значного забруднення води і ґрунтів.

Зріст економічного розвитку потребує значних водних ресурсів. Для подальшого зростання промисловості, сільського господарства, енергетики і добробуту населення потрібна велика кількість води, яка б відповідала діючим вимогам державних стандартів та технічним умовам споживання. Вирішення цих важливих господарських проблем потребує ретельного вибору джерела водопостачання, впровадження високоефективних технологій водоочищення на очисних спорудах, систематичного і планомірного здійснення комплексних заходів щодо охорони і очищення річок та інших водних басейнів.

Водоресурсний потенціал України є основою соціального, екологічного благополуччя та її економічного розвитку. На даний час водогосподарські та гідроекологічні проблеми набули загальнодержавного значення і стали одним з головних факторів національної безпеки. Тому в період загострення водноекологічних проблем та обмеженості коштів у підприємств на водоохоронні заходи, важливе місце при виборі найбільш оптимальної технології очищення стічних вод займає оцінка її ефективності.

Проблема забезпечення належного екологічного стану водноресурсного потенціалу залишається актуальною для всіх регіонів

України. Практично всі поверхневі і значна частина підземних водних ресурсів, особливо в районах розміщення потужних промислових і сільськогосподарських комплексів, відчувають антропогенний вплив, що проявляється у забрудненні, виснаженні і деградації цих об'єктів. Значним трансформаціям піддаються господарсько-освоєні водозабірні території, що істотно змінило характер формування стоку і водний режим багатьох водних об'єктів. Це відобразилось, насамперед, у посиленні паводків, які найчастіше призводять до повеней, наслідки яких дуже важкі. Значні обсяги споживання води в економічній діяльності, зростання скидів забруднених вод у поверхневі водойми - основні чинники антропогенного навантаження на поверхневі водні ресурси [1–3].

Аналізуючи об'єми забору, використання та відведення води в Україні за даними Держводагентства[1–3] спостерігається стабільна динаміка збільшення обсягів споживання і промислового використання води (таблиця 1.1)

Згідно статистичних даних [1–3], за аналізуємий період, показник загального обсягу забору води з природних водних об'єктів має незначні зміни в динаміці, його середнє значення становить 14716 млн. м<sup>3</sup>, відхилення від середнього в 2010(базовому), 2011, 2012 році становить однаково 1,3%.

Обсяги використання свіжої води постійно збільшуються. Так, базовий темп зростання становить 102,7 у 2011 році і 143,2 у 2012 році. При цьому обсяги оборотної та послідовно використаної води зростають лінійно обсягам використання свіжої води, про що свідчить однакове значення частки оборотної та послідовно використаної води.

Потужності очисних споруд зростають не пропорційно використанню води. Так, коефіцієнт відставання темпу росту споживання води в порівнянні з темпом росту потужностей очисних споруд у 2011 році становить 0,992, тобто на один відсоток росту споживання води потужності очисних споруд збільшились на 0,992%, а це свідчить про негативні екологічні наслідки діяльності підприємств та комунально-побутових служб. Розраховані

коефіцієнти відставання темпу росту споживання води в порівнянні з темпом росту потужностей очисних споруд для 2012 року мають ще менші значення – 0,717 в порівнянні з попереднім роком та 0,723 в порівнянні з базовим роком [4,5]

Таблиця 1.1–Динаміка забору, використання та відведення води з поверхневих і підземних джерел України, млн. м<sup>3</sup>

Показники	Роки		
	2010	2011	2012
Забрано води з природних водних об'єктів, всього	14846	14651	14651
у тому числі з підземних водних джерел (включаючи шахто - рудничні)	2 023	1 961	1961
Використано свіжої води (включаючи морську), у тому числі на	9 817	10 086	14055
виробничі потреби	5511	5514	5681
побутово - питні потреби	5511	5514	5367
Втрати води при транспортуванні	2158	2236	2286
Загальне водовідведення, у тому числі	8 141	8 044	7 788
забруднених зворотних вод	1744	1612	1500
з них без очищення	312	309	308
нормативно очищених	1760	1763	1765
Обсяг оборотної та послідовно використаної води	43138	45209	45806
Частка оборотної та послідовно використаної води, %	89	89	90
Потужність очисних споруд	7425	7 687	7691

Аналіз галузевої структури водокористування чітко вказує на загальне збільшення водоспоживання. При цьому зміни у структурі водоспоживання за галузями використання незначні. Різні обсяги водоспоживання по рокам у сільському господарстві не мають певної динаміки, і скоріш за все, можливо розглядати у взаємозалежності до середньорічної кількості природних опадів [5].

Таблиця 1.2– Використання води основними галузями економіки України

Галузь використання	Обсяги споживання води по роках					
	2010		2011		2012	
	млрд. м <sup>3</sup>	% до загального забору по країні	млрд. м <sup>3</sup>	% до загального забору по країні	млрд. м <sup>3</sup>	% до загального забору по країні
Промисловість	5,9	39	5,6	38	5,8	40
сільське господарство	3,1	21	3,8	26	4,2	29
комунальне господарство	3,1	21	3,1	21	3,04	21

Найбільшими водоспоживачами у територіальному розрізі є Дніпропетровська (1654 млн. м<sup>3</sup>), Донецька (2142 млн. м<sup>3</sup>), Запорізька (972 млн.м<sup>3</sup>), Київська (1064 млн. м<sup>3</sup>), Херсонська (1319 млн. м<sup>3</sup>), Одеська (1699 млн. м<sup>3</sup>) області та Автономна Республіка Крим (1591 млн. м<sup>3</sup>), на які припадає 71 % сумарного обсягу забору води.

**Скидання зворотних вод.** Практично всі поверхневі джерела водопостачання України інтенсивно забруднюються через низьку якість очищення стічних вод [6]. Динаміка скидів за період 2010-2012 роки за узагальненням даних державного обліку водокористування представлена у таблиці 1.3.

За результатами узагальнення даних державного обліку водокористування показник загального обсягу скинутих стічних вод має

незначні зміни в динаміці, його середнє значення становить 7,77км<sup>3</sup>, відхилення від середнього в 2010 (базовому), 2011, 2012 році відповідно 1,28, та 0%. Частка скинутих вод за ступенем очищення теж залишається без суттєвих змін, так, частка забруднених стоків становить 21÷23%, нормативно-очищених 22÷23%, і нормативно – чистих без очищення 55÷56%.

Таблиця 1.3– Динаміка скиду зворотних вод у поверхневі водні об'єкти України

Показники	Роки		
	2010	2011	2012
Скинуто у поверхневі водні об'єкти, всього, км <sup>3</sup> у тому числі	7,8	7,7	7,8
Забруднених	1,7	1,6	1,5
Нормативно – очищених	1,76	1,8	1,8
Нормативно – чистих без очищення	4,3	4,3	4,5
Скинуто стічних вод підприємствами промисловості, млн. м <sup>3</sup>	4756	4484	4751
Скинуто стічних вод підприємствами житлово-комунальної галузі, млн. м <sup>3</sup>	2096	2078	2043
Скинуто стічних вод сільськогосподарськими підприємствами, млн. м <sup>3</sup>	948	1114	952,9

Найбільшими забруднювачами водних ресурсів залишаються промислові підприємства (галузі енергетики, чорної металургії та вугільної промисловості) частка яких у загальному обсязі стічних вод становить 58÷62%, та об'єкти житлово-комунального господарства (26÷28%).



Разом із стічними водами до поверхневих водних об'єктів надходить значна кількість забруднювачів. Так, природа та обсяги забруднень за даними 2011 року [2] представлені (рис1.1.)

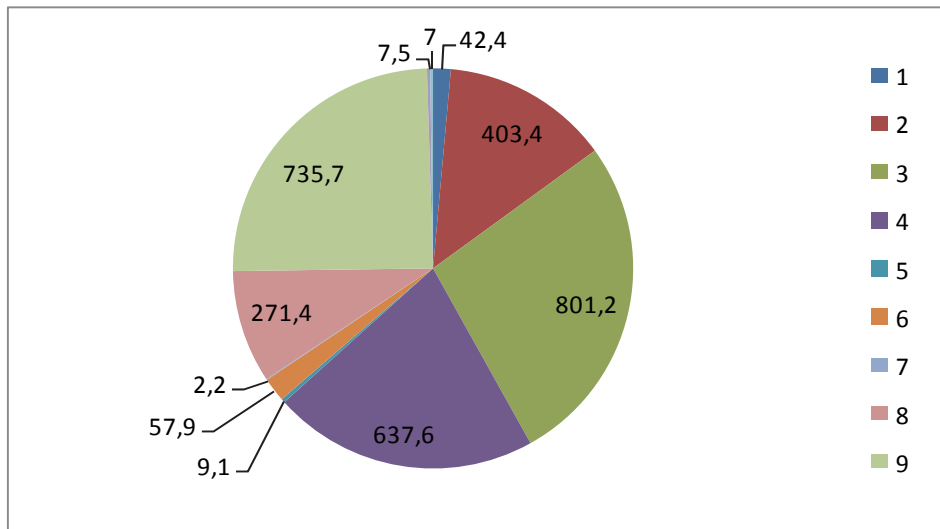


Рисунок 1.1 – Кількість забруднюючих речовин, що потрапляє у водні об'єкти у складі стічних вод:

1 - завислі речовини; 2- нафтопродукти; 3- сульфати; 4- хлориди; 5- азот амонійний; 6 – нітрати; 7 – нітрити; 8 - СПАР; 9- залізо; 10 – фосфати.

У територіальному розрізі найбільше забруднених стічних вод скидалося у Донецькій області (554 млн. м<sup>3</sup>), що складало 36 % від із загального обсягу скидів в області, Дніпропетровській – 471 (відповідно – 39 %), Луганській – 87 (відповідно –29 %) та Одеській – 117 млн. м<sup>3</sup> (відповідно – 41 %). У зазначених областях скидалося близько 76 % від усіх забруднених стічних вод. Як і у попередні роки значного техногенного навантаження продовжують зазнавати поверхневі водні об'єкти, хоча частка забруднених зворотних вод у загальному водовідведенні зменшується: у Одеській області - з 77 % до 75, Миколаївській з 73 до 40; Кіровоградській з 58 до 51; Вінницькій з 55 до 42; Івано-Франківській з 48 до 35 і лише в Луганській збільшилась з 66 до 73 %. Українські території за індексом забруднення грабуються наступним чином (рис.1.2).

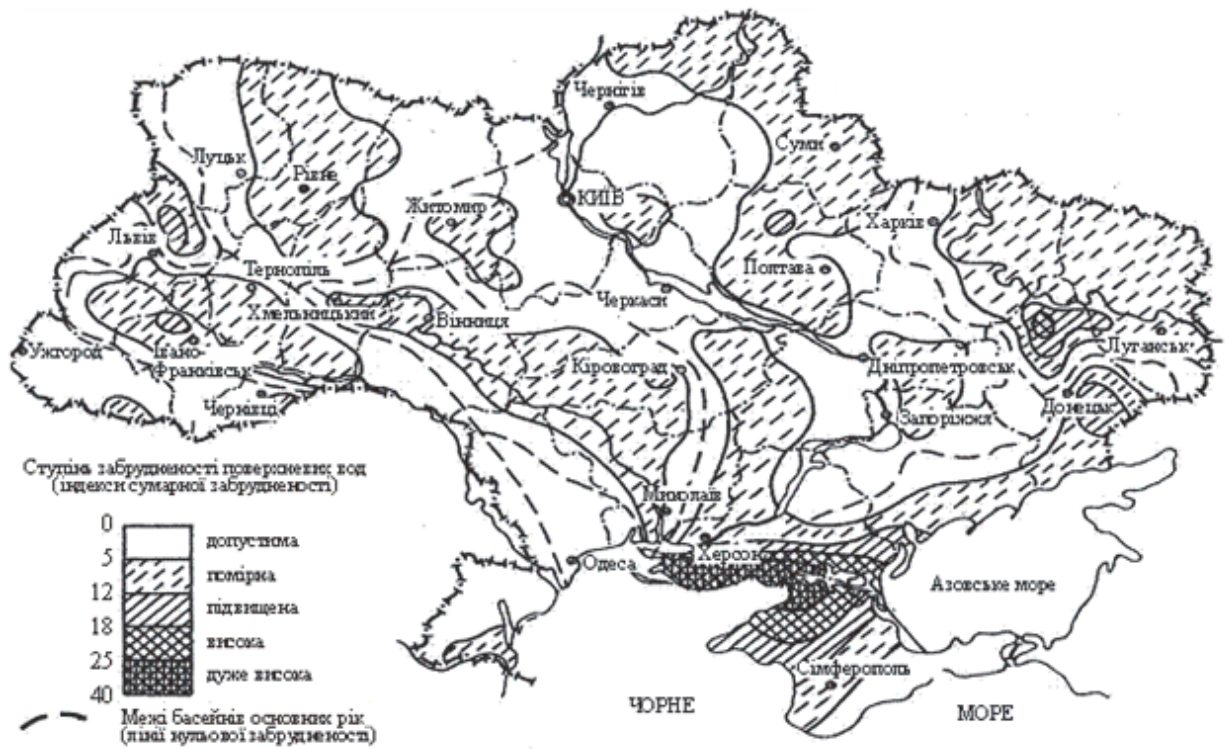


Рисунок 1.2– Ступінь забрудненості поверхневих вод на території України

За даними гідрометеорологічних організацій ДСНС України[3], більша частина поверхневих вод України має помірний ступінь забруднення, на цих територіях спостерігається перевищення ГДК азоту амонійного у 2–4 рази, нафтопродуктів – у 1,5–2 рази. Залишаються високими концентрації сполук цинку – від 3 до 5 ГДК, сполук міді і хрому – від 2 до 4, сполук цинку – від 2 до 3 ГДК та сполук заліза 7 ГДК. Ситуація не виглядає оптимістичною, враховуючи, що сполуки важких металів мають найвищий клас небезпеки.

Області з дуже високим ступенем забруднення мають катастрофічну ситуацію по вмісту в поверхневих водах азоту та нафтопродуктів. Так, зафіксовано середньорічні концентрації сполук азоту нітритного у межах 1–14 ГДК у воді, а разова максимальну концентрацію цієї речовини на рівні 26 ГДК; середньорічні концентрації азоту амонійного від 4 до 8 ГДК. Середньорічні концентрації нафтових вуглеводнів в цих районах досягали рівня 8,0 ГДК, а у водах портів до 10 ГДК.

Дослідження якості води водойм свідчать про їх забруднення неочищеними та недостатньо очищеними стоками з перевантажених

каналізаційних очисних споруд, які в більшості знаходяться у незадовільному технічному стані, порушення процесів самоочищення водойм внаслідок штучно утворених водосховищ та порушень режиму їх експлуатації.

Основні забруднювачі поверхневих водойм – перевантажені каналізаційні очисні споруди та мережі, які перебувають у незадовільному технічному стані та потребують проведення капітальних ремонтів та реконструкції

Отже, основними передумовами виникнення в країні кризового екологічного стану, пов'язаного із забрудненням поверхневих вод є нераціональне використання водних ресурсів із порушенням екологічних вимог, скидання у водні об'єкти неочищених та недостатньо очищених промислових і комунальних стічних вод. Весь комплекс розглянутих факторів є причиною виснаження і забруднення поверхневих вод України, зниження їх самоочисної спроможності, деградації, збідніння та розпаду водних екосистем.

Очевидною є необхідність проведення заходів, що мають адаптувати екологічний стан поверхневих вод до зростаючого техногенного впливу людської діяльності, до яких перед усім слід віднести: нормування якості води через розробку критеріїв для оцінки її придатності до різних видів водокористування; вдосконалення технологічних процесів з метою скорочення обсягів скидів забруднюючих речовин у водойми та перехід на замкнені системи промислового водоспоживання; підвищення якості очищення стічних вод через розробку нових та удосконалення існуючих технологій водоочищення [7].

## **1.2. Аналіз джерел та видів забруднень водних середовищ**

Забруднення природних водойм небезпечно як для водних екосистем, так і для людини, причому не тільки через зміну якості води, але внаслідок накопичення забруднюючих речовин у рибі та інших продуктах річок та

морів. Частина інгредієнтів, зокрема хімічні речовини, радіонукліди тощо, можуть залучатися до трофічних ланцюгів водойм, до вершини трофічної піраміди. Так, якщо вміст полютанту у воді прийняти за 1, то його у фітопланктоні буде в 5-10 разів більше, в нехижій рибі – ще більше в 10 разів, в хижій рибі – ще в 5-10 разів. Отже, явище біологічного накопичення слід враховувати при встановленні нормативів кількості скидів забруднюючих речовин у природні водойми [8].

Основними джерелами забруднення природних вод є промислові стічні води, комунальні стічні води, сільськогосподарські стоки, нафта і нафтопродукти, поверхневі стоки та атмосферні опади.

В роботі представлені теоретичні та експериментальні дослідження різних водних об'єктів: поверхневих, промислових стічних вод, міських стоків, які при узагальненні називаємо «рідинні», або ж «водні середовища».

**1.2.1. Проблема забруднення природних водойм нафтою та її похідними.** Нафтове забруднення відноситься до числа найбільших та найнебезпечніших за своїми наслідками антропогенного впливу на природні екосистеми. У води рік, озер и Світового океану щорічно за різними причинами потрапляє від 2 до 10млн.т нафти. Космічним знімання зафіксовано, що майже 30% поверхні океану покрита нафтовою плівкою [9]. Приблизно 12% від загального об'єму нафтопродуктів, які забруднюють водойми, потрапляють туди в результаті транспортування їх морськими шляхами та в процесі експлуатації бурових платформ. Чималої шкоди також приносять аварії які трапляються на нафтопроводах, в результаті яких заруднюються навколишні водойми, ґрунтові води.

Основні шляхи потрапляння нафти та нафтопродуктів у поверхневі води:

- скиди в море промивних та баластових вод із суден ;
- скиди в портах та припортових акваторіях, включаючи втрати в процесі заповнення бункерів суден ;
- скиди промислових відходів та стічних вод ;

- дощові стоки ;
- катастрофи суден та бурових установок в морі ;
- буріння на шельфах ;
- атмосферні опади ;
- виніс з річним стоком.

Розлита у водоймі нафта проходить такі процеси: випаровування, емульгування, розчинення, окиснення, утворення нафтових агрегатів, седиментація та біодеградація.

Маса нафти, яка знаходиться на поверхні води, переноситься течіями та вітром. Швидкість переміщення нафтових плям складає приблизно 60% від швидкості течії і 2-4% від швидкості вітру. За такої швидкості в контакт з нафтою вступають все нові порції води, хоча концентрація токсичних речовин у воді не стає високою. Нафтова плівка повністю знищує капілярні хвилі і в 2-3 рази зменшує параметр шорсткості водної поверхні [10]. Нафта, що надійшла у воду утворює на поверхні водойми шар плівки. Нафтова плівка змінює інтенсивність та спектральний склад світла, що проникає у воду. Плівка товщиною 30-40мкм повністю поглинає інфрачервоне випромінювання. Леткі вуглеводні випаровуються, а у водний розчин переходять жирні, карбонові та нафтеніві кислоти, а також феноли, крезолі. Розчинність вуглеводнів зменшується із збільшенням числа атомів Карбону в молекулі. Через декілька діб після надходження нафтопродуктів у воду в результаті хімічного та біохімічного розкладу утворюються інші нерозчинні сполуки – окиснені вуглеводні, токсичність яких значно вища, ніж неокиснених вуглеводнів.

Змішуючись з водою, нафта утворює емульсії двох типів: прямі “нафта у воді” та зворотні “вода в нафті”. Прямі емульсії нестійкі, характерні для нафти, яка містить поверхнево-активні речовини. Після видалення летких та розчинних фракцій залишкова нафта утворює в’язкі зворотні емульсії, які стабілізуються високомолекулярними сполуками і містять 50-80% води. Під впливом абіотичних процесів в’язкість емульсії збільшується, починається

його злипання в агрегати – нафтові кульки, розмірами від 1мм до 10см (найчастіше 1-20мм). Агрегати - це суміш високомолекулярних вуглеводнів, смоли та асфальтенів. Нафтові кульки можуть довгий час зберігатися на поверхні моря, переноситися течіями, виноситись на берег та осідати на дно. Нафтові кульки нерідко заселяються перифітоном (синьо-зелені водорості, рачки та інші безхребетні). Нафта може також затримуватись на кам'янистих поверхнях або між водоростями, морськими жолудями. В такому випадку, крім розкладу під дією біологічних факторів, вона повільно усувається в процесі висихання, затвердіння, насичення піщаними частинками та розтріскування [11,12].

Частину нафти і продуктів її розкладу, що містяться у воді, сорбують донні відкладення, причому найбільшою сорбційною здатністю володіють глинисті мули. Здатністю розкладати деякі компоненти нафти володіють близько 90 видів морських бактерій та грибів, а також деякі водорості. “Роботоздатність” бактерій залежить від багатьох факторів: температури водойми, наявності достатньої кількості поживних речовин, таких як азот та кисень (для розкладу 1мг нафти мікроорганізмам необхідна така кількість азоту, яка зазвичай міститься в 1л прибережної морської води і 3,3мг кисню). Бактерії не можуть “працювати” із свіжорозливою нафтою, оскільки вона є отруйною для мікроорганізмів [11]. Розклад нафти мікробами починається через певний час, коли нафта пройде певну стадію деградації.

Вуглеводні з великим числом атомів вуглецю, особливо циклічні алкани та ароматичні сполуки, майже не вивітрюються, не розчиняються у воді і зазвичай не піддаються біологічному розкладу. Це сприяє збереженню таких сполук у водному середовищі на протязі тривалого часу, а також їх нагромадженню у водоймі.

**1.2.2. Методи очищення забруднених нафтопродуктами вод.** В боротьбі з нафтовою загрозою виділяються два шляхи: попередження потрапляння нафти і боротьба з нафтою, яка вже потрапила у водойму. Перший шлях передбачає весь комплекс заходів, який включає не тільки

попередження безпосередніх скидів нафти, а й можливості потрапляння її з береговим стоком та атмосферним переносом. Другий шлях передбачає використання механічних, фізичних, хімічних та біологічних методів для ліквідування забруднень.

Незалежно від масштабів розливів нафти ліквідаційні роботи ґрунтуються на виконанні трьох основних операцій: локалізації нафтової плями, збору розливої нафти, ліквідація наслідків розливу, в тому числі, очищення берегової зони в разі її забруднення.

Вибір методу ліквідації обумовлений такими параметрами [13]:

- типом та кількістю розливої нафти;
- віддаленістю місця аварії від баз, в яких знаходяться засоби для боротьби із забрудненням;
- гідрометеоумовами на місці аварії;
- технічними можливостями засобів ліквідування розливу нафти.

Для очищення забруднених нафтопродуктами стічних вод промислових підприємств застосовують механічні, хімічні, фізико-хімічні, термічні та біологічні методи.

**Механічні методи.** Попередньою стадією перед очищенням є затримання поширення забруднення, яке досягається застосуванням загороджень – бонів, за допомогою яких забруднювач концентрується в товстий шар, що дає можливість механічним засобам зібрати основну масу розливої нафти.

Затримання поширення забруднення в припортових акваторіях досягається застосуванням загороджень, зроблених у вигляді трубчатих камер із заслонами. За швидкості течії не більше 75см/с подібні загородження ставлять сегментами або під кутом до берега, щоб нафта підганялась течією до берега і там нагромаджувалась. За швидкості течії до 40см/с можливе застосування пневматичного бар'єру. Повітря під тиском подається в перфорований трубопровід, прокладений на дні. Бульбашки повітря, які виділяються з-під води, створюють висхідний потік води, який

утворює на поверхні стоячу хвилю (водяний бар'єр).

Для механічного видалення нафти можна використовувати такі методи [14]:

1. адгезію: нафта прилипає до поверхонь, особливо олеофільних; видалення відбувається за допомогою дисків, барабанів або з допомогою безперервних стрічок, з яких нафту видаляють механічним способом;
2. поріг: тонкий поверхневий шар морської води та нафти перетікають через поріг, після чого нафту відділяють від води;
3. циклони: створюється вир з пониженням рівня в центрі, звідки відкачується нафта;
4. всмоктування: поверхневий шар водойми всмоктується, після чого нафту відділяють від води.

Всі ці методи використовуються у механічних приладах, призначених для видалення нафти з водної поверхні – скімерах, що відрізняються за призначенням, розмірами та продуктивністю. Продуктивність плавучих сепараторів складає 10-100т нафти за 1год. Ефективність вилучення залежить від різних факторів: типу нафтового розливу, в'язкості нафти, товщини нафтової плями, погодних умов, вмісту льоду та сміття.

На нафтопереробних заводах широко застосовують **нафтопастки** різних конструкцій [15]. Вони призначені для очищення нафтовмісних стічних вод від основної маси нафтопродуктів та механічних домішок. Ефективність їх роботи залежить від завантаження, температури стічної води, розмірів частинок нафти, вмісту домішок у стічній воді та умов експлуатації. Нафтопастки повинні забезпечувати очищення стічних вод до концентрації не більше 100мг/л.

**Хімічні методи.** До хімічних засобів, які стримують розлив нафти, можна віднести препарати затверджуючої дії, які желатинують нафту на поверхні води або в пошкодженому танкері. Це розчини полімерів, які здатні до утворення твердих продуктів під дією вологи, порошки синтетичних



високомолекулярних речовин та природних сполук, таких як желатин та казеїн.

Процес желатинування або **гелеутворення** включає хімічну реакцію між двома введеними в сиру нафту рідинами органічного характеру. В результаті утворюється компонент, який викликає загущення нафти. Утворений гель знаходиться на поверхні води у вигляді зв'язаної маси.

Існує два варіанти застосування затверджувачів: в першому випадку гелеутворюючі препарати наносяться на поверхню нафтової плями на всій площі і периметром. Згідно з другим варіантом гелеутворення проводиться безпосередньо в пошкодженому танкері. Іншим способом, який дозволяє збирати нафту в умовах штормового моря, є **загущення**. За цим способом обробці піддаються парафіни або відпрацьовані парафінові залишки, які розпилюються за температури 70°C. Добавка 15-20% парафіну приводить до загущування сирової нафти [16].

Ще одним засобом боротьби з нафтою є так звані збирачі – хімічні препарати на основі поверхнево-активних речовин, які сприяють значному зменшенні площі розливу та збільшенні товщини шару плаваючої плівки. Крім ПАВ в склад збирачів нафти входять розчинники, такі як низькомолекулярні спирти, неполярні розчинники з температурою кипіння 115-120°C, гліколеві естери. Ефект їх дії полягає у тиску, який створюється мономолекулярною плівкою ПАВ в процесі їх розтікання поверхнею води.

Для ліквідування наслідків після аварійних розливів використовуються диспергуючі засоби. В склад диспергуючих речовин входять ПАР в суміші з розчинниками. Як розчинники використовуються: вода, спирти (C<sub>2</sub> – C<sub>10</sub>), ароматичні та алкілзаміщенні вуглеводні [17].

**Фізико-хімічні методи.** Одним із методів ліквідації забруднення є використання фізико-хімічного бону - пористого матеріалу, просоченого сорбувальною речовиною. Обмежити нафтовий розлив можна шляхом отримання пінопласту на водній поверхні (шляхом піноутворення). Це дозволяє комплексно вирішити питання попередження розтікання нафти з

одночасним збором її, оскільки утворений бар'єр із пінопласту поглинає нафту. Одержують пінопласт шляхом перемішування полієфіру з розчином сечовини та подальшим додаванням толуїлендізонату. Після затвердіння пінопласт відмивають від нафти, використовуючи вуглеводневі розчинники [18].

Ефективним є використання поліуританової піни, яку можна отримати за допомогою реакції двох рідин. Проходить стократне збільшення об'єму суміші, яку подрібнюють на двох сантиметрові кубики та покривають ними поверхню розливу. Вихід абсорбованої нафти становить 80%. Після такої процедури піну можливо використовувати знову [16].

Для видалення нафтових забруднюючих речовин з морської поверхні раніше інших фізико-хімічних засобів стали застосовувати **сорбенти** – речовини, які в результаті абсорбції, адсорбції та адгезії поглинають нафту. Як сорбенти використовували рослинні залишки (дерев'яна стружка, соснова кора, соняшникова лузга, солома, торф, морська рослинність та ін.) та пористі мінеральні матеріали (вулканічний попел, перліт, вермикуліт, керамзит та ін.). Іноді два компоненти модифікують, як, наприклад використання целюлозного волокна карбонату кальцію та каоліну [19]

Для підвищення плавучості та сорбційної здатності матеріали піддають спеціальній обробці – гідрофобізації. Для цього використовуються амонійні, амінні солі карбонової кислоти, хлорсилани, тетрахлористий кремній, мінеральні масла та ін. Таким чином, сорбент, покритий тонким шаром полімеру, набуває гідрофільних властивостей і подібність до нафтопродуктів, також підвищується його сорбційна здатність [20].

Широкого застосування також набули синтетичні матеріали (полівінілхлорид, нейлон, поліпропілен, природні та синтетичні латекси та каучуки) [21].

Фізико – хімічні методи широко використовують для очищення стічних вод промислових підприємств. До фізико-хімічних методів очищення нафтовмісних стічних вод відносять флотацію, адсорбцію, екстракцію,

електрохімічні та термічні методи [22].

Метод напірної **флотації** полягає у розчиненні повітря в стічній воді під тиском із наступним виділенням його в процесі зниження тиску у вигляді дрібних бульбашок, які піднімають частинки нафтопродуктів на поверхню води. Для підвищення ефективності таких установок у стічній воді вводять реагенти: коагулянти та флокулянти. Застосування такого методу дозволяє знизити вміст нафти та нафтопродуктів на 80 – 90% [23].

**Адсорбцію** широко використовують для глибокого очищення забруднених нафтопродуктами стічних вод. В залежності від характеру сорбційної взаємодії адсорбату та адсорбента розрізняють фізичну адсорбцію, хемосорбцію та активовану адсорбцію. Як адсорбенти використовують активоване вугілля, синтетичні сорбенти та деякі відходи промисловості [24–25].

Метод **екстракції** полягає в багатоступеневому змішуванні стічної води з екстрагентом із розділенням рідких фаз.

**Біодеградація нафти.** Здатністю розкласти деякі компоненти нафти володіють принаймні біля 90 видів морських бактерій та грибів, а також деякі водорості. Бактерії, які здатні як єдине джерело енергії використовувати нафтопродукти, зустрічаються в таких районах моря, які постійно підлягають забрудненню. В інших місцях вони зустрічаються рідко (менше 100 мікроорганізмів на 1л води), але їх кількість різко збільшується у випадку збільшення нафтових вуглеводнів [26].

Поселяючись на каплях нафтової емульсії, нафтових плівках та твердих нафтових залишках, бактерії окисняють вуглеводні на границі нафта-вода. З часом на цій границі формується плівка з відмерлих бактерій, яка стає субстратом для поселення інфузорій. Останні, поїдаючи бактеріальний детрит, руйнують цю плівку і створюють сприятливі умови для подальшого розвитку бактерій [27]. Високою здатністю до окиснення аліфатичних вуглеводнів та нафтопродуктів володіють бактерії роду *Mycobacterium*, *Vibrio*, *Pseudobacterium*, *Pseudomonas* і *Arthrobacter*. В лабораторних умовах

вони окиснювали 50-80% нафти в залежності від штаму та складу.

Дослідження [16] показали, що мікроорганізми споживають спочатку *n*-алкани. Це приводить до відносного збільшення вмісту у воді алканів та ароматичних сполук. Потім проходить перебудова бактерій і починається використання ароматичних сполук. Найбільш стійкі до біодеградації асфальтени та смоли. Процес деградації вуглеводнів залежить від багатьох факторів та умов середовища. Використовуючи знання про поведінку певних гідробіонтів в тих чи інших умовах, можна говорити про перспективність застосування і подальшого удосконалення гідробіологічного методу боротьби із забрудненням природного середовища нафтою. На даний час створено ряд біопрепаратів, серед них такі, як “Десна” (розробка Українського наукового центру нафти і газу, м.Київ), “Simbinal” (розробка Інституту ботаніки НАН України), “Эконадин” (розробка науково-виробниче підприємство “Эконад”, м. Одеса) та ін. [17,27].

З аналогічним принципом використовують біологічне очищення стічних вод нафтопереробних заводів. В цьому методі використовують процес метаболізму бактерій активного мулу, ферменти, які необхідні для метаболізму в даних умовах в присутності органічних сполук.

Для повного очищення забруднених нафтопродуктами стічних вод нафтопереробної промисловості необхідна комплексна система очищення, яка поєднує в собі різні методи очищення: механічні – фізико-хімічні – біологічні. Найбільш виправданою з точки зору економії засобів та раціонального використання водних ресурсів є система заходів, яка забезпечить систему зворотного водозабезпечення, за якої об’єм води проходить багатоступеневе очищення і багатократно циркулює в технологічних процесах [28,29].

**1.2.3. Забруднення рідинних середовищ сполуками азоту.** Дані моніторингу якості води поверхневих водних об’єктів [1–3], свідчить про те, що незважаючи на значний спад промислового виробництва за останні роки та зменшення у зв’язку з цим скиду у водойми стічних вод, в країні має місце

тенденція до погіршення екологічного стану водойм I та II категорії як за санітарно-хімічними, так і за санітарно мікробіологічними показниками. Основними показниками, що характеризують якість та категорію водного ресурсу, залишаються вміст азоту амонійного та нітратного. Особливо значного забруднення зазнають природні водні об'єкти, у які проводиться скид зворотних вод. Збільшення концентрації сполук азоту у більшій чи меншій мірі спостерігається у водах басейнів усіх річок. Особливо високі значення забруднення амонійним та нітритним азотом фіксуються для річок Приазов'я, Південного Бугу, приток Сіверського Дінця, річок Дністер та Західний Буг. Максимальні значення забруднень для цих річок є у 5-36 разів вищі за ГДК щодо амонійного азоту та у 15-94 разів вищі за ГДК щодо нітратного азоту [1–3]. Також, ріст рівня органічного та загального азоту в останні роки спостерігався у водах північно-західного шельфу Чорного моря.

Комунально-побутові стоки характеризуються з одного боку високим вмістом поживних речовин, необхідних рослинам, а з іншого боку – вмістом мийних засобів, фекалій, хвороботворних мікроорганізмів, яєць гельмінтів тощо, тобто вмістом таких компонентів, які хімічно можливо описати як азотовмісні речовини.

Скиди стоків житлово-комунального господарства (ЖКГ) спричиняють значний вплив на розвиток процесів евтрофікації (таблиця 1.4). Варто зазначити, що середня концентрація у зворотних водах обчислена як відношення скиду відповідного забруднення на загальний скид стічної води із сектору ЖКГ [30].

Потрапляння амонійного азоту в поверхневі води практично повністю обумовлюється антропогенною господарською діяльністю, переважно діяльністю комунально – побутових підприємств, але значну частку цих забруднень складають також стоки хімічної та нафтохімічної промисловості, целюлозно-паперової промисловості, чорної та кольорової металургії.

Таблиця 1.4 – Скид забруднюючих речовин, які вносять вплив на розвиток процесів евтрофікації із сектору ЖКГ

	Скид за рік із сектору ЖКГ, т	Частка скиду забруднення від сектору ЖКГ у порівнянні із загальним скидом, %	Скид стічних вод із сектору Г, млн. м <sup>3</sup>	Середня концентрація у зворотних водах, мг/м <sup>3</sup>
БСК повний	41,54	84,5	2458	16,9
Завислі речовини	42,03	64,9		17,1
Фосфор загальний	0,646	92,0		0,263
Азот амонійний	9,98	81,7		4,06
Нітрати	50,68	80,5		20,62
Нітрити	2,193	84,4		0,89

Концентрація амонійного азоту в промислових стоках коливається в значних межах в залежності від характеру виробництва від 2 мг/л до 20 мг/л. Значну долю у забруднення поверхневих вод іонами амонію вносить також нераціональне використання добрив, які збагачені легкорозчинними сполуками азоту, забруднюють гідросферу азотом стічні води тваринницьких комплексів та фільтрати сміттєзвалищ [31].

Забруднення підземних вод сполуками азоту у вигляді аміаку, амонійних солей, нітритів та нітратів трактується як показник їх забрудненості. Якщо у воді містяться іони амонію  $\text{NH}_4^+$ , але відсутні іони нітритів  $\text{NO}_2^-$  та нітратів  $\text{NO}_3^-$ , це свідчить про свіже її забруднення господарсько-фекальними стічними водами. У разі присутності сполук усіх неорганічних форм азоту, можна зробити висновок про тривале забруднення води. Вміст у воді тільки нітратів характеризує тимчасове погіршення її якості.

Джерела потрапляння сполук азоту в природні, зокрема підземні, води різноманітні. Нижче наводиться коротка характеристика основних шляхів забруднення води.

**Атмосферні опади, які завдяки процесам інфільтрації крізь ґрунти потрапляють у підземні води.** Безпосереднім чинником забруднення опадів сполуками азоту є емісія цих забруднень до атмосферного повітря. У 1985р. з території Європи в атмосферу перейшло  $5936 \cdot 10^3$  т оксидів азоту (у перерахунку на азот), а в 1989р. - вже близько  $6723 \cdot 10^3$  т [17]. Газоподібні оксиди азоту  $N_yO_x$  після перетворень, які відбуваються у газовій фазі, повертаються на поверхню землі вже у вигляді нітратної кислоти. Це, по-перше, викликає збільшення нітратів у воді, по-друге, спричинює підкислення ґрунту і води, що в свою чергу призводить до вимивання з ґрунту великої кількості катіонів (у тому числі - іонів важких металів).

**Неорганічні азотні добрива та гній.** Нераціональне використання добрив, які збагачені легкокорозійними сполуками азоту, за умов інтенсивного розвитку сільського господарства часто призводить до забруднення підземних вод (особливо так званої верховодки) цими сполуками. Проблема наднормативного вмісту амонійного та нітратного азоту в підземних водах притаманна багатьом країнам. У Польщі концентрація нітратів у воді коливається від слідів до  $26 \text{ мг/дм}^3$ , а амонійного азоту сягає декількох  $\text{мг/дм}^3$ . Там, а також у Франції та в Угорщині проводились багаторічні дослідження закономірностей приросту концентрацій сполук азоту в підземних водах за умов збільшення доз внесення в ґрунти мінеральних добрив. Наприклад, в одному з регіонів Польщі середній приріст концентрацій нітратів у підземній воді виріс з  $2,5 \text{ мг/дм}^3$  у 1972р. до близько  $12 \text{ мг/дм}^3$  у 1978р., тобто, майже в 5 разів. Показово, що за період з 1950 до 1972рр. обсяг використання мінеральних добрив у цьому регіоні виріс аж у 30 разів. Спостереження, проведені у США, показали, що концентрація нітратів у підземних водах змінюється в

межах від 0 до 45 мг/дм<sup>3</sup>, і тільки у водах 3% досліджених колодязів підтвердилась кількість нітратів понад допустиму норму(10 мг/дм<sup>3</sup>).

**Стічні води тваринницьких комплексів, побутові та виробничі стічні води (переважно хімічної та харчової промисловості).** Значний вміст сполук азоту виявлено в підземних водах поблизу гнильних резервуарів, у місцевостях, які не обладнані каналізаційною системою. Це пов'язано з вмістом та розчинністю сполук азоту в стічних водах, які інфільтруються в ґрунти. Забруднення підземних вод часто відбувається в результаті просочування в воду окремих колодязів суміші неочищених побутових стічних вод та стічних вод тваринницьких комплексів.

**Стоки сміттєзвалищ, які містять у собі сполуки азоту.** Вплив цього виду стічних вод на вміст сполук азоту в підземних водах залежить переважно від типу сміття, яке нагромаджується, та віку сміттєзвалища. Дослідження стічних вод сміттєзвалищ у Великій Британії, Сполучених Штатах Америки та в Польщі виявили значний вміст у них амонійного азоту, концентрація якого зменшувалась одночасно з віком сміттєзвалища. У стічних водах “молодих” та “старих” сміттєзвалищ концентрація амонійного азоту становила відповідно 790...2915мг/дм<sup>3</sup> та 370 мг/дм<sup>3</sup> [32].

**1.2.4. Аналіз методів очищення міських стоків від азотовмісних сполук.** Практично усі великі комунальні очисні споруди України працюють за однаковою технологією. Стоки проходять стадії вилучення домішок та завислих речовин на решітках, пісковловлювачах та первинних відстійниках, після чого подаються в аеротенки. В них відбувається окиснення органічних речовин до вуглекислого газу та азотовмісних сполук до нітратного азоту. Після цієї стадії стоки подаються на вторинні відстійники, де від рідини відділяється біомаса активного мулу. Пришвидшення біологічного процесу відбувається шляхом рециркуляції частини мулу з вторинних відстійників у аеротенки. Оскільки така система є аеробною, то процеси денітрифікації практично не протікають. Концентрація загального азоту у стоках зменшується лише завдяки синтезу біомаси. В такій системі апріорі не можна



досягнути високої ефективності очищення стоків від азотовмісних сполук і ступінь їх вилучення в основному залежить від відношення ХСК:N.

Для очищення стічних вод від амонійного азоту отримали розповсюдження такі методи: віддування вільного аміаку, хлорування, озонування, переведення амонійного азоту  $\text{NH}_4^+$  до молекулярного азоту  $\text{N}_2$  біологічним способом, видалення амонійного азоту методом іонного обміну, адсорбція іонів амонію природними дисперсними сорбентами [23,29].

**Віддування вільного аміаку.** Метод заснований на гальмуванні дисоціації гідроксиду амонію в сильнолужному середовищі з утворенням газоподібного аміаку, який можна виділити в процесі тонкодисперсного розбрикування води.

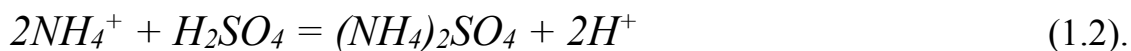
Рівняння хімічної реакції, за якою відбувається цей процес, можна записати таким чином:



Зміщення рівноваги реакції в сторону виходу продуктів реакції відбувається за умови додавання вапняної води. Значення рН розчину, за якого відбувається 100% перетворення амонійного азоту на аміак, залежить від температури води, що підлягає очищенню. За низьких температур (біля  $0^\circ\text{C}$  і нижче) значення рН води, яка очищається, повинно дорівнювати 13, за температури  $20^\circ\text{C}$  ця величина зменшується до 11. Наступний етап (перехід аміаку в повітря) відбувається в вежах розбрикування. Оптимальна висота веж розбрикування коливається в межах від 6,0 до 7,5м.

Застосування веж розбрикування для віддування створює великі проблеми, що пов'язані з їх експлуатацією та впливом на оточуюче середовище. Основні труднощі виникають у випадку низької температури води. Зі зменшенням температури зростає розчинність амонійного азоту, що вимагає збільшення дози вапняної води (що приводить до збільшення рН розчину) та об'єму повітря, необхідного для віддування аміаку.

Крім того, поблизу веж спостерігається збільшена концентрація аміаку в повітрі, концентрація якого в дощових водах значно зростає. Для запобігання цього небажаного процесу повітря з вежі скеровується до скрубера, в якому відбувається усунення амонійного азоту шляхом його зв'язування сульфатною кислотою.



Отриманий розчин сульфату амонію цілком може бути використаний для виробництва добрив[33].

**Хлорування.** Метод базується на реакції оксидації. Теоретично реакція оксидації амонійного азоту хлором відбувається таким чином:



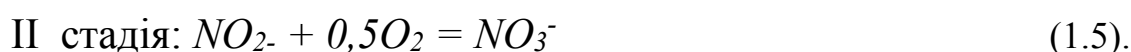
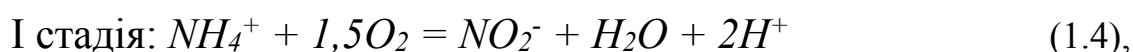
Процес хлорування вимагає великої дози хлору, масове відношення до катіонів амонію теоретично становить 7,61. На практиці для оксидації 1г амонійного азоту потрібно використати 10г хлору. Це призводить до небезпеки утворення хлорпохідних органічних забруднень води, що вимагає додаткового дехлорування води. Для правильного перебігу процесу вимагається не тільки оптимальна доза хлору, але й значення рН води. Крім цього, в зв'язку з загальним збільшенням катіонів, у хлоровану воду необхідно додавати луг, що в кінцевому результаті спричинює підвищення солевмісту води. За умови значення рН води більше ніж 8 та масового відношення хлору до амонійного азоту менше ніж 51, у розчині присутні тільки монохлораміни, за умови рН - 5...8 розчин містить моно- та дихлораміни, а також амонійний азот, за значення рН від 3 до 5 - ди- і трихлораміни та амонійний азот. [34]. Коли рН менше ніж 3, в розчині присутні тільки трихлораміни та амонійний азот. Після хлорування води, яка очищається, обов'язково застосовується її дехлорування за допомогою диоксиду сірки SO<sub>2</sub> (0,9 г на 1 г хлору) або сульфату натрію Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,775 г на 1г хлору) [34].

**Озонування.** В процесі дії озону  $O_3$  на розчини, що містять у собі амонійний азот, відбувається оксидація останнього до нітратів. За значення рН розчину менше 9, оксидація проходить за безпосередньої реакції озону з амонійним азотом. Метод вважається рентабельним за умови високої концентрації в розчині амонійного азоту [29,32].

**Переведення амонійного азоту  $NH_4^+$  до молекулярного азоту  $N_2$  біологічним способом.** На сьогоднішній день відомі 2 методи біологічного очищення води від іонів амонію [34]:

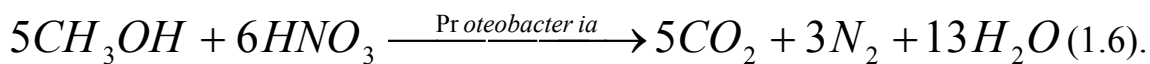
1. Процес очищення, який реалізується шляхом послідовного здійснення процесу нітрифікації (аеробний процес) та денітрифікації (анаеробний процес).
2. Метод Анамокс.

**Комбінація процесів нітрифікації та денітрифікації.** Згідно із аеробним методом амонійний азот оксидується до нітритів, а далі - до нітратів під час процесу нітрифікації, який здійснюється аеробними нітрифікуючими бактеріями (*Nitrosomonas*, *Nitrobakter*). Нітрифікація проходить у дві стадії:

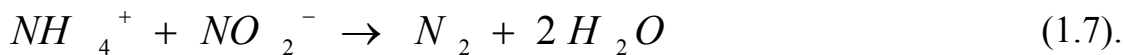


Недоліками цього методу є необхідність підтримування постійної температури води, яка очищається. Цей метод не усуває з розчину сполуки азоту, а лише змінює форму хімічних сполук, в якому знаходиться азот [35].

Денітрифікація – це процес біологічного відновлення іонів нітриту та нітрату до газоподібного азоту. Цей процес протікає завдяки гетеротрофним бактеріям, які в основному належать до грам-негативних альфа та бета класів *Proteobacteria*. Спрощена реакція відновлення нітрату з використанням метанолу як джерела вуглецю представлена рівнянням:



**Процес Анамокс.** Новітній біологічний процес видалення азоту був відкритий нещодавно. Процес використовує автотрофні бактерії, які є здатними окисляти амоній використовуючи нітрит як електрон акцептор:



Перше експериментальне підтвердження анаеробного окислення амонію мікроорганізмами було продемонстровано та описано [36]. Мікробіологія та біохімія нової культури, яка відноситься до ряду *Planctomycetales* вивчались, а пізніше були відкриті бактерії з іншою структурою ДНК, які також могли автотрофно окиснювати іони амонію і були названі “*Candidatus Kuenenia stuttgartiensis*” [37]. Було доведено, що ці бактерії є відповідальними за перетворення до 30-50% азоту з морських донних відкладів [38-39]. В загальному, повідомлялося [40], що енергія, яка необхідна для очищення стічних вод, багатих на амоній, може бути зменшена удвічі, коли використовується процес Анамокс.

Недоліком процесу Анамокс є досить повільний ріст бактерій. Загально прийнятий час подвоєння *Candidatus B. Anammoxidans*, що виведений з максимального росту швидкості видалення азоту є 11 днів [36]. Це веде до довгого періоду пуску процесу, який складає від 2 місяців до 3,5 років. В [41] було повідомлено що у більшості досліджуваних випадків періоди пуску були більші за 1 рік. Однак, нові роботи, що використовувати метод флюорисценсії *in situ* гібридизації (загальновідому як FISH) для аналізу кількості бактерій, показали, що за певних умов час подвоєння може бути зменшеним до 3,6-5,4 і навіть до 1,8 днів [40]. Проте, таких результатів не було досягнуто під час довготермінових експериментів [41].

Біологічні методи очищення є перспективними для очищення від іонів амонію висококонцентрованих вод (переважно стічних), але їх застосування не є доцільним для очищення питної води.

**Видалення амонійного азоту методом іонного обміну.** Гетерогенний іонний обмін, або іонообмінна адсорбція, - процес обміну між іонами, що знаходяться у розчині, та іонами, що присутні на поверхні твердої фази - іоніті.

В процесі очищення води від амонійного азоту перевага надається катіонам, що знаходяться у Na-формі, тому обмін катіонів буде проходити згідно з реакцією [42]:



де  $NH_4^+$  - катіон амонію, що знаходиться у воді;

[K] - складний комплекс катіоніту.

Найважливішою характеристикою іонітів є їх поглинальна здатність - так звана обмінна місткість. Повна обмінна місткість іоніту - кількість моль-еквівалентів іонів, яку може поглинути  $1\text{ м}^3$  іоніту до повного насичення. Робоча місткість іоніту - моль-еквівалентів іонів, яку може поглинути  $1\text{ м}^3$  іоніту до початку їх проскоку в фільтрат.

Характерна особливість катіонів - їх оборотність, можливість проведення реакції у зворотному напрямку (регенерація катіонів), що дає можливість багаторазового використання іонітів у процесах очищення води.

У випадку використання цього методу фільтри можуть бути завантажені синтетичними іонообмінними (наприклад КУ-2) або природними матеріалами (цеоліти, бентоніти, шунгіти, діатоміти, активоване вугілля тощо) [43–44].

З погляду економічної доцільності та в залежності від місцевих умов, для очищення води можна вибрати той чи інший метод вилучення амонійного азоту. Для країн Центральної Європи, зокрема України, таким методом може стати іонообмінно - сорбційне очищення природної води за допомогою природних сорбентів. Вибір конкретного виду сорбенту повинен визначатись особливостями реалізації процесу очищення [45].

Аналіз та порівняння з техніко-економічної точки зору економічних

методів вилучення амонійного азоту з водних розчинів дозволяє констатувати, що одним із найефективнішим є метод іонного обміну з використанням природних дисперсних сорбентів [46–49]. Очищення водних розчинів за допомогою дисперсних сорбентів відповідає багатьом вимогам екологічно чистого та енергоощадного виробництва, що базується на принципі безвідходності.

### **1.2.5. Забруднення водного середовища іонами важких металів.**

Промислові стічні води утворюються в самих різноманітних галузях виробництва, серед яких найбільш активно споживає воду металургія, хімічна, лісохімічна та нафтопереробна промисловості. Так, згідно статистичних звітів [1], за загального скидання стічних вод промисловими підприємствами 910 млн. м<sup>3</sup>), найбільша частка забруднень припадала на підприємства чорної металургії (518 млн. м<sup>3</sup>), вугільної промисловості (295 млн. м<sup>3</sup>) та кольорової металургії (112 млн.м<sup>3</sup>).

Основними галузями промисловості, стічні води яких містять іони металів, є виробництва, пов'язані з хімічною та електрохімічною обробкою металів, у тому числі з гальванотехнікою: чорна й кольорова металургія, машинобудування, приладобудування, металообробка, верстатобудування, автомобілебудування, електронна та авіаційна промисловість, а також шкіряна промисловість, деякі галузі хімічної, текстильної промисловості й ін. Важкі метали входять до складу добрив і пестицидів і можуть потрапляти у водойми разом зі стоками із сільськогосподарських угідь [50].

В групу важких металів та інших токсичних елементів входить велике число елементів, яке у міру накопичення знань про процеси очищення все більше зростає. До токсичних важких металів відносять залізо, нікель, мідь, свинець, цинк, кобальт, кадмій, хром, ртуть; до токсичних елементів, що не є важкими металами, – миш'як, бор, алюміній, олово і т. д. [51].

В додатку Г узагальнені основні токсичні і нормативні характеристики найбільш поширених металів у водостоках і водоймах, а також їх вплив на живі організми[52].

У водних середовищах метали можуть бути присутні в трьох формах: у формі завислих часток, колоїдів та розчинених сполук. Останні представлені вільними іонами та розчинними комплексними сполуками з органічними і неорганічними лігандами. Великий вплив на вміст цих елементів у воді має гідроліз, який визначає форму знаходження елементу у водних середовищах. Значна частина важких металів переноситься поверхневими водами у завислому стані [53].

Багато металів утворюють досить міцні комплекси з органікою; ці комплекси є однією з найважливіших форм міграції елементів у природних водах. Більшість органічних комплексів утворюються за хелатним принципом і є достатньо стійкими. Комплекси, утворені ґрунтовими кислотами із солями заліза, алюмінію, титану, урану, ванадію, міді, молібдену та інших важких металів, відносно добре розчинні в умовах нейтрального, слабо кислого і слабо лужного середовищ. Тому металоорганічні комплекси здатні мігрувати в природних водах на досить значні відстані. Так, хелатні форми Cu, Cd, Hg менш токсичні, ніж вільні іони. Для розуміння факторів, які регулюють концентрацію металу в стічних водах, їх хімічну реакційну здатність, біологічну доступність та токсичність, необхідно знати не тільки вміст, але й частку зв'язаних і вільних форм металів [23,29].

Основним джерелом забруднень навколишнього середовища іонами важких металів є багатоконпонентні стічні води гальванічного виробництва від операцій промивок та основних технологічних операцій [54]. Питомий вихід стоків для великих підприємств, що здійснюють за рік більше ніж 300тис. м<sup>2</sup> гальванопокрить, становить 1,9, а для дрібних – 6,5 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> гальванічного покриття. Стічні води гальванічного виробництва скидаються до міської каналізаційної мережі або у найбільші річки та водні об'єкти, що ускладнює роботу системи каналізації, забруднює ріки і водоймища. Враховуючи, що загалом гальванічні виробництва експлуатуються в Україні приблизно на 4000 підприємствах машинобудування, приладобудування,

металообробки, чорної і кольорової металургії та інших областей промисловості, відсутність на багатьох з них устаткування для знешкодження шкідливих відходів виробництва призводить до загострення екологічної проблеми практично в усіх регіонах України [55].

Важкі метали, потрапляючи у водне середовище, протягом довгого часу залишаються у воді, утворюючи квазірівноважні дисперсні системи. Вони вступають у взаємодію з іншими компонентами середовища, утворюючи гідратовані іони, оксигідрати, іонні пари, комплексні неорганічні та органічні з'єднання. У поверхневій плівці важкі метали концентруються у 30 – 100 раз за рахунок комплексоутворень з органічними речовинами [56].

Серйозною причиною забруднення поверхневих та підземних вод в Україні є нарощування кількості шламосховищ, териконів, звалищ, в яких щорічно накопичується 1500 т твердих відходів. Потенційно небезпечними є сховища та майданчики для зберігання шламів гальванічного виробництва ряду промислових підприємств м.Суми (АТ Сумське машинобудівне науково-виробниче об'єднання ім. Фрунзе, АТ «Насосенергомаш») та найбільших міст Сумської області (ВАТ Роменський завод «Тракторозапчастина», ВАТ «Конотопський арматурний завод», завод «Імпульс» в м. Шостка), особливо ті, що містять гальванічні шлами. Важкі метали, що містяться в цих гальваношламах, потрапляють в ґрунтові води, вимиваються зі стічними водами і потрапляють в природні водні об'єкти. Акумуляція цих сполук в організмі негативно позначається на життєво важливих функціях гідробіонтів. Крім того, високий вміст таких металів як хром та цинк унеможлиблює використання води в ряді технологічних процесів [57].

**1.2.6. Аналітичний огляд методів очищення стічних вод від іонів важких металів.** Серед існуючих багаточисленних методів очищення стічних вод від іонів важких металів – реагентних, іонообмінних, сорбційних, біохімічних, електрохімічних – найбільш поширеним на вітчизняних підприємствах є реагентний метод [58].



Навіть дотепер для нейтралізації стоків використовується традиційний спосіб із застосуванням розчинів вапна. Використання цього методу призводить до утворення значної кількості шламів, що містять здебільшого гідроксиди та карбонати важких металів, а також велику кількість солей кальцію[59–61]. Але навіть за дотримання оптимальних технологічних параметрів у шлами вдається перевести не більше 70 – 75 % іонів металів (індекс Кортє яких становить 135 балів). Ситуація погіршується за наявності в воді, яка очищається, комплексоутворювальних речовин, наприклад солей амонію. Відбувається часткове вимивання іонів кольорових металів, що раніше були осаджені в шламах, та перехід їх у природні води[62].

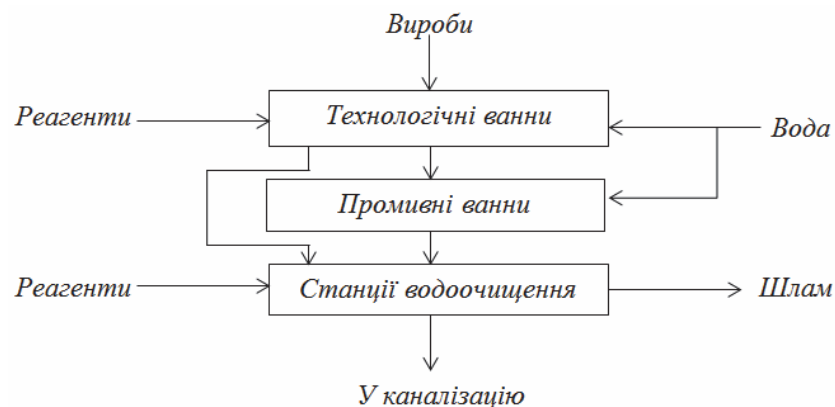


Рисунок 1.3– Традиційна система металовмісних промислових стоків.

Традиційна схема очищення стічних вод України наведена на рис. 1.3. За такої схеми очищення відбуваються значні втрати сировини та матеріалів за одночасного утворення значної кількості шламів. Хоча сучасні технології обробки шламів і передбачають стадії ущільнення, зневоднення та захоронення, ці операції потребують значних енергетичних витрат, а за існуючих умов збереження шламів результатом є забруднення навколишнього середовища [63].

У разі потреби обробки великих обсягів стічних вод з відносно невисоким вмістом металів найбільш оптимальною є іонообмінна технологія, що дозволяє очищувати стічні води з високим ступенем вилучення корисних металів. Іонний обмін є одним з основних способів знесолення, опріснення та

зм'якшення води, ним можна досягти будь-якого ступеня очищення та утилізувати цінні компоненти [63].

Біохімічне очищення стічних вод промислового виробництва є не досить поширеним у нашій країні, проте деякі наукові установи ведуть активні пошуки у цьому напрямку [64]. У Дніпропетровському університеті запропоновано спосіб очищення стічних вод від важких металів біофільтрами – личинками безхвостих амфібій. Авторами [65] створено універсальні мікробні гранульовані препарати «мікробний біокаталізатор» (МБК) та «змішані мікробні угруповання» (ЗМУ) для очищення промислових стічних вод від широкого спектру металів та радіонуклідів, а також органічних сполук. Препарати дозволяють очищувати стоки від металів у великому концентраційному діапазоні – від 1,0 мкг/л, мг/л до 10000 мг/л.

Перспективним є використання електрохімічних методів, які не потребують додаткових реагентів та можуть бути повністю автоматизовані. Ці методи дозволяють корегувати якість стічних вод, концентрувати та видаляти з них цінні хімічні продукти та метали, значно спрощують технологічні схеми [66–68].

На машинобудівному виробництві широко застосовують метод очищення стічних вод коагулюванням в електричному полі. Згідно з методом, воду з додаванням до неї невеликих доз коагулянту пропускають між електродами, підключеними до джерела постійного або перемінного струму, електричне поле здійснює прискорювальні дії на коагуляцію дисперсних домішок води та продуктів гідролізу коагулянтів[53,68]. Електрохімічні методи дозволяють знизити оптимальну дозу коагулянту, прискорити осадження. Для очищення стічних вод, що містять жири, нафтопродукти, олії, зважені речовини та інші домішки, доцільно застосовувати електрофлотаційний метод очищення. Найбільш успішне видалення частинок забруднювача методом флотації досягається гідрофобізацією, що здійснюється за допомогою флотореагентів, які мають, як правило, полярну (гідрофільну) і неполярну (гідрофобну) групу. Крім

флоторагентів, для флотації можуть застосовуватися піноутворювачі, здатні знижувати поверхневий натяг стічних вод та утворювати стійкі піни [69].

Електроосадження металів зі стічних вод вирішує низку важливих завдань, зокрема, техноекономічну (за рахунок повернення металів у виробництво) та екологічну. Проте використання електрохімічних методів стикається з рядом обмежень. На швидкість очищення стічних вод у електрохімічній обробці впливають фізико-хімічні, електричні та гідродинамічні фактори: сольовий склад стічних вод, температура, склад електроліту, що додається, швидкість руху води в міжелектродному просторі, щільність струму [70]. Збільшення швидкості електродних процесів, як правило, пов'язано з підвищенням щільності струму, а це, в свою чергу, призводить до нерівномірності розподілу потенціалу на електроді. Усунення цих недоліків може бути досягнуто за рахунок збільшення граничної густини струму, тобто зниження дифузійних обмежень. Для вирішення цієї проблеми використання різних матеріалів та конструкцій для виготовлення електродів. Значний інтерес становлять титано – діоксидно – марганцеві аноди (ТДМА), розроблені авторами [64]. ТДМА - це титанова основа з нанесеним на її поверхню електрохімічно активним корозійностійким шаром діоксиду марганцю. Цей електрод стійкий практично в усіх середовищах, є дешевим та доступним, легко регенерується.

Серед методів, що дозволяють проводити глибоке очищення малоконцентрованих відносно кольорових і важких металів стоків, найбільш прості в апаратному оформленні й економічні іонообмінні й адсорбційні процеси [43, 71–73]. До переваг цих методів відносяться:

- 1) можливість очищення оброблюваних стічних вод до будь-яких залишкових концентрацій компоненту, що вилучається,
- 2) низькі енергетичні витрати (енергія затрачається тільки на перекачування оброблюваних вод),
- 3) відсутність витрат на дорогі реактиви (потрібні тільки реактиви для готування регенераційних розчинів, які як правило є недорогими

- легкодоступними речовинами),
- 4) концентрування речовин, що вилучаються, до ступеня, що забезпечує можливість їхньої утилізації.

Як недоліки, що характерні для іонного обміну й обмежують його застосування для очищення стічних вод, можна вказати:

- 1) ускладнення обробки концентрованих стічних вод,
- 2) складність обробки елюентів та регенерування металів у змішаному потоці,
- 3) недостатність механічної міцності, стійкості стосовно кислот, лугів, окислювачів і відновників,
- 4) можливість отруєння іонітів органічними сполуками, ПАР, маслами,
- 5) відсутність іонітів, стійких в агресивних середовищах.

Іонний обмін є ідеальним методом видалення малих кількостей домішок з розведених стічних вод. Синтетичні органічні смоли широко використовуються внаслідок можливості їхнього виробництва для різноманітного специфічного застосування. Однак їх вартість за останні роки сильно зросла й досягає в цей час десятків мільйонів гривень за тонну. Внаслідок цього актуальним завданням є пошук та застосування дешевих неорганічних і природних адсорбентів та матеріалів на їхній основі, селективних до хімічних форм існування у водних розчинах важких і кольорових металів[74].

Як природні матеріали, перспективні для вилучення із водних розчинів іонів кольорових та важких металів, досить широко рекомендуються природні цеоліти й глинисті матеріали [71,74].

Загальними питаннями концептуального характеру, пов'язаними із створенням науково – методичного підходу теорії глинистих мінералів присвячені роботи Тарасевича Ю.И. , Когановського. А.М., Челищева Н.Ф. Вирішенню проблем екологізації водокористування присвячені роботи Запольського А.К., Астреліна І.М., Третинника В.Ю., Дульньової, Т.Ю. Чурсина В.Ф., Мальваного М.С., Гомелі М.Д., YukiN. , Hatch. A., Al-Futaisi

A., Petrus R., Warchol J, і в роботах багатьох вчених: Мальованого М.С., Гомелі М.Д., Petrus R., Петрушки І.М., Большаніної С.Б. та ін., досліджується можливість використання глинистих мінералів як адсорбентів в природоохоронних технологіях. На жаль, немає в них однозначного підходу до механізму процесів, які відбуваються, процеси очищення (адсорбція та заміна відпрацьованих сорбентів) розглядаються відокремлено, без аналізу їх взаємозв'язку та загального впливу.

### **1.3. Аналіз сировинної бази та фізико-хімічних властивостей природних сорбентів**

**1.3.1. Природні цеоліти.** Цеоліти – це каркасний алюмосилікат, у внутрішньо кристалічному просторі якого розміщені обмінні катіони лужних іонообмінні властивості - хімічна і механічна стійкість, висока кислотостійкість та радіаційна стійкість обумовлюють широку область застосування цеолітів у промисловості [75–77], сільському господарстві [77–79], охороні природного середовища [80–86].

Цеоліти мають пористу тривимірну структуру тетраїдів ( $\text{AlO}_4$ ) та ( $\text{SiO}_4$ ), хімічна формула найбільш поширеного природного цеоліту - клиноптилоліту може бути представлена як  $(\text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Ca})[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [75].

В кристалах цеолітів є система каналів і капілярів молекулярного розміру, що обумовлює здатність розділяти суміші речовин з молекулами різних розмірів та вибірково очищати різні молекулярні системи. В об'ємному просторі між кристалами цеолітів (які мають розміри в кілька десятків мікрометрів і утворюють агрегати) є домішки, які утворюють так звану вторинну пористу структуру, яка на відміну від первинної (внутрішньокристалічних пор), не має специфічних властивостей селективної адсорбції [87].

В порожнини цеолітів можуть проникати тільки ті молекули, величини яких не перевищують розміри їх капілярів, тобто від 2 до 9 ангстрем. Саме в капілярах утримуються оксиди кальцію, калію, натрію, магнію, фосфору, мікроелементи, в тому числі радіоактивні і токсичні, а також змінна кількість

води. Її можна виділити без руйнування кристалічної решітки в процесі обережного нагрівання до 400°C[85].

Сокирницьке родовище природних цеолітів (Закарпаття) є одним із найбільших в світі. В результаті детальної розвідки на площі 161 га розвідані і затверджені балансові запаси в кількості 126,1 млн.т. Мінеральний склад цеолітової породи представлений клиноптилолітом 60-90%, кварцом і польовим шпатом 6-7%, глинистими мінералами - 2-6%, плагіоклазом - до 2%[84].

Основні фізико-хімічні властивості цеолітів цього родовища.

мольне відношення  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  - 9,2;

склад катіонів:  $\text{K}+\text{Na}>\text{Ca}+\text{Mg}$ ;

максимальна ємність  $\text{H}_2\text{O}$  у відношенні до пари води, - 5,8 ммоль/г;

те ж після активізації - 5,6 ммоль/г;

границя термостабільності - 800°C.

Мінеральний склад цеолітової породи представлений клиноптилолітом 60-90%, кварцом і польовим шпатом 6-7%, глинистими мінералами - 2-6%, плагіоклазом - до 2% [85].

Оксидний склад цеоліту Сокирницького родовища (масова частка, %) представлено в таблиці 1.5.

Таблиця 1.5– Оксидний вміст цеоліту Сокирницького родовища

Оксид	Вміст	Оксид	Вміст
$\text{SiO}_2$	70,21	$\text{TiO}_2$	0,14
$\text{Al}_2\text{O}_3$	12,27	$\text{MnO}$	0,073
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,2	$\text{P}_2\text{O}_5$	0,033
$\text{FeO}$	0,55	$\text{Na}_2\text{O}$	1,77
$\text{K}_2\text{O}$	3,05	$\text{SO}_3$	0,10
$\text{CaO}+\text{MgO}$	10,09		

Хімічна формула клиноптилоліту може бути представлена як

$(K_2, Na_2, Ca)[Al_2Si_7O_{18}] \cdot 6H_2O$  [86], а головні елементи структури клиноптилоліту подані на рис. 1.4. Мінерал відомий своїми селективними іонообмінними властивостями, де обмін амонію є одним із найбільш ефективних [87]. Згідно із [87–93] в процесі іонного обміну для різних катіонів сорбційна здатність клиноптилоліту зменшується у послідовності:

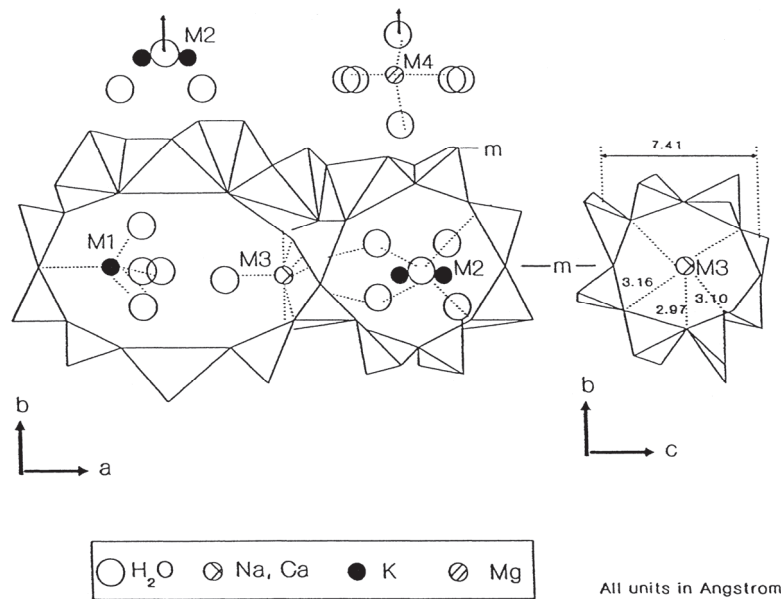
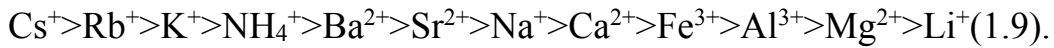


Рисунок 1.4 – Головні елементи структури клиноптилоліту.

M1-M4: молекулярні зв'язки лужноземельних елементів з водою у кристалі цеоліту

Через положення іону амонію в цій послідовності, він може ефективно затримуватись на клиноптилоліті, тоді як інші катіони, такі як кальцій, магній, залізо, залишаються у рідкій фазі і таким чином не займають центри іонного обміну. Єдиний іон, що є переважно присутнім у воді та стоках і краще адсорбується на клиноптилоліті є  $K^+$ . Обмінна ємність клиноптилоліту [83] становить 4,2-19,5 мг  $NH_4^+$ /г і в основному залежить від розміру частинок клиноптилоліту, концентрації амонію, родовища, клиноптилоліт якого використовувався. Клиноптилоліт зберігає структуру і не змінює дифрактометричних характеристик після прокалювання до температури  $550^\circ C$  протягом 3-х годин [88].

**1.3.2. Бентоніти і палигорськіти.** Черкаське родовище бентонітових і палигорськітових глин знаходиться на території Звенигородського та Жашківського районів Черкаської області. Запаси глин продуктивної товщі було оцінено в 22000 млн.т, а її потужність у 0,5 – 43 м [94].

Бентоніти - корисні копалини, що є тонкодисперсними високопластичними гірськими породами смектинового складу (в основному монтморилоніт та байделіт), яким в різному ступені властиві в'язучі та сорбційні властивості. Звичайно це густі, в'язкі, масні на дотик породи різних кольорів – від білого до чорного; з водою утворюють гель. Бентоніт – порода, що складається в основному зі смектитових мінералів. У групу смектитів входить кілька мінералів: монтморилоніт, бейделіт, нонтроніт і ін. менш розповсюджені [94]. Кристалічна решітка всіх смектитів складається із шарів. В елементарну комірку входять 3 шари, які утворюють пакети: крайні верхні і нижній шари пакета складаються з тетраедрів Al, SiO<sub>4</sub> і називаються тетраедричними. Між тетраедричними шарами розташований шар, що складається з октаедрів Al і Fe, і називається октаедричним [94 – 96]. Для бентоніту характерна структура типу 2:1, в якій кристали монтморилоніту складаються з шарів, що, у свою чергу, складені з двох шарів кремнійкисневих тетраедрів, з'єднаних шаром алюмогідроксилкисневих тетраедрів. Тетраедричні положення заповнені катіонами кремнію. У разі заміщення частини його катіонами алюмінію дефіцит у позитивних зарядах, який виникає, компенсується обмінними катіонами (Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>), розміщеними між шарами (рис. 1.5.).

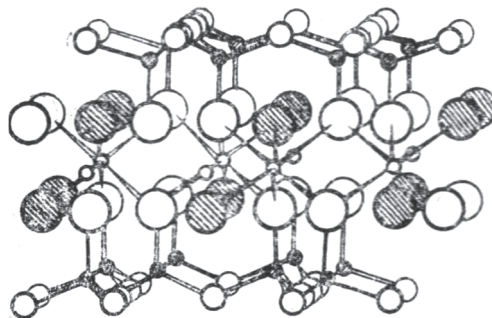


Рисунок 1.5 – Структура бентоніту



Фізико-хімічні характеристики монтморилонітового бентоніту

Дашуківського родовища такі:

межа міцності у вологому стані	- 1,05 МПа
межа міцності у сухому стані	- 4,7 МПа
колоїдальність	- 37%
число пластичності	- 39,7
природна вогкість	- 35%
об'ємна маса	- 1840 кг/м <sup>3</sup> .

Таблиця 1.6 – Усереднений хімічний склад глин Дашуківського кар'єру  
(мас.%)

Компоненти	1 горизонт	2 горизонт	3 горизонт	4 горизонт	5 горизонт
SiO <sub>2</sub>	48,6	59,92	55,2	58,89	56,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,73	14,78	11,74	11,05	13,30
TiO <sub>2</sub>	0,72	0,75	0,34	0,55	0,62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,98	6,95	6,95	6,24	7,46
FeO	0,49	0,07	0,2	0,2	0,42
MnO	0,05	0,08	0,34	0,18	0,04
MgO	2,71	2,26	5,08	1,31	3,49
CaO	8,84	1,73	1,25	4,47	1,18
Na <sub>2</sub> O	1,53	0,35	0,26	0,44	0,09
K <sub>2</sub> O	1,16	0,23	1,12	1,14	3,21
SO <sub>3</sub>	0,23	0,15	0,1	0,15	0,24
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07	0,05	0,055	0,06	0,06
В. п.п.	12,89	8,42	11,76	11,35	6,32
Сума	97	100	98,85	98,7	101,3
H <sub>2</sub> O + адсорбція	8,3	10,67	9,97	10,17	8,83
C <sub>орг.</sub>	0,55	0,08	0,08	0,1	0,2

Примітки:

В. п.п. – втрати в процесі прожарювання.

C<sub>орг.</sub> – вміст органічних речовин.

Як правило, найбільше монтморилоніту міститься у другому горизонті продуктивної товщі глин [95]. В таблиці 1.6 наведено склад глин Дашуківського родовища ( Черкаська область).

Бентонітові глини в природному чи активованому вигляді, тобто після хімічної обробки кислотами, мають високі адсорбційні властивості і широко використовуються як природний адсорбент для очищення продуктів нафтопереробної, коксохімічної, та харчової промисловості. Так, за крупності фракції 0,5-1 мм, ємність поглинання катіонів важких металів природного монтморилонітового бентоніту становить 1821 мг екв/100г. Застосовують бентоніт в гірничодобувній промисловості для приготування бурових розчинів, а також як природний адсорбент, наповнювач [98–101].

**Палигорськіт** – глинистий мінерал, водний силікат магнію ланцюжково-шаруватої будови.

В структурі палигорськіту кремнекисневі тетраедри утворюють нескінченні стрічки, в яких два протилежно повернених один до одного вершинами тетраедрів кремнекисневих елементи з'єднуються в стрічки іонами Mg<sup>2+</sup> в октаедричній координації. Структура шарувато-стрічкових мінералів складається зі здвоєних або стросених у стрічки одновимірних піроксенових ланцюгів (рис. 1.6).

Структура палигорськіту характеризується «цеолітними» мікропорами розміром 0,37нм з великою спорідненістю до молекул води. У цеолітних каналах палигорськіту знаходяться молекули води двох типів: зв'язані з координаційно ненасиченими іонами на бічних стінках каналів – координаційно зв'язана вода, і не зв'язані з певними кристалографічними місцями – цеолітна вода. Ідеальна формула цього мінералу має такий вигляд: Mg<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>]<sub>x</sub>4H<sub>2</sub>O [96 – 98]. В реальному мінералі тетраедричний

кремній частково заміщений на алюміній, а октаедричний магній – на залізо та алюміній.

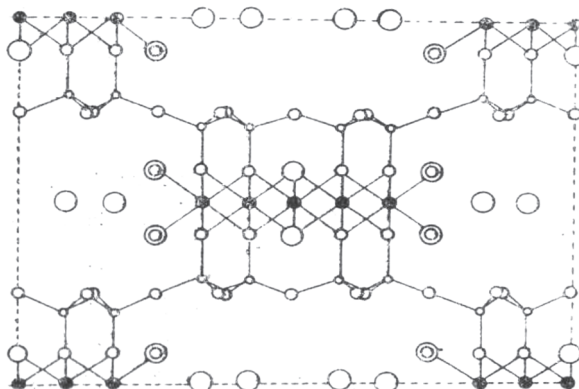


Рисунок 1.6 – Структура палигорськіту

Фізико-хімічні характеристики палигорськіту Дашуківського родовища такі:

твердість	- 2-3
густина	- 2100÷2400кг/м <sup>3</sup>
число пластичності	- 20,4
природна вологість (середнє значення)	- 67,9%
об'ємна маса	- 1300 кг/м <sup>3</sup> .

В таблиці 1.7 приведений середній оксидний склад мінералу.

Таблиця 1.7 – Оксидний склад палигорськіту

Оксид	Вміст, % масові	Оксид	Вміст, % масові
SiO <sub>2</sub>	55,2	Na <sub>2</sub> O	0,26
TiO <sub>2</sub>	0,34	K <sub>2</sub> O	1,12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,74	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,055
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,95	SO <sub>3</sub>	0,1
FeO	0,2	Сульфідиди	0,035
MnO	0,34	п.п.п.	11,76
MgO	5,08	Сума	98,9
CaO	1,25	CO <sub>2</sub>	0,37

**1.3.3. Глауконіти.** Глауконіти – мінерали класу силікатів (групи гідрослюд), представлений формулою  $(K, Na, Ca)(Fe^{3+}, Al, Fe^{2+}, Mg)_2[Al_xSi_{4-x}O_{10}](OH) \cdot nH_2O$ , де  $x \leq 1$ ,  $n=1-2$ . Високомагnezійний глауконіт називається селадонітом, високоглиноземистий – сколітом. Кристалізується в моноклінній сингонії. Структура шарова. Поширений у вигляді тонкокристалічних, інколи ґрунтоподібних агрегатів [96–97]. Забарвлення зелене різноманітних відтінків, інколи чорне. Розвідані запаси глауконіту Адамівського родовища (Хмельницька область) складають 12,6 млн.т.

Мінеральний сорбент глауконіт Адамівської групи родовищ Хмельницької області - це природні піски, що містять 50-70% мінералу глауконіту. Глауконітові мікроконкреції мають ефективну питому поверхню, високу ємкість катіонного обміну та ємкість моношару [98 –99].

Фізико-хімічні характеристики глауконіту Адамівської групи родовищ Хмельницької області такі:

твердість – 1.7÷1.8;

густина – 2200 ÷ 2900 кг/м<sup>3</sup>;

ефективна питома поверхня природного глауконіту – 112 мґ/г;

ємкість катіонного обміну природного глауконіту – 15 мґ–екв;

ємкість моношару глауконіту природного – 1,73 ммоль/1г.

Таблиця 1.8 – Оксидний склад глауконіту (%):

Оксид	Вміст, % масові	Оксид	Вміст, % масові
SiO <sub>2</sub>	59.97	CaO	2.71
TiO <sub>2</sub>	0.15	MgO	2.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.15	K <sub>2</sub> O	4.63
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.62	Na <sub>2</sub> O	1.66
FeO	0.50	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.25
MnO	>0.01	H <sub>2</sub> O	4.73

Глауконіт застосовується як добриво та меліорант ґрунтів. Унікальною

його властивістю є вплив на розвиток та функціонування корисної мікрофлори; інтенсивність розмноження азотобактерій збільшується на 80%, актиноміцетів – на 30%, грибів – на 20%. У свою чергу мікрофлора розкладає нафтопродукти [103].

Застосування глауконіту дозволяє видалити із забруднених вод радіоактивні ізотопи (на 65 – 98%), важкі метали  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  (94,8 – 100%),  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$  (33,6 – 33,8%), ефективно очищувати промислові стоки також від завислих речовин, поверхнево-активних речовин, гербіцидів, пестицидів, фенолів, текстильних фарбників тощо [98,100,104]. Окрім переліченого, вельми привабливою особливістю застосування глауконіту є його пролонгована дія та максимально низький відсоток десорбції (2 – 8%), тобто відпадає потреба в утилізації продукту очищення [99, 104].

**1.3.4. Характеристика черепашника.** Spergenit (черепашник) – карбонатна порода складена відсортованими обломками викопних організмів, які включають фрагменти черепашок поряд з карбонатним детритом різного типу, зцементованими кристалічним кальцитом [105].

Черепашник відноситься до класу карбонатів, зразки черепашника на 92-96% складаються з карбонату кальцію ( $\text{CaCO}_3$ ) [106].

Наведено характеристики черепашника Чорноморського узбережжя, Євпаторійського родовища:

питома вага – 2,71;

об'ємна вага в сухому вигляді –  $800 \div 1400$  кг/м<sup>3</sup>;

пористість складає –  $45 \div 73\%$ ;

дисперсність –  $0,125 \div 0,25$ мм.

#### **1.4. Використання синтетичних та модифікованих природних матеріалів у іонообмінних процесах**

Серед синтетичних іонообмінних матеріалів найбільш поширеними в промисловості є іонообмінні смоли з сульфонійними та карбоксильними функціональними групами. Також все більшого поширення набувають

синтетичні цеоліти різного складу.

Додаткова термічна, або ж реагентна обробка природних матеріалів дає можливість значно поліпшити їх адсорбційну здатність відносно сполук, що підлягають видаленню із води [107 – 108].

**1.4.1. Синтетичні цеоліти.** В даний час в різних галузях промисловості зростають обсяги використання синтетичних цеолітових матеріалів. Це зумовлено особливостями їх структури, яка передбачає розвинуту внутрішню поверхню, регулярну систему мікропор, високу здатність до катіонного обміну та можливість вибіркової адсорбції речовин, розміри молекул яких співрозмірні з діаметром вхідних вікон в структурні пустоти. Найбільш широке застосування представники ряду синтетичних цеолітів знаходять як ефективні адсорбенти, каталізатори, катіонообмінники. Синтетичні зразки, як правило, представлені дрібнокристалічними порошками та потребують додаткової агломерації для можливості їх подальшого використання в ряді технологічних процесів [109–111].

Для вирішення задачі формування цеолітових тіл заданої форми, як правило, використовують ряд речовин, які забезпечують в першу чергу належні формувальні властивості маси. Серед них розглядають аморфний  $\text{SiO}_2$ , гідроксид алюмінію та розчини його основних солей, природні силікати, рідке скло, органічні полімери та інші. Аналізуючи наведений ряд, деякі автори виокремлюють природні глинисті мінерали з огляду на їхню доступність та технологічність, проте систематизовані відомості щодо їх застосування в літературі відсутні. Так в роботах [109-111] пропонується використання переважно каолінових глин, в [112] – глин, що належать до монтморилонітової групи. Вміст глинистої зв'язки в цеолітових гранулах досягає вище 40 % [111] підвищує їх сорбційні властивості, особливо у випадку сорбції із рідинних середовищ.

Найсильніший молекулярно-ситовий ефект проявляють кристали синтетичних цеолітів, які мають добре розвинуту внутрішню поверхню. Синтетичні цеоліти виявляють визначену вибіркочну здатність у відношенні

до різних молекул, їх молекулярно-ситова дія може бути виражена в різному ступені. Завдяки жорсткій алюмосилікатній будові цеолітів, що практично не змінюється в результаті дегідратації, після видалення води утворюються пористі кристали. У цеолітах типу А є великі порожнини розміром  $11,4\text{\AA}$  і вікна розміром  $6,6\text{\AA}$  і  $2,5\text{\AA}$ . Цеоліти типу X окрім малих порожнин аналогічних розмірів, мають декілька великих порожнин з вікнами діаметром  $8 - 9\text{\AA}$ [113].

**Синтетичний цеоліт NaA типу.** Цеоліт цього типу має діаметри пор  $4\text{\AA}$ , що пояснює комерційну назву цього цеоліту «4A». Цей цеоліт має формулу  $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{22}\text{O}_{48}]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ . З хімічної точки зору, контакт з водою не приводить до порушення структури цеоліту, його стабільність зберігається в розведених лужних розчинах, але руйнується під дією сильних кислот. Синтетичні цеоліти - це дрібні кристали з розміром частинок 1-6 мкм. У зв'язку з цим цеоліти гранулюють з використанням в'язучих речовин.

В роботі [112] отримані синтетичні цеоліти NaA та NaX, з термоактивованого каоліну внаслідок низькотемпературного випалу цеолітвмісних адсорбентів за керамічною технологією з використанням як зв'язки глинистих матеріалів, модифікованих горотворними та флюсуючими добавками. Синтезовані матеріали представлені дрібнокристалічними порошками з розмірами частинок  $0,1-7$  мкм. Особливістю структури цеоліту NaX є значний вміст неупорядкованих агрегатів, які на нашу думку можуть бути віднесені до неперетвореної в цеоліт аморфної фази.

Крім цеолітів та природних глин перспективними є використання в адсорбційних процесах неорганічних іонів [109]. Серед них можна виділити такі:

1. Гранульовані методом заморожування важкорозчинні фосфати металів (цирконію, титану, хрому, заліза, торію, сурми і ін), перш за все, цирконілфосфат  $(\text{ZrO})_m (\text{H}_2\text{PO}_4)_n$  з різним значенням  $m$  і  $n$ , що відрізняються високою ємністю обміну, термічною та радіаційною

стійкістю і високою селективністю до іонів цезію, рубідію, калію і амонію, а також талію[114].

2. Синтетичні титано-і цирконій сілікати, що володіють молекулярно - ситовими властивостями цеолітового рівня, високою обмінною ємністю та селективністю до низки катіонів[112].
3. Важкорозчинний кристалічний оксалат цирконію, селективний у відношенні до катіонів свинцю та калію.
4. Важкорозчинні солі полі і гетерополікислот: фосфомолібдати, фосфорвольфрамат, вольфрамат, фосфорарсенат, похідні фосфорносурьмяної кислоти, кремнесурьмяної кислот та інші із селективністю до лужних, лужноземельних та важких металів.
5. Фероціаніди лужних та важких металів (заліза, міді, цинку, молібдену, нікелю, титану, олова, ванадію, урану, вольфраму і т.п.), здатні до вибіркової сорбції іонів  $Pb^{+}$ , йдуть на поглинання Rb, Cs, Tl з розчинів.
6. Нерозчинні сульфід та гідроксиди металів. Наприклад, відомо про можливість успішного очищення нікелевих електролітів від домішок іонів металів з допомогою нерозчинного сульфиду нікелю, або ж гідроксидів нікелю у поєднанні з органічним сильноосновним аніоном АВ-17 на кінцевій стадії очищення.

**1.4.2. Синтетичні органічні іоніти.** Синтетичні органічні іоніти є високомолекулярними сполуками кислотного чи лужного характеру, які отримують або шляхом поліконденсації вихідних мономерів, або шляхом їх співполімеризації. Технологічно поліконденсацію здійснювати простіше, тому такі іоніти дешеві, але вони мають вигляд монолітів, які потім механічно подрібнюють. У разі одержання іоніту шляхом співполімеризації вихідних мономерів його зерна мають правильну кулясту форму. Питома поверхня зерен у шарі співполімеризаційного іоніту менша, ніж у такому самому шарі звичайного поліконденсаційного іоніту з тим самим фракційним складом. Ця обставина не лише зумовлює менший гідравлічний опір шару полімеризаційного іоніту, а й забезпечує більш високі швидкості обміну іонів



[115].

Іонообмінні смоли - це сферичні зерна діаметром від 0,5 до 1 мм. За своєю структурою іоніти бувають або гелевого або макропористого типу.

Більшість органічних іонітів мають гелеву структуру. У гелевих тримірних полімерах функціональні групи розміщені нерівномірно. Гелевими ділянками смоли називають ділянки з найбільшою концентрацією іонізованих функціональних груп. Мікроділянки смоли, які практично не мають функціональних груп, називають міжгелевими. Просторова модель іоніту полімеризаційного типу наведена на рис. 1.7. Іоніти з відносно рівномірним розподілом гелевих та міжгелевих ділянок дістали назву ізопористих, хоча слід підкреслити, що пор надмолекулярних розмірів вони не мають, так само, як і звичайні гелеві смоли. Відстань між найближчими міжгелевими ділянками в таких полімерах приблизно вдвічі перевищує відстань між найближчими гелевими ділянками. Істотною перевагою іонітів перед гелевими є їх значна стійкість до отруєння органічними речовинами, тобто до незворотного екранування іоногенних функціональних груп молекулами адсорбованих органічних сполук, що призводить до поступового зменшення іонообмінної здатності смол [116].

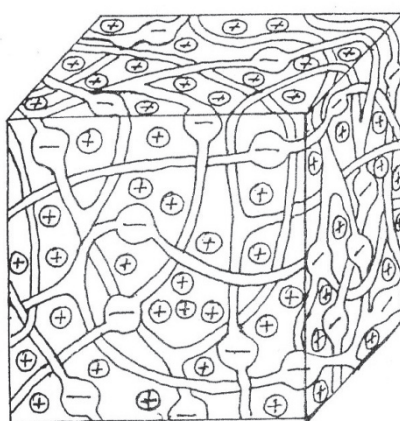


Рис.1.7 – Просторова модель іоніту полімеризаційного типу

Іонообмінні смоли, отримані співполімеризацією в середовищі інертного розчинника, наприклад бензину, на відміну від гелевих та ізопористих іонітів, містять пори, ефективний радіус яких знаходиться в

межах 8 – 20 000нм, тобто в багато разів перевищує молекулярні розміри. Такі матеріали дістали назву макропористих іонітів. Канали макропор охоплюють ділянки гелевої структури, які безладно упаковані. Це надає макропористим іонітам підвищену механічну, осмотичну, а в ряді випадків і хімічну стійкість, яка і є причиною швидкої кінетики обміну іонів. Однак макропористі іоніти мають відносно невисоку іонообмінну ємність на одиницю об'єму смоли порівняно з більш щільними гелевими смолами [117].

Основність аніонітів дуже сильно залежить від місця розміщення функціональних груп у структурі матриці. До сильноосновних відносять аніоніти з четвертинними алкіламонієвими групами  $—[N(CH_3)_3]^+ OH^-$  (тип 1)  $[N(CH_3)_2C_2H_4]^+OH^-$ (тип 2) ( $K_B \approx 10^{-1} \dots 10^{-2}$  моль/л,  $pK_B = 1\dots 2$ ) і піридинієвими групами  $—[C_6H_5N]^+ OH^-$  ( $K_B \approx 10^{-2} \dots 10^{-3}$  моль/л,  $pK_B = 2\dots 3$ ).

До середньоосновних належать аніоніти з третинними ( $\equiv N$ ), вторинними ( $=NH$ ) та первинними ( $—NH_2$ ) аміногрупами, які приєднані до аліфатичного ланцюга матриці ( $K_B = 10^{-3} \dots 10^{-5}$  моль/л,  $pK_B = 3\dots 5$ ). До слабоосновних відносять аніоніти, які містять піридинові групи  $—C_5H_4N$  з  $K_B = 10^{-9} \dots 10^{-10}$  моль/л,  $pK_B = 9\dots 10$ , а також аніоніти з первинними аміногрупами, які приєднані безпосередньо до ароматичного ядра  $C_6H_5—NH_2$  ( $K_B > 10^{-10}$  моль/л) [118].

Для аніонітів характерна така закономірність: з віддаленням функціональних груп від ароматичних та гетероциклічних ядер у структурі аніоніту їх основність збільшується. Сильноосновні аніоніти можуть застосовуватися за будь-яких значень рН середовища, середньо основні – за  $pH \leq 11$ , слабо основні – за  $pH \leq 9$ , дуже слабо основні – за  $pH \leq 5$  [119].

Для очищення водних середовищ найбільшого застосування набули сильно- або слабо кислотні катіоніти. Застосування сильнокислотних іонітів поділяється на два напрямки – вилучення зі стоків цінних компонентів, та вилучення з рідкої фази компонентів - забрудників. Вилучення цінних компонентів за допомогою іонного обміну особливо широко використовується у гальванічній промисловості [120]. Для підготовки води

сильнокислотні катіоніти використовуються в процесах пом'якшення води та демінералізації [121].

Сильнокислотні катіоніти у Na- та H-формі вивчались також [122] як перспективний матеріал для вилучення амонію з питної води. Було досліджено, що вилучення амонію є кращим у випадку вищих відношень висоти колони до її діаметру, вищої температури та низької об'ємної витрати води.

Вивчалось також очищення стоків, отриманих у виробництві добрив, від іонів амонію та нітрату було запропоновано здійснювати з використанням іонообмінних процесів [123]. У цій технології стоки, що пройшли механічне очищення, проходять іонообмінні колони з сильнокислотним та сильнолужним іоном, де вилучаються відповідно амоній та нітрат.

Можливість очищення міських стоків від сполук азоту з використанням іонообмінних методів розглядалось у [124]. Запропоновано зі стоків, що пройшли аеробну очистку вилучати іони нітрату з використанням сильно- та слабоосновних аніонітів. Було показано, що ступінь очищення стоків від нітратів сягає близько 90%, проте питання утилізації відпрацьованих регенераційних розчинів потребує подальшого вивчення.

**1.4.3. Модифіковані природні сорбенти.** Важливою особливістю природних алюмосилікатів, є можливість модифікувати або активувати їх кристалічну структуру різними методами [114, 125-128]:

1. Попереднє нагрівання або прокалювання.
2. Попередній іонний обмін.
3. Обробка кислотами.
4. Обробка лугами.

Ці способи дозволяють збільшити питому поверхню та кількість адсорбційних центрів в результаті розчинення чи руйнування неадсорбційних складових мінералів. Крім того, вони дещо розширюють мікроструктуру сорбенту, збільшуючи таким чином його пористість. А з іншого боку, хімічна обробка змінює кристалоструктурні особливості

сорбенту, що може сприяти зростанню іонообмінної ємності за рахунок зміни катіонного складу і створення нових активних центрів. Однак в літературі не знайдено даних, які б однозначно свідчили про залежність зміни іонообмінної ємності сорбенту від режиму обробки [126].

Як правило, експерименти ведуться не комплексно, а однобічно. Розглядають способи модифікації лише однієї глини, тому порівняння різних природних матеріалів у модифікованому вигляді, а також способів модифікації не знайдено [128].

Фізична модифікація сапонітів Ташківського родовища проводили шляхом їх термічної активації та обробки ультразвуком [111–112]. Обробка сапонітової суспензії ультразвуком сприяє збільшенню площі доступної поверхні колоїдних частинок за рахунок зменшення їх розміру (в середньому з 400 до 100-200 нм) та стабілізації суспензії, адже одночасно з диспергуванням проходить сольватація новоутворених часточок, які в подальшому протистоять силам адгезії.

В роботі [129] отримані результати на основі рентгеноструктурного та термогравіметричного аналізу встановлено максимальну температуру, за якої можна проводити сушіння природних адсорбентів без ризику зміни структури сорбенту. Як свідчать отримані результати [130], природну глину, модифіковану  $\text{Fe}^{3+}$  необхідно сушити не вище  $140^\circ\text{C}$ , оскільки з підвищенням температур вище цього рівня починається процес втрати хімічно зв'язаної вологи та розкладу гідроксиду заліза (III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  з утворенням моногідроксиду заліза (III) ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), унаслідок чого змінюється структура адсорбенту. Природну глину можна сушити за температур не вище  $440^\circ\text{C}$ . На цьому температурному інтервалі не проходить ніяких структурних змін адсорбенту, а з підвищенням температури розпочинається процес розкладу карбонату магнію ( $\text{MgCO}_3$ ) [131].

Іонний обмін здійснюють сольногогідролізованими мінеральними солями, гідратами мінеральних солей та комплексними сполуками [127–131]. Запропоновано обробку цеолітом 1N розчином  $\text{NaCl}$ , з подальшим

відмиванням сорбенту від іонів хлору і висушуванням за температури 393К [127, 129]. Таке модифікування проводили з метою видалення з природного цеоліту іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  із заміною їх на іони  $\text{Na}^+$ , які надалі легко обмінюються на іони, що містяться у стічних водах. За подальшого прожарювання пористість та динамічна ємність сорбенту покращується.

Модифікування клиноптилоліту комплексоутворювачем  $\text{Cu}^{2+}$  підвищує спорідненість цього цеоліту до епіхлоргідрину, який міститься в стічних водах виробництва гліцерину і різних епоксидних смол [125], а також до СО.

У роботах [129–130] для синтезу модифікованого зразка природного глинистого мінералу (сіра язівська глина) до водної суспензії бентонітової глини повільно за умови перемішування додавали розрахункові кількості водного розчину  $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ . Структурні дослідження отриманого сорбенту показали, що модифікування природної глини розчинами хлоридів заліза (III) призводить до руйнування карбонатної складової з одночасним введенням у її склад відповідних нерозчинних гідролізованих металоформ.

Солі алюмінію також використовують для модифікації. Відомо [128], що для доочистки стічних вод від флуорид-йонів більш ефективні Al-форми природних сорбентів (бурого вугілля, клиноптилоліту, глауконіту). Автори вказують на можливість прямої хімічної взаємодії між іонами флуору та алюмінію з утворенням сорбованих алюмофлуоридних комплексів за загальною схемою



де  $n$  – цілі числа від 1 до 6.

Найбільший інтерес представляє катіон амонію, який легко віддає протон в процесі впровадження у алюмосилікатну матрицю. Попередньо оброблена бікарбонатом амонію глина краще сорбує елементи в порівнянні з вихідними пробами та обробленими в порівнянні з хлоридом натрію [134]. В роботі [135] для переведення цеолітів у Na- форму, їх обробляли 0,9N розчином NaCl, а далі породу промивали для зменшення концентрації

хлорид-іонів. Автор стверджує, що така підготовка цеоліту значно підвищує його динамічну місткість.

### 1.5. Осадження і регенерація сорбентів після використання

Обробка води природними сорбентами може здійснюватися двома методами – пропусканням води через шар сорбенту, або змішуванням води із сорбентом із подальшим розділенням [136]. Обидва методи мають свої переваги та недоліки. Пропускання води дозволяє уникнути стадії відділення відпрацьованого сорбенту. Недоліком цього методу є значний гідравлічний опір дрібнопомеленого шару сорбенту. Знизити опір можна використовуючи сорбент грубих фракцій, але тоді суттєво знижується площа активної поглинаючої поверхні. В процесі помелу природних сорбентів, незалежно від величини отриманої фракції, утворюється певна кількість пиловидного продукту, який вимивається водою на початковій стадії обробки. В такому випадку необхідно передбачати стадію очищення води від дрібнодисперсного сорбенту.

Перевагою другого методу є можливість забезпечити максимальну площу контакту між фазами, що дозволить в повній мірі використати поглинальну ємність сорбенту. Недоліком цього методу є необхідність очищення обробленої води від відпрацьованого сорбенту [137].

Очищення води від механічних домішок шляхом осадження в полі сил земного тяжіння реалізується у відстійниках різних типів. Визначальним параметром ефективності роботи відстійників є швидкість осадження частинок матеріалу, яка описується рівнянням[138]:

$$\omega_o = \frac{1}{18} \cdot \frac{g \cdot d^2 \cdot (\rho_T - \rho_P)}{\mu} \quad (1.10),$$

де:  $\mu_c$  – коефіцієнт динамічної в'язкості середовища, Па·с;

$d$  – діаметр частинки сорбенту, м;

$g$  – прискорення вільного падіння, м/с<sup>2</sup>;

$\rho_T$  – густина матеріалу частинки, кг/м<sup>3</sup>;

$\rho_P$  – густина рідинного середовища, кг/м<sup>3</sup>.

Для прискорення осадження нерозчинних речовин використовують флокулянти переважно органічного походження. Так, в роботі [139] попереднє осадження розчинених органічних речовин проводили перед процесом ультрафільтраційного очищення природних вод. Дослідження показали, що ступінь падіння окиснюваності залежить від дози флокулянта та типу мембрани.

Поліакриламід використовують для укрупнення та прискорення механічного осадження забруднень, твердих відпрацьованих сорбентів, а також для інтенсифікації процесу коагуляції [140–141]. Дослідження показують, що дозування поліакриламід у кількості 0,005% від загального об'єму розчину дозволяє прискорити осадження у 2-3 рази та підвищити ступінь очищення стічних вод на 1-5% [140].

Коагуляцію використовують для очищення природних та промислових стічних вод в основному від забруднюючих речовин, які знаходяться в колоїдному завислому стані [64, 141]. Але іноді коагулянти мають одночасно і флокуляційний ефект, в такому випадку їх можливо використовувати і для укрупнення завислих частинок. Досліджували ефективність коагуляційної здатності речовин неорганічного походження: хлорид алюмінію, гідроксохлориди алюмінію, та залізоалюмінієвий коагулянт, з оптимальним співвідношенням  $\text{FeCl}_3 : \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 1:1$  [142]. Серед досліджених коагулянтів найкращі результати для осадження забруднень стічних вод керамічного виробництва, які містять значну кількість завислих часток глини і оксидів важких металів, були отримані з ГОХА 5/6 (коагулянт на основі  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$  з введеними у структуру фосфат – іонів). Осадження цим коагулянтом та подальша фільтрація води дозволяє досягнути ступінь очищення 98-99%.

Осадження можливо прискорити і дією ультразвуку [143–145]. УЗ знезараження води рекомендовано суміщати із стадією седиментації, що дозволить інтенсифікувати процес осадження. Тривалість УЗ обробки визначається бактеріологічними показниками води.

Методи регенерації умовно можна розділити на три види: [146]

1. Хімічний
2. Низькотемпературний термічний
3. Термічний

Під **хімічної регенерацією** розуміють обробку сорбенту рідким чи газоподібним органічними або неорганічними реагентами за температури, як правило не вище  $100^{\circ}\text{C}$ . Хімічно регенерують як вуглецеві, так і невуглецеві сорбенти.

Останнім часом вивчаються методи регенерації з використанням УФ випромінювання під впливом якого відбувається деструкція сорбату. При цьому осадження сорбентів під впливом УФ – випромінювання є додатковим позитивним моментом його застосування для мікробіологічного очищення [147].

**Низькотемпературна термічна регенерація** - це обробка сорбенту паром або газом при  $100-400^{\circ}\text{C}$ . Процедура ця досить проста і в багатьох випадках її ведуть безпосередньо в адсорберах [148].

Водяна пара внаслідок високої ентальпії частіше за інших використовується для низькотемпературної термічної регенерації. Спосіб безпечний і доступний у виробництві [149].

В процесі карбонізації сорбатом різного типу на вугіллі велика частина домішок розкладається за  $200-350^{\circ}\text{C}$ , а за  $400^{\circ}\text{C}$  зазвичай руйнується близько половини всього адсорбату.  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  - основні продукти розкладання органічного сорбату виділяються в процесі нагрівання до  $350-600^{\circ}\text{C}$ . Це говорить про необхідність продовження пошуку та розробки нових високоефективних методів регенерації сорбентів [150–151].

Регенерація відпрацьованих сорбентів можлива у випадку їх використання у інших технологічних схемах, а навіть у інших галузях господарства [151].

Перспективним є введення до складу твердих комплексних добрив додатків речовин, які служать адсорбентами макро- та мікроелементів, повільно виділяючи їх в ґрунти. Більша частина цих речовин сповільнює дію



добрив також внаслідок створення дифузійних обмежень для вивільнення поживних компонентів. [153–154].

## **1.6. Вимоги до якості очищеної води**

**1.6.1. Види забруднень, що підлягають очищенню.** Іони амонію, важких металів, та органічні вуглеводні володіють специфічними токсичними властивостями, є стійкими забруднювачами з кумулятивною дією. Більшість полютантів у водних розчинах утворюють синергетичні суміші, токсичні властивості яких перевищують суму аналогічних властивостей окремих компонентів [155].

Максимальна кількість забруднення потрапляє у природні води з промисловими стічними водами, які мають різний склад та великі об'єми. Комунально-побутові стоки характеризуються з одного боку високим вмістом поживних речовин, необхідних рослинам, але з іншого боку – вмістом миючих засобів, фекалій, хвороботворних мікроорганізмів, яєць гельмінтів тощо. Стоки з сільськогосподарських угідь містять мінеральні та органічні добрива. Поверхневий стік вносить забруднюючі речовини в річки та озера з земель, які піддаються ерозії (великі та дрібні мінеральні частинки), в результаті чого здійснюється обміління річок та замулювання озер та водосховищ. Водойми забруднюються також атмосферними опадами, які вимивають промисловий та побутовий бруд з територій підприємств, гірничих виробок, міських вулиць[29,54,156–158].

Найбільш розповсюдженими забрудненнями водних джерел є нітрити (до 2 ГДК – граничнодопустимих концентрацій), феноли (до 16 ГДК) і нафтопродукти (до 10 ГДК), сполуки міді (до 11 ГДК), цинку (до 10 ГДК), марганцю (до 50 ГДК). Колі-індекс води десятків малих рік України сягає від 2 до 20 тисяч. Вплив антропогенного фактора на вміст азоту в загальному вмісті мінерального азоту в поверхневих водах деяких рік складає 92%[158–159].

Основними джерелами забруднення підземних вод є басейни

побутових і промислових стоків, ділянки складування відходів, забруднені води поверхневих водоймищ, несправна каналізаційна мережа, надмірне застосування добрив та отрутохімікатів[159–160].

До природних джерел забруднення відносять дуже мінералізовані підземні або морські води, які можуть проникати у продуктивний прісний водоносний горизонт при експлуатації водозабірних споруд [121, 161].

**1.6.2. Характеристика стічних вод промислових підприємств.** В антропогенному циклі вода з природного водоймища використовується в енергетиці, промисловості, сільському господарстві, для питного водопостачання, комунально-побутових потреб. Значна частина води після її використання повертається у водоймище у вигляді міських та промислових стічних вод[162].

За визначенням, стічні води – це води, використані для побутових чи промислових потреб, а отримані додаткові домішки змінили їх первинний хімічний склад або фізичні властивості, а також води, що стікають з територій населених місць, промислових підприємств і сільськогосподарських полів у результаті випадання атмосферних опадів [163].

Стічні води, що відводяться з території промислових підприємств, за своїм складом поділяються на 3 види: виробничі – утворюються у процесі виробництва; господарчо-побутові – стоки душових, лазень, пралень, їдалень; атмосферні – утворюються у результаті випадання атмосферних опадів і стікають з територій підприємства [164–165].

Якість виробничих стічних вод і концентрація забруднюючих речовин визначається наступними факторами: видом промислового виробництва і вихідної сировини, режимами технологічних процесів. Концентрація забруднень стічних вод різних підприємств коливається у досить широких межах і залежить від витрат води на одиницю продукції, досконалості технологічного процесу та промислового обладнання [46–47,166]. Найбільш характерними та небезпечними забрудненнями виробничих стоків є

нафтопродукти, феноли, синтетичні поверхнево-активні речовини, важкі метали, органічні речовини, що важко розкладаються, в тому числі різні пестициди [15,166–167].

У складі господарчо-побутових вод розрізняють фекальні стічні води та господарські, забруднені різноманітними господарськими відходами, миючими засобами [122,168]. Основна частина органічних забруднень таких вод представлена білками, жирами, вуглеводами та продуктами їх розкладу. Неорганічні домішки складають частинки кварцового піску, глини, солі, що утворюються у процесі життєдіяльності людини. З загальної маси забруднень побутових стічних вод на частку органічних речовин припадає 45 – 58 % [166].

Атмосферні стічні води забруднені, зазвичай, зваженими речовинами органічного та мінерального походження, нафтопродуктами, біогенними речовинами та важкими металами [169].

Виробничі стічні води поділяються на 2 категорії: забруднені та незабруднені. Забруднені виробничі стічні води підрозділяються на три групи: забруднені переважно мінеральними домішками (підприємства металургійної, гірничодобувної промисловості, хімічні заводи з виробництва мінеральних добрив, кислот, будівельних матеріалів тощо); забруднені переважно органічними домішками (підприємства харчової, целюлозно-паперової, хімічної та мікробіологічної промисловості, заводи з виробництва каучуку, пластмас тощо); забруднені мінеральними та органічними домішками (нафтопереробна, нафтодобувна, нафтохімічна, легка і харчова промисловість, підприємства з органічного синтезу) [29,46,170].

Мінеральні забруднення – це кварцовий пісок, глина, луги, мінеральні кислоти та їх солі, мінеральні масла. Органічні забруднення – це домішки рослинного та тваринного походження, які характеризуються досить значним вмістом вуглецю, азоту, водню, фосфору та сірки [171].

Всі домішки стічних вод, незалежно від їх походження, поділяють на чотири групи відповідно до розміру частинок [172–175].

До першої групи домішок відносять нерозчинні у воді грубодисперсні домішки. Нерозчинними можуть бути домішки органічної чи неорганічної природи. Ці домішки утворюють з водою нестійкі системи : за певних умов вони можуть випадати в осад чи спливати на поверхню води. Значна частина забруднень цієї групи може бути виділена з води у результаті гравітаційного осадження [176].

Другу групу домішок складають речовини колоїдного ступеня дисперсності з розміром частинок меншим  $10^{-6}$  см. Гідрофільні та гідрофобні колоїдні домішки цієї групи утворюють з водою системи з особливими молекулярно-кінетичними властивостями. До цієї групи відносяться і високомолекулярні сполуки, оскільки їх властивості схожі з колоїдними системами. Малий розмір їх частинок ускладнює осадження під дією сил тяжіння. При порушенні агрегатної стійкості домішки випадують в осад.

До третьої групи відносять домішки з розміром частинок меншим  $10^{-7}$  см. Вони мають молекулярний ступінь дисперсності. При їх взаємодії з водою утворюються розчини. Для очищення стічних вод від домішок третьої групи застосовують біологічні та фізико-хімічні методи.

Домішки четвертої групи мають розмір частинок менший  $10^{-8}$  см, що відповідає іонному ступені дисперсності. Це розчини кислот, солей та основ. Деякі з них, зокрема амонійні солі та фосфати, частково видаляються з води в процесі біологічного очищення. Однак технологія очистки побутових стічних вод (повна біологічна очистка) не дозволяє змінити солевмісні води. Для зниження концентрації солей використовують наступні фізико-хімічні методи очистки: іонний обмін, електродіаліз та інші [46,176].

За вмістом забруднюючих речовин стічні води поділяються на 4 групи: 1 група – 1 – 500 мг/дм<sup>3</sup>; 2 група – 500 – 5000 мг/дм<sup>3</sup>; 3 група – 5000 – 30000 мг/дм<sup>3</sup>; 4 група – більше 30000 мг/дм<sup>3</sup>[177].

За агресивністю стічні води поділяють на: слабоагресивні – слабокислі (рН = 6 – 6,5), слаболужні (рН = 8 – 9); сильноагресивні – сильнокислі (рН < 6), сильнолужні (рН > 9); неагресивні – нейтральні (рН = 6,5 – 8) [54,165].

Незабруднені виробничі стічні води надходять від холодильних, компресорних, теплообмінних апаратів, утворюються при охолодженні основного виробничого устаткування і продуктів виробництва [46,178].

**1.6.3. Загальні вимоги до складу та властивостей стічних вод, які скидаються у міську каналізацію.** До системи каналізації населених пунктів приймаються стічні води Підприємств, які не порушують роботу каналізаційних мереж та споруд, забезпечують безпеку їх експлуатації та можуть бути знешкоджені разом із стічними водами населених пунктів відповідно до вимог і нормативів Правил охорони поверхневих вод від забруднення зворотними водами, затверджених постановою Кабінету Міністрів України від 25.03.99 № 465 [179].

Стічні води, які підлягають прийманню до міської каналізаційної мережі, не повинні: містити горючі домішки та розчинені газоподібні речовини, здатні утворювати вибухонебезпечні суміші; містити речовини, які здатні забивати труби, колодязі, решітки (сміття, ґрунт, абразивні порошки та інші грубодисперсні зависі, гіпс, вапно, пісок, металеву та пластмасову стружку, жири, смоли, мазут, пивну дробину, хлібні дріжджі); містити тільки неорганічні речовини або речовини, які не піддаються біологічному розкладу; містити речовини, для яких не встановлено граничнодопустимих концентрацій для води водойм або токсичних речовин, що перешкоджають біологічній очистці стічних вод, а також речовин, для визначення яких не розроблено методи аналітичного контролю; містити небезпечні бактеріальні, вірусні, токсичні та радіоактивні забруднення; містити біологічно жорсткі синтетичні поверхнево-активні речовини, які важко руйнуються; мати температуру вище 40 °С; мати рН нижче 6,5 або вище 9,0; мати хімічне споживання кисню вище біологічного споживання кисню за 5 діб більше ніж у 2,5 рази; мати БСК, яке перевищує вказане в проекті очисних споруд каналізації даного населеного пункту; містити забруднюючі речовини з перевищенням допустимих концентрацій, установлених місцевими Правилами приймання[180].

Категорично забороняється скидати в міську каналізаційну мережу: кислоти, розчинники, розчини, які містять або утворюють в процесі змішування зі стічними водами сірководень, сірковуглець, оксид вуглецю, ціаністі сполуки, легколетючі вуглеводні та інші токсичні, горючі та вибухонебезпечні речовини; концентровані регенераційні, маточні та кубові розчини, а також конденсат, нормативно чисті, дренажні, поливально-мийні та дощові води (при повній роздільній системі каналізації); стічні води, у яких містяться радіоактивні, токсичні речовини, солі важких металів і бактеріальні забруднення, у т.ч. стічні води інфекційних лікувальних закладів і відділень; стічні води підприємств, взаємодія яких може призвести до утворення емульсій, токсичних або вибухонебезпечних газів, а також великої кількості нерозчинних у воді речовин [180]. Такі стічні води перед випуском у каналізацію населеного пункту повинні бути знешкоджені та знезаражені на локальних очисних спорудах з обов'язковою утилізацією або похованням утворених осадів.

**Вимоги до скидання виробничих стічних вод у водойми.** Вимоги до скидання виробничих стічних вод у водойми зумовлені Законом України «Про охорону навколишнього природного середовища» і регламентуються «Правилами охорони поверхневих вод від забруднення стічними водами», та здійснюються відповідно до дозволів, що видають місцеві органи екологічної безпеки [179]. Після скидання стічних вод допускається деяке погіршення якості води у водоймах, однак це не має впливати на їх життєдіяльність і можливість подальшого використання водойми як джерела водопостачання, риборозведення і відпочинку [165,181].

За наявності в промислових стічних водах іонів важких металів, необхідно очищувати стічні води в межах максимально допустимих концентрацій [180,182]. Заходи, спрямовані для запобігання забрудненню водойм стічними водами, стосуються і прибережних районів морів. Нормативи якості морської, які потрібно забезпечити разі скидання стічних, поширюються як на райони водокористування у відведених межах, так і на

акваторію на відстані 300м обабіч цих меж [7,183].

Сучасні масштаби забруднення водою внаслідок скидання недостатньо очищених господарсько-побутових та виробничих вод значно перевищують їх спроможність до самоочищення. Неефективна робота очисних споруд населених пунктів щорічно призводить до потрапляння у поверхневі води надмірних кількостей іонів амонію, що провокує незворотні зміни у функціонуванні водних екосистем за рахунок евтрофікаційних процесів.

Очевидною є необхідність проведення заходів, що мають адаптувати екологічний стан поверхневих вод до зростаючого техногенного впливу людської діяльності, до яких перед усім слід віднести: нормування якості води через розробку критеріїв для оцінки її придатності до різних видів водокористування; вдосконалення технологічних процесів з метою скорочення обсягів скидів забруднюючих речовин у водойми та перехід на замкнені системи промислового водоспоживання; підвищення якості очищення стічних вод через розробку нових та удосконалення існуючих технологій водоочищення.

Виходячи з актуальності окресленої проблеми, дану роботу присвячено підвищенню рівня екологічної безпеки у водокористуванні за рахунок розробки і впровадження технологій адсорбційного очищення вод із наднормовим вмістом іонів амонію, важких металів та нафтових вуглеводнів з використанням дешевих і доступних місцевих глинистих сорбентів.

### **1.7. Цілі і завдання дослідження**

1. Критичний аналіз сучасного стану проблеми забруднення природних та промислових стічних вод продуктами антропогенної діяльності, зокрема, важкими металами, органічними речовинами та іонами амонію, дозволяє визначити актуальність досліджень і розробки економічно та технологічно ефективних технологій очищення водного середовища від поллютантів

різного генезису для вирішення екологічної проблеми збереження природних запасів води.

2. Раціональними методами вилучення важких металів та органічних речовин зі стічних вод варто визнати сорбційні, серед переваг яких слід відмітити високу ефективність та, при наявності вітчизняної сировинної бази, низьку собівартість. Аналіз відомих технологій очищення стічних вод від іонів важких металів, вуглеводнів та амонійного забруднення свідчить про перспективність використання природних сорбентів для очищення забруднених рідинних середовищ та доцільність застосування сорбційних методів.

3. Ряд відчизняних (Тарасевич І.Ю., Запольський А.К., Астрелін І.М., Третинник В.Ю., Мальованний М.С., Гомеля М.Д. та ін.) та зарубіжних вчених Yuki N., Hatch. A., Al-Futaisi A., Özcan A. S., Когановский, А.М., Дульнева, Т.Ю. Чурсин В.Ф. та ін.) досліджували можливість використання природних глинистих мінералів для очищення поверхневих та стічних вод, при цьому дослідження лише адсорбції поллютантів із цього середовища не вирішує проблему впровадження процесу адсорбції в загальновідомі природоохоронні технології. Тому такі дослідження можна вважати однобічними з точки зору проблеми вирішення екологічної проблеми безпеки гідросфери.

4. На основі аналізу опрацьованих літературних джерел можна стверджувати, що ефективні результати очищення поверхневих та стічних вод можуть бути досягнуті лише за умови комбінування процесу адсорбції на природних сорбентах із іншими процесами; від раціональності комбінування цих процесів, оптимальності їх реалізації залежить в загальному реалізація природоохоронної технології в цілому.

**Метою роботи** визначено удосконалення наявних та створення нових екологічно безпечних комбінованих технологічних процесів адсорбційного очищення стоків та поверхневих вод в системах з природними дисперсними сорбентами що забезпечують дотримання форматів запобігання шкідливого



впливу на довкілля та життєдіяльності людини.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- провести теоретичний аналіз перспектив використання природних сорбентів в адсорбційних процесах інтегрованих технологій для очищення поверхневих та стічних вод;
- дослідити ефективність застосуванням природних, модифікованих та гідрофобізованих сорбентів для адсорбції нафтопродуктів із природних та стічних вод;
- проаналізувати адсорбційні властивості різних типів природних сорбентів стосовно іонів амонію, встановити кінетичні константи процесу та оптимальні умови реалізації інтегрованої технології очищення стічних вод, що включає комбінування процесів адсорбції та осадження відпрацьованих сорбентів;
- дослідити обмінну ємність та селективність різних іонообмінних матеріалів у відношенні до іону амонію в процесах очищення стоків різного складу, вивчити вплив складу відпрацьованого розчину на ефективність проведення регенерації іонообмінних матеріалів;
- встановити оптимальні параметри процесу утилізації регенерату іонного обміну шляхом його хімічного осадження із отриманням нових добрив пролонгованої дії;
- дослідити технологічні аспекти та оптимальні режими реалізації процесу очищення стоків від забруднень важкими металами адсорбцією на природних дисперсних сорбентах;
- адаптувати природні, модифіковані та гідрофобізовані сорбенти до відомих технологічних схем екологічно безпечних процесів очищення стічних та поверхневих вод, забруднених нафтопродуктами, розробити технологічні схеми адсорбційного очищення стоків від іонів амонію природними дисперсними сорбентами із подальшим осадженням відпрацьованих сорбентів, очищення міських стоків з вилученням амонію за пропонованою двостадійною технологією, очищення стоків

від забруднень іонами важких металів сорбентами із подальшим осадженням відпрацьованих сорбентів інтенсифікованим флокуляцією.

Позитивні результати дисертаційних досліджень можуть бути використані у природоохоронних технологіях (зокрема, на водоканалах, водоочисних спорудах промислових і комунальних підприємств ) з метою підвищення екологічної безпеки водних ресурсів.

Основні результати літературного огляду відображені у публікаціях [144,147, 182–185].

## РОЗДІЛ 2

### АНАЛІЗ ОБ'ЄКТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ. АДАПТАЦІЯ МЕТОДИК АНАЛІЗІВ ДО УМОВ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1. Класифікація об'єктів очищення та використаних адсорбентів

Об'єктом дослідження є комбіновані процеси впливу техногенної діяльності на стан стічних та поверхневих вод. При цьому розглядались процеси природоохоронних технологій: адсорбція в системах з природними дисперсними сорбентами; попереднє модифікування сорбентів; розділення багатокомпонентних систем забруднень; розділення твердої та рідкої фаз.

В результаті огляду літератури, приведеному у 1 розділі, встановлено наступні варіанти комбінування процесу адсорбції на природних сорбентах із іншими процесами:

1. Модифікування природних сорбентів і використання їх в подальшому для очищення стоків від нафтових забруднень.
2. Концентрування амонійних стоків з використанням іонного обміну і подальшого реагентного очищення.
3. Очищення від мікробіологічних забруднень суміщенням адсорбції на природних дисперсних сорбентах і осадження відпрацьованих сорбентів, інтенсифіковане ультразвуком.
4. Сумісне адсорбційне очищення стоків від іонів амонію природними дисперсними сорбентами і осадження відпрацьованих сорбентів, інтенсифіковане коагулянтном;
5. Сумісне адсорбційне очищення стоків від іонів важких металів природними дисперсними сорбентами і відділення відпрацьованих сорбентів від середовища, яке очищалося, із застосуванням флокулянтів.

У всіх випадках як забруднене середовище розглядались рідини, забруднені поліюгантами, що знаходяться у рідині в іонній формі (умовно

назвемо їх хімічними забрудненнями), так і забрудненнями, що знаходяться в молекулярній формі (назвемо умовно такі забруднення фізичними забрудненнями). Як сорбенти розглядалися природні дисперсні сорбенти.

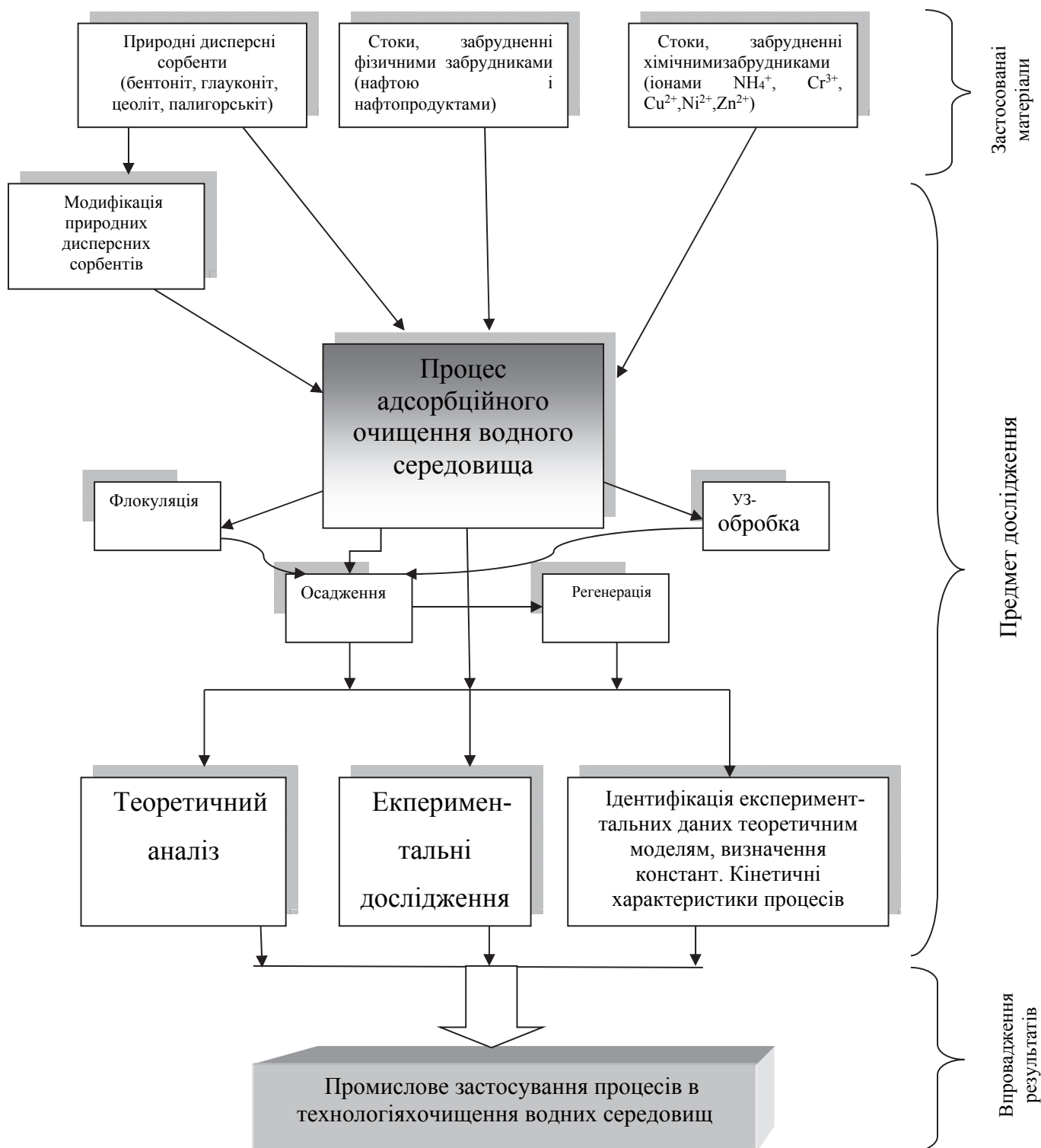


Рисунок 2.1 – Послідовність проведення теоретичних та експериментальних досліджень

Теоретичні та експериментальні дослідження об'єктів та матеріалів проводились за побудованою нами логічною послідовністю (рис. 2.1).

Виходячи із рис.2.1 ціллю приведених у цій дисертаційній роботі досліджень є розробка науково-теоретичних основ раціонального комбінування процесів адсорбційного очищення рідинних середовищ в системах з природними дисперсними сорбентами, включаючи підбір сорбентів, які дозволяють досягти необхідного ступеня очищення, дослідження (за необхідності) процесів їх модифікування, встановлення оптимальних умов адсорбційного очищення стоків природними дисперсними сорбентами.

Встановлення функціональних ліній для досліджуваних систем та визначення оптимальних режимів запропонованих методів очищення за умови комбінування їх з іншими фізико-хімічними процесами і становило предмет теоретичних та експериментальних досліджень цієї дисертаційної роботи.

Фізико-хімічні властивості природних дисперсних сорбентів детально описані у 1 розділі дисертаційної роботи. В цьому ж розділі розглядаються фізико-хімічні властивості модифікованих природних глин та фізико-хімічні властивості забруднювачів, очищення від яких розглядається у дисертаційній роботі – іонів амонію, важких металів та рідких вуглеводнів.

## **2.2. Дослідження властивостей та особливостей будови модифікованих природних глинистих мінералів**

Як іонообмінні матеріали використовували природний цеоліт Сокирницького родовища, синтетичний цеоліт типу NaA, бентоніт палигорськит, глауконіт та карбонатомісний черепашник.

Для реалізації комбінованих процесів очищення рідинних середовищ проводилось попереднє модифікування бентонітових глин розчином ферум(III) хлоридом, також досліджено можливість використання бентонітової глини разом з гідрофобізатором.

### 2.2.1. Методика модифікування бентоніту хлоридом заліза (III).

Модифікацію бентонітової глини здійснювали розчином хлориду заліза (III). Вміст  $\text{FeCl}_3$  - 600 г/л. рН = 2,3.

Максимальна концентрація  $\text{FeCl}_3$ , яка за постійної дії протягом тривалого часу не викликає порушень біохімічних процесів, складає 5 мг/л. ГДК у водоймах = 0,3 мг/л (в перерахунку на залізо).

В процесі підготовки сировини, набивний глинистий мінерал розбавляли водою до стану рідкої суспензії (співвідношення вода : глина = 1:20). Отриману суспензію відділяли від грубих механічних домішок і залишків рослинності на віброситі, центрифугували, старанно перемішували до однорідного стану і поміщали в ексікатор для збереження. Однорідну глинисту масу використовували для проведення модифікування з урахуванням ступеня вологості, який складав  $60 \pm 3\%$ .

Для процесів модифікування використовували наважку вологого глинистого мінералу масою приблизно 100г (в перерахунку на сухий глинистий мінерал), до якої додавали приблизно 500  $\text{дм}^3$  води і залишають суміш на 24 год. для набухання. Модифікування зразка проводилось за методикою [194].

**2.2.2. Методика визначення вмісту іонів заліза  $\text{Fe}^{3+}$  в кислотному розчині, який застосовувався для модифікації бентонітів.** Метод вимірювання базується на властивості сульфосаліцилової кислоти або її натрієвої солі утворювати з солями заліза забарвлені комплекси. Характерним є те, що у слабкокислотному середовищі реакція іде тільки з солями заліза (III) (червоне забарвлення), а у слаболужному - з солями заліза (III) і (II) (жовте забарвлення). Мінімальна концентрація, яку можна визначити із застосуванням методу, - 0,1 мг/ $\text{дм}^3$ . Оптичну густину забарвленого комплексу вимірювали за умови  $\lambda = 410\text{-}440\text{нм}$  для заліза(II і III) ( $\lambda_{\text{MAX}} = 425\text{нм}$ ) та за умови  $\lambda = 490\text{-}520\text{нм}$  для заліза(III) ( $\lambda_{\text{MAX}} = 500\text{нм}$ ). Визначенню перешкоджає присутність забарвлених домішок, високий вміст органічних

речовин, сполук алюмінію або міді. В присутності сполук алюмінію або міді у кількості, що перевищує  $0,2 \text{ мг/дм}^3$  отримані за цим методом дані некоректні, необхідно застосовувати інший метод[192].

Якщо у процесі підготовки проби (перед додаванням сульфосаліцилової кислоти) забарвлення не зникало, то проводять експеримент, в ході якого забарвлену пробу обробляли, як і в процесі аналізу, але без додавання сульфосаліцилової кислоти. Пізніше вимірювали оптичну густину проби, отримані дані порівнювались з даними для дистильованої води.

В процесі виконання вимірювань за цією методикою використовували фотоелектроколориметр, спроможний вимірювати оптичну густину за умови  $\lambda = 410 - 440 \text{ нм}$  та за умови  $\lambda = 490 - 520 \text{ нм}$ , застосовують кювети з товщиною шару 10 та 50мм.

Для проведення вимірювань готували основний розчин заліза за одним з приведених варіантів.

*Перший варіант.* Основний розчин заліза зі стандартного зразку (з вмістом заліза  $1 \text{ мг/см}^3$ ):  $5 \text{ см}^3$  зразка вносили у  $50 \text{ см}^3$  мірну колбу і доводили до позначки 1М азотною кислотою.  $1 \text{ см}^3$  розчину містить  $0,1 \text{ мг}$  заліза. Розчин зберігали до одного місяця;

*Другий варіант.* Основний розчин заліза з реактиву:  $0,8634 \text{ г}$  залізоамонійного галуна ( $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) висушеного в ексікаторі за умови нормальної температури, розчиняли у дистильованій воді, додавали  $2 \text{ см}^3$  соляної кислоти, густиною  $1,19 \text{ кг/м}^3$ , розводили дистильованою водою до  $1 \text{ дм}^3$ .  $1 \text{ см}^3$  розчину містив  $0,1 \text{ мг}$  заліза;

- робочий розчин заліза готували у день проведення аналізу, розбавляючи основний розчин у 10 разів;
- розчин аміаку (2:3): два об'єми концентрованого аміаку змішували з трьома об'ємами дистильованої води;
- розчин аміаку (1:1);

- 20% розчин сульфосаліцилової кислоти;
- розчин хлориду амонію з концентрацією 2 моль/дм<sup>3</sup>;
- розчин амонію хлориду 2 моль/дм<sup>3</sup>;
- розчин соляної кислоти (1:1): змішували рівні об'єми концентрованої соляної кислоти і дистильованої води;
- розчин соляної кислоти (3:2).

Для побудови градуувального графіку у ряд термостійких стаканів місткістю 250см<sup>3</sup> виливали 0,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 20,0; 30,0; 50,0; 60,0; 80,0; 90,0см<sup>3</sup> (піпетками та бюретками) робочого розчину заліза з вмістом 0,01 мг/дм<sup>3</sup> і доводили дистильованою водою до 100см<sup>3</sup>. Концентрації розчинів дорівнювали 0,0; 0,2; 0,4 ... 9 мг/дм<sup>3</sup>. Оптичну густину вимірювали за умови  $\lambda = 425\text{нм}$  для  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$ , і  $\lambda = 500\text{нм}$  для  $\text{Fe}^{3+}$ . Одночасно проводили холосте визначення із 100см<sup>3</sup> дистильованої води (розчин 1).

Графік будували у координатах: вміст заліза, мг/дм<sup>3</sup> - оптична густина розчину, з урахуванням густини холостого визначення - її значення віднімали від значення оптичної густини розчинів для градуування.

Побудований градуувальний графік представлений на рис.2.2.Значення коефіцієнта детермінації 0,9994 для градуувального графіку дозволяють стверджувати з ймовірністю 99% про коректність лінійної апроксимації, що дозволяє використовувати градуувальний графік в методиці визначення вмісту іонів заліза в розчині.

Визначення іонів заліза можна вести тільки у пробах, що не оброблені з метою руйнування органічних компонентів та не кип'ячені, тобто у пробах, де  $\text{Fe}^{2+}$  не окислений до  $\text{Fe}^{3+}$ .

Пробу об'ємом 10,0-80,0 см<sup>3</sup> вносили у 100 см<sup>3</sup> мірну колбу, доводили розчином аміаку або соляної кислоти до рН 3-5 (за індикаторним папером), додавали 2 см<sup>3</sup> сульфосаліцилової кислоти або сульфосаліцилату натрію, доводили до позначки дистильованою водою і через 5 хв. вимірювали оптичну густину за умови  $\lambda = 500\text{нм}$  у кюветах з товщиною шару 10 або 50



см, у порівнянні з дистильованою водою. Одночасно проводили холосте вимірювання у 50см<sup>3</sup> дистильованої води, а за необхідності вимірювали оптичну густину проби, обробленої без додавання сульфосаліцилової кислоти.

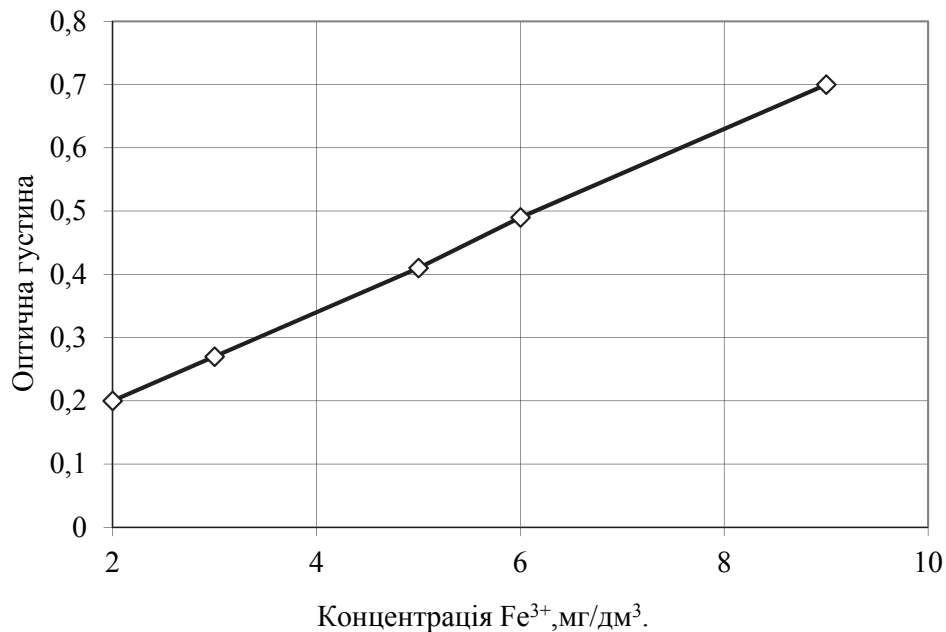


Рисунок 2.2– Градувальний графік для методики визначення вмісту заліза (III) ( $\lambda = 500\text{нм}$ ) в розчині

Різниця оптичних густин досліджуваного та холостого розчинів дасть можливість визначити концентрацію заліза з використанням градувального графіку. Концентрацію заліза  $C$ , мг/дм<sup>3</sup> у аналізованій пробі обчислювали за формулою:

$$C = \frac{C_{gp} 100}{V} \quad (2.1),$$

де  $C_{gp}$ - концентрація заліза, встановлена за графіком;

$V$  - об'єм проби, см<sup>3</sup>.

Похибки результатів визначення заліза контролювали за допомогою

нормативів оперативного контролю відтворюваності  $D$  та похибки  $K$ .

Оперативний контроль відтворюваності результату проводили за розмахом двох визначень ( $C_1, C_2$ ) вмісту заліза в одній пробі, за умови виконання визначень двома операторами.

Рішення про задовільність відтворюваності приймали у випадку додержання умови [195]:

$$|C_1 - C_2| \leq D, D = 2,77 \sigma (\Delta^0) \quad (2.2).$$

Значення  $D$  та  $K$  у деяких точках діапазону наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Значення  $D$  та  $K$  у деяких точках діапазону

Тип засобу вимірювання	Вміст заліза (II) або заліза (III), мг/дм <sup>3</sup>	$D$ , мг/дм <sup>3</sup>	$K$ , мг/дм <sup>3</sup>
ФЕК, КФК	0,5	0,35	0,5
	5,0	0,7	0,9
	9,0	1,0	1,3
СФ	0,4	0,22	0,36
	5,0	0,46	0,65
	9,0	0,67	0,90

Контроль похибки результату вели за даними визначення вмісту заліза у трьох контрольних зразках, взятих з однієї проби:

$C$ - у пробі води;

$C'$ -у тій же пробі, розведений у  $r$  разів ( $r$  має бути не менше 1,5);

$C''$  - у пробі, розведений в  $r$  разів з добавкою  $g$  заліза ( $g$  має становити 50-150 % від вмісту заліза у пробі  $C'$ ).

Рішення про задовільність похибки результату приймалися за умови дотримання співвідношень:

$$\sqrt{(C'' - C - q)^2 + (rC - C)^2} \leq K, K = \Delta_C + 3,31\sigma(\Delta^0) \quad (2.3).$$

**2.2.3. Методика гідрофобізації досліджуваних зразків.** Для одержання гідрофобізованої бентонітової глини [196 – 199]нами запропоновано використовувати широкодоступний вітчизняний продукт крупнотонажного синтезу – модифікований диметилдихлорсиланом високодисперсний пірогенний кремнезем марок АМ1-130 і АМ1-300.

Зразки сорбентів (природна глина, залізовмісна глина та черепашник) проходили однакові стадії підготовки [200]. Відбирали сорбент наважкою 100г, просушували в печі за 90–110°C протягом 24 год. Сухий зразок поміщали в ексікатор для охолодження. Потім проводили подрібнення на дробарці та фракціонування сорбентів на віброситах із фракціями 0,125 і 0,25 мм.

Для визначення оптимального відсоткового вмісту гідрофобізатора та його марки проводили дослідження з орісілом марок АМ1-130 та АМ1-300 (виробник – ТзОВ «Орісіл», м. Калуш) [198].

Наважку бентонітової глини масою 20 г та орісілу АМ1-130 (5% від маси глини) поміщали у бісерний змішувач і перемішували за 600 об/хв протягом 30 хв., після чого синтезований сорбент просівали через вібросито. Аналогічно проводили синтез із 7, 5, 10, 15 і 20% орісілу АМ1-130 і АМ1-300.

Гідрофобізовані сорбенти досліджували на плавучість за розробленою методикою. В попередньо зважені на електронних вагах (із точністю до 0,0002 г) склянки ємністю 0,5 дм<sup>3</sup> наливали воду об'ємом 0,4 дм<sup>3</sup>. У кожну склянку засипали наважку 5 г гідрофобізованого сорбенту і проводили інтенсивне перемішування протягом 10 хв. Емульсії відстоювали протягом 24 годин, після чого воду разом із гідрофобним сорбентом, який залишався на її поверхні відділяли декантацією від осаду. Склянки з осадом ставили в сушильну шафу на 24 год., після чого проводили повторне зважування склянок. За різницею мас визначали кількість негідрофобізованого сорбенту

та ступінь гідрофобізації за формулою:

$$\eta = \frac{(m_{zc} - m_o) - m_3}{m_{zc} - m_o} \cdot 100\% , \quad (2.4),$$

де  $\eta$  - ступінь гідрофобізації, %;

$m_{zc}$  – маса гідрофобізованого сорбенту, г;

$m_o$  – маса орисілу в зразку, г;

$m_3$  – маса сухого залишку, г.

#### 2.2.4. Визначення питомої поверхні та насипної густини сорбенту

Питому поверхню сорбентів визначали методом низькотемпературної адсорбції азотом (метод БЕТ) [199, 200]. Дослідний сорбент покривали шаром чистого азоту за температури рідкого азоту та за різних тисків. За рівнянням БЕТ визначали об'єм азоту, необхідний для покриття поверхні сорбенту мономолекулярним шаром газу. Виходячи з визначеного значення об'єму адсорбованого азоту, визначали поверхню аналізованої проби.

Досліди проводять на установці, яка графічно представлена (рис. 2.3).

Азотна частина служить для постачання в установку газоподібного азоту і складається із ртутних барботажних посудин, азотних кранів, змійовика для виморожування домішок, що містяться в газоподібному азоті, колби для зберігання газоподібного азоту та газового манометра для визначення тиску насичення ( $P_0$ ) в умовах досліду. Вимірювальна частина складається із гребінки для закріплення робочих колбочок, газової кулькової бюретки та двох манометрів, один з яких нульовий, а другий – вимірювальний. Вакуумна частина слугує для вакуумування установки і перед вимірюванням вимикається. Дифузійний насос створює розрідження  $133,3 \cdot 10^{-5}$  Па. Установка оснащена високочастотним індикатором, який дозволяє контролювати ступінь розрідження в установці.

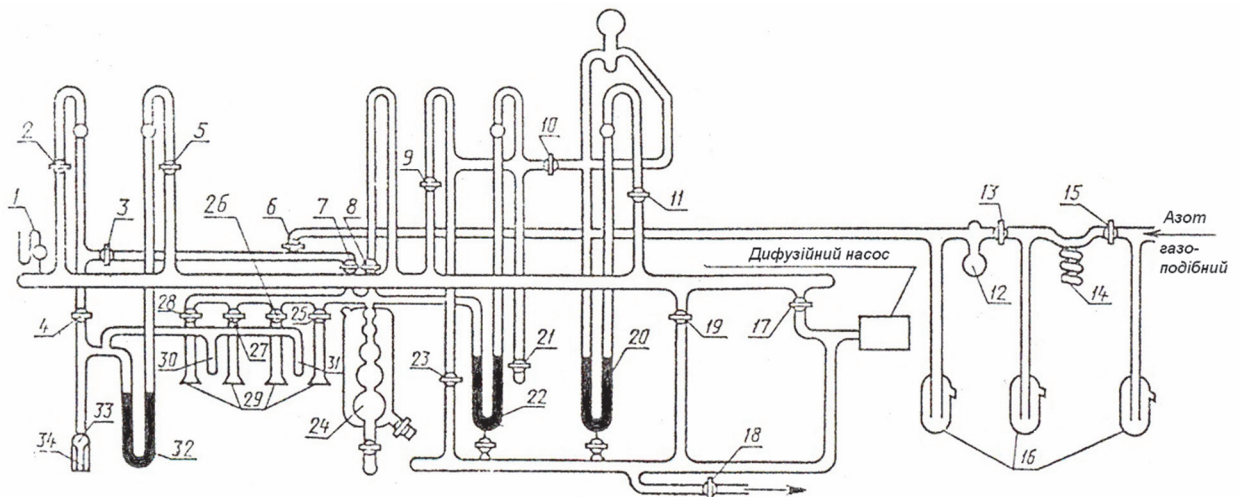


Рисунок 2.3 – Установа для визначення питомої поверхні сорбенту:

- 1 – манометр для перевірки вакууму;
- 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 15, 18, 23, 33 – крани двоходові;
- 12 – колба для зберігання газоподібного азоту;
- 14 – змійовик;
- 16, 34 – посуд ртутний барботажний ;
- 17, 19, 21, 25, 26, 27, 28 – крани одноходові;
- 20 – манометр для вимірювання;
- 22 – нульовий манометр;
- 24 – кулькова газова бюретка;
- 29 – гребінка;
- 30, 31 – скляні відростки;
- 32 – газовий манометр.

Для створення попереднього розрідження служать форвакуумні насоси, що створюють розрідження  $666,5 \cdot 10^{-2}$  Па. Всі роз'ємні з'єднання виконані на високоякісних шліфах, що періодично змазуються високо вакуумною змазкою. Як запірна рідина в барботажних посудинах застосовується ртуть.

**Хід визначення.** Глину попередньо висушували у сушильній шафі за  $110^{\circ}\text{C}$  протягом 12 год. Залежно від очікуваної величини поверхні визначали наважку, необхідну для аналізу. Пробу поміщали у чисту суху колбочку і

зважували. Процес вимірювання на установці БЕТ зводився до наступного: пробу попередньо висушену глину, зважену у спеціальній колбочці визначеного об'єму, підвішували до гребінки 29 на передбаченому для цього шліфі, відкривали крани 25–28 на колбочках і відкачували повітря до розрідження  $666,5 \cdot 10^{-5}$  Па. Азотна частина установки попередньо заповнювалась азотом. Кран 7 відкривали на азотній лінії і вводили у вимірювальну частину установки певну визначену кількість азоту за умови закритих кранів 25–28 на колбочці і манометром 20 вимірювали тиск азоту до адсорбції. Потім відкривали крани 25–28 на колбочці з пробєю і давали адсорбуватися азоту протягом 10 хв., закривали крани 25–28 і здійснювали відлік тиску азоту після адсорбції на манометрі 20. Оскільки об'єми гребінки, колбочки і бюретки відомі, то за відліченим тиском розраховували кількість адсорбованого азоту. Крани 25–28 відкривали знову і давали азоту адсорбуватися на поверхні глини, заміряли тиск азоту на манометрі 20 після адсорбції і проводили ще 3–4 заміри.

За даними аналізу послідовно розраховували величини, що входять у рівняння БЕТ, і будували графік в координатах  $\frac{p}{V \cdot (P_0 - p)}$  – ордината,  $\frac{p}{P_0}$  – абсциса. Рівняння БЕТ:

$$\frac{p}{V \cdot (P_0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)p}{V_m \cdot C \cdot P_0}, \quad (2.5),$$

де:  $p$  – тиск адсорбції, Па;

$P_0$  – тиск насичення, Па;

$V$  – адсорбційний об'єм, см<sup>3</sup>;

$V_m$  – адсорбований об'єм в молекулярному шарі, см<sup>3</sup>;

$C$  – константа, що характеризує теплоту адсорбції.

Тангенс кута нахилу одержаної прямої вважали рівним  $V_m$ , оскільки величиною  $C$  у рівнянні БЕТ можна знехтувати.

Експериментально доведено, що за  $\frac{p}{P_0} = 0,1$  на поверхні адсорбенту

утворюється мономолекулярний шар.

Питому поверхню  $S$  (м<sup>2</sup>/г) розраховували наступним чином:

$$S = 4,38 \frac{V_m}{m}, \quad (2.6),$$

де  $V_m$  – об'єм азоту необхідний для покриття наважки глини мономолекулярним шаром, визначається за графіком, см<sup>3</sup>;

4,38 – поверхня, яку займає 1 см<sup>3</sup> азоту, м<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>;

$m$  – маса наважки глини, г.

Важливим показником сорбційного матеріалу є його **наси́нна густи́на**. Згідно методики [199] у попередньо зважений скляний циліндр з листа паперу без струшувань, обережно насипали порошок в циліндр до мітки. Дали йому постояти 10 хв., і в процесі зменшення його об'єму в циліндрі знову добавляли порошок до мітки. Після цього обережно лінійкою знімали надлишок порошкоподібного сорбенту. Циліндр зважували (результати в грамах із точністю до сотих).

Насипну густину ( $\rho_n$ ) в г/дм<sup>3</sup> вираховували за формулою:

$$\rho_n = m \cdot V, \quad (2.7),$$

де  $m$  – маса порошкоподібного сорбенту в циліндрі, г;

$V$  – об'єм циліндру, дм<sup>3</sup>.

**2.2. 5. Дослідження сорбційних властивостей дисперсних сорбентів відносно емульгованих нафтопродуктів в статичних умовах.** Для проведення процесу сорбції в скляні колби об'ємом 0,2 дм<sup>3</sup> наливали забруднену нафтопродуктом воду об'ємом 0,1 дм<sup>3</sup> і вводили розрахункові кількості сорбенту. Колби герметично закривали і проводили процес сорбції в статичних умовах за умови перемішування на струшувачі (*elpan water bath shaker tape 357*, швидкість перемішування – 200 об/хв) протягом 60 хв. Суспензію відстоювали протягом трьох діб до повного осадження твердої

фази. Воду декантували та аналізували на вміст нафтопродукту у воді методом інфрачервоної фотометрії за методикою [202]. За результатами аналізів будували ізотерми сорбції нафтопродуктів відносно досліджуваних сорбентів.

Величину адсорбції визначали за формулою:

$$A = \frac{(C_n - C_k) \cdot V_{np}}{m_c}, \quad (2.8),$$

де  $C_n$  – початкова концентрація нафтопродуктів у воді, мг/дм<sup>3</sup>;

$C_k$  – залишкова концентрація нафтопродуктів у воді, мг/дм<sup>3</sup>;

$V_{np}$  – об'єм проби, дм<sup>3</sup>;

$m_c$  – маса сорбенту, г.

### 2.3. Методики та експериментальні установки з дослідження адсорбційних процесів

**2.3.1. Дослідження механізму сорбції іонів амонію з водних середовищ.** Для досліджень механізму процесу адсорбції іонів амонію різними типами природних дисперсних сорбентів. використовувались солі  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  та  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Значення початкової концентрації солей, яке для кожної серії досліджень було однакове, вказане в таблиці 2.2. Об'єм розчину у кожному досліді складав 150 см<sup>3</sup>, температура – 20<sup>0</sup>С, маса адсорбенту – 30 г. Час настоювання кожної модельної суміші складав 8 діб.

Таблиця 2.2 – Початкова концентрація амонійних солей у модельних розчинах

Вихідний розчин	Концентрація, мг/дм <sup>3</sup>			
	$(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_3)$		$\text{NH}_4\text{Cl}$	
	$\text{NH}_4^+$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{NH}_4^+$	Cl
	70	115	70	138,7

Для досліджень були приготовані модельні розчини шляхом



розчинення солей  $(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_3)$  та  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в дистильованій воді, у всіх випадках концентрація іонів амонію в розчині складала  $14 \text{ мг/дм}^3$ . Це, як впливає із аналізу літературних джерел, відображених у 1 розділі дисертаційної роботи, відповідає реальним рівням забруднень.

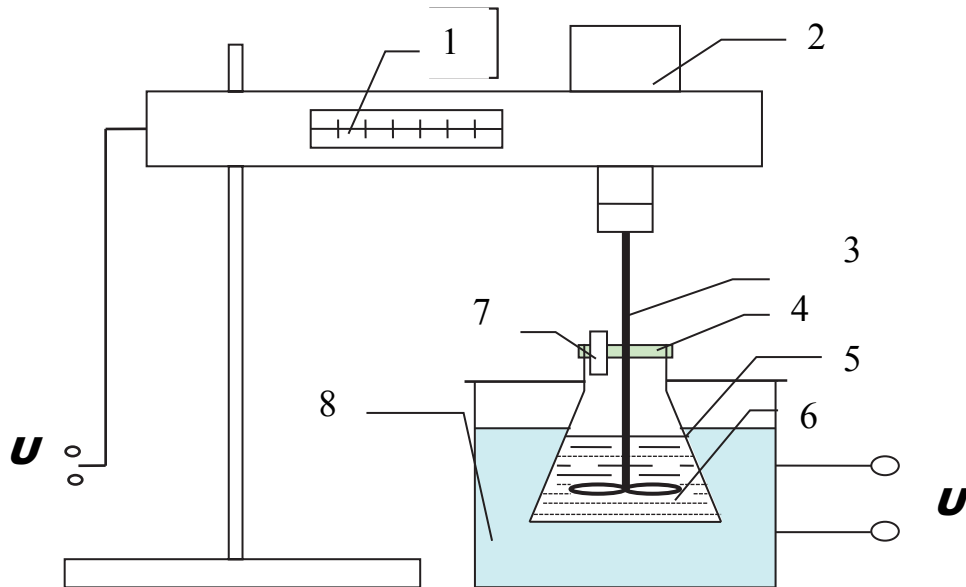


Рисунок 2.4 – Схема експериментальної установки з апаратом з мішалкою:

- 1-регулятор обертів мішалки,
- 2-електродвигун,
- 3-вал мішалки,
- 4-ущільнювач,
- 5-колба,
- 6-досліджуване середовище,
- 7-пристрій для відбору проб,
- 8-термостат.

Дослідження кінетики сорбції іонів - забруднювачів природними дисперсними сорбентами в апараті з мішалкою проходили на установці, схема якої представлена на рис.2.4. Методика досліджень полягала в тому, що в термостаті 8 досягалась певна температура, яка вважалась робочою температурою досліджу. Після досягнення цієї температури (в подальшому температурний режим підтримувався постійним) в колбу 5 за умови

ввімкнutoї мішалки, вал якої 2 здійснював певне задане число обертів (яке задавалось регулятором 1), через пристрій для відбору проб 7 завантажувалось досліджуване середовище (залитись реальні або модельні стоки, після цього завантажувався досліджуваний сорбент у певному співвідношенні до маси залитих стоків). Закінчення завантаження сорбенту вважалось початком експерименту. Через певні проміжки часу із колби 5 через пристрій для відбору проб 7 відбирались проби, які відфільтровувались та аналізувались. Температура адсорбції для всіх серій досліджень витримувалась на рівні 20 °С та 35 °С. Відібрана проба аналізувалась на вміст відповідних іонів за методиками, наведеними у розділі 2.4.

### 2.3.2. Методика та експериментальна установка з дослідження іонообмінних процесів та подальшою регенерацією адсорбенту.

Основу лабораторної установка (рис. 2.5) складали скляна колона діаметром 10 мм заповнена іонообмінним матеріалом.

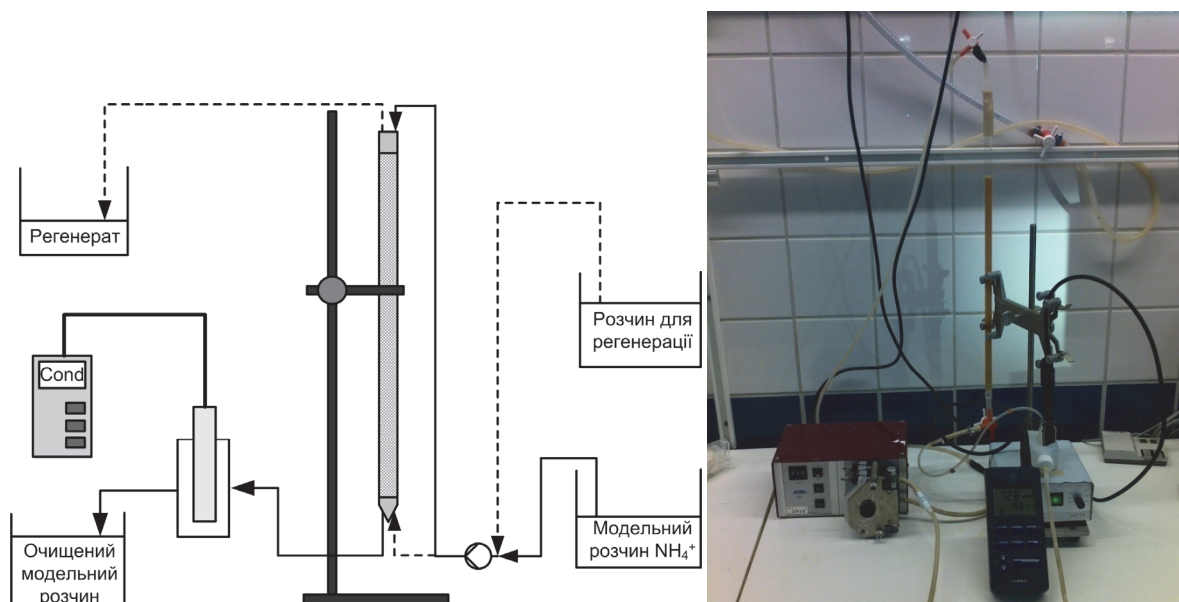


Рисунок 2.5 – Схема та фото лабораторної установки.

Для стабілізації положення іонообмінного матеріалу знизу та зверху він зацемлений. Під час фази насичення розчин подавався перистальтичним

насосом зверху, а під час фази регенерації - знизу колони. З розчину на виході з колони регулярно відбирались проби, у яких визначалась концентрація амонію. В окремих експериментах, описаних в розділі 6, вимірювалась також електропровідність проб, а також аналізувався вміст іонів твердості. Насичення іонообмінного матеріалу проводилось з використанням трьох модельних розчинів (таблиця 2.3).

Таблиця 2.3 – Склад модельних розчинів

№	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ , мг/дм <sup>3</sup> ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )	$\text{Na}^+$ , мг/дм <sup>3</sup>	$\text{K}^+$ , мг/дм <sup>3</sup> ( $\text{KCl}$ )	$\text{Mg}^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup> ( $\text{MgCl}_2$ )	$\text{Ca}^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup> ( $\text{CaCl}_2$ )	Основ- ність, ммоль/дм <sup>3</sup>	Вміст катионів, мекв/дм <sup>3</sup>	pH
1	40	-	-	-	-	0	2,46	5,9
2	40	95 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	6,5	18	21	4,13	9,7	9,12
3	40	95 ( $\text{NaCl}$ )	6,5	18	21	0	9,7	6,2

Примітка: В дужках вказана сіль, яка використовувалась для отримання необхідної концентрації катионів.

Вміст іонів амонію в цих розчинах є однаковим і відповідає середньому вмісту амонію у міських стоках. Перший розчин не містить інших компонентів окрім хлориду амонію. Другий розчин є наближеним до того, що використовувався у праці [203], де стверджувалось, що склад розчину відповідає складу реальних стоків. Результати наших досліджень показали, що вилучення амонію з такого розчину було практично неможливим, тому як альтернатива використовувався модельний розчин №3.

Як іонообмінний матеріал використовувався природний цеоліт Сокирницького родовища, синтетичний цеоліт типу NaA, як регенераційний розчин – розчин  $\text{NaCl}$  у дистильованій воді з концентрацією 10-30 г/дм<sup>3</sup>, або розчин  $\text{HCl}$  з концентрацією 6,24 г/дм<sup>3</sup>. Регенерацію іонообмінних матеріалів проводили за приблизно однакової об'ємної витрати

регенеруючого розчину, яка вибиралась таким чином, щоб запобігти псевдозрідженню іонообмінного матеріалу і перемішуванню шарів іоніту [204].

Динамічна обмінна ємність матеріалів визначали як кількість поглинутого амонію до моменту детектування перших слідів амонію на виході із колони віднесену до маси іонообмінного матеріалу. Коефіцієнт селективності  $T$  для експериментів розраховувався для моменту кінця фази насичення за формулою:

$$T \frac{NH_4^+}{Ca^{2+} + Mg^{2+}} = \frac{q_{NH_4^+} \cdot C_{Ca^{2+} + Mg^{2+}}}{q_{Ca^{2+} + Mg^{2+}} \cdot C_{NH_4^+}} \quad (2.9),$$

де  $q_{NH_4^+}$  та  $q_{Ca^{2+} + Mg^{2+}}$  відповідно кількості поглинутого амонію та іонів твердості (у ммоль-екв), а  $C_{Ca^{2+} + Mg^{2+}}$  та  $C_{NH_4^+}$  відповідно концентрації іонів твердості та амонію на виході з колони (у ммоль-екв/дм<sup>3</sup>).

**2.3.3. Методика та експериментальна установка з дослідження вилучення іонів важких металів природними адсорбентами.** Дослідження сорбційних проводили в термостатованому апараті з мішалкою в періодичному та постійному режимі її обертання. Схема експериментальної установки зображена на рис. 2.4.

Методика досліджень полягала в тому, що в термостаті 5 досягалась і в подальшому підтримувалася постійна робоча температура — 20<sup>0</sup>С. В колбу 4 вносили наважку природної глини, доливали попередньо приготований розчин із заданою концентрацією іонів металу. Тоді вмикали мішалку, вал якої (3) обертася із фіксованою частотою, що встановлювалась за допомогою регулятора 1. Через деякий час процес перемішування зупиняли, проби відфільтровувались за допомогою фільтрувального паперу “синя стрічка”, фільтрат аналізували на вміст іону металу стандартизованими методами [115].

Для визначення оптимального співвідношення «тверде тіло : рідина» в умовах ідеального перемішування була виконана серія експериментів. Наважки бентонітової глини певної маси ( 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 25, 50 г) брали із точністю 0,01 г і поміщали в колби місткістю 0,25 дм<sup>3</sup> до модельних розчинів із заданою концентрацією важкого металу  $C_{\text{поч}}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+} = 0,1 \div 10 \text{ г/дм}^3$  та об'ємом 0,05 дм<sup>3</sup> протягом 2 год. У відфільтрованих розчинах визначали вміст іонів металу. Аналізувались величини сорбції іонів на бентоніті залежно від співвідношення Т : Р. Результати досліджень представлені у розділі 7.

#### **2.4. Фізико-хімічні характеристики забруднювачів та адаптація методик визначення їх вмісту в стічних водах до умов експериментів**

**2.4.1. Дослідження вмісту нафтопродуктів у воді та ступінь їх вилучення.** Аналіз нафтопродуктів у воді здійснювався за методикою ГОСТ Р51797 – 2001[202]. Метод полягає в екстракції нафтопродуктів органічним розчинником із наступним ІЧ визначенням. Відібрану пробу поміщали в екстрактор, додавали в розрахунку на 1 дм<sup>3</sup> 40 г хлориду натрію та 30 см<sup>3</sup> екстрагенту (CCl<sub>4</sub>), підкислюють пробу до рН ≤ 2. Проводили екстракцію в екстракторі протягом 5 хв., потім відстоювали пробу протягом 10 хв. Фотометрування розчинів проводили в кюветі з довжиною оптичного шляху 5 см та об'ємом 20 см<sup>3</sup> із використанням ІЧ аналізатора нафтопродуктів марки ИКАН-1.

Ступінь вилучення нафтопродуктів визначали за формулою:

$$S = \frac{C_n - C_k}{C_n} \cdot 100\% , \quad (2.10),$$

де  $C_n$  – початкова концентрація нафтопродукту у воді, мг/дм<sup>3</sup>;

$C_k$  – залишкова концентрація нафтопродукту у воді, мг/дм<sup>3</sup>.

Для дослідження десорбції відпрацьованого сорбенту, забруднений нафтопродуктами сорбент поміщали в колбу об'ємом 0,25 дм<sup>3</sup> і заливали

дистильованою водою ( $0,2 \text{ дм}^3$ ), після чого проводили інтенсивне перемішування протягом 1 год. Відстоювали протягом трьох діб, воду відділяли від сорбенту методом декантації, після чого проводили аналіз на вміст нафтопродукту у воді.

Для визначення оптимального співвідношення «тверде тіло - рідина» в статичних умовах була виконана серія експериментів. В колби об'ємом  $0,2 \text{ дм}^3$  поміщали  $0,1 \text{ дм}^3$  забрудненої води з концентрацією дизельного палива  $106 \text{ мг/дм}^3$ , куди поміщали наважки сорбентів (природна та модифікована глина, черепашник) певної маси з точністю  $0,01 \text{ г}$ . Герметично закриті колби поміщали в струшувач і проводили перемішування протягом 1 год. за температури  $20^\circ\text{C}$ . Аналогічно проводили дослідження із водою забрудненою сировою нафтою (концентрація становила  $60 \text{ мг/дм}^3$ ). За результатами дослідження вибрано оптимальні співвідношення  $T : P$ .

Для визначення оптимального часу контакту наважки сорбентів (природна та модифікована глина, черепашник) за співвідношення  $T : P = 1 \text{ мг/дм}^3$  (концентрація дизельного палива становила  $106 \text{ мг/дм}^3$ ) поміщали в герметично закриті колби та проводили перемішування на струшувачі протягом  $0,25, 0,5, 1, 2, 5$  год.

Визначення оптимальної температури сорбції проводили за співвідношення  $T : P = 1 \text{ мг/дм}^3$  та концентрації нафти у воді -  $60 \text{ мг/дм}^3$ , перемішування здійснювали протягом 1 год. та температури  $10, 20, 30, 40, 50$  та  $60^\circ\text{C}$ . За отриманими результатами вибрано оптимальні діапазони температур для сорбентів (модифікована глина, черепашник).

**2.4.2. Дослідження сорбційних властивостей гідрофобізованих сорбентів щодо плаваючих нафтових плівок.** Склянку місткістю  $0,5 \text{ дм}^3$  заповнювали водою. На її поверхню наносили визначену кількість нафтопродукту, яка створювала нафтову плівку. На забруднену поверхню розпилювали порошкоподібний гідрофобізований сорбент у різних масових співвідношеннях (сорбент / нафтопродукт). Як забруднюючу речовину використовували сирю нафту та дизельне паливо. За  $10\text{--}20 \text{ с}$  сорбент

поглинав нафтопродукт, агломерати збирали з поверхні води за допомогою спеціальних механічних засобів. Воду аналізували на вміст нафтопродуктів за визначеною методикою [202] методом інфрачервоної спектроскопії на приладі ИКАН-1.

Ступінь очищення визначали за формулою (2.10). Десорбцію оцінювали наступним чином. Склянку об'ємом 0,5 дм<sup>3</sup> заповнювали дистильованою водою, після чого вносили туди сорбований нафтопродукт, проводили перемішування протягом 10 хв. і залишали на три доби. Проводили відповідні спостереження на розтікання нафтопродукту, збирали агломерати з поверхні води та аналізували воду на вміст нафтопродуктів.

**2.4.3. Методики вимірювання та аналізу фізико-хімічних показників об'єкту дослідження амонійного забруднення.** Азот у стоках може знаходитись у органічно зв'язаній формі, у амонійній формі (як іон  $\text{NH}_4^+$  та розчинений  $\text{NH}_3$ ), у нітритній та нітратній формах. У цій роботі у різних її частинах визначали усі форми азоту окрім органічно зв'язаної спектрофотометричними методами. При цьому вибір методу аналізу визначали за критерієм очікуваної концентрації азотовмісних речовин в розчинах.

Визначення амонійного азоту проводилось одним з методів:

- Згідно КНД 211.1.4.030-95 «Методика фотометричного визначення амоній - іонів реактивом Неслера в стічних водах» [206] з використанням фотометра ФЕК-56М.
- Згідно методу LCK 303 Ammonium-Nitrogen [207] з використанням спектрофотометра Nach Lange Xion 500.
- З використанням проточно-інжекційного методу аналізу з використанням аналізатора Tecator Aquatec-5400 analyzer разом з автоматичним пробовідбірником Tecator Aquatec-5027 sampler згідно з інструкцією до використання обладнання [208].

Визначення нітритного азоту проводилось одним з методів:

- Згідно методу LCK 341 Nitrite [209] з використанням спектрофотометра Hach Lange Xion 500.

Визначення нітратного азоту проводилось одним з методів:

- Згідно методу LCK 340 Nitrate [210] з використанням спектрофотометра Hach Lange Xion 500.
- З використанням проточно-інжекційного методу аналізу з використанням аналізатора Tecator Aquatec-5400 analyzer разом з автоматичним пробовідбірником Tecator Aquatec-5027 sampler згідно з інструкцією до використання обладнання[208].

Загальна твердість (ЗТ) визначалась методом комплексонометричного титрування згідно з методикою [211].

Величина рН визначалась за методикою [205] з використанням рН метра WTW pH 330i з електродом WTW SenTix 41 або за методикою [144] з використанням рН метра Hach SensIon 2 з електродом 51935-00.

Електропровідність визначалась за методикою [192] з використанням кондуктометра WTW Cond 330i з електродом WTW Tetra Con 325 або за методикою [193] з використанням кондуктометра SensIon 5 з електродом 51975-00.

Концентрація розчиненого кисню визначалась за методикою [192] з використанням киснеміра Hach HQ30d з електродом Hach Lange LDO 101 або за методикою [195] з використанням киснеміра YSI Model 57 з електродом YSI 5905 BOD probe.

Температура визначалась за методикою [192] з використанням кондуктометра WTW Cond 330i з електродом WTW Tetra Con 325 (з вбудованим термометром опору) або за методикою [211] з використанням киснеміра Hach Lange HQ30d разом з електродом Hach Lange LDO 101 (з вбудованим термометром опору).

**2.4.4. Визначення вмісту іонів амонію спектрофотометричним методом.** Метод ґрунтується на взаємодії іонів амонію з тетраїодомеркуроатом калію у лужному середовищі (реактивом Несслера  $K_2HgI_4$  +



*KOH*) з утворенням коричневої нерозчинної у воді йодистої солі основи Міллона  $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{I}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , яка переходить у колоїдний стан за умови малого вмісту іонів амонію, та вимірюванні світлопоглинання за умови  $\lambda = 425 \text{ м}$ .

Для проведення спектрофотометричного дослідження застосовувався спектрофотометр SPECOL – 10 (Німеччина) з кюветами з товщиною оптичного шару 4,995 см проти розчину порівняння, та колби мірні згідно ГОСТу 1770-74 ємністю 100 см<sup>3</sup>.

Для проведення досліджень вмісту іонів амонію у воді готувався розчин  $\text{HgCl}_2$  шляхом розчинення оксиду ртуті у розбавленій соляній кислоті, що супроводжувалось реакцією згідно з рівнянням:



Гарячий розчин хлориду ртуті (II) приливався у розчин йодиду калію до появи червоного осаду, який не зникав в процесі перемішування. Потім рідина фільтрувалась через скляний фільтр. До фільтрату додавався розчин 150 г гідроксиду калію у 300 см<sup>3</sup> безаміачної води. Отриманий розчин доводився до 1 дм<sup>3</sup>, до нього додавалось 5 см<sup>3</sup> насиченого розчину хлориду ртуті (II), розчин залишався у темному місці до повного прояснення. Розчин зберігався у темному місці у закоркованій склянці. Для вимірювань відбиралась піпеткою прозора рідина без скаламучування осаду з дна склянки.

Побудову градуувального графіку проводили у такій послідовності: у мірні колби ємністю 50 см<sup>3</sup> вносили 0,0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0... 40 см<sup>3</sup> робочого стандартного розчину амонію хлористого або приготовленого з стандартного зразку і безаміачною водою доводили до мітки. Отримані розчини містили 0,0; 0,0025; 0,005; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05 ... 0,2 мг іонів амонію відповідно.

До 50 см<sup>3</sup> розчину іонів амонію додавали 0,5 – 1,0 см<sup>3</sup> розчину сегнетової солі, 1 см<sup>3</sup> реактиву Несслера і перемішували. Через 10 хвилин

вимірювали світлопоглинання. Із значення світлопоглинання віднімали світлопоглинання холостої проби. Для розчинів з вмістом 0,005 – 0,05 мг іонів амонію використовували кювети з товщиною шару 5 см, для розчинів 0,03 – 0,2 мг – кювети з товщиною шару 1 см.

Градувальний графік будували у координатах: світлопоглинання – вміст іонів амонію з урахуванням поправки на холосту пробу. Графік представлений на рис.2.6.

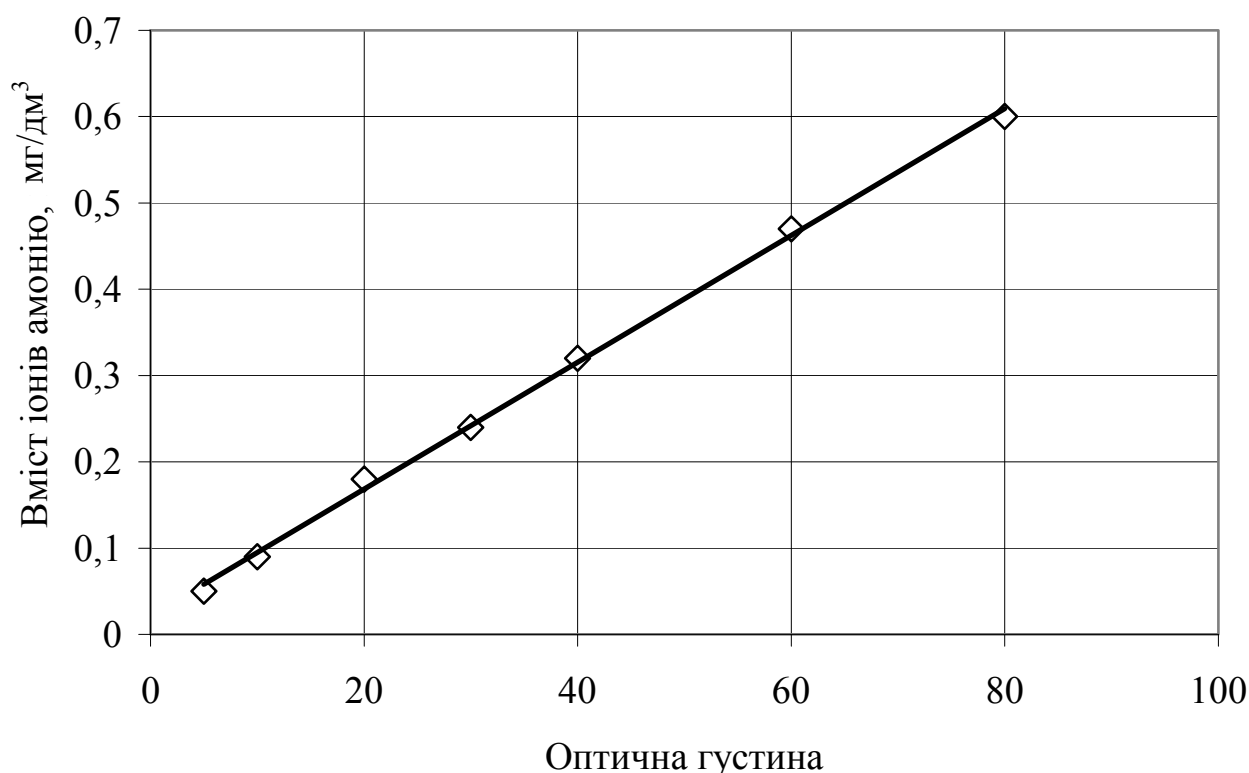


Рисунок 2.6 - Калібрувальний графік для визначення вмісту іонів амонію

Для побудованого графіку визначили коефіцієнт детермінації, значення якого склало  $R^2 = 0,9984$ . Оскільки це більше нормованого значення коефіцієнта детермінації з достовірністю 99,5% (0,9754, [212]), то можна зробити висновок, що лінійна апроксимація коректна. З допомогою програми Ексел встановлювався вид рівняння, яке описує лінеаризацію калібрувального графіку Рівняння має вигляд:

$$C=0,0073\sigma + 0,0214 \quad (2.12).$$

**Хід визначення.** Для вимірювання концентрацій досліджуваного розчину до 50 см<sup>3</sup> розчину іонів амонію додавали 0,5 – 1,0 см<sup>3</sup> розчину сегнетової солі, 1 см<sup>3</sup> реактиву Несслера і перемішували. Через 10 хвилин вимірювали світлопоглинання. Використовуючи калібрувальний графік визначали концентрацію іонів амонію у досліджуваному розчині.

Вміст іонів амонію (С) в мг/дм<sup>3</sup> визначали за формулою<sup>^</sup>

$$C = \frac{C_{gp} \cdot 1000}{V} \quad (2.13),$$

де  $C_{gp}$ - вміст іонів амонію, встановлений за градуовальник графіком, мг;

$V$  – об'єм проби, взятої для аналізу, см<sup>3</sup>.

Оперативний контроль відтворюваності результатів визначення іонів амонію за цією методикою проводили за розмахом двох паралельних визначень ( $C_1$  та  $C_2$ ). Рішення про задовільність відтворювання приймалось за умови (2.3)

Контроль похибки методики виконували за результатами визначення вмісту амоній-іонів у трьох контрольних зразках води. Значення Д та К наведені в таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 - Залежність значень Д та К від концентрації амоній-іонів

Концентрація амоній-іонів, мг/дм <sup>3</sup>	Д, мг/дм <sup>3</sup>	К, мг/дм <sup>3</sup>
0,15	0,098	0,136
0,2	0,105	0,146
0,4	0,127	0,192
1,0	0,194	0,332
5,0	0,637	1,761

**2.4.5. Методика визначення вмісту іонів хлору.** Для аналізу результатів експериментальних досліджень у роботі і визначення вмісту у пробі іонів хлору, нами використовувався метод аргентометричного визначення по Морю [213].

Метод застосовується для визначення хлоридів за умови вмісту їх більше  $2\text{мг/дм}^3$ , без розбавлення можна титрувати проби із вмістом хлоридів до  $400\text{ мг/дм}^3$ . Точність визначення  $\pm 1 - 3\text{ мг/дм}^3$ . Для точного визначення хлоридів за концентрацій менше  $10\text{ мг/дм}^3$  проби попередньо упарювались. В залежності від концентрації хлоридів в пробі, проби титрували  $0,1\text{N}$ ,  $0,05\text{N}$  або  $0,02\text{N}$  розчином цитрату срібла.

**Хід визначення.** Для визначення брали  $100\text{мл}$ . профільтрованої проби або меншу її кількість і доводили її до  $100\text{мл}$ . бідистилятом. Кислі та лужні проби нейтралізували гідроксидом натрію чи сірчаною кислотою по фенолфталеїну, прибавляючи малу кількість кислоти, щоб розчин після нейтралізації був безколірним. Проби, рН яких складав  $7 - 10$ , попередньо не підготовлювались. Потім до проби добавлялось  $1\text{мл}$ . розчину хромату калію, розчин за умови постійного перемішування титрувався розчином нітрату срібла до переходу лимонно-жовтого кольору в оранжево-жовтий.

Таким же чином проводилось холосте визначення із бідистилятом.

Вміст хлорид-іонів в  $\text{мг/дм}^3$  обчислювався за формулою:

$$C_{Cl} = \frac{(a-b)kN \cdot 35,45 \cdot 1000}{V} \quad (2.14),$$

де  $a$  – об'єм розчину нітрату срібла, який був витрачений на титрування проби,  $\text{мл}$ ;  $b$  – об'єм розчину нітрату срібла, який був витрачений на титрування в холостому досліді,  $\text{дм}^3$ ;

$N$  – нормальність титрованого розчину;

$k$  – поправковий коефіцієнт до нормальності титрованого розчину нітрату срібла;

$V$  – об'єм проби, яка була взята для визначення,  $\text{мл}$ ;

$35,45$  – еквівалент  $\text{Cl}^-$ .

**2.4.6. Методики аналізу карбонат- та гідрокарбонат- іонів за умови їх сумісної присутності.** За цією методикою аналізуються розчини, рН яких більше 8,4. У таких розчинах окрім іонів  $\text{HCO}_3^-$  присутні також іони  $\text{CO}_3^{2-}$ , як це видно із таблиці 2.5.

Таблиця 2.5 – Співвідношення між різними формами вуглекислоти за різних значень рН

рН	Вміст різних форм кислоти, %		
	$\text{CO}_2$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$
1	2	3	4
1	2	3	4
5	97,09	2,91	0,00
6	76,92	23,08	0,00
7	25,00	75,00	0,00
8	3,21	96,31	0,48
9	0,32	94,94	4,74
10	0,02	66,66	33,32

Роздільне визначення іонів  $\text{HCO}_3^-$  та  $\text{CO}_3^{2-}$  засноване на титруванні кислотою у присутності фенолфталеїну іонів  $\text{CO}_3^{2-}$  (точка еквівалентності за умови рН = 8,3 – 8,4) та в присутності метилового оранжевого іонів  $\text{HCO}_3^-$  (точка еквівалентності за умови рН=4) [213].



**Хід визначення.** В колбу для титрування відмірялось піпеткою  $100\text{cm}^3$

дистильованої води, добавлялось 0,1 см<sup>3</sup> фенолфталеїну і титрувалось 0,1N розчином соляної кислоти до тих пір, поки колір розчину, який титрується, не ставав однаковим з кольором стандартного розчину. Потім добавляли 3 каплі метилового оранжевого і продовжували титрувати розчином кислоти до появи рожевого відтінку.

Вміст карбонат іонів та гідрокарбонат іонів в мг/дм<sup>3</sup> знаходили за формулами:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{2 \cdot a \cdot N \cdot K \cdot 1000 \cdot 30}{V} \quad (2.17);$$

$$[HCO_3^-] = \frac{(b - 2a) \cdot N \cdot K \cdot 1000 \cdot 61}{V} \quad (2.18)$$

де а - об'єм кислоти, витрачений на титрування проби у присутності фенолфталеїну, см<sup>3</sup>;

б – сумарний об'єм кислоти, витрачений на титрування проби в присутності обох індикаторів, см<sup>3</sup>;

N – нормальність розчину кислоти;

K – поправковий коефіцієнт для приведення конц. кислоти до 0,1N;

30 – еквівалент іону CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>;

61 – еквівалент іону HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>;

V – об'єм води, який був взятий для аналізу, дм<sup>3</sup>.

#### 2.4.7. Визначення вмісту іонів важких металів у розчинах.

Дослідження процесу сорбції хрому, нікелю та цинку в статичних умовах і в умовах періодичного перемішування проводили методом окремих наважок.

Значні похибки в процесі визначення важких металів можуть виникнути внаслідок здатності іонів багатьох металів адсорбуватись на стінках посуду. Якщо посуд, в який наливають пробу, не був достатньо вимитий від адсорбованих склом іонів металів, то це призводить до одержання завищених результатів. Для визначення концентрації іонів цинку в розчині використовували оксихіноліновий метод з об'ємним закінченням

[214]. Метод передбачає використання наступних реактивів:

- 8-Оксихінолін, розчин. Розчиняють 2 г 8-оксихіноліна в 100мл чистого етилового спирту;
- суміш бромату і броміду калію, розчин. Розчиняють 2,784 г  $KBrO_3$  і 10г  $KBr$  в дистильованій воді і доводять об'єм розчину до 1л;
- хлоридна кислота, розбавлений (1:1) розчин;
- калій йодид;
- натрій тіосульфат, 0,1N розчин;
- крохмаль, 0,5 % розчин.

**Хід визначення.** До проби, що аналізувалась, додавали 10мл розчину оксихіноліну, добре перемішували скляною паличкою, нагрівали до 70 °С і ставили у киплячу водяну баню. Через 20 хв. відфільтровували, промивали холодною водою і розчиняли на фільтрі в 10мл хлоридної кислоти. Фільтр промивали гарячою водою, збираючи промивні води у ту ж колбу. До отриманого розчину додавали 15 – 20мл розчину бромату і броміду калію і через 10 – 15 хв. вносили 1 г кристалічного калій йодиду. Йод, що виділився, відтитровували 0,1N розчином натрій тіосульфату в присутності крохмалю.

В іншу колбу наливали таку ж кількість розчину бромату і броміду калію, яка була добавлена в пробу, що аналізувалась; розчин розбавляли дистильованою водою, додавали до нього 10мл хлоридної кислоти, 1 г калій йодиду і розчин крохмалю.

Йод, що виділився, титрували розчином натрій тіосульфату.

Вміст цинку ( $x$ ) в  $mg/dm^3$  розраховували за формулою 2.17:

$$x = \frac{(b-a) \times 0,817 \times K \times 1000}{V} \quad (2.19),$$

де  $b$  – об'єм натрій тіосульфату, використаний на титрування досліджуваної проби; мл;

$a$  - об'єм натрій тіосульфату, що використано на титрування холостої проби, мл;

$K$  – проправковий коефіцієнт

$V$  – об'єм проби, взятої для титрування, мл.

Концентрацію іонів нікелю у фільтраті визначали трилонометричним методом [214]. Метод передбачає використання наступних реактивів:

- аміачний буфер;
- трилон Б – 0,1N розчин;
- індикатор мурексид.

**Хід визначення.** Відбирали піпеткою 10мл модельної води з заданою концентрацією і кількістю адсорбенту та переносили її до конічної колби. Додавали в колбу 50мл дистильованої води, 5мл аміачного буфера, трохи сухого індикатору мурексиду, перемішували й титрували розчином трилону Б до зміни забарвлення модельної води з жовтого на фіолетове. Розрахункова формула:

$$C(\text{Ni}^{2+}) = \frac{N(\text{Т.Б.}) \cdot V(\text{Т.Б.})}{V_{\text{проби}}} \quad (2.20),$$

де  $N(\text{Т.Б.})$  – нормальність розчину трилону Б (=0,1);

$V(\text{Т.Б.})$  - об'єм розчину трилону Б;

$V_{\text{проби}}$  – об'єм проби, взятої для титрування.

Визначення вмісту іонів хрому(III) проводили йодометричним методом [205]. Для досліджень використовували наступні реактиви:

- натрій тіосульфат ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) – 0,05 М розчин;
- аргентум нітрат ( $\text{AgNO}_3$ ) – 0,01 М розчин;
- крохмаль – 1%-й розчин;
- калій йодид (KI) – 20%-й розчин;
- сульфатна кислота ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) – 1 М розчин;
- амоній персульфат ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ).

**Хід визначення.** У колбу з заданою концентрацією модельної води та кількістю адсорбенту добавляли 10мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5мл  $\text{AgNO}_3$  та 1 г  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,



зваженого на технічних вагах. Перемішували та нагрівали на плитці до кипіння. Кип'ятили 20 хвилин до появи яскраво-жовтого забарвлення розчину. Потім охолоджували, добавляли 5 мл КІ. Виділений йод відтитровували  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  з індикатором крохмалем, 5 крапель якого добавили у кінці титрування. Титрували до зникнення синього забарвлення та зміни кольору розчину на молочно-зелений. Розрахункова формула:

$$m(\text{Cr}) = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_{\text{екв.}}(\text{Cr}) \cdot V_{\text{р-ну}}}{V_{\text{проби}} \cdot 1000} \quad (2.21),$$

де  $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  – концентрація розчину натрій тіосульфату, г/дм<sup>3</sup>;

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  – об'єм розчину натрій тіосульфату, що пішов на титрування, мл;

$M_{\text{екв.}}$  - маса грам – еквіваленту іонів хрому;

$V_{\text{р-ну}}$  - об'єм розчину, мл;

$V_{\text{проби}}$  – об'єм проби, мл.

Ступінь адсорбції ( $\alpha$ ) іонів важких металів бентонітовою глиною розраховували за формулою :

$$\alpha = m_{\text{ads}} / m_0 \cdot 100\% \quad (2.22),$$

де  $m_{\text{ads}}$  – маса адсорбованого іону металу;

$m_0$  – початкова маса металу у вихідному розчині.

Величину  $m_{\text{ads}}$  визначали як різницю між  $m_0$  та масою металу у рівноважному розчині після адсорбції, яка дорівнює добутку рівноважної концентрації металу та об'єму розчину.

Визначали залежність ступеня адсорбції від товщини шару сорбенту (5 г, 10 г, 15 г, 20 г, 25 г), від концентрації іону важкого металу у вихідному розчині (0,1 г/дм<sup>3</sup>, 0,25 г/дм<sup>3</sup>, 0,5 г/дм<sup>3</sup>, 0,75 г/дм<sup>3</sup>, 1 г/дм<sup>3</sup>, 0,5 г/дм<sup>3</sup>) відповідно через 0,5 години від 0,5 до 48 годин та від температури розчину (18 °С, 40 °С, 60 °С) через 0,5 години і 1 годину.

## **2.5. Дослідження стадій очищення рідинних середовищ від механічних домішок та відпрацьованих сорбентів.**

### **2.5.1. Дослідження кінетики осадження відпрацьованих сорбентів.**

Очищення стоків природними сорбентами може здійснюватися двома методами: фільтруванням рідинного середовища через шар сорбенту, або змішуванням рідинного середовища із сорбентом із подальшим розділенням. Обидва методи мають як переваги, так і недоліки. Фільтрування рідинних середовищ дозволяє уникнути стадії відділення відпрацьованого сорбенту. Недоліком цього методу є значний гідравлічний опір дрібно помеленого шару сорбенту. Знизити опір можна використовуючи сорбент грубих фракцій, але тоді суттєво знижується площа активної поглинаючої поверхні. В процесі помелу природних сорбентів незалежно від величини отриманої фракції утворюється певна кількість пиловидного продукту, який вимивається водою на початковій стадії обробки. В такому випадку необхідно передбачати стадію очищення води від дрібнодисперсного сорбенту. Окрім того у міру насичення сорбенту, що складає шар, іонами амонію необхідно передбачувати або стадію регенерації (що значно ускладнює технологію, а для природних дисперсних сорбентів взагалі є нераціональним, оскільки ціна їх є нижчою за вартість регенерації), або заміну фільтраційного шару, що є також складним для технології і приводить до збільшення загальної вартості її реалізації.

Перевагою другого методу є можливість забезпечити максимальну площу контакту між фазами, що дозволить в повній мірі використати поглинальну ємність сорбенту. Недоліком цього методу є необхідність відділення відпрацьованого сорбенту від очищеного рідинного середовища. Виходячи із переваг та недоліків перерахованих методів та ґрунтуючись на результатах попередніх випробовувань приймаємо для очищення стоків хімічних виробництв від іонів амонію варіант змішування стоків із дисперсними природними сорбентами із наступним відділенням відпрацьованого сорбенту.

Очищення води від твердих домішок на практиці реалізується методами фільтрування та осадженням під дією відцентрових сил або сили земного тяжіння. Фільтрування як стадія відділення відпрацьованого сорбенту була відкинута нами в процесі вибору методу обробки. Осадження в полі відцентрових сил вимагає значних витрат енергії. Тому на нашу думку оптимальним методом відділення відпрацьованого сорбенту є розділення під дією сили тяжіння.

Природні сорбенти володіють розвинутою пористою структурою, що проявляється у значній розбіжності у густині різних частинок. В цьому випадку оцінити кінетику осадження процесу найбільш точно можна лише за допомогою експериментальних досліджень.

Для реалізації практичних задач очищення води від завислих речовин важливим є визначення швидкості осадження частинок сорбенту. У випадку полідисперсної суміші за отриманими експериментальними даними можна визначити деяку фіктивну швидкість осадження за рівнянням [138,141]:

$$u_{\phi} = \frac{u_{\text{ср}}}{p} \quad (2.23),$$

де:  $u_{\text{ср}}$  – середня швидкість осадження, м/с;

$p$  - відносна кількість осаду, який випав, визначається за рівнянням:

$$p = \frac{m}{m_0} \quad (2.24),$$

де:  $m$  – масовий вміст твердої фази у воді в певний період процесу, г;

$m_0$  – початковий масовий вміст твердої фази у воді, г.

Середню швидкість осадження можна визначити за рівнянням:

$$u_{\text{ср}} = \frac{p \cdot h}{T} \quad (2.25),$$

де:  $h$  – висота осідання частинок, м;

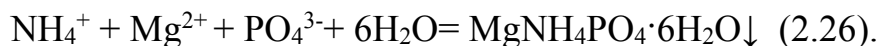
$T$  – час осідання, с.

Із використанням приведених вище залежностей і проводився аналіз отриманих в ході проведення експериментальних досліджень результатів.

Значно пришвидшує процес осадження відпрацьованого сорбенту введення у систему коагулянта або флокулянта. Тому в подальшому досліджувались варіанти осадження відпрацьованих сорбентів у випадку використання як флокулянта поліакриламід (ПАА), який зарекомендував себе як ефективний флокулянт в системах із глинистою фазою [53].

**2.5.2. Регенерація концентрованих амонійних стоків реагентним методом.** Запропонований реагентний метод видалення амонійного азоту ґрунтується на хімічній взаємодії амонійного азоту із солями магнію і ортофосфорної кислоти і наступному його видаленні із стічних вод у вигляді слабкорозчинного ортофосфату магнію-амонію  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ , що є цінним добривом [216].

Утворення ортофосфату магнію-амонію відбувається відповідно до реакції:



$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  кристалізується у вигляді білих, жовтуватих або буробілих пірамідальних або слюдоподібної форми кристалів. Це м'який мінерал з твердістю по шкалі Моосу від 1,5 до 2 і має низьку питому вагу – 1,7. Кристали погано розчиняються у нейтральних і лужних середовищах, але легко розчиняються у кислоті [199].

Виділення ортофосфату магнію-амонію у вигляді твердої фази буде відбуватися, коли виявиться перевищенням його добуток розчинності

$$DP = f_I[NH_4^+] \cdot f_{II}[Mg^{2+}] \cdot f_{III}[PO_4^{3-}], \quad (2.27),$$

де  $f_I, f_{II}, f_{III}$  – коефіцієнти активності відповідно одно-, дво- і тривалентних іонів;  $[NH_4^+], [Mg^{2+}], [PO_4^{3-}]$  – концентрація іонів у розчині, г-іон/дм<sup>3</sup>.

Закономірності процесу реагентного видалення амонійного азоту можуть бути визначені на основі аналізу характеру взаємодії між

іонами  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ . Обов'язково повинні враховуватися процеси гідролізу та дисоціації продуктів гідролізу цих іонів [216].

До модельного розчину додавались осаджувальні агенти в необхідних об'ємах для досягнення бажаного співвідношення  $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ . Після цього проводилося корегування рН до заданого значення. Реакційну масу перемішували на магнітній мішалці за 350 об/хв. впродовж 1хв (швидке перемішування, час реакції), потім за 20 об/хв. протягом 30 хв. (повільне перемішування, утворення флокул) [217].

Отриману суспензію відстоювали протягом 1 год. Після цього суспензію фільтрували через беззольний фільтр. Отриманий фільтрат аналізували на вміст залишкових іонів амонію та фосфат-іонів. Аналіз проводився на фотоелектроколориметрі ФЕК-56М за методикою фотометричного визначення амоній-іонів з реактивом Неслера в стічних водах [206] та методикою фотометричного визначення фосфат-іонів в стічних водах [218].

## 2.6. Висновки до розділу 2

В розділі приведений аналіз об'єктів досліджень, проведена адаптація відомих методик аналізів до умов експериментів.

Розроблений алгоритм послідовності проведення теоретичних та експериментальних досліджень, що дозволяє в подальшому розробити теоретичні та методичні основи процесів очищення рідинних систем сорбційними методами із застосуванням методу адсорбції природними дисперсними сорбентами, включаючи підбір сорбентів, які дозволяють досягти необхідного ступеня очищення, дослідження (за необхідності) процесів їх модифікування, встановлення оптимальних умов адсорбційного очищення стоків природними дисперсними сорбентами.

Досліджено особливості зміни глинистих сорбентів в процесі сольового модифікування та в процесі обробки гідрофобізаторами, розроблено методику визначення вмісту іонів заліза  $\text{Fe}^{3+}$  в розчині, де проходить

модифікація бентонітів.

Розроблена методика досліджень адсорбційних властивостей природних та модифікованих сорбентів відносно різних типів забруднювачів включала опис методики досліджень адсорбційних властивостей адсорбентів у нативній та модифікованій формі в апараті з мішалкою, досліджень адсорбційних властивостей модифікованих адсорбентів шляхом фільтрування забрудненого середовища через шар сорбенту.

Проведений аналіз фізико-хімічних характеристик нафтопродуктів та адаптацію методики визначення їх вмісту в стічних водах до умов експериментів.

Приведена схема експериментальної установки, яка використовувалась для досліджень концентрування іонів амонію шляхом іонного обміну, та методика цих досліджень.

Приведена методика експериментальних досліджень процесу адсорбції іонів амонію із водних середовищ. Для умов експерименту адаптовані методики аналізу вмісту у воді іонів амонію, хлору та карбонат- і гідрокарбонат- іонів. Аналіз вмісту важких металів в розчині здійснювали об'ємним та титриметричними методами аналізу.

Обґрунтовано вибір методики та оптимальних параметрів (співвідношення фаз, температура, час контакту фаз, періодичність обертання мішалки) для досліджень сорбційних властивостей глинистих матеріалів в термостатованому апараті ідеального перемішування та в лабораторній моделі іонообмінної колонки напірного типу.

Обрано та описано метод відділення відпрацьованого сорбенту - розділення суспензії очищені стоки - відпрацьований сорбент під дією сили тяжіння; а також метод дослідження кінетики осадження частинок сорбентів. Наведено методики дослідження реагентного осадження концентрованих амонійних стоків з метою отримання мінерального добрива пролонгованої дії.

Основні результати досліджень опубліковані в роботах [186, 219 –221].

## РОЗДІЛ 3

### ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ КОМБІНОВАНИХ ПРОЦЕСІВ ІНТЕГРОВАНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ОЧИЩЕННЯ ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ПРИРОДНИХ СОРБЕНТІВ

#### 3.1. Загальна характеристика процесів інтегрованих технологій

Всі технології є інтеграцією взаємопов'язаних процесів, які проходять послідовно або паралельно із різним ступенем взаємозв'язків і від раціональності інтегрування цих процесів, оптимальності їх реалізації залежить в загальному реалізація технології в цілому. Тому дослідження одного процесу, який реалізується в певній технології, без врахування його взаємозв'язку із попередніми чи наступними процесами, обмежує застосування результатів досліджень на практиці. Більш методично правильним є дослідження всього комплексу процесів інтегрованих технологій, що дозволяє в подальшому інпланувати дані досліджень для реалізації певної технології очищення.

Ступінь та спосіб поєднання процесів в значній мірі визначаються вибраною технологією. Основна кількість технологічних процесів є послідовними, тобто такими, які відбуваються послідовно в часі (після закінчення одного процесу починається інший, який реалізується в тому ж що і попередній або в іншому реакційному просторі). Особливістю послідовних процесів є те, що початкові параметри  $i$ -го процесу є кінцевими параметрами  $(i-1)$ -го процесу. Проте у випадку, коли кінцеві параметри  $(i-1)$ -го процесу визначаються оптимальними умовами або самою можливістю протікання  $i$ -го процесу, то такі процеси доцільно називати комбінованими. Вимоги до кінцевих параметрів  $(i-1)$ -го процесу можуть бути як чисельними (певна концентрація забруднювача, певні фізико-хімічні параметри) так і якісними (плавучість, змочуваність і т.п.). Комбіновані процеси є плодом оптимізації об'єднання (комбінації) декількох послідовних процесів, а тому є більш інтенсивними і нерідко є новим досягненням в галузі технології

очищення водних середовищ. До комбінованих процесів можна також віднести ряд процесів модифікування природних сорбентів (коли в результаті модифікування досягаються певні властивості сорбентів, без яких неможливе їх застосування в наступному процесі) перед застосуванням їх в технологіях очищення водних середовищ.

Що ж відноситься до паралельних процесів, то до них можна віднести одночасне очищення від декількох забруднювачів, одночасна реалізація декількох процесів (адсорбції та ультрафіолетової обробки, екстрагування та осадження, фільтрування і хімічне чи біологічне окиснення і т.п.). Найбільш інтенсивними і передовими паралельними процесами є суміщені процеси - так процеси, які проходять паралельно в одному апараті, коли проходження одного процесу викликає інтенсифікацію іншого. Суміщення декількох процесів в одному апараті є дійовим методом забезпечення інтенсифікації процесів, що суміщаються, та значним резервом економії енергії. Рядом авторів досліджувались аспекти особливо перспективного суміщення процесів розмелу із сушінням, обпалом, збагаченням [128], самоподрібнення із сушінням [134 - 135], сульфідизації з розмелом [100], розмелу з екстрагуванням [101 - 102].

Особливо актуальним є суміщення з розмелом тих масообмінних процесів, які лімітуються внутрідифузійним переносом (сушіння [134 - 135], екстрагування [102]), оскільки в цьому випадку досить часто вдається уникнути стадії процесу внутрідифузійного характеру. В результаті дослідження сумісного самоподрібнення та сушіння природних цеолітів в млині самоподрібнення "Аерофол" авторами [134 - 135] встановлено, що процес розмелу сприяє постійному оновленню поверхонь масообміну, внаслідок чого автори приймають допущення про те, що процес сушіння реалізується тільки в першому періоді. Встановлений вплив механічного активування в процесі розмелу в млинах підвищеної енергонапруженості (відцентрові, планетарні, вібраційні) на флотаційну здатність [53, 69]. Зміни, що виникають на поверхні мінералів внаслідок механічної активації, є



причиною зміни їх флотаційної здатності. Широкого застосування набули процеси сумісного розмелу та екстрагування в технологіях переробки рослинної сировини [47]. Для здійснення цих процесів запропоновані роторно – пульсаційні апарати різних типів, хоча більшість із них має тільки лабораторне застосування.

Слід зауважити, що в практиці очищення стічних вод найбільшого поширення знаходять комбіновані процеси. Досліджувані нами комбіновані процеси інтегрованих технологій очищення стічних вод із використанням природних сорбентів приведені в таблиці 3.1.

Під **інтегрованими** ми розуміємо технології, окремі процеси (стадії) яких з позицій оптимізації за певними критеріями (або мінімальні фінансові, або енергетичні затрати, або мінімальний час реалізації, або максимальна ступінь очищення від забруднень і т.п.) розглядаються не в аспекті оптимізації певного процесу, а з позицій оптимізації інтегрованої технології в цілому. За такого підходу оптимальні умови реалізації окремого процесу (в ракурсі інтегрованих технологій ми називаємо його комбінованим процесом, який є структурною одиницею інтегрованої технології, що складається із комбінації необхідної кількості процесів) не завжди відповідають оптимальними умовами реалізації цього окремо взятого процесу. Саме тому в теорії інтегрованих технологій прийнято встановлювати не оптимальні умови реалізації окремого процесу без взаємозв'язку його із іншими стадіями, а оптимальні умови реалізації комплексу взаємозв'язаних комбінованих процесів, які і складають інтегровану технологію.

Приведені вище процеси очищення необхідно розглядати як комбіновані процеси інтегрованих технологій, а висновок про оптимальні умови їх реалізації слід робити на основі сумісного аналізу обох процесів (стадій інтегрованої технології) за певних критеріїв оптимізації.

Таблиця 3.1 – Досліджувані комбіновані процеси інтегрованих технологій очищення стічних вод із використанням природних сорбентів

Система очищення із застосуванням комбінованих процеси інтегрованих технологій	Стадії комбінування		
	1 стадія	2 стадія	3 стадія
Очищення поверхневих та стічних вод від нафтопродуктів дисперсними сорбентами	Модифікування поверхні дисперсних сорбентів	Гідрофобізування поверхні дисперсних сорбентів	Адсорбція нафтопродуктів
Очищення стічних вод від іонів амонію шляхом адсорбції на природних дисперсних сорбентах	Адсорбція природними сорбентами	Осадження відпрацьованих сорбентів в полі гравітаційних сил	
Очищення стоків від іонів амонію шляхом попереднього концентрування сорбентами	Концентрування шляхом іонного обміну на сорбентах	Регенерація адсорбентів і отримання концентрату	Використання концентрату для отримання комплексних мінеральних добрив
Очищення стічних вод від іонів важких металів адсорбцією на природних сорбентах	Адсорбція природними сорбентами	Флокуляційне осадження відпрацьованих сорбентів	

Вибір певного критерію оптимізації залежить від певних умов застосування інтегрованої технології очищення. Такими критеріями можуть

бути: мінімальний час реалізації інтегрованої технології, мінімальна витрата сорбенту, мінімальна ціна реалізації інтегрованої технології очищення, мінімальні енергетичні затрати і т.п. Але незалежно від заданого умовами застосування інтегрованої технології очищення критерієм її оптимізації, необхідною умовою є досягнення певних параметрів очищення (кінцева концентрація іонів забруднювача та дрібнодисперсних частинок адсорбенту в очищеному водному середовищі). Умова оптимізації для інтегрованої технології очищення має вигляд

$$\sum_{i=1}^n P_i = \min \quad (3.1),$$

де  $n$  – кількість стадій інтегрованої технології;

$P$  – параметр оптимізації (мінімальний час реалізації інтегрованої технології, мінімальна витрата сорбенту, мінімальна ціна реалізації інтегрованої технології очищення, мінімальні енергетичні затрати, тощо).

В результаті розгляду декількох можливих варіантів стратегії реалізації інтегрованої технології на основі заданого параметру оптимізації із використанням рівняння (3.1) встановлюються параметри, які забезпечують оптимальні умови реалізації цієї інтегрованої технології.

Для подальших досліджень нами обрано умову оптимізації, однакову для всіх запропонованих технологій – мінімальні витрати на реалізацію процесів, що забезпечують зниження концентрацій поллютантів до значень ГДК у водному середовищі. Вибір адсорбентів проводився шляхом порівняння ефективності різних типів сорбційних матеріалів для конкретних забруднень стічних та поверхневих вод.

## **3.2. Дослідження стадії адсорбції в умовах ідеального перемішування**

### **3.2.1. Аналіз відомих ізотерм адсорбції.** В умовах рівноваги для певної температури кількість речовини, що адсорбується адсорбентом,

залежить від концентрації розчину в порах, для аналітичного опису адсорбційної ізотерми застосовують різні види рівнянь. Причинами різного характеру ізотерм є природа адсорбційних сил, величина питомої поверхні адсорбенту, структура поверхні, об'єм пор та розподіл їх за розмірами, характер зв'язку пор між собою, фізичні властивості речовини, яка адсорбується [221–222]. Для опису адсорбційної рівноваги використовують цілий ряд теоретичних моделей, над встановленням виду яких і перевірки адекватності цілому ряду досліджуваних систем працювало і працює велика кількість вчених та дослідників. Розрізняють ізотерми, які застосовуються для опису фізичної сорбції та іонного обміну.

**Ізотерми для опису фізичної сорбції.** Загальні рівняння ізотерм для поверхневої адсорбції однокомпонентних водних розчинів на сорбентах можна поділити на дві основні групи - узагальненого рівняння Ленгмюра а також рівняння типу Дубиніна-Астахова. Узагальнене рівняння Ленгмюра має форму [222 - 223]:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{(K_L C_e)^{\eta}}{\left[1 + (K_L C_e)^{\kappa}\right]^{\eta/\kappa}}, \text{ або } \frac{q_e}{q_m} = \left(\frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}\right)^{\eta} \quad (3.2),$$

де  $K_L$  є середньою постійною величиною рівноваги для всієї площі поверхні стаціонарної фази,  $\eta$  і  $\kappa$  є параметрами гетерогенності. За умови  $\eta = \kappa$  отримуємо рівняння Ленгмюра-Фрейндліха, коли  $\eta = 1$  воно приймає форму ізотерми Тоха, а за умови  $\eta = \kappa = 1$  отримується добре відоме рівняння ізотерми Ленгмюра.

Друга група рівнянь - це рівняння Дубиніна - Астахова, які базуються на потенційній теорії адсорбції і теорії заповнення мікропор, [225–229]

$$\frac{q_e}{q_m} = \exp \left\{ - \left[ \frac{kT}{E} \ln \left( \frac{C_s}{C_e} \right) \right]^n \right\} \quad (3.3),$$

де  $E$  – є енергією адсорбції,  $k$  – постійна Больцмана, а також  $C_s$  - концентрація насиченості сорбента при температурі  $T$ . Рівняння при  $n=1$  наближається до ізотерми Фрейндліха, а при  $n=2$  до ізотерми Дубиніна-Радускевіча.

**Ізотерма Ленгмюра**[224]. Швидкість адсорбції визначається за рівнянням  $r_a = k_a C(1 - \phi)$ , Швидкість десорбції - за рівнянням  $r_d = k_d \phi$ .

Стан рівноваги описує рівняння  $r_a = r_d$ , отже  $k_a C(1 - \phi) = k_d \phi$ .

Після перетворення цієї залежності отримаємо  $\phi = \frac{k_a C}{k_d + k_a C}$ .

Приймаючи, що  $\phi = \frac{q}{q_m}$  а також

$$K = \frac{k_a}{k_d} \quad (3.4),$$

отримаємо рівняння:

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (3.5).$$

**Лінійна ізотерма Ленгмюра** [221–224].

$$\frac{q_e}{C_e} = \frac{q_m K_L}{1 + K_L C_e} \quad (3.6).$$

**Ізотерма бі-Ленгмюра** [222]

$$q_e = \frac{q_{m,1} K_{L,1} C_e}{1 + K_{L,1} C_e} + \frac{q_{m,2} K_{L,2} C_e}{1 + K_{L,2} C_e} \quad (3.7).$$

**Ізотерма Фрейндліха**[223]

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \text{ або } q_e = (K_F C_e)^{\frac{1}{n_F}} \quad (3.8).$$

Лінійна форма ізотерми Фрейндліха

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n_F} \lg C_e \quad (3.9).$$

$$q_e = \frac{q_m K_T C_e}{\left(1 + (K_T C_e)^{n_T}\right)^{1/n_T}} \quad (3.10).$$

**Ізотерма Тоха:**

$$q_e = \frac{q_m b_T C_e}{\left(1 + b_T C_e^{n_T}\right)^{1/n_T}}, \quad (3.11),$$

де  $b_T, n_T$ — константи ізотерми Тоха.

**Ізотерма Радке-Праузнітца:**

$$Q_e = \frac{q_m K_P C_e}{1 + K_P C_e^{n_P}}, \quad (3.12),$$

де  $K_P$ — константа ізотерми Радке-Праузнітца,  $\text{дм}^3/\text{мг}$ .

**Ізотерма Марчевського – Яронца:**

$$q_e = \frac{q_m (K_M C_e)^{m_M}}{1 + (K_M C_e)^{n_M}}, \quad (3.13),$$

де  $K_M$ — константа ізотерми Марчевського – Яронца,  $\text{дм}^3/\text{мг}$ .

**Ізотерма Дубініна-Радушкевича:**

$$Q_e = q_m \exp(-Be^2), \quad (3.14),$$

де  $B$  — константа ізотерми Дубініна - Радушкевича,  $\text{моль}^2/\text{кДж}^2$ ;

$e$  — потенціал Поляні  $\text{кДж/моль}$ , що розраховується за формулою:

$$e = RT \ln(1 + 1/C_e), \quad (3.15),$$

де  $R$  – універсальна газова стала,  $\text{Дж/моль}\cdot\text{К}$ ;

$T$  – температура,  $\text{К}$ .

**Ізотерма Редліха-Петерсона:**

$$Q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta}, \quad (3.16),$$

де  $K_{RP}$ — константа ізотерми Редліха - Петерсона,  $\text{дм}^3/\text{мг}$ ;

$a_{RP}$ — константа ізотерми Редліха - Петерсона,  $\text{дм}^3/\text{мг}$ ;

$\beta$  — константа ізотерми Редліха - Петерсона, що характеризує гетерогенність поверхні. При значенні  $\beta=1$  ізотерма переходить в ізотерму Ленгмюра, при значенні  $\beta=0$  — в ізотерму Генрі.

**Ізотерми для опису іонообмінної сорбції (іонного обміну).** Для опису іонного обміну може бути з успіхом використана описана вище ізотерма Ленгмюра [230–231]. Проте існує і ряд інших спеціальних ізотерм, які можуть бути використані для цієї цілі. Рівняння найбільш поширених із них наведено нижче.

**Реакційна ізотерма для іонного обміну**[232–233]. Іонний обмін між двома іонами А (за значення  $-v_A$ ) а також В (за значення  $-v_B$ ) описується стехіометричним рівнянням типу



З врахуванням зміни маси отримуємо

$$K_{ex} = \frac{C_B^{v_A} q_A^{v_B}}{C_A^{v_B} q_B^{v_A}} \quad (3.18).$$

**Ізотерма Нікольського**[233]:

$$q_e = \frac{q_m K_N C_e}{C_o + (K_N - 1)C_e} \quad (3.19).$$

**Ізотерми біосорбційна:**

$$q_e = \frac{q_m C_e^{n_B}}{K_B + C_e^{n_B}}, \quad (3.20).$$

Ряд дослідників [230, 232–233] висловлюють погляди, що у випадку підбору моделі адсорбції, яка б адекватно описувала процес, на першій ітерації доцільно використовувати найбільш відомі і поширені моделі. Тільки у випадку незадовільних статистичних констант перевірки адекватності необхідно проводити ідентифікацію експериментальних даних більш складним моделям.

**3.2.2. Ідентифікація експериментальних ізотерм теоретичним моделям.** Програма для ідентифікації експериментальних ізотерм теоретичним моделям, яка працює в середовищі Windows, розроблена кафедрою Інженерії хімічної і процесової Жешувської політехніки імені Ігнація Лукасевича (Польща) [222, 234]. Програма дає можливість змінювати теоретичні моделі, для яких проводилась ідентифікація експериментальних даних. Є можливість вибору для апроксимації алгебраїчних функцій чи сплайнів, а також методу, за яким проводиться апроксимація (Павела чи Маркварта).

У відповідності із цією програмою для проведення такої ідентифікації необхідно реалізувати такі кроки:

*Етап 1.* Вибір теоретичної моделі, ідентифікація якій *Етап 2.* експериментальних даних проводиться. В даному випадку вибрана ізотерма Ленгмюра, апроксимація реалізується з допомогою алгебраїчних функцій за методом Маркварта.

Встановлення інтервалу зміни параметрів, які використовуються в досліджуваній теоретичній моделі.

*Етап 3.* Введення експериментальних даних. Експериментальні дані вводяться або безпосередньо в таблицю, або експортуються із програми, де вони попередньо записані (наприклад Excel).

*Етап 4.* Проведення ідентифікації. В діалоговому вікні представляється можливість виведення експериментальних даних, виведення побудованого за теоретичною моделлю графіку. Окрім того є можливість виведення в окремому файлі в форматі txt обчислених значень кінетичних констант, які



входять в рівняння ізотерми адсорбції, а також статистичних оцінок ідентифікації – середнє квадратичне відхилення, критерій Фішера, критерій Стьюдента.

Після реалізації 4 етапу ідентифікації експериментальних даних теоретичним моделям, проводиться аналіз значень статистичних критеріїв ідентифікації і за результатами цього аналізу встановлюється, яка модель найбільш коректно описує процес адсорбції. Після вибору такої моделі, обчислені з допомогою програми масообміні константи використовуються для розрахунку реальних процесів.

**3.2.3. Моделювання кінетики іонного обміну.** Для математичного опису рівноваги іонного обміну в цій роботі використані рівняння Ленгмюра і Нікольського, які відносяться до моделей, що пояснюють процес фазової рівноваги.

Для цих типів моделей прийняті такі граничні умови:

- для змінної часу : від 0 до  $t$ ,
- для змінної концентрації компоненту в рідині: від  $c_{0доc_t}$ ,

та:- для змінної часу: від 0 до  $t$ ,

- для змінної концентрації компоненту в твердій фазі: від 0 до  $q_t$ .

Використання прийнятих граничних умов залежало від того, чи було розглянуто концентрацію в рідкій фазі чи також і в твердій фазі сорбенту.

Для математичного опису процесу адсорбції іонів амонію на сорбенті у складі комплексу рівнянь, які потребують сумісного вирішення, є рівняння кінетики, яке отримуємо шляхом трансформації основного рівняння масопередачі:

$$M = K_m \Delta C F \quad (3.21),$$

де  $M$  – маса речовини що перейшла із однієї фази в іншу;

$K_m$  - коефіцієнт масопередачі, що характеризує швидкість перенесення речовини із ядра потоку однієї фази в ядро потоку іншої фази;

$\Delta C$  - рушійна сила масопередачі;

$F$  – поверхня масообміну.

Для досліджуваного випадку (іонного обміну) в рівнянні кінетики необхідно враховувати і десорбцію, яка проходить одночасно із адсорбцією і характеризується своїм кінетичним коефіцієнтом, тому рівняння кінетики буде двохчленним.

Рушійною силою адсорбції є концентрація іонів амонію у розчині на момент часу  $t$ , рушійною силою десорбції – концентрація іонів адсорбенту на момент часу  $t$ . Поверхня масообміну є величиною, яка змінюється в часі в процесі адсорбції. Прийmemo допущення, що зміна поверхні масообміну пропорційна різниці між максимально можливою концентрацією іонів амонію в сорбенті за умов реалізації процесу і цією ж концентрацією на момент часу  $t$ . Враховуючи ці допущення і проводився подальший теоретичний аналіз.

**Ізотерма Ленгмюра.** Реакції типу:  $M + A \rightleftharpoons MA$  описуються кінетичним рівнянням, яке розглядалося, як для рідкої фази, так і для твердої фази:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_a c_t (q_m - q_t) - k_d q_t \quad (3.22).$$

Концентрація в зерні сорбенту визначена з наступного рівняння:

$$q_t = \frac{V(c_o - c_t)}{m} \quad (3.23).$$

Рівняння Ленгмюра :

$$q_e = \frac{q_m K c_e}{1 + K c_e} \quad (3.24).$$

Вводячи в рівняння (3.26) залежність (3.27) та враховуючи, (3.4) після відповідних перетворень отримуємо:

$$-\frac{1}{k_a} \frac{dc_t}{dt} = c_t^2 + (-c_o + \frac{m}{V} q_m + \frac{1}{K})c_t - \frac{c_o}{K} \quad (3.25).$$

Рівняння (3.18) можна представити у вигляді

$$f(c_t) = c_t^2 + (-c_o + \frac{m}{V} q_m + \frac{1}{K})c_t - \frac{c_o}{K} \quad (3.26).$$

Розв'язуючи квадратне рівняння (3.26) через визначення дельти, її елементу, дало можливість знайти значення сталих цього рівняння, тобто  $c_{1L}$  і  $c_{2L}$ , через розкладання на прості члени залежності (3.26). Значення сталих підставляємо в рівняння (3.25), після чого розділивши змінні та проінтегрувавши, остаточно отримуємо:

$$k_a (c_{1L} - c_{2L}) t = \ln \frac{c_o - c_{1L}}{c_t - c_{1L}} \frac{c_t - c_{2L}}{c_o - c_{2L}} \quad (3.27).$$

Для того, щоб знайти залежність, яка описує зміну концентрації компоненту в рідкій фазі, виконуємо такі перетворення:

$$c_t = \frac{c_{2L}(c_{1L} - c_o) - c_{1L}(c_{2L} - c_o)e^{k_a(c_{1L} - c_{2L})t}}{(c_o - c_{2L})e^{k_a(c_{1L} - c_{2L})t} - (c_o - c_{1L})} \quad (3.28).$$

Рівняння (3.28) може бути використане для прогнозування кінетики іонообмінної сорбції, але для використання його залишається невідомим значення константи швидкості реакції  $k_a$ . Для визначення константи швидкості реакції використаємо рівняння (3.27), представивши його у вигляді

$$t = \frac{1}{k_a(c_{1L} - c_{2L})} \ln \frac{c_o - c_{1L}}{c_t - c_{1L}} \frac{c_t - c_{2L}}{c_o - c_{2L}} \quad (3.29).$$

Як видно із рівняння (3.29) між часом  $t$  та комплексом  $\ln \frac{c_o - c_{1L}}{c_t - c_{1L}} \frac{c_t - c_{2L}}{c_o - c_{2L}}$  повинна існувати лінійна залежність. Використавши експериментальні дані кінетики сорбції цю залежність можна побудувати, а за тангенсом кута нахилу, який рівний комплексу  $\frac{1}{k_a(c_{1L} - c_{2L})}$ , встановити значення  $k_a$ .

Для визначення концентрації іонів амонію в твердій фазі, в рівняння (3.22) підставляємо залежність концентрації іонів амонію у рідкій фазі, яку визначаємо із балансового рівняння (3.23). Виконавши відповідні математичні перетворення отримуємо:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_a \left[ \frac{m}{V} q_t^2 - \left( \frac{1}{K} + c_o + \frac{m}{V} q_m \right) q_t + c_o q_m \right] \quad (3.30).$$

Рівняння (3.30) можна представити у вигляді:

$$f(q_t) = \frac{m}{V} q_t^2 - \left( \frac{1}{K} + c_o + \frac{m}{V} q_m \right) q_t + c_o q_m \quad (3.31).$$

Рівняння (3.31) розв'язуємо через визначення дельти, її елементу та знаходження значень сталих, тобто  $q_{1L}$  і  $q_{2L}$ , через розкладання на прості відрізки. Визначенні сталі  $q_{1L}$  і  $q_{2L}$  підставляємо в рівняння (3.34), в результаті остаточно отримуємо:

$$ak_a (q_{1L} - q_{2L}) t = \ln \frac{(q_{1L} - q_t) q_{2L}}{(q_{2L} - q_t) q_{1L}} \quad (3.32).$$

Для спрощення введено змінну  $a$ :  $a = \frac{m}{V}$  (3.33).

Для того щоб визначити концентрацію іону амонію в зерні сорбенту рівняння (3.32) приводимо до вигляду:

$$q_t = \frac{q_{1L}q_{2L}(e^{ak_a(q_{1L}-q_{2L})t} - 1)}{q_{1L}e^{ak_a(q_{1L}-q_{2L})t} - q_{2L}} \quad (3.34).$$

Отримані залежності (3.28) та (3.34) можуть бути використані для прогнозування кінетики адсорбції іонів сорбентами за умови, що рівновага процесу описується ізотермою Ленгмюра.

**Ізотерма Нікольського.** Для ізотерми Нікольського приймаємо, що процес адсорбції іонів проходить згідно реакції  $M_2 + AM_1 \Leftrightarrow M_2A + M_1$ . Тобто проходить процес подвійного обміну, який описується кінетичним рівнянням:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_a c_t (q_m - q_t) - k_d q_t (c_o - c_t) \quad (3.35).$$

Аналогічно, як це зроблено раніше в процесі аналізу моделі Ленгмюра, розглядаємо рівняння, яке виникає з рівняння балансу:

$$q_t = \frac{V(c_o - c_t)}{m} \quad (3.36),$$

та рівняння ізотерми Нікольського:

$$q_e = \frac{q_m K c_e}{c_o + (K - 1)c_e} \quad (3.37).$$

Спочатку розглядаємо рідку фазу. Підставивши замість  $q_t$  у вираз (3.35) залежність, що визначається виразом (3.36), а також виконавши відповідні перетворення, отримуємо:

$$-\frac{1}{k_a} \frac{dc_t}{dt} = \left(1 - \frac{1}{K}\right)c_t^2 - \left(c_o - \frac{2}{K}c_o - \frac{m}{V}q_m\right)c_t - \frac{1}{K}c_o^2 \quad (3.38).$$

Рівняння (3.38) можна представити у вигляді:

$$f(c_t) = \left(1 - \frac{1}{K}\right)c_t^2 - \left(c_o - \frac{2}{K}c_o - \frac{m}{V}q_m\right)c_t - \frac{1}{K}c_o^2 \quad (3.39).$$

Із рівняння (3.39) визначаємо дельту, її похідну та значення сталих  $c_{1N}$  і  $c_{2N}$ . Рівняння розкладаємо на прості члени. Після визначення їх розділення змінних, отримуємо:

$$k_a \left(1 - \frac{1}{K}\right)(c_{1N} - c_{2N})t = \ln \frac{c_o - c_{1N}}{c_t - c_{1N}} \frac{c_t - c_{2N}}{c_o - c_{2N}} \quad (3.40).$$

$$\text{Введемо змінну } z_{N1}: k_a \left(1 - \frac{1}{K}\right)(c_{1N} - c_{2N}) = z_{N1} \quad (3.41).$$

Остаточно рівняння, яке представляє залежність концентрації речовини в рідкій фазі як функцію часу, має вигляд:

$$c_t = \frac{c_{1N}(c_o - c_{2N})e^{z_{N1}t} - c_{2N}(c_o - c_{1N})}{(c_o - c_{2N})e^{z_{N1}t} - (c_o - c_{1N})} \quad (3.42).$$

Рівняння (3.42) може бути використане для прогнозування кінетики іонообмінної сорбції, але для використання його залишається невідомим значення константи швидкості реакції  $k_a$ , яка входить у значення константи  $z_{N1}$  (рівняння 3.41). Для визначення константи  $k_a$  використаємо рівняння (3.40), представивши його у вигляді

$$t = \frac{1}{k_a \left(1 - \frac{1}{K}\right)(c_{1N} - c_{2N})} \ln \frac{c_o - c_{1N}}{c_t - c_{1N}} \frac{c_t - c_{2N}}{c_o - c_{2N}} \quad (3.43).$$

Як видно із рівняння (3.43) між часом  $t$  і комплексом  $\ln \frac{c_o - c_{1N}}{c_t - c_{1N}} \frac{c_t - c_{2N}}{c_o - c_{2N}}$  повинна існувати лінійна залежність. Використавши експериментальні дані кінетики сорбції цю залежність можна побудувати і за

тангенсом кута нахилу, який рівний комплексу  $k \frac{1}{k_a (1 - \frac{1}{K})(c_{1N} - c_{2N})}$

встановити значення  $k_a$ .

Для встановлення значення середньої концентрації іонів амонію в твердій фазі з рівняння (3.36) визначаємо  $c_t$  і підставляємо його значення в рівняння (3.35). Отримаємо:

$$\frac{1}{k_a} \frac{dq_t}{dt} = \frac{m}{V} \left(1 - \frac{1}{K}\right) q_t^2 - \left(\frac{m}{V} q_m + c_o\right) q_t + c_o q_m \quad (3.44),$$

Рівняння (3.44) можна представити у вигляді:

$$f(q_t) = \frac{m}{V} \left(1 - \frac{1}{K}\right) q_t^2 - \left(\frac{m}{V} q_m + c_o\right) q_t + c_o q_m \quad (3.45).$$

Квадратне рівняння (3.45) вирішуємо через обчислення дельти, її похідної та сталих  $q_{1N}$  та  $q_{2N}$ . Розкладаємо рівняння на прості члени з метою розв'язання підінтегрального рівняння. Знайдені значення сталих цих простих членів підставляємо в рівняння (3.44), розділяємо змінні, інтегруємо в границях, відповідних для цієї моделі. В результаті отримуємо залежність:

$$k_a \frac{m}{V} \left(1 - \frac{1}{K}\right) (q_{1N} - q_{2N}) t = \ln \frac{(q_{2N} - q_t) q_{1N}}{(q_{1N} - q_t) q_{2N}} \quad (3.46).$$

Вводимо змінну  $z_{N2}$  з метою спрощення перетворень:

$$k_a \frac{m}{V} \left(1 - \frac{1}{K}\right) (q_{1N} - q_{2N}) = z_{N2} \quad (3.47).$$

Остаточно після перетворення рівняння (3.46) і після введення змінної  $z_{N2}$ , отримано залежність у вигляді:

$$q_t = \frac{q_{1N} q_{2N} (e^{z_{N2} t} - 1)}{q_{2N} e^{z_{N2} t} - q_{1N}} \quad (3.48)$$

Отримані залежності (3.42) та (3.48) можуть бути використані для прогнозування кінетики адсорбції іонів сорбентами за умови, що рівновага процесу описується ізотермою Нікольського.

Таким чином, отримані розрахункові формули для прогнозування кінетики іонообмінної адсорбції іонів із розчину та кінетики насичення сорбенту іоном в результаті іонообмінної сорбції представлені у таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Розрахункові формули для прогнозування кінетики вилучення іонів із розчину та кінетики насичення сорбенту іонами

	Рівновага описується ізотермою Ленгмюра	Рівновага описується ізотермою Нікольського
Середня концентрація іонів амонію в рідкій фазі	$c_t = \frac{c_{2L}(c_{1L} - c_o) - c_{1L}(c_{2L} - c_o)e^{k_a(c_{1L} - c_{2L})t}}{(c_o - c_{2L})e^{k_a(c_{1L} - c_{2L})t} - (c_o - c_{1L})}$	$c_t = \frac{c_{1N}(c_o - c_{2N})e^{z_{N1}t} - c_{2N}(c_o - c_{1N})}{(c_o - c_{2N})e^{z_{N1}t} - (c_o - c_{1N})}$
Середня концентрація іонів амонію в сорбенті	$q_t = \frac{q_{1L}q_{2L}(e^{ak_a(q_{1L} - q_{2L})t} - 1)}{q_{1L}e^{ak_a(q_{1L} - q_{2L})t} - q_{2L}}$	$q_t = \frac{q_{1N}q_{2N}(e^{z_{N2}t} - 1)}{q_{2N}e^{z_{N2}t} - q_{1N}}$

Для правомірності використання цих рівнянь необхідно на першому етапі встановити якого типу ізотерма найбільш точно описує процес іонообмінної сорбції іону на досліджуваному типі природного сорбенту. Ці дослідження проводились із допомогою розробленої у Жешувській політехніці методики ідентифікації експериментальних даних теоретичним моделям адсорбції, яка детально описана у розділі 3.2.2. В подальшому використовуючи експериментальні дані кінетики сорбції необхідно із використанням рівнянь (3.39) та (3.43) встановити значення константи швидкості реакції  $k_a$ , яка входить у рівняння (3.42) та (3.47).

### 3.3. Моделювання іонообмінного процесу в умовах ідеального витіснення



Для моделювання процесу насичення іонообмінного матеріалу використовувались моделі Томаса та Адамс-Богарта [137]. Лінеаризована модель Томаса представлена рівнянням:

$$\ln\left(\frac{C_{in}}{C_{eff}} - 1\right) = \frac{k_{Th}q_0X}{Q} - \frac{k_{Th}C_{in}}{Q}V_{eff}, \quad (3.49),$$

де  $C_{eff}$  та  $C_{in}$  – відповідно концентрація в момент часу  $t$  та початкова концентрація, мг/дм<sup>3</sup>;

$q_0$  – максимальна концентрація речовини в твердій фазі, мг/г;  $X$  – кількість іонообмінного матеріалу в колоні, г;

$Q$  – об'ємна витрата, дм<sup>3</sup>/с;

$V_{eff}$  – прокачаний об'єм, дм<sup>3</sup>;

$k_{Th}$  – кінетична константа Томаса, дм<sup>3</sup>/(г·с).

Лінеаризована модель Адамса-Богарта має вигляд:

$$\ln\frac{C_{eff}}{C_{in}} = k_{AB}C_{in}t - k_{AB}N_0\frac{Z}{U_0}, \quad (3.50),$$

де  $Z$  – висота шару іонообмінного матеріалу колони, м;

$U_0$  – приведена швидкість, см/хв.;

$N_0$  – максимальна концентрація речовини в твердій фазі, мг/дм<sup>3</sup>;

$k_{AB}$  – кінетична константа Адамса-Богарта, г/с.

### 3.4. Аналіз зміни фізико-хімічних властивостей природних сорбентів в процесі їх модифікування

**3.4.1. Рентгенофазовий аналіз.** За даними рентгенофазового аналізу, природна глина Язівського родовища складена монтморилонітом, гідрослюдою, хлоритом та каолінітом. Монтморилоніт і гідрослюда є основними мінералами пелітової фракції, а хлорит і каолініт містяться у незначній кількості (рис.3.1, 3.3).

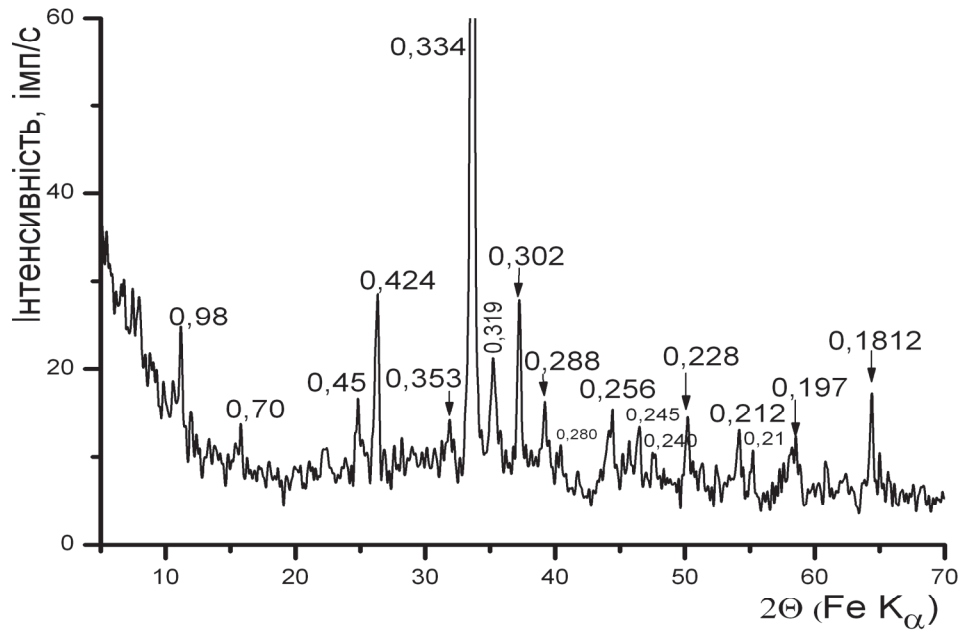


Рисунок 3.1 – Дифрактограма природної глини ( $d < 0,25$  мм)

Дифрактометричні дослідження глинистих зразків проводили для двох фракцій:  $\leq 0,25$  мм,  $\leq 0,4$  мм, оскільки дослідженнями зразків з дрібною фракцією (рис.5.1, 5.2) була недостатньо зафіксована зміна глинистої матриці, яка відбулась в процесі модифікування.

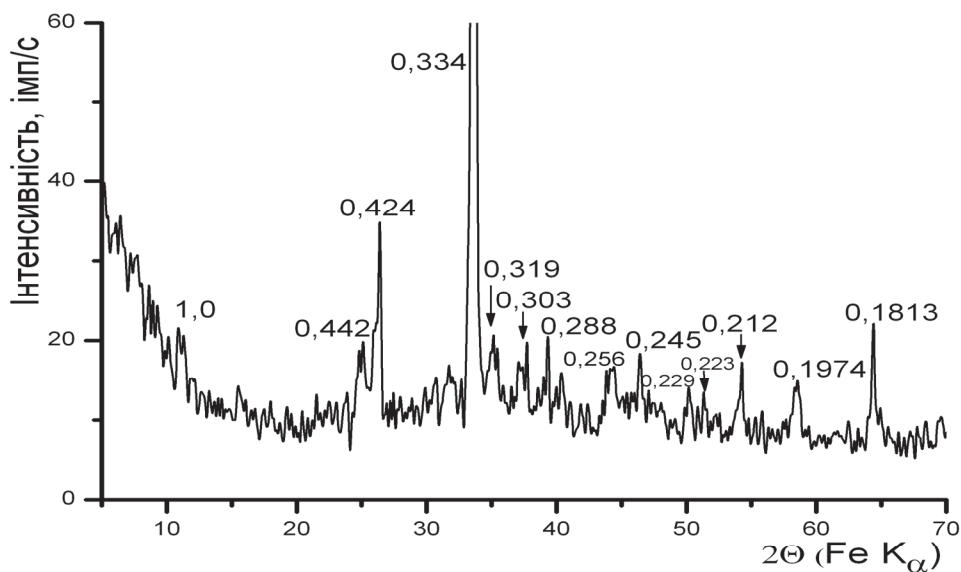


Рисунок 3.2 – Дифрактограма модифікованого зразка ( $d < 0,25$  мм)

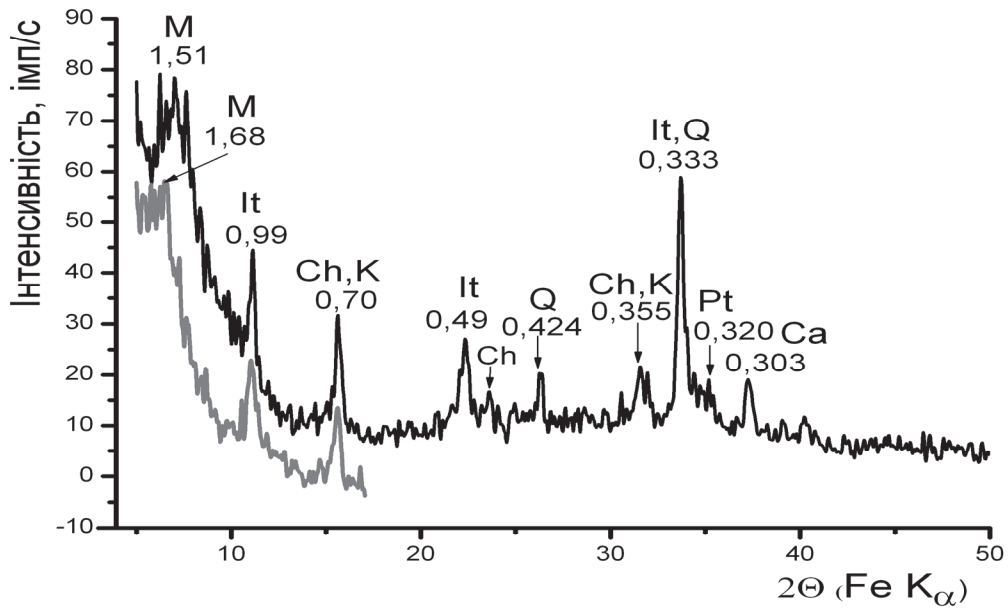


Рисунок 3.3 – Дифрактограма природного зразка ( $d < 0,004\text{мм}$ ):

M – монтморилоніт; It - гідрослюда; Ch- хлорит; K - каолінит; Q – кварц;  
Ca - кальцит.

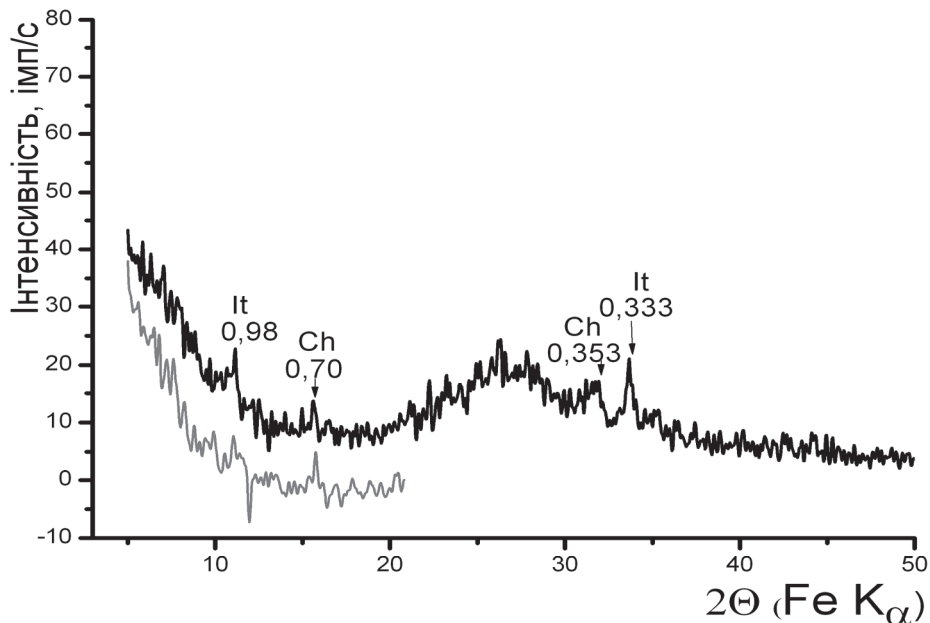


Рисунок 3.4– Дифрактограма модифікованого зразка ( $d < 0,004\text{мм}$ )

Для *природної бентонітової глини монтморилоніт* виявлено за рефлексом (001), міжплощинна віддаль якого на дифрактограмі вихідного препарату становить 1,51нм, за умови насичення етиленгліколем зсувається

до 1,68нм, а в термічно оброблених препаратах – до 0,98нм. Розмита форма цього рефлексу та серія мало інтенсивних ліній поганої роздільної здатності є ознаками вмісту в структурі монтморилоніту хлоритних пакетів.

*Гідрослюда* ідентифікована на дифрактограмах вихідних препаратів за рефлексами 0,98; 0,49; 0,33нм, які не змінюють положення після насичення етиленгліколем та термообробки.

*Хлорит* діагностований за базальними відбитками 1,38–1,42; 0,70; 0,47; 0,35нм на дифрактограмах вихідних препаратів, які не зміщуються після насичення етиленгліколем. На дифрактограмах вихідних препаратів базальний рефлекс хлориту 1,38нм збігається з інтенсивною лінією монтморилоніту.

Для ідентифікації *каолініту*, визначальні рефлекси якого (0,71 і 0,357нм) збігаються з хлоритовими на дифрактограмі вихідного препарату, проводили відпалювання пелітової фракції за  $T=550^{\circ}\text{C}$  впродовж 1 години. Оскільки за такої температури, каолініт є нестійкий, його рефлекси на дифрактограмі відпаленого препарату відсутні.

У пелітовій та алевро-пелітовій (менше 0,25 мм) фракціях природної глини Язівського родовища присутні і неглинисті мінерали: кварц, визначений за серією рефлексів (0,42; 0,334; 0,245; 0,228; 0,212; 0,1973; 0,1812 нм); кальцит (0,353; 0,302); домішки польового шпату (0,318–0,320 нм) та доломіту (0,289; 0,268; 0,240 нм) (рис. 3.4).

У *модифікованій глині* (після обробки глинистої матриці хлорним залізом) на дифрактограмі фракції 0,25 мм спостерігається малоінтенсивна лінія 0,303нм, що є визначальною для кальциту. Це можна пояснити значно пониженим вмістом останнього у залізовмісній глині (в порівнянні із природною).

На дифрактограметричних кривих (вихідної та насиченої етиленгліколем) пелітової фракції залізовмісної глини спостерігається значне погіршення дифракційної картини глинистих мінералів в області  $22\text{--}34^{\circ}$  кутів дифракції.

Погіршення рентгенограм глинистої фракції досліджених зразків обумовлене вмістом дисперсних чи колоїдних оксидів та гідроксидів заліза у вільній формі, які сорбуються глинистими частинками і після виділення фракції осаджуються з частинками глинистих мінералів, перешкоджаючи проявленню їх рефлексів на рентгенограмах [235–236].

За даними рентгенофазового аналізу *черепашиник* (рис.3.5) складений в основному кальцитом, який ідентифікований на дифрактометричній кривій цієї проби за набором міжплосинних відстаней – 0,386; 0,303; 0,249; 0,228; 0,209; 0,1927; 0,1913; 0,1875(нм) [237].

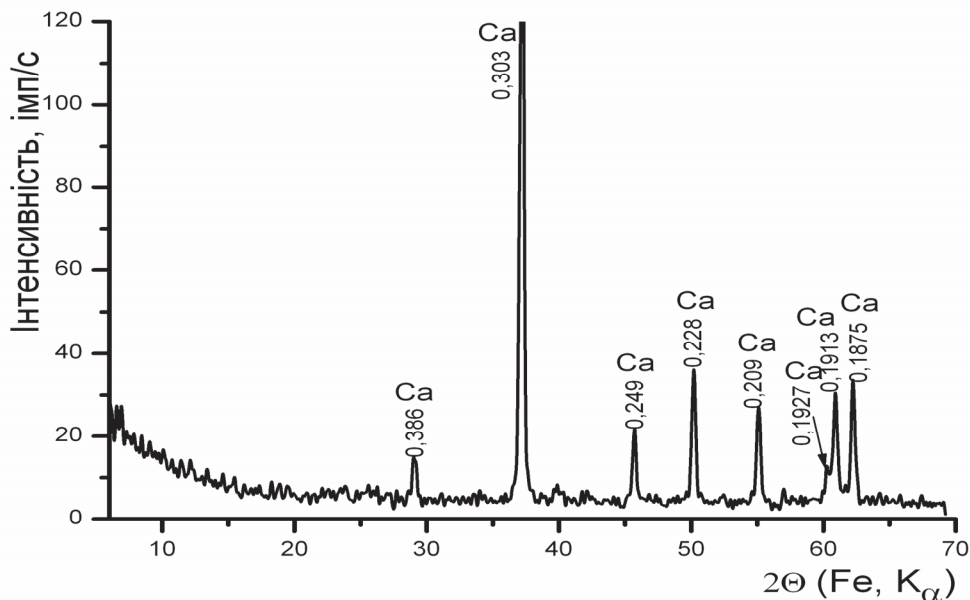
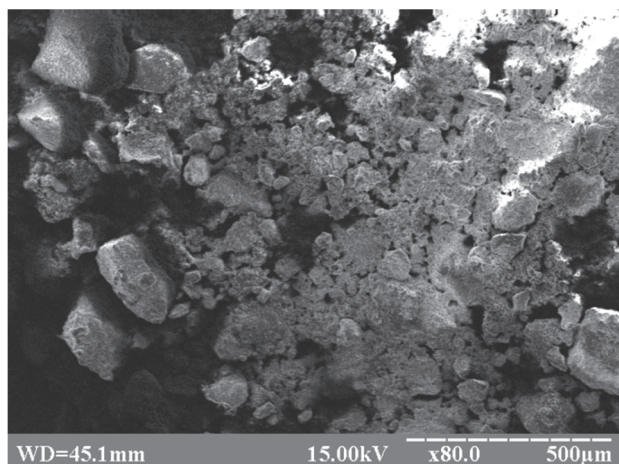
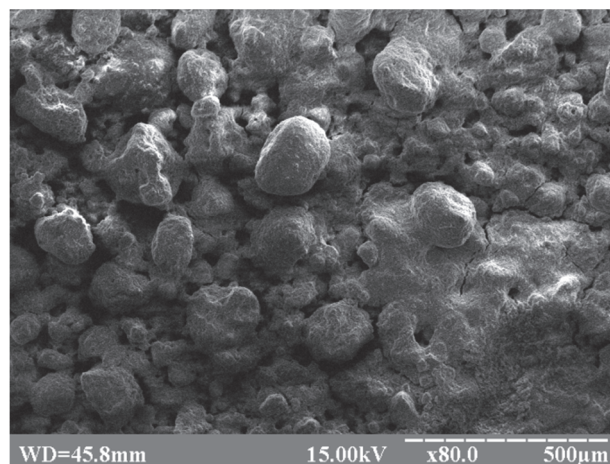


Рисунок 3.5–Дифрактограма черепашиника ( $d < 0,25$ мм)

**3.4.2. Аналіз рельєфу поверхні сорбентів.** На одержаних мікрофотографіях (рис. 3.6–3.9) чітко проявляється вплив процесу гідрофобізації. Видно, що високодисперсний пірогенний кремнезем, використаний як гідрофобізатор, обволікає кожен частинку мінералу. Проходить, так зване, капсулювання частинок природного мінералу. Також можна сказати, що одночасно відбувається збільшення дисперсності зразка.



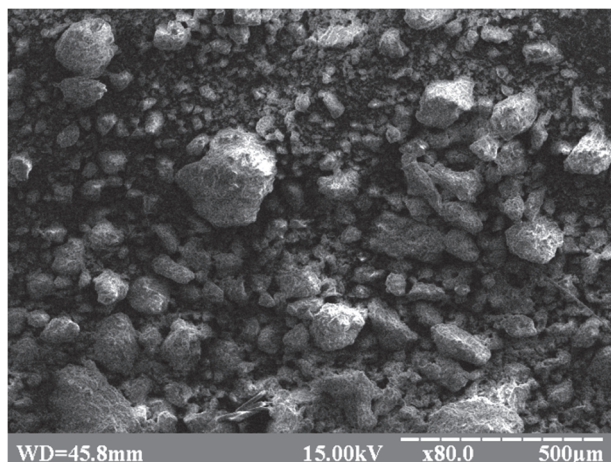
а)



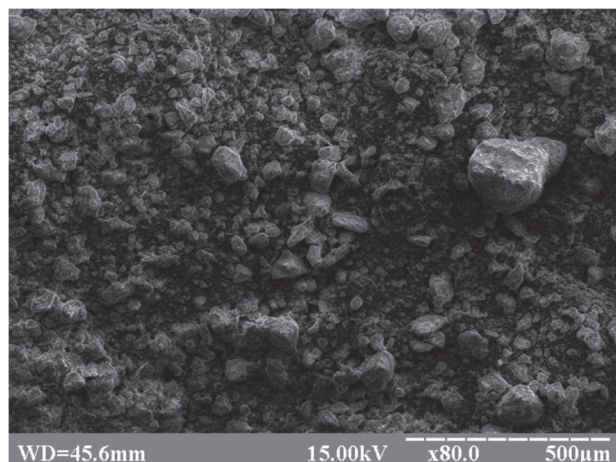
б)

Рисунок 3.6 – Мікрофотографії черепашника: а) природна форма; б) гідрофобізована форма

Структура черепашника є класичною для карбонатів (вміст  $\text{CaCO}_3$  становить 97%) зерниста з частинками вапнякового мулу. Згідно з класифікацією Пауерса [238], черепашник належить до структури калькаренітового вапняку, який містить детритові зерна (обломки древніх порід), а також органогенні зерна, які складаються із залишків водоростей, молюсків та інших залишків організмів.

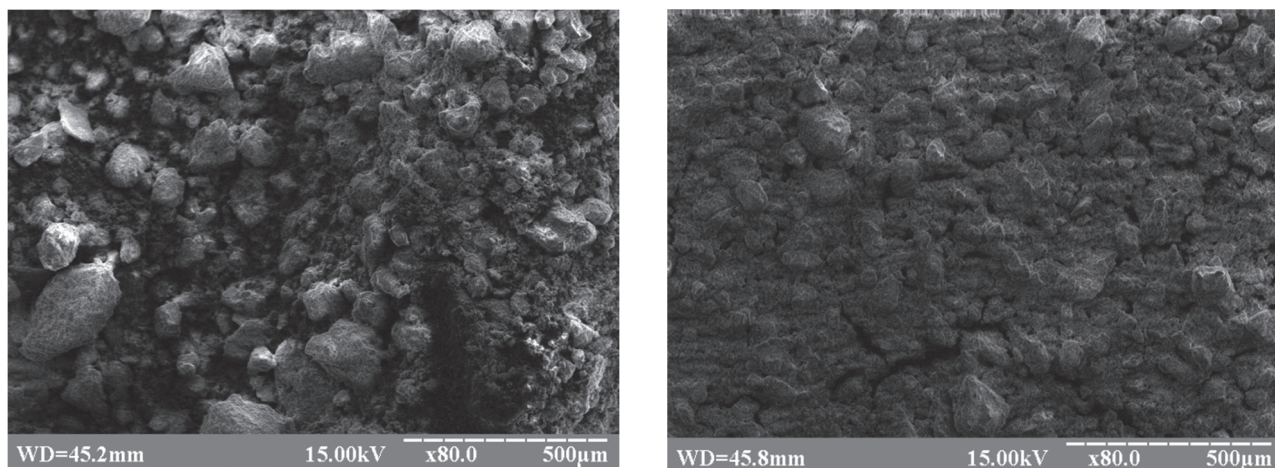


а)



б)

Рисунок 3.7 – Мікрофотографії природної глини: а) природна форма; б) гідрофобізована форма



а)

б)

Рисунок 3.8 – Мікрофотографії глини модифікованої хлоридом заліза(III): а) природна форма; б) гідрофобізована форма

Розглянувши роботи Осіпова [239] і його класифікацію, можна зробити висновок, що зразки карбонатомісної природної та модифікованої форм належать до скелетної мікроструктури. Основними твердими структурними елементами є зерна кварцового складу та польового шпату, які утворюють скелет мінералу, вони покриті глинистими частинками у вигляді «сорочок». Зерна первинних мінералів контактують між собою через глинисті частинки («сорочки»). В місцях контакту нагромаджуються найбільш тонкодисперсні зерна та мікроагрегати глинистих частинок.

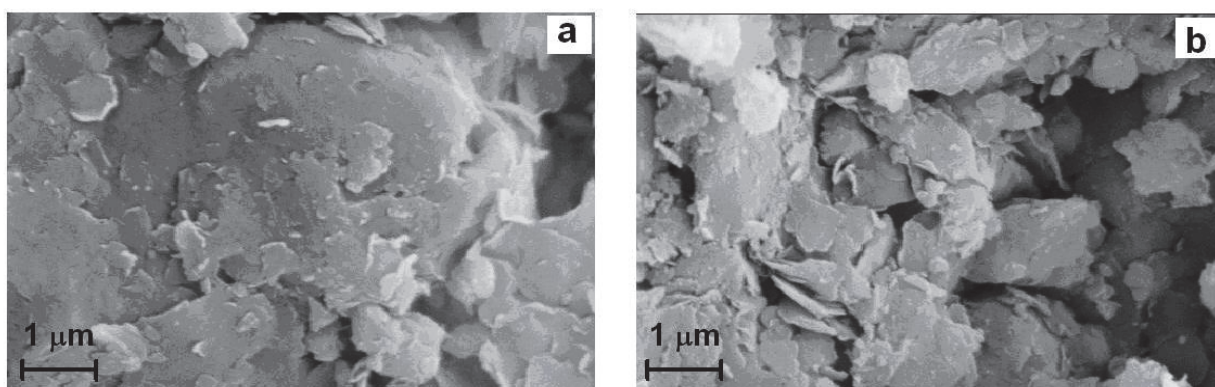


Рисунок 3.9 – Мікрофотографії зразків а) природної глини; б) глини, модифікованої хлоридом заліза(III)

На мікрофотографії зразку природної глини спостерігаємо дрібні пластівцеподібні агрегати та лусочки монтморилоніту, а також тонкі пластинки гідролюди.

На мікрофотографії зразку модифікованої глини спостерігаємо крупні пластівцеподібні агрегати частинок монтморилоніту, від яких відходять голкоподібні частинки гідролюди, а також багато дрібних точкових частинок гідроксидів заліза.

Вміст в зразку аморфних сполук з частинками розміром менше 1 $\mu$  погіршує діагностику глинистих мінералів, їх присутність сприяє коагуляції частинок. Не закристалізовані або слабо закристалізовані сполуки гідроксиду заліза практично неможливо діагностувати за допомогою електронного мікроскопа, оскільки вони утворюють на пластині туманоподібні безструктурні плями, сіру плівку [240].

#### **3.4.3. Аналіз площі питомої поверхні та насипної густини сорбентів.**

Результати проведених досліджень (таб.3.3) показали, що площа питомої поверхні зразків природної та модифікованої розчином FeCl<sub>3</sub> глини суттєво відрізняється. Можна стверджувати, що модифікування глинистої матриці приводить до зміни питомої поверхні сорбційного матеріалу в сторону її зростання.

Як видно з таблиці 3.3, гідрофобізація високодисперсним пірогенним кремнеземом вже в кількості 10% збільшує питому поверхню. Відповідно із збільшенням частки внесення гідрофобізуючого агенту буде збільшуватись питома поверхня, а як наслідок - покращуватись сорбційні властивості.

Насипна густина зразків відповідно зменшується у випадку внесення гідрофобізатора. Значення насипної густини залізовмісного зразка є нижчим від природного. Це свідчить про збільшення дисперсності матеріалу в процесі його модифікування.



Таблиця 3.3 – Площа питомої поверхні та насипна густина природних та модифікованих зразків

Сорбент	Площа питомої поверхні, (м <sup>2</sup> /г)		Насипна густина, (г/дм <sup>3</sup> )	
	d≤0,25мм	d≤0,125мм	d≤0,25мм	d≤0,125мм
Природна глина	25	28	667	572
Гідрофобізована природна глина	52	55	402	341
Модифікована глина	64	70	563	438
Гідрофобізована глина, модифікована FeCl <sub>3</sub>	85	91	287	248
черепашник	23	30	882	757
Гідрофобізований черепашник	49	52	690	372
Гідрофобізатор (орісіл АМ1-300)	300		50	

**3.4.4. Термогравіметричні дослідження сорбентів.** Термічну стійкість зразків досліджували на приладі DERIVATOGRAPHQ – 1500. Зразки аналізували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 10<sup>0</sup>С/хв. до 800<sup>0</sup>С в атмосфері повітря. Маса зразків становила 200 мг. Еталонною речовиною був Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Згідно даних диференційного термічного аналізу природної глини (крива ДТА) (рис. 3.10) в області температур 20 – 140<sup>0</sup>С виділяється фізично зв'язана волога. Цей процес супроводжується появою чіткого ендотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом за температури 75<sup>0</sup>С. Згідно даних термогравіметричного аналізу природної глини (ТГ) втрата маси на цій ділянці складає 0,9%.

В температурному інтервалі 140 – 245<sup>0</sup>С відбувається втрата хімічно зв'язаної адсорбентом вологи. Цей процес супроводжується появою нечіткого ендоефекту на кривій ДТА. Згідно даних термогравіметричного аналізу втрата маси складає 0,23%. В температурному інтервалі 245 – 440<sup>0</sup>С згідно даних ДТА втрату маси можна пов'язати з процесами окиснення та

згорання органічних залишків, які містяться у зразку. Цей процес супроводжується появою двох екзотермічних ефектів на кривій ДТА з максимумом за температури 285°C і 400°C. Втрата маси на цій ділянці складає 1,01%.

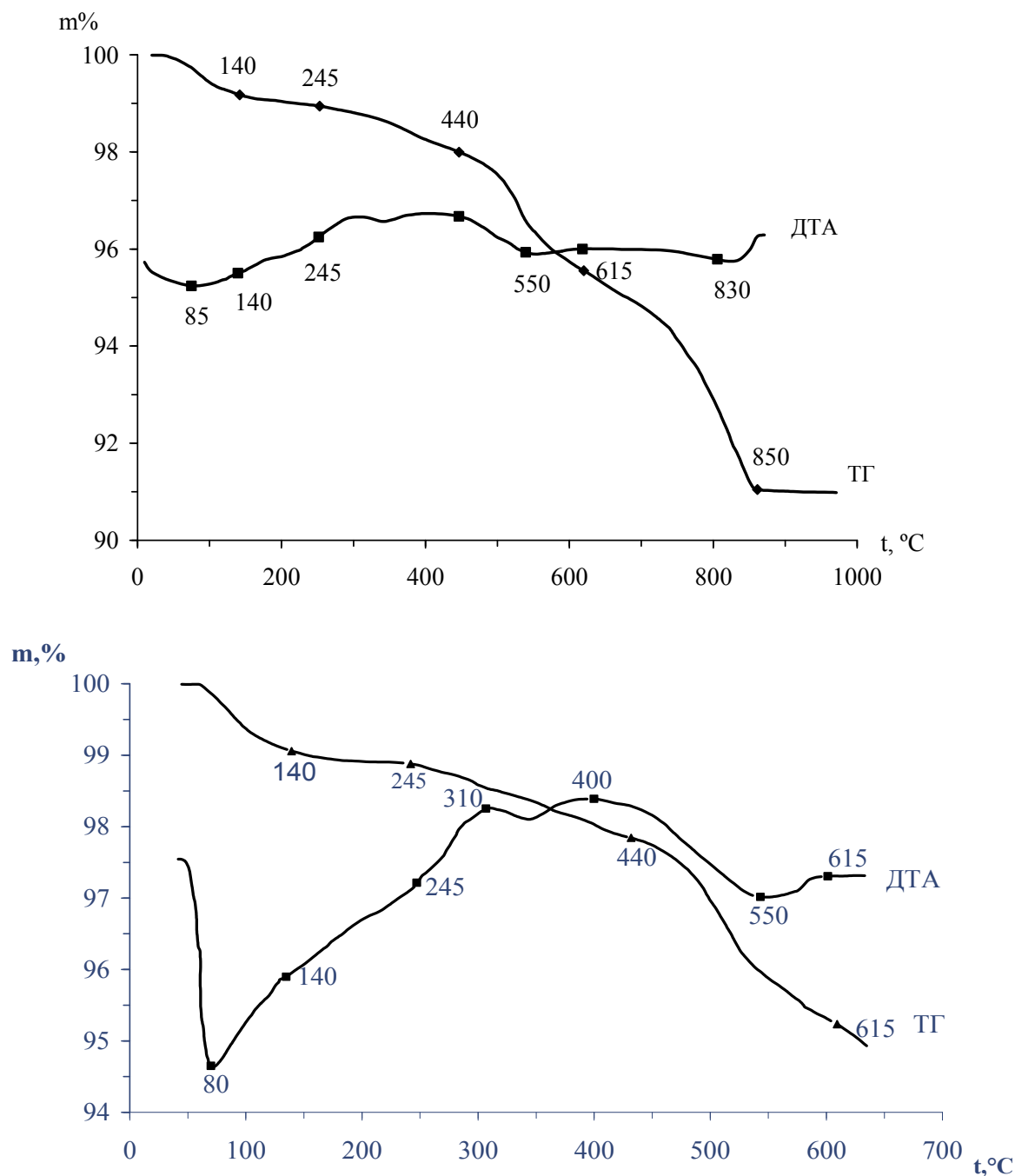


Рисунок 3.10– ТГ та ДТА криві зразка природної глини

За даними термогравіметричного аналізу в області температур 440 – 615°C відбувається втрата маси зразка, яка супроводжується появою чіткого

ендотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом за температури  $540^{\circ}\text{C}$ , яку можна пов'язати з розкладом  $\text{MgCO}_3$ . Втрата маси складає – 2,6%.

В температурному інтервалі  $615 - 840^{\circ}\text{C}$  за даними ДТА відбувається втрата маси за рахунок розкладу  $\text{CaCO}_3$ , що супроводжувалося появою ендотермічного ефекту з максимумом за температури  $810^{\circ}\text{C}$ . Втрата маси складає – 8,8%.

В області температур  $840 - 1000^{\circ}\text{C}$  нагрівання зразка не супроводжується втратою маси на кривій ТГ. Однак, цей процес супроводжується появою ендоефекту на кривій ДТА, що відповідає аморфізації, тобто руйнуванню кристалічної ґратки структури.

Результати аналізу зразка глини, модифікованої хлоридом заліза(III), представлені на рис.3.11. Згідно даних кривої ДТА в області температур  $20 - 150^{\circ}\text{C}$  з'являється ендотермічний ефект з максимумом  $80^{\circ}\text{C}$ , появу якого можна пояснити виділенням фізично зв'язаної води. Втрата маси на цій стадії становить 1,4%. Згідно даних диференційного термогравіметричного аналізу максимальна втрата маси відповідає температурі  $90^{\circ}\text{C}$ .

Вміст сорбованої вологи згідно даних термогравіметричного аналізу в залізовмісному зразку є більшим порівняно із вмістом вологи зразка природної глини, що свідчить про вищу сорбційну здатність модифікованого зразку відносно води.

В температурному інтервалі  $150 - 245^{\circ}\text{C}$  на відміну від зразка природної глини протікає ряд складних процесів, яким відповідає втрата хімічно зв'язаної води та розклад гідроксиду заліза(III). Ці процеси згідно даних диференційного термічного аналізу супроводжуються появою ряду ефектів на кривій ДТА. Ендотермічний ефект в області температур  $150 - 220^{\circ}\text{C}$  з максимумом за температури  $200^{\circ}\text{C}$  відповідає процесу втрати хімічно зв'язаної вологи та розкладу  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  з утворенням  $\text{FeO}(\text{OH})$ . В результаті відбувається процес кристалізації гідроксиду заліза(III) з кубічної структури  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в ромбічну  $\text{FeO}(\text{OH})$ .

Екзотермічний ефект в області температур 220 – 245°C з максимумом за температури 238°C відповідає процесу утворення моногідроксиду заліза(III) (ромбічна структура кристалів). Втрата маси в області температур 150 – 245°C складає згідно даних ТГ 0,55%.

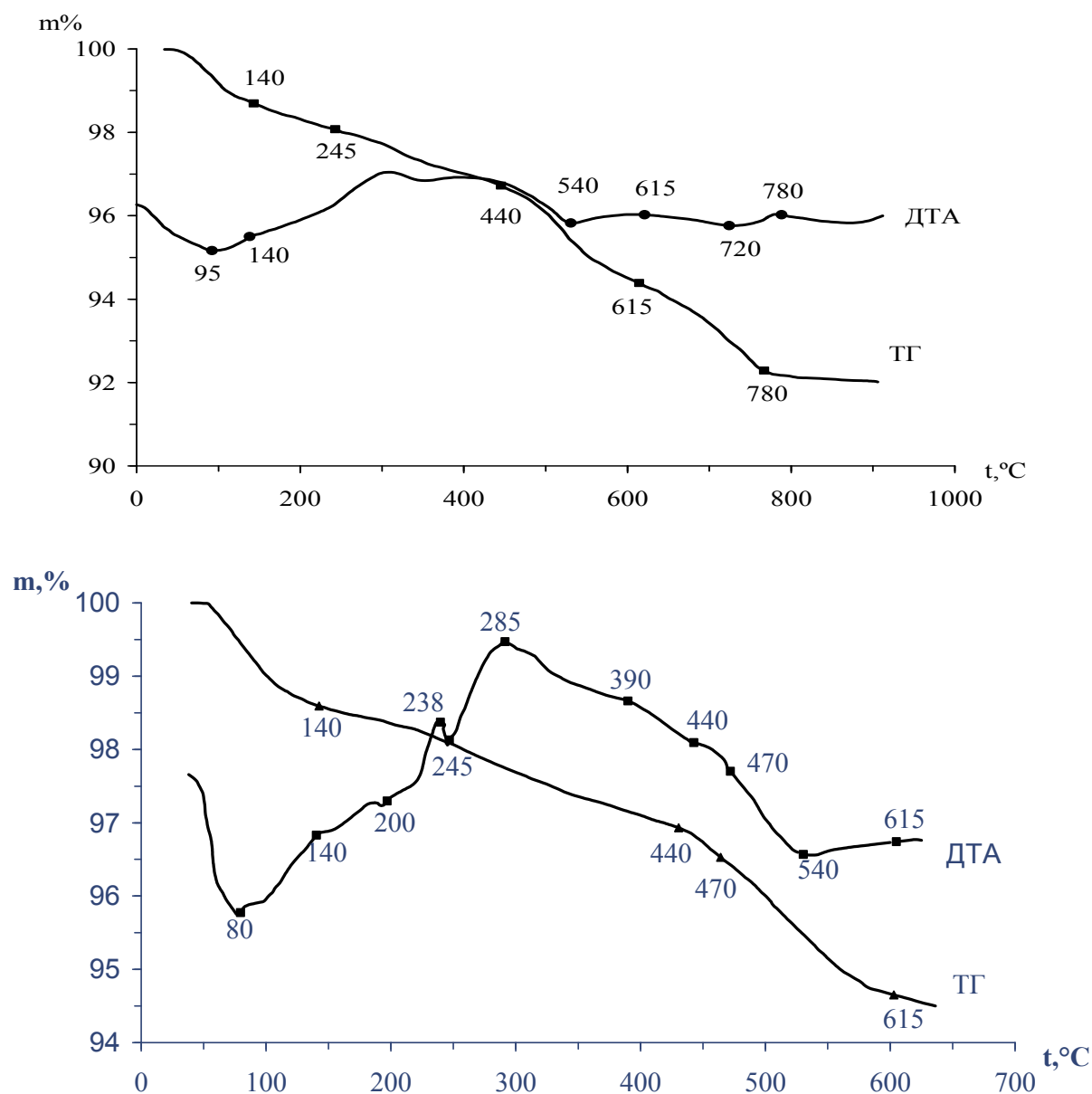


Рисунок 3.11 – ТГ та ДТА криві зразка глини, модифікованого хлоридом заліза(III)

В температурному інтервалі 245 – 440°C спостерігається втрата маси, пов'язана з окисненням органічних залишків, присутніх в зразку. Про це

свідчить поява двох екзотермічних ефектів з максимумами за температури 285°C та 390°C. Втрата маси на цій стадії становить 1,23%.

В температурному інтервалі 440 – 615°C згідно даних ТГ втрата маси складає 2,4% маси зразка, що можна пов'язати з рядом складних процесів, які відсутні у зразку природної глини: розкладом  $MgCO_3$ , деструкції  $FeO(OH)$  та його кристалізації. Ці процеси супроводжуються появою двох ефектів на кривій ДТА. В області температур 440 – 470°C на кривій ДТА з'являється екзотермічний ефект, його появу можна пояснити утворенням кристалів оксиду заліза (III) ( $Fe_2O_3$ ) (з тригональною структурою). Втрата маси на цій стадії складає 0,4%. В області температур 470 – 615°C з'являється глибокий ендотермічний ефект з максимумом за 540°C, появу якого можна пов'язати з розкладом карбонату магнію. Втрата маси на цій стадії складає 2%.

Втрату маси в температурному інтервалі 615–800°C можна пов'язати з процесом розкладу  $CaCO_3$  та залишків хлористого кальцію ( $CaCl_2$ ). На відміну від природного зразка максимум ендоефекту цього процесу зсунутий в область нижчих температур і проявляється за температури 720°C, втрата маси при цьому складає 4,2%. Це свідчить про те, що вміст  $CaCO_3$  в зразку залізовмісної глини є значно нижчим в порівнянні з вмістом  $CaCO_3$  в природному зразку (8,8%), що пояснюється умовами технології процесу виготовлення зразку.

В області температур 800–1000°C спостерігається поява ендоефекту, який можна пов'язати з процесами аморфізації та розкладу залишків  $CaCO_3$ , що супроводжується незначною втратою маси на кривій ТГ.

На основі порівняння даних термогравіметричного та диференційного термічного аналізу природної та модифікованої глини можна зробити висновок, що термоліз зразків протікає за подібним механізмом (рис.3.12).

Однак, на кривій ДТА зразка модифікованої глини на певних етапах термолізу з'являються додаткові ефекти, які відсутні на термограмах природної глини. Появу цих ефектів та більш інтенсивну втрату маси зразка

на відповідних стадіях деструкції, можна пояснити процесами розкладу та кристалізації відповідних сполук заліза, якими був збагачений модифікований зразок в процесі модифікування.

Результати аналізу зразка черепашника представлені на рис. 3.13

Згідно даних диференційного термічного аналізу (ДТА) в області температур 20 – 140°C виділяється фізично зв'язана вода. Цей процес супроводжується появою чіткого ендотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом за температури 70°C. Згідно даних термогравіметричного аналізу втрата маси на цій стадії становить 0,2%.

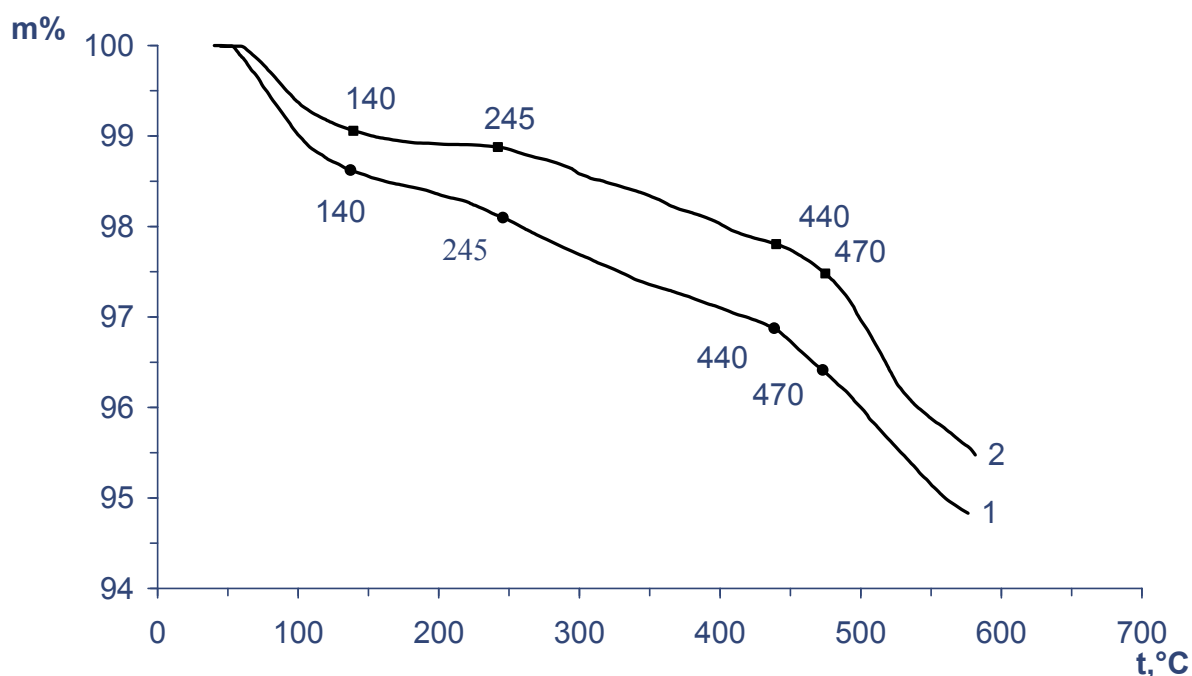


Рисунок 3.12 – ТГ криві зразків: 1- ТГ крива зразка глини, модифікованого хлоридом заліза(III); 2 – ТГ крива зразка природної глини

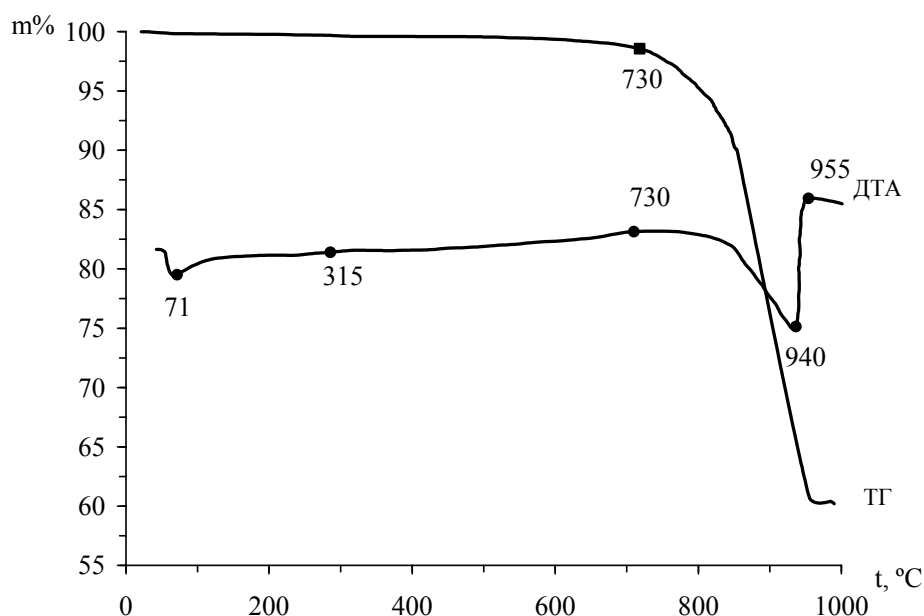


Рисунок 3.13 – ТГ та ДТА криві зразка черепашника

В температурному інтервалі 140 – 315°C на кривій ДТА з'являється нечіткий ендоефект, який можна пов'язати з виділенням хімічно зв'язаної води. Втрата маси на цій стадії становить 0,1%.

В області температур 435 – 730°C втрату маси на кривій ТГ, яка супроводжується появою слабого екзоэффекту на кривій ДТА, можна пояснити процесами окислення органічних залишків, які містились в зразку. Втрата маси на цій стадії становить 1,2%.

Втрата маси в температурному інтервалі 730 – 955°C супроводжувалась появою глибокого ендотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом за температури 940°C. Цей процес можна пояснити протіканням процесів розкладу карбонату кальцію [241]. Втрата маси на цій стадії складає 37,6%.

### **3.5.Термогравіметричний аналіз осадженого концентрату іонного обміну**

Осад який утворився в результаті фізико-хімічного осадження іонів амонію та фосфору (розділ 5) був проаналізований термогравіметричним методом. Метою даного аналізу була оцінка чистоти при різних рН

утвореного продукту у вигляді  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  а також аналіз твердого осаду на термічну стійкість в якості мінерального добрива.

Відмінності у хімічному складі зразків підтверджували дослідженням їх термічної стійкості, порівнюючи її зі стійкістю хімічно чистого кристалогідрату  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – зразка фірми SIGMA – ALDRICH із вмістом основної речовини 99,997%.

Попередньо проведений гравіметричний аналіз показав, що утворений осад відповідає формулі  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 5,8\text{H}_2\text{O}$ , оскільки вологість осаду після 10-ти денного зберігання на повітрі становила 40,16%. Тому порівняння утвореної солі з хімічно чистим кристалогідратом  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – зразка фірми SIGMA – ALDRICH є коректним.

Термограма зразка чистого кристалогідрату наведено на рис.3.14. Вона є сукупністю кривих TG, DTG, DTA. Криві TG і DTG відображають втрату маси зразка при нагріванні та швидкість втрати маси, а крива DTA – зміну різниці температур зразка та еталонної речовини і характеризує величину та тип теплового ефекту.

Термоліз зразка чистого кристалогідрату відбувається впродовж трьох стадій. Перша стадія протікає в температурному інтервалі 20-200<sup>0</sup>С. Вона супроводжується інтенсивною втратою маси ( $\Delta m = 44,02\%$ ), яка відповідає відщепленню шести молекул кристалізаційно-зв'язаної води за реакцією:





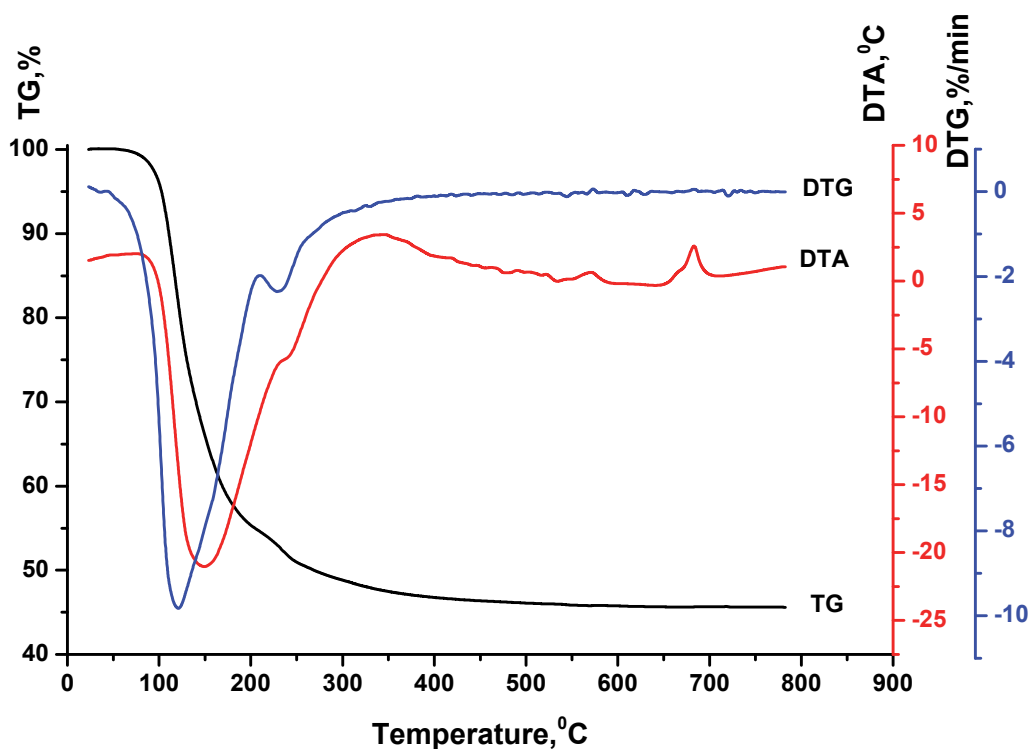
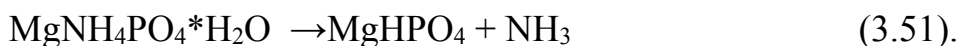
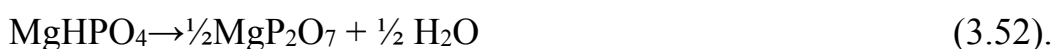


Рисунок 3.14– Термограма чистого кристалогідрату  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

На кривій DTA в цьому температурному інтервалі з'являється ендотермічний ефект з максимумом за температури  $149^\circ\text{C}$ . Друга стадія термолізу протікає в температурному інтервалі  $200\text{--}335^\circ\text{C}$ . Вона супроводжується появою ендотермічного ефекту на кривій DTA з максимумом за температури  $240^\circ\text{C}$ . Втрату маси ( $\Delta m = 6,92\%$ ), на цій стадії відповідає відщепленню амоніаку за реакцією:



На третій стадії яка протікає в температурному інтервалі  $335\text{--}673^\circ\text{C}$  відбувається розклад гідрофосфату магнію на пірофосфат та воду за реакцією:



Цей процес супроводжується поступовою втратою маси ( $\Delta m = 3,67\%$ ) та появою ендоефекту на кривій DTA. Загальна втрати маси зразка по

завершенню деструкції складає 54,61%. На рис. 3.15, 3.16 наведено порівняння термогравіметричних TG та диференціальних термогравіметричних DTG кривих зразків 1(pH=7), 3(pH=9), 4 (pH=10) та зразка pure (чистий кристалогідрат). В таблиці 3.4 представлені результати обробки термогравіметричних кривих .

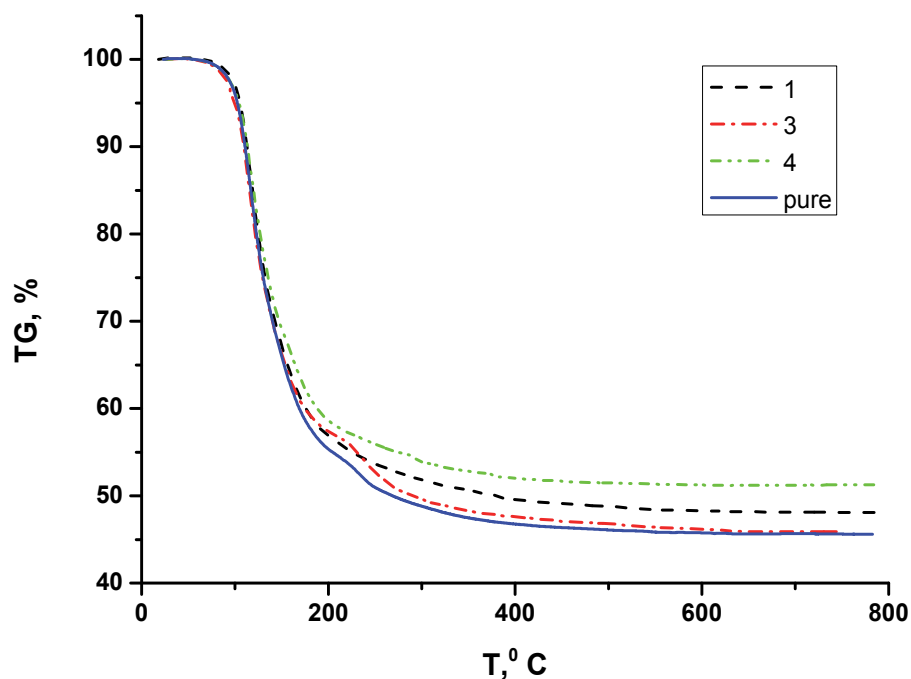


Рисунок 3.15 – Порівняння кривих TG досліджених зразків

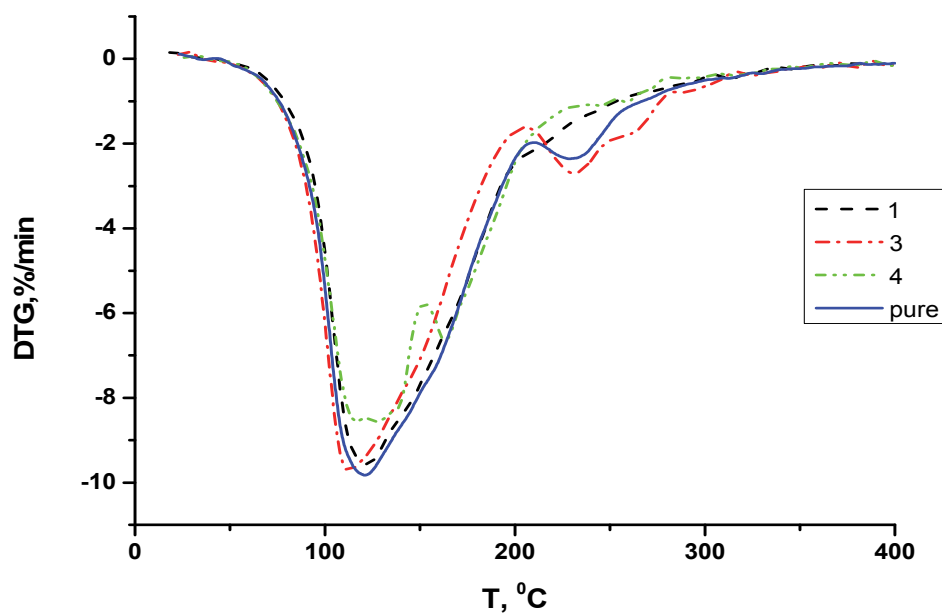


Рисунок 3.16 – Порівняння кривих DTG досліджених зразків

Таблиця 3.4– Результати термогравіметричного аналізу досліджених зразків

Зразок	Стадія	Температурний інтервал, °C	Втрата маси, %
1	I	20 -200	43,24
	II	200 – 340	6,08
	III	340 – 640	2,65
	I – III	20-640	<b>51,97</b>
2 (pure)	I	20-200	44,02
	II	200-335	6,92
	III	335-675	3,67
	I – III	20-675	<b>54,61</b>
3	I	20 -200	41,77
	II	200 – 360	9,06
	III	360 – 700	2,05
	I – III	20-700	<b>52,88</b>
4	I	20 -220	42,66
	II	220 – 340	4,33
	III	340 – 640	1,73
	I – III	20-640	<b>48,72</b>

Схожість вигляду кривих TG і DTG свідчить про подібність їх механізму термічної деструкції. За характером втрати маси та загальною втратою маси по завершенню процесу найбільш подібним до зразка чистого кристалогідрату є зразок 3. Часткова невідповідність втрат маси зразка 3 і  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  на різних стадіях термолізу (таблиця 3.4) свідчить про можливу присутність в зразку 3 незначної кількості домішок у вигляді гідроксиду магнію та гідрофосфатів натрію. Так, спостерігали дещо вищі температурні інтервали перебігу 2 та 3 стадій для зразку 3, та більшу втрату маси на стадії 2, тому можна припускати, що крім відщеплення аміаку та розкладу гідрофосфату магнію відбувається також розклад домішок. Присутність домішок спричинене умовами проведення аналізів фізико-хімічного осадження. Спостерігали значну схожість проведення першої стадії

деструкції – значення відхилення втрати маси знаходяться в межах інструментальної похибки. Ці дані узгоджуються з результатами гравіметричного аналізу і дозволяють стверджувати, що зразок 3 відповідає формулі кристалогідрату  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ . Термограма зразка 3 наведена на рис 3.17.

Поведінка отриманого осаду при термічному нагріванні дозволяє зробити висновки що даний продукт може бути використаний в якості добрива в промислових масштабах. При сушінні та грануляції добриво не буде втрачати поживні речовини (азот і фосфор). Варто зауважити, що при нагріванні добрива більше  $200\text{ }^\circ\text{C}$  воно може втрачати частину кристалізаційної зв'язаної води а також частину поживного азоту вигляді амоніаку.

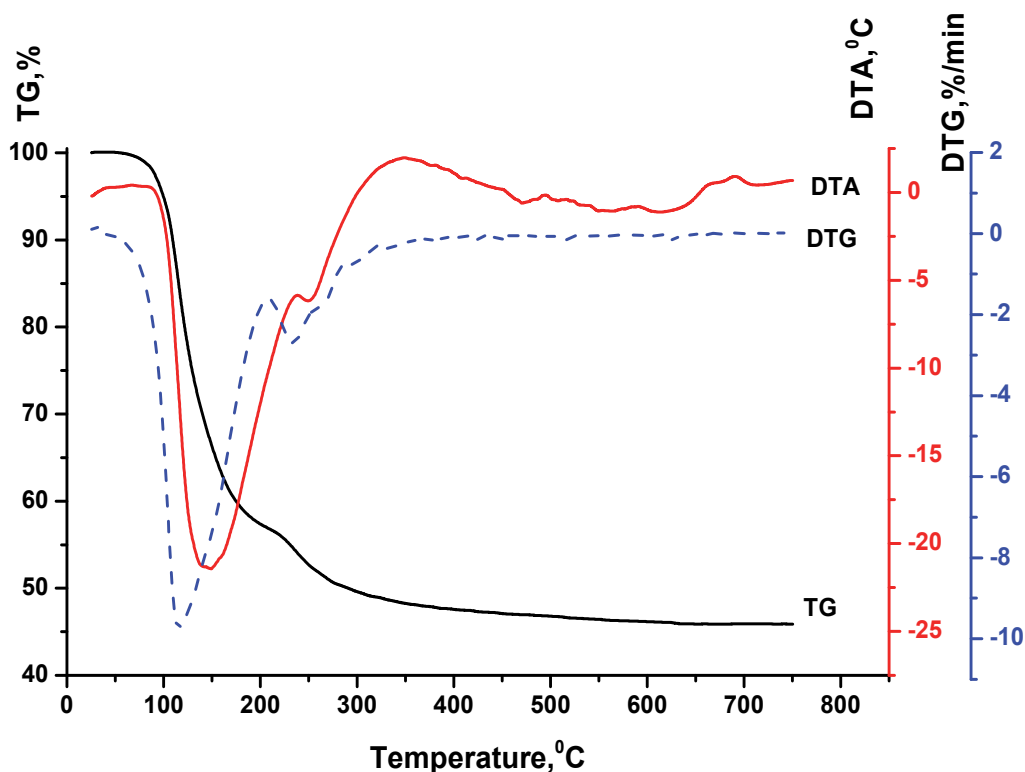


Рисунок 3.17 – Термограма зразка 3: осаду, отриманого при рН = 9.

### 3.6. Висновки до розділу 3

Визначено, що особливість інтегрованих технологій полягає в тому, що окремі процеси (стадії) технологій розглядаються не в аспекті

оптимізації певного процесу, а з позицій оптимізації інтегрованої технології в цілому. За такого підходу оптимальні умови реалізації окремого процесу не завжди відповідають оптимальним умовам реалізації цього окремо взятого процесу. Саме тому в теорії інтегрованих технологій прийнято встановлювати не оптимальні умови реалізації окремого процесу без взаємозв'язку його із іншими стадіями, а оптимальні умови реалізації комплексу взаємозв'язаних комбінованих процесів, які і складають інтегровану технологію.

Сформульована умова оптимізації запропонованих інтегрованих природоохоронних технологій – мінімальні витрати на реалізацію процесів, що забезпечують досягнення значень ГДК поллютантів у водному середовищі; виділені стадії комбінування досліджуваних процесів інтегрованих технологій очищення стічних вод із використанням природних сорбентів.

Приведена методика ідентифікації отриманих експериментальних даних відомим теоретичним моделям із використанням розробленої прикладної програми.

Представлено теоретичний аналіз кінетики адсорбції забруднюючих речовин природними дисперсними сорбентами, встановлені теоретичні залежності для прогнозування зміни концентрації забрудника в розчині та в зерні сорбенту, а також розроблено методики визначення констант рівноваги іонного обміну із використанням експериментальних даних кінетики адсорбції.

В результаті структурних досліджень було визначено мінералогічний склад природних та модифікованих сорбентів; досліджено їх структуру; визначено питому поверхню та вплив модифікування, її величину. Структурні дослідження показали, що модифікування природної глини призводить до руйнування карбонатної складової з одночасним введенням у склад глинистого мінералу гідролізованих металоформ, що приводить також до збільшення питомої поверхні сорбційного матеріалу.

За допомогою термогравіметричного дослідження вивчено вплив температури на структуру вихідного глинистого мінералу та модифікованого зразка. Виявлено температурні інтервали, в яких відбувається зміна структури матеріалу, яка супроводжується зміною його фізико-хімічних властивостей.

Поведінка отриманого осаду, одержаного з концентрату іонного обміну, при термічному нагріванні дозволяє стверджувати, що даний продукт може бути використаний в якості добрива в промислових масштабах. При сушінні та грануляції добриво не буде втрачати поживні речовини (азот і фосфор).

Основна інформація, приведена в четвертому розділі знайшла своє відображення у публікаціях [220,242–243].

## РОЗДІЛ 4

### ДОСЛІДЖЕННЯ ОСНОВНИХ ПРОЦЕСІВ ІНТЕГРОВАНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ОЧИЩЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ТА СТІЧНИХ ВОД ВІД НАФТОПРОДУКТІВ ДИСПЕРСНИМИ СОРБЕНТАМИ

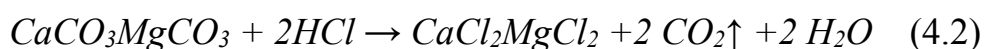
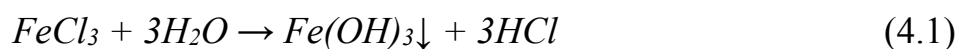
Інтегрована технологія очищення забруднених водних середовищ від нафтопродуктів включає 3 стадії (3 комбіновані взаємозв'язані процеси): модифікування, гідрофобізацію і адсорбційне очищення. Третя стадія включає 2 варіанти очищення: стічних та поверхневих вод. В залежності від того, який варіант реалізується, інтегрована технологія включає різне комбінування процесів. Так у випадку очищення стічних вод інтегрована технологія включає комбінацію двох процесів: модифікування  $\Rightarrow$  адсорбційне очищення (стадія гідрофобізації у цьому випадку не потрібна). У випадку очищення поверхневих вод інтегрована технологія включає комбінацію двох

- гідрофобізування  $\Rightarrow$  адсорбційне очищення  
або трьох процесів
- модифікування  $\Rightarrow$  гідрофобізування  $\Rightarrow$  адсорбційне очищення.

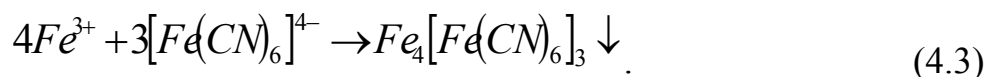
Розглянемо більш детально особливості реалізації цих стадій та характеристику і способи реалізації інтегрованої технології в цілому.

#### 4.1. Дослідження процесу модифікування природних сорбентів (1 стадія інтегрованої технології)

Процес взаємодії карбонатомісної глини з розчином хлориду заліза(III) відбувався з достатньою інтенсивністю за кімнатної температури. Механізм взаємодії на прикладі хлориду заліза (III) можна зобразити схемою:



Коли газовиділення припинялось, титруванням визначали якісну наявність розчиненого заліза у суспензії за реакцією:



Для цього на фільтрувальний папірець наносили паличкою краплю суспензії, на невеликій відстані від якої поміщали краплю фероціаніду калію. Поява на межі контакту двох крапель блакитного забарвлення свідчила про наявність надлишку хлориду заліза(III) у системі, після чого додавання модифікатора припиняли. Суміш витримували протягом 10 – 15 хв., після чого проводили контрольне титрування. За відсутності забарвлення модифікування припиняли.

Згідно з таким механізмом, теоретично на основі стехіометричних розрахунків можна стверджувати, що 2 молі  $FeCl_3$  руйнують 3 молі карбонатів:

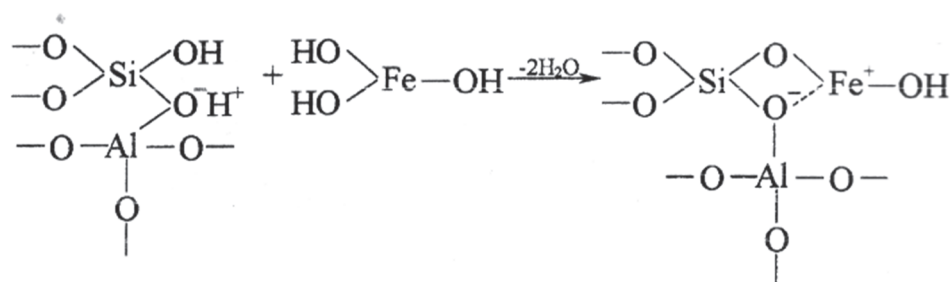
$$n(FeCl_3) : m(CaCO_3 / MgCO_3) = 2 : 3 \quad (4.4)$$

Але на практиці співвідношення (4.1) не підтверджується. Експериментально встановлене співвідношення:

$$n(FeCl_3) : m(CaCO_3 / MgCO_3) = 1 : 1 \quad (4.5)$$

Таке розходження між теоретичним стехіометричним співвідношенням (4.4) компонентів та експериментально встановленим (4.5) пояснюється тим, що поверхня глинистого мінералу є активним компонентом системи. Експериментально встановлене співвідношення можна пояснити двоцентровим закріпленням гідролізованої форми хлориду заліза(III) на поверхні глинистого мінералу. Процес одержання модифікованої глини можна зобразити схемою:





бічна грань монтморилоніту

Таким чином, у процесі модифікування бентонітової глини хлоридом заліза(III) має місце як хімічна, так і поверхнева взаємодія глинистого мінералу з модифікатором [244].

#### 4.2. Дослідження процесу гідрофобізації природних сорбентів(2 стадія інтегрованої технології)

З метою надання гідрофільному матеріалу гідрофобних властивостей, переважно використовують кремнійорганічні гідрофобізатори, амонійні солі та амідні карбонових кислот, мінеральні масла, нафтопродукти тощо. До кремнійорганічних гідрофобізаторів відносяться алкілсиліконати натрію, поліалкілгідросилоксани, алкіл- та арілхлорсилани. Механізм процесу гідрофобізації полягає в орієнтованій адсорбції на твердій поверхні молекул гідрофобізатора з утворенням гідрофобних моно- або полімолекулярних шарів.

Порошкоподібні матеріали внаслідок розвинутої поверхні та її гідрофільності добре вбирають вологу, що не дозволяє сорбенту втриматись на поверхні водойми. Саме для надання природному сорбенту плавучості проводиться процес гідрофобізації.

Основним критерієм вибору гідрофобізатора був хімічний склад природної сировини, а саме наявність карбонатної складової, яка внаслідок використання хлорсиланів руйнується з утворенням хлориду кальцію та води, внаслідок чого гідрофобізуючий агент гідролізується і процес гідрофобізації припиняється вже на перших стадіях. Окрім того, руйнування карбонатів небажане, оскільки вони також беруть участь у сорбції

нафтопродукту. Метод не потребує складного апаратного оформлення, використання дефіцитних матеріалів, підвищених температури та тиску.

Для досліджень було використано три дослідні зразки: природну бентонітову глину, бентонітову глину модифіковану хлоридом заліза(III) і черепашник, дисперсність усіх зразків складала 0,125 і 0,25 мм.

Характеризуючі показники гідрофобізаторів і гідрофобізованих глин узагальнені із показниками модифікованих глин і представлені у таблиці 3.4.

#### 4.3. Дослідження сорбції вуглеводнів на природних та модифікованих глинистих сорбентах (3 стадія інтегрованої технології, варіант очищення стічних вод)

Для оптимізації технологічного процесу сорбції необхідно знати оптимальний час контакту сорбенту в реакторі перемішування. Результати проведених досліджень щодо кінетики сорбції дизельного палива природними та модифікованими сорбентами наведені на рис. 4.1.

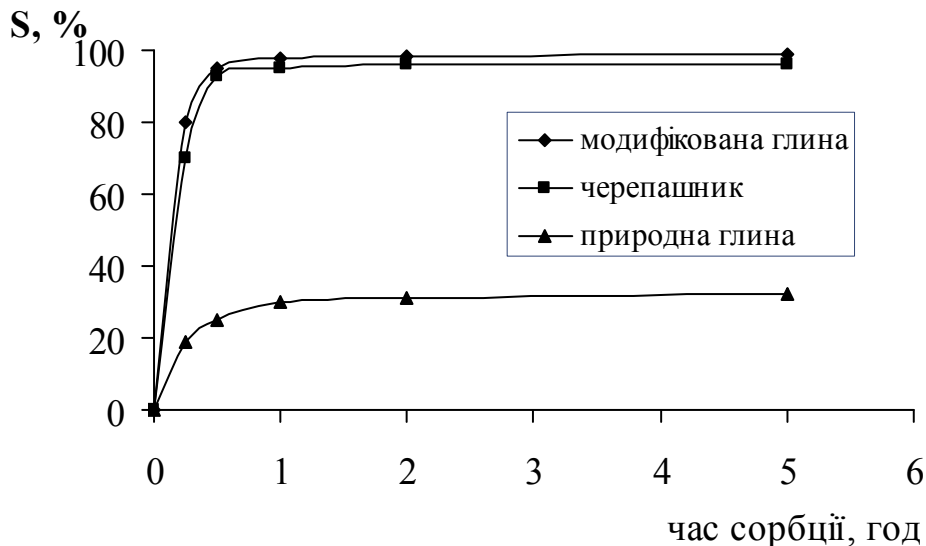


Рисунок 4.1– Залежність ступеня видалення дизпалива від часу

Форма кінетичних кривих свідчить про те, що процес сорбції найактивніше проходить на початковій стадії процесу, а саме за першу годину експерименту. Найбільш різкий підйом кривих спостерігається за 0,5 год експерименту, а від 0,5 – 1 год. повільно продовжує зростати. За 1 г од

процес сорбції практично завершується, про що свідчить прямолінійний характер кривої.

Слід звернути увагу, що сорбція дизельного палива черепашником відбувається дещо стрімкіше, і практично завершується за 0,5 год експерименту.

Отже, оптимальним та найбільш ефективним часом вилучення нафтопродуктів слід вважати 1 год.

**4.3.1. Визначення оптимального співвідношення «тверда фаза – рідина».** Залежність ступеня вилучення нафтопродуктів від маси доданого сорбенту визначається сорбційною ємністю та ефективністю залучення поверхні сорбенту. Графічні залежності, які відображають ступінь вилучення нафтопродукту за співвідношення Т:Р зображені на рис. 4.2 – 4.4..

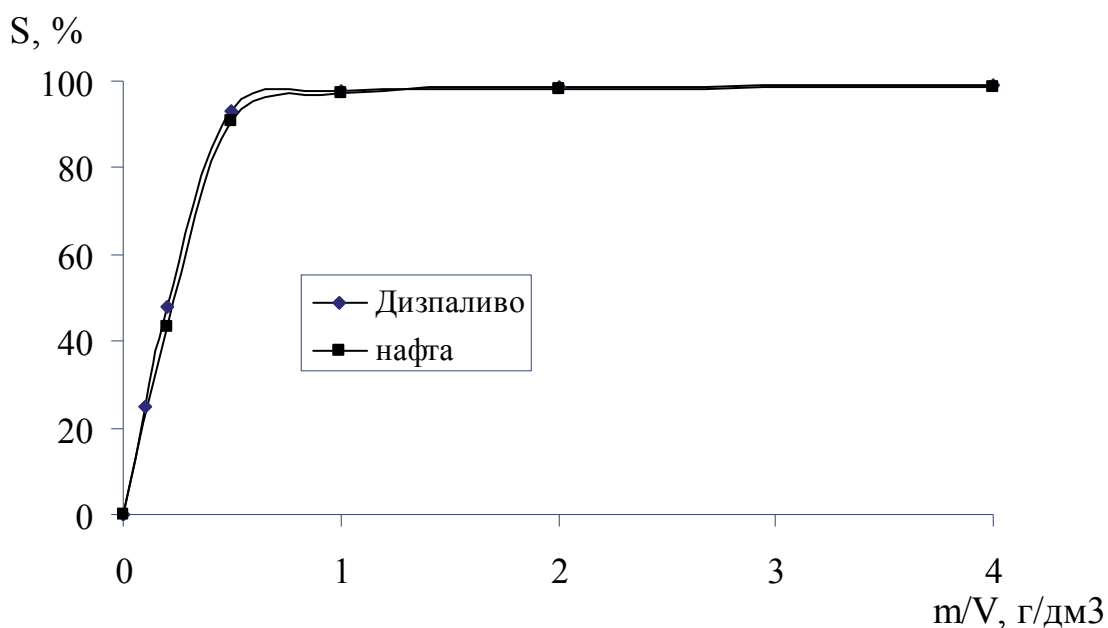


Рисунок 4.2– Залежність ступеня вилучення нафтопродуктів від співвідношення Т:Р для бентонітової глини, модифікованої хлоридом заліза(III)

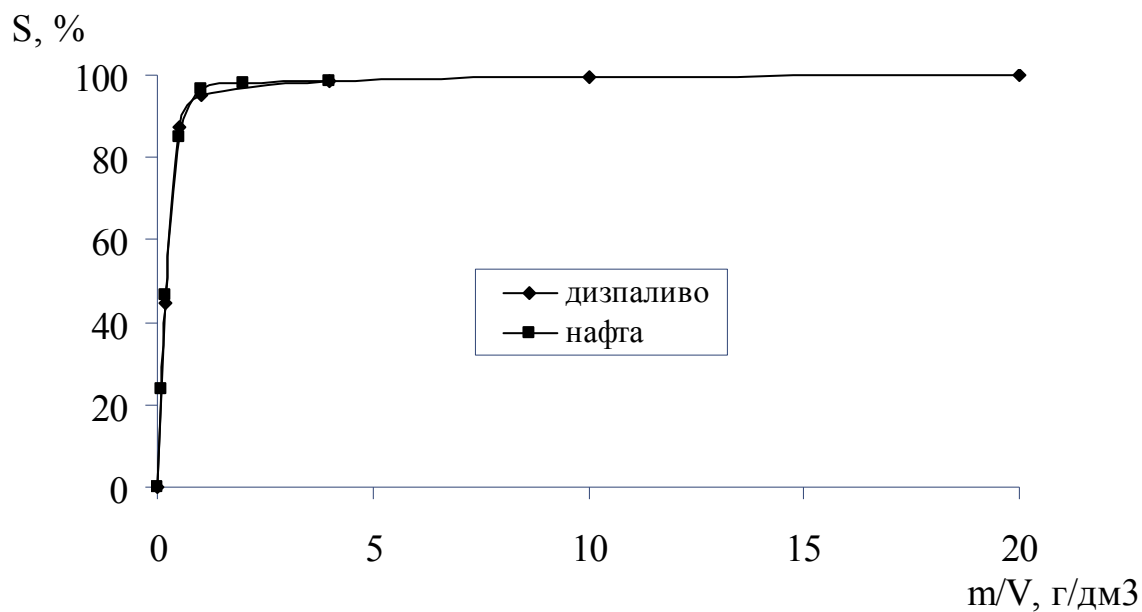


Рисунок 4.3—Залежність ступеня видалення нафтопродуктів від співвідношення Т:Р для черепашника

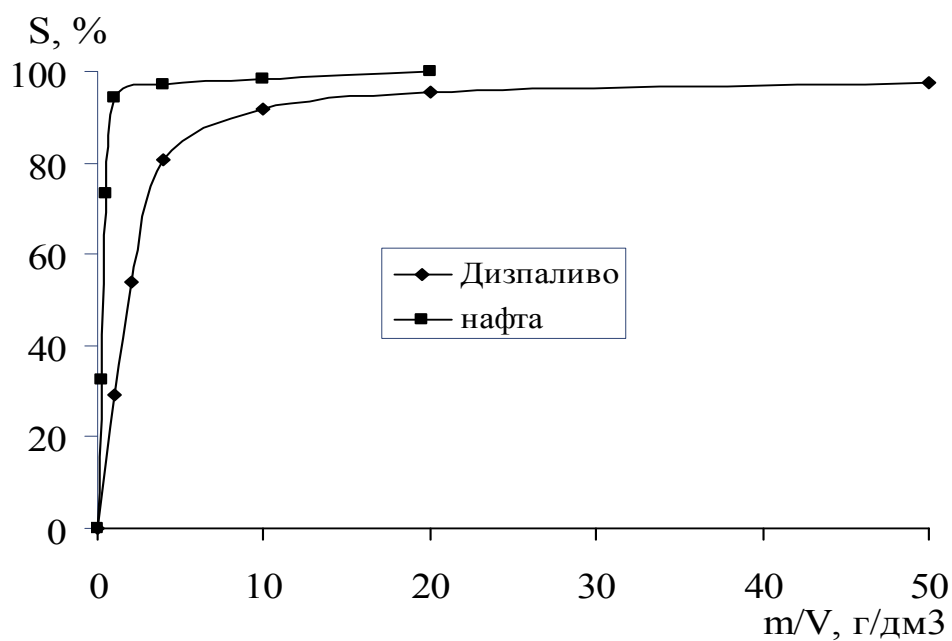


Рисунок 4.4— Залежність ступеня видалення від співвідношення Т:Р для природної глини

Як видно з рис. 4.2, із збільшенням кількості сорбційного матеріалу ефективність сорбції зростає і сорбційного насичення досягають за співвідношення Т:Р  $\geq 1$  г/дм<sup>3</sup>, при цьому ступінь очищення становить 98%. Подальше збільшення сорбенту несуттєво впливає на процес сорбції. Так,

збільшення Т:Р до  $4\text{г/дм}^3$  приводить до збільшення ступеня очищення лише на 1%, тому на практиці немає потреби в подальшому збільшенні кількості сорбенту.

Для черепашика (рис. 4.3) сорбційне насичення спостерігається за співвідношення  $T : P \geq 4 \text{ г/дм}^3$ , за якого ступінь очищення становить 98%. Подальше збільшення до  $20 \text{ г/дм}^3$  приводить лише до 1% зростання ступеня очищення.

Ступінь сорбції нафти у випадку використання природної глини складає 98% для співвідношення  $10\text{г/дм}^3$ , тоді як для дизельного палива цей показник складає 92% при аналогічному співвідношенні Т:Р. За умови подальшого збільшення кількості сорбенту до  $20\text{г/дм}^3$ , ступінь сорбції зростає до 98,5% для нафти та до 95,5% для дизпалива відповідно.

**4.3.2. Визначення оптимальної температури процесу сорбції.** Одним із визначальних параметрів, від яких залежить сорбційний процес вилучення нафтопродуктів є температура. Результати проведених досліджень наведені на рис. 4.5.

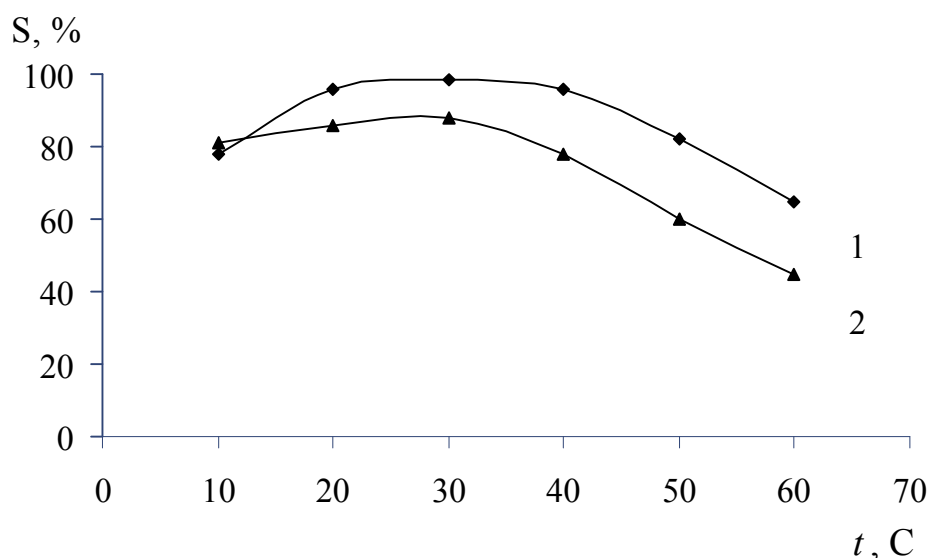


Рисунок 4.5– Залежність ступеня вилучення нафти від температури:

1 – модифікована глина; 2 – черепашик

Як видно з рис.4.5, вплив температури має неоднозначний характер: спочатку сорбція з водного розчину зростає, що пов'язано як із фізико-

хімічними властивостями сорбату, так і структурою глинистого сорбенту. Підвищення температури приводить до збільшення кінетичної енергії нафти, а отже її в'язкості, що забезпечує її проникнення у пори сорбенту. Внаслідок цього ступінь вилучення зростає (на 20%). Однак, як відомо [152], фізична сорбція погіршується з підвищенням температури, тому закономірно при використанні модифікованого глинистого сорбенту, спостерігаємо оптимальний діапазон температур при 20 – 40°C.

Для черепашника, який характеризується менш вираженою пористою структурою, також спостерігається збільшення ступеня вилучення з підвищенням температури (лише на 8%). При цьому діапазон оптимальних температур є дещо вужчим (10 – 30°C), що пов'язано із структурними особливостями сорбенту, а саме наявністю мезо- та макропор.

Температурний оптимум для кожного окремого випадку може змінюватись, оскільки це залежить від молекулярного складу нафтопродукту та структури сорбенту.

**4.3.3. Визначення та аналіз ізотерм сорбції нафтопродуктів природними та модифікованими сорбентами в статичних умовах.** Ізотерми сорбції нафтопродуктів (дизельне паливо, нафта) природними мінералами були побудовані на основі експериментальних даних, отриманих в процесі визначення впливу концентрації забрудника на ефективність його сорбційного вилучення з водного середовища в статичних умовах. Експериментальні ізотерми наведені на рис.4.6 та 4.7.

Високу сорбційну здатність проявляють бентонітова глина, модифікована хлоридом залізом(III), та черепашник. Так, сорбційна ємність матеріалу на основі модифікованої глини щодо нафтопродуктів становить 271 мг/г і 145,8 мг/г для дизпалива та сирової нафти відповідно. Аналогічні величини для черепашника складають 238 мг/г та 102,4 мг/г відповідно. Для природного зразка глини ці показники порівняно низькі, становлять 25 мг/г та 52,2 мг/г для дизпалива та нафти відповідно.

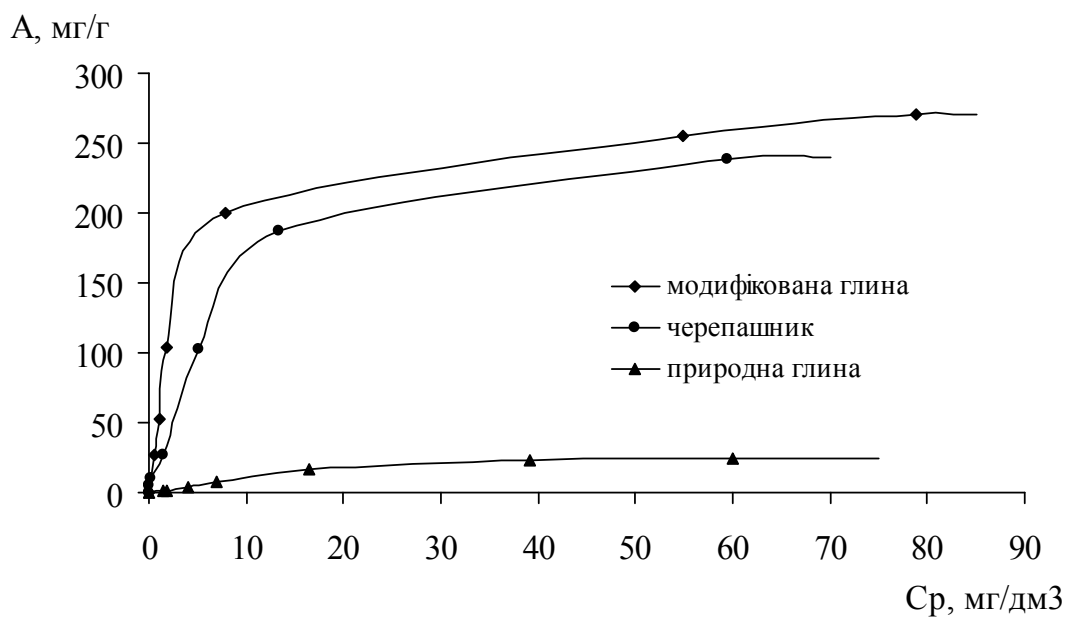


Рисунок 4.6 – Ізотерма сорбції дизельного палива

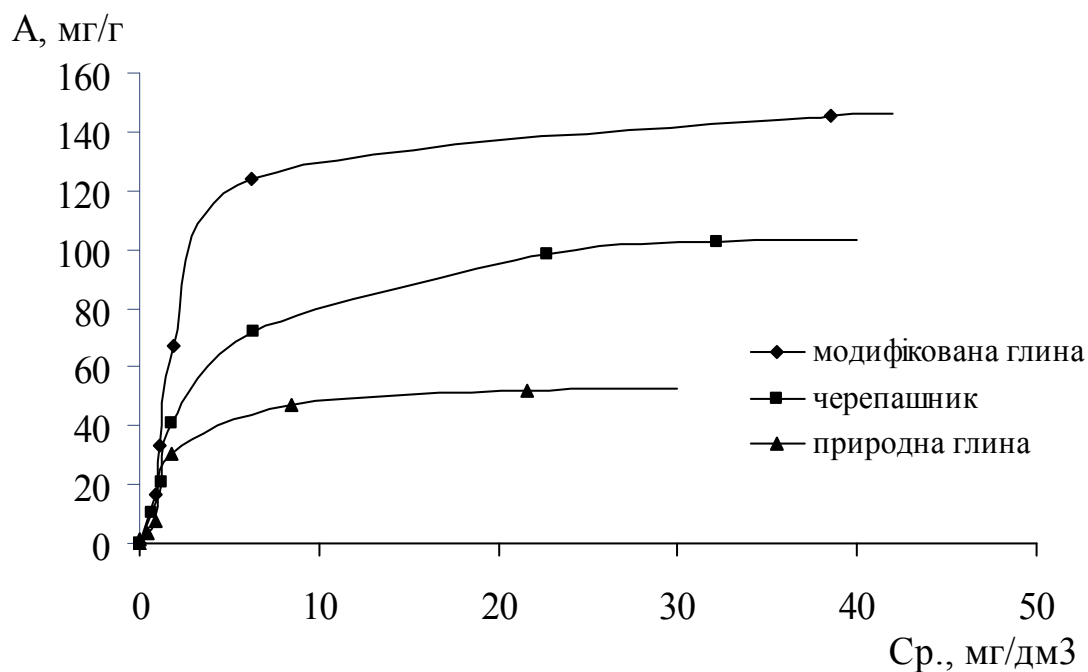


Рисунок 4.7–Ізотерма сорбції нафти

Таким чином, можна стверджувати, що сорбційна здатність модифікованої глини значно вища ніж у природної, що зумовлено процесом модифікування глинистої матриці. При порівнянні ізотерм для різних забрудників необхідно зауважити, що сорбційна здатність модифікованої глини та черепашника вища у випадку поглинання дизельного палива, ніж у

випадку поглинання сирової нафти, що можна прояснити фізико-хімічними властивостями сорбційних матеріалів та хімічним складом забруднюючого нафтопродукту.

Шляхом ідентифікації експериментальних даних відомим теоретичним моделям встановили вид теоретичної ізотерми, яка найбільш коректно описує експериментально досліджений процес.

Ідентифікація проводилась із допомогою програми “Kolumna Chromatograficzna v2.03” для найбільш поширених теоретичних моделей, що використовуються для системи вода - твердий сорбент:

1. Відповідають теорії мономолекулярної абсорбції: Ленгмюра, бі-Ленгмюра, Ленгмюра – Фрейндліха, Тоха, Радке-Праузнітца, Марчевського- Яронца.
2. Відповідають теорії заповненні мікропор: Фрейндліха, Дубініна–Радушкевича, Редліха–Петерсона.
3. Відповідають складним процесам адсорбції, які частково описані теорією BET: біосорбційна.

Критерієм вибору теоретичної моделі служили максимальне значення критерію Фішера (F) та максимальне значення коефіцієнта детермінації, які приведені в таблиці 4.1. Як видно з результатів таблиці, всі моделі добре описують експериментальні значення, за виключенням біосорбційного рівняння та рівняння Ленгмюра – Фрейндліха оскільки цих рівнянь низьке значення коефіцієнту детермінації та коефіцієнту Фішера, що вказує про недоцільність використання рівнянь в окремих випадках. Високі значення коефіцієнтів детермінації (від 0,976 до 0,999) показують, що більша частина відмінностей експериментальних значень визначена за обраними рівняннями, і лише незначну кількість факторів (4- 0,1%) не враховано вихідними параметрами.

В цілому, показники вище для модифікованих сорбентів, а порівняння сорбції дизпалива та нафти вказує на вищу адекватність всіх моделей для дизпалива. Це свідчить про те, що вища хімічна неоднорідність як сорбенту



так і сорбованого компоненту призводить до більшої кількості неврахованих факторів в теоретичних ізотермах, їх меншій тісноті зв'язку з експериментальними значенням.

Таблиця 4.1 – Порівняння статистичних оцінок ідентифікації експериментальних даних теоретичним моделям

Критерії статистичної оцінки	Сорбція нафтопродуктів			Сорбція дизпалива		
	ПГ	ЗГ	Ч	ПГ	ЗГ	Ч
Ізотерми Ленгмюра						
R <sup>2</sup>	0,989	0,986	0,998	0,996	0,998	0,997
F	93,64	73,75	564,97	268,89	576,26	363,68
Ізотерми бі-Ленгмюра						
R <sup>2</sup>	0,989	0,986	0,998	0,996	0,998	0,997
F	93,63	72,76	442,13	268,90	574,25	363,37
Ізотерми Ленгмюра – Фрейндліха						
R <sup>2</sup>	0,999	0,999	0,998	0,539	0,999	0,999
F	796,61	900,11	675,60	1,17	1225,36	1932,26
Ізотерми Тоха						
R <sup>2</sup>	0,994	0,996	0,998	0,999	0,998	0,999
F	170,29	172,5	564,97	1443,81	942,16	2741,36
Ізотерми Радке-Праузнітца						
R <sup>2</sup>	0,992	0,996	0,998	0,998	0,998	0,999
F	112,34	211,39	503,90	514,49	693,91	2095,69
Ізотерми Марчевського – Яронца						
R <sup>2</sup>	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
F	2126,44	2570,77	1728,28	7380,75	4393,28	1932,25
Ізотерми Дубініна-Радущкевича						
R <sup>2</sup>	0,993	0,997	0,998	0,999	0,997	0,999
F	142,14	325,37	571,41	2048,32	463,94	1795,16
Ізотерми Фрейндліха						
R <sup>2</sup>	0,969	0,999	0,984	0,986	0,976	0,981

Таблиця 4.1– продовження						
F	32,27	900,11	63,02	70,55	41,09	51,72
Ізотерми Редліха-Петерсона						
R <sup>2</sup>	0,992	0,996	0,998	0,998	0,998	0,999
F	119,72	227,13	523,92	720,22	740,07	2338,22
Ізотерми біосорбційні						
R <sup>2</sup>	0,999	0,999	0,998	0,538	0,999	0,999
F	796,63	900,14	675,62	1,16	1225,38	1932,22

Процес сорбційного вилучення дизпалива найкраще описується три-параметричними моделями на основі теорії мономолекулярної адсорбції, вилучення нафти – моделлю Марчевського – Яронца, що характеризує більш складні процеси сорбції. Більш низькі статистичні параметри моделей за теорією заповнення мікропор вказують про доцільність врахування багат шаровості структури глинистих матеріалів, в цей же час фактор ступеня насиченості сорбенту має менший вплив.

Статистичні показники вказують на високу відповідність рівнянь Марчевського – Яронца для всіх випадків, при їх стабільності паралельних значень. Ізотерми Тоха також мають високі значення статистичних показників. Про доцільність використання цих рівнянь при порівнянні експериментальних даних вказують також значення дисперсії для основних параметрів моделей (таблиця 4.2): середньоквадратичні відхилення параметрів цих моделей від експериментальних значень для всіх випадків будуть найменші.

Рисунки 4.8 – 4.13 наочно підтверджують, що розрахункові ізотерми Марчевського – Яронца та Тоха найбільш точно відповідають експериментальним даним. Висхідні частини кривих експериментальних значень характеризуються різким підйомом, що більш характерно для багатопараметричних моделей мономолекулярної адсорбції.

Таблиця 4.2 – Параметри моделей адсорбції нафти та дизпалива в статичних умовах

Параметр	Сорбція нафтопродуктів			Сорбція дизпалива		
	ПГ	ЗГ	Ч	ПГ	ЗГ	Ч
Середньо квадратичне відхилення						
Ізотерми Ленгмюра						
K	0,339	0,3	0,24	0,44	0,27	12,0
$\sigma^2$	5,51	16,0	4,51	1,42	10,5	12,6
q <sub>m</sub>	61,4	167	117	35,6	281	279
$\sigma^2$	52,3	32,7	14,6	3,49	13,1	28,5
Ізотермибі-Ленгмюра						
K <sub>1</sub>	33,9	30,0	0,24	00,4	0,27	0,12
$\sigma^2$	77,9	27,7	6,37	1,83	14,9	17,8
q <sub>m1</sub>	30,7	83,3	58,3	17,8	140	139
K <sub>2</sub>	33,9	0,3	0,24	0,04	0,27	0,12
$\sigma^2$	52,3	32,7	14,6	34,9	13,1	28,5
q <sub>m2</sub>	30,7	83,3	58,3	17,8	140	139
Ізотерми Ленгмюра – Фрейндліха						
K	64,1	0,47	0,30	0,1	0,32	0,16
$\sigma^2$	2,28	5,87	4,25	12,4	8,44	6,45
q <sub>m</sub>	50,0	144	108	23,3	325	247
N	2,67	1,94	1,21	0,002	1,06	1,51
$\sigma^2$	26,3	10,3	9,4	284	6,45	31,6
Ізотерми Тоха						
K	0,29	0,22	0,22	0,04	0,23	0,085
$\sigma^2$	4,75	10,5	4,63	0,69	9,59	5,38
q <sub>m</sub>	49,6	145	108	24,8	269	240
N	5,3	2,57	1,31	3,17	1,32	2,26
$\sigma^2$	13,9	18,1	11,6	16,5	8,82	25,5
Ізотерми Радке-Праузнітца						

Таблиця 4.2 – продовження						
K	0,15	0,05	0,17	0,0003	0,21	0,015
$\sigma^2$	5,84	11,9	4,89	1,16	11,1	6,14
q <sub>m</sub>	118	675	155	371	340	1580
N	1,38	2,02	1,14	6,01	1,07	2,80
$\sigma^2$	48,1	19,9	12,8	26,0	11,1	25,7
Ізотерми Марчевського – Яронца						
K	0,77	0,58	0,74	0,09	0,59	0,16
$\sigma^2$	1,72	4,94	3,29	0,36	5,27	7,9
q <sub>m</sub>	39,3	119	56,8	25,7	184	247
M	3,22	2,49	2,04	1,63	1,78	1,51
$\sigma^2$	2,7	6,42	6,95	5,07	4,69	3,16
N	3,12	2,42	2,23	1,61	1,68	1,00
Ізотерми Дубініна-Радущкевича						
K	0,075	0,53	0,335	0,0016	0,02	0,02
$\sigma^2$	5,28	9,7	4,62	0,55	13,6	6,51
q <sub>m</sub>	52,6	161	101	24,7	271	1580
N	0,43	0,45	0,31	0,55	0,25	0,46
$\sigma^2$	45,3	15	10,8	5,61	11,1	32,4
Ізотерми Фрейдліха						
K	52,2	47,1	27,7	2,59	77,6	50,3
$\sigma^2$	9,01	30,1	11,6	2,72	37,7	31,7
q <sub>m</sub>	52,2	53,9	112,53	0,017	3,35	2,51
$\sigma^2$	99,7	93,03	34,8	284	40,3	92,2
Ізотерми Редліха-Петерсона						
K	0,15	0,21	0,18	0,03	0,21	491
$\sigma^2$	5,84	11,5	4,89	0,98	10,8	5,82
q <sub>m</sub>	118	281	155	47,4	325	447
N	1,38	1,35	1,09	1,57	1,06	1,40
$\sigma^2$	48,1	19,3	12,4	21,8	10,4	25,7

Таблиця 4.2 – продовження						
Ізотерми біосорбційні						
K	3,27	4,36	4,27	2,75	4,01	16,4
$\sigma^2$	2,28	5,87	4,25	12,4	8,44	6,45
$q_m$	50,0	144	108	4,26	270	2,47
N	2,67	1,94	1,21	0,31	1,21	0,73
$\sigma^2$	26,3	10,3	9,4	283	6,45	35,5

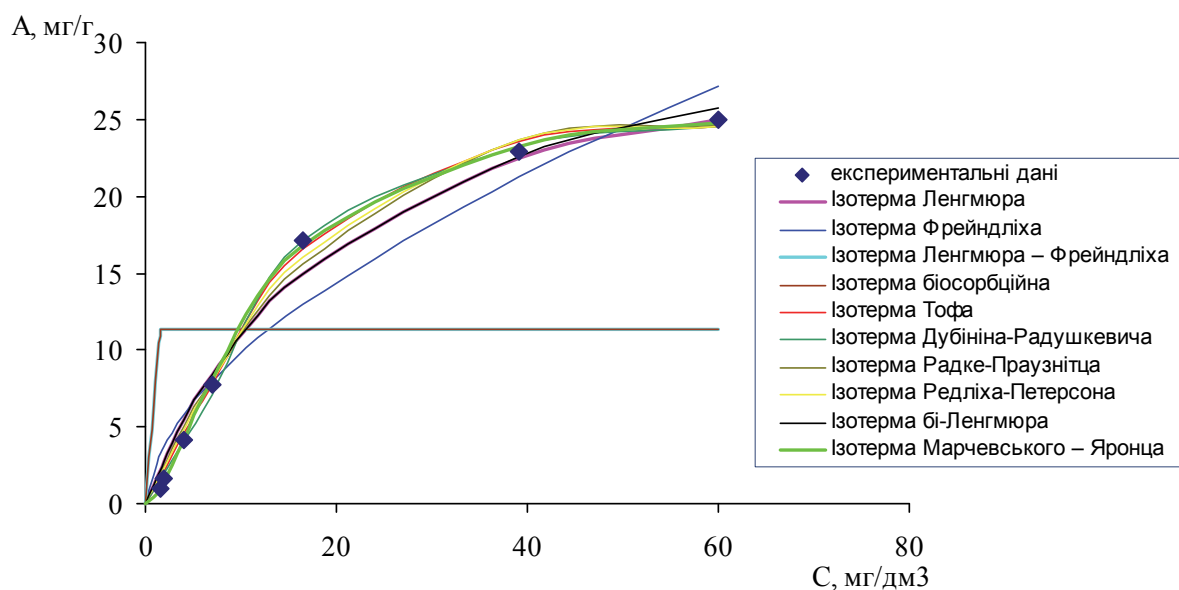


Рисунок 4.8– Ізотерми сорбції дизельного палива на природній глині

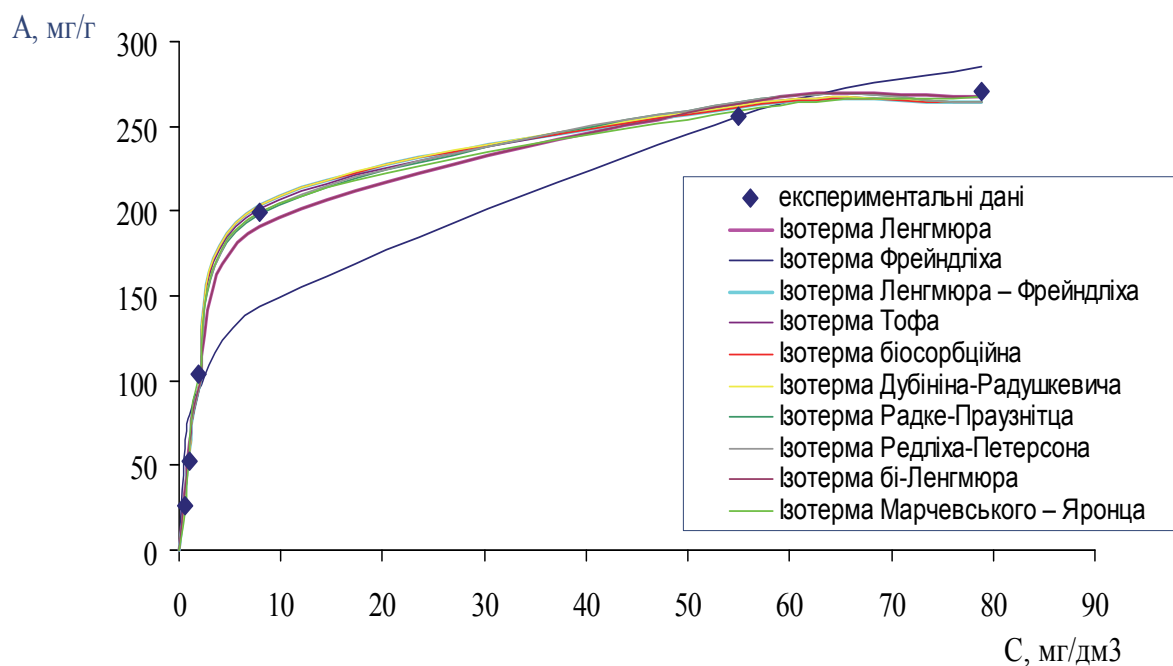


Рисунок 4.9 – Ізотерми сорбції дизельного палива на модифікованій глині

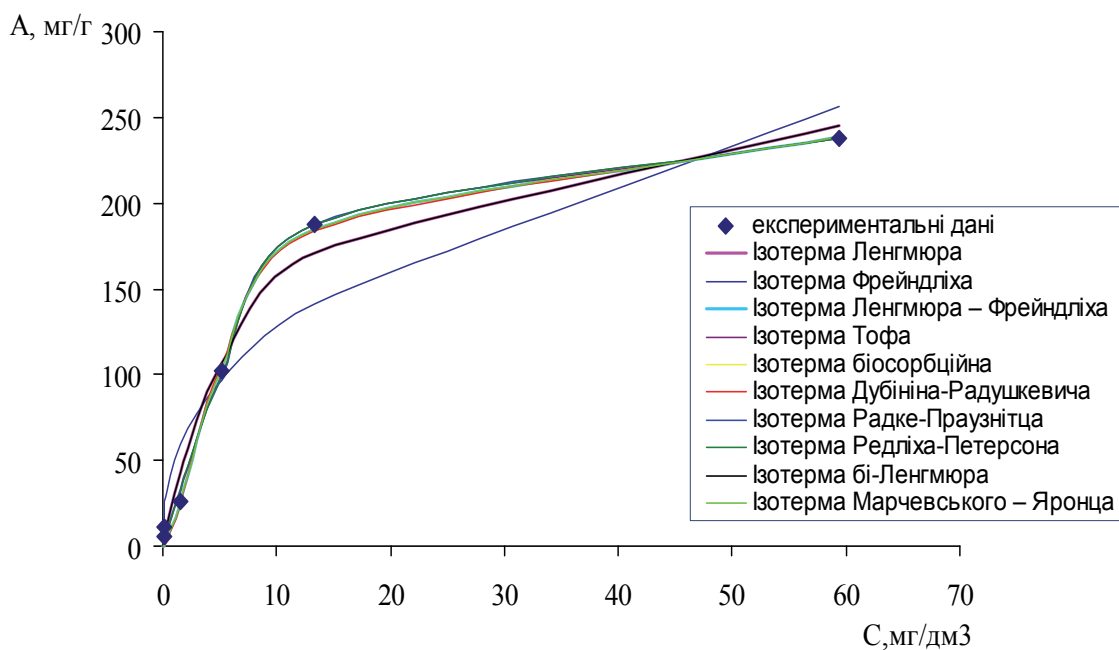


Рисунок 4.10 – Ізотерми сорбції дизельного палива черепашником

Адсорбційна активність досліджуваних сорбентів в процесі вилучення нафтопродуктів з води для заданих концентрацій зменшується в ряді модифікована бентонітова глина – черепашник – природна глина, що зумовлено природою нафтопродукту та фізико-хімічними властивостями сорбентів.

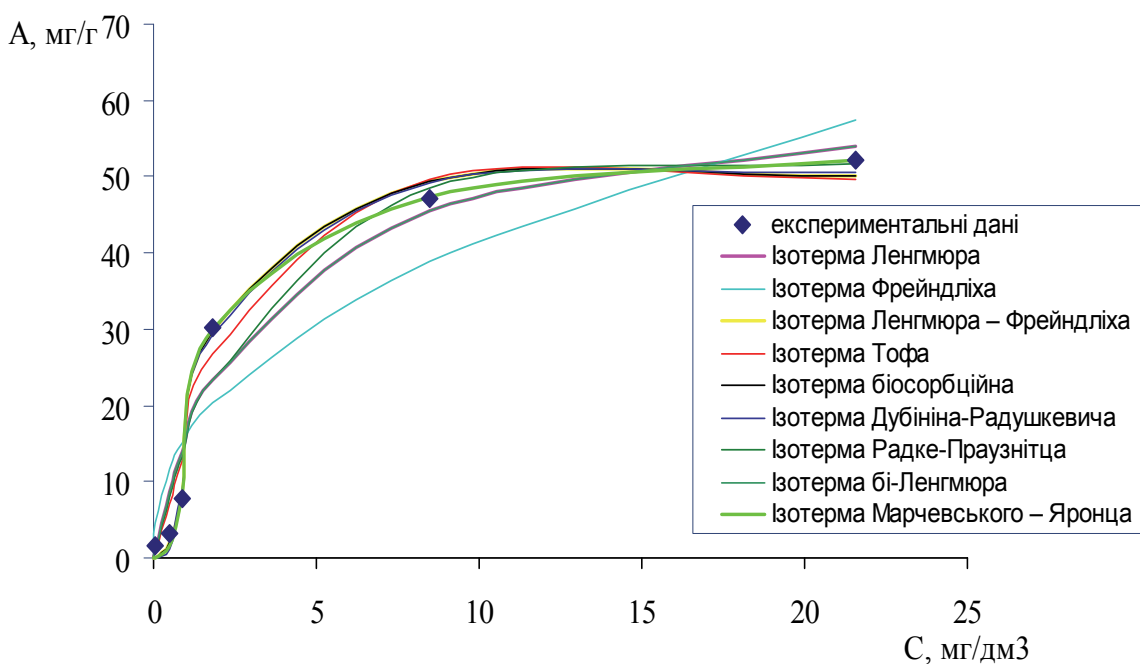


Рисунок 4.11 – Ізотерми сорбції нафти на природній глині

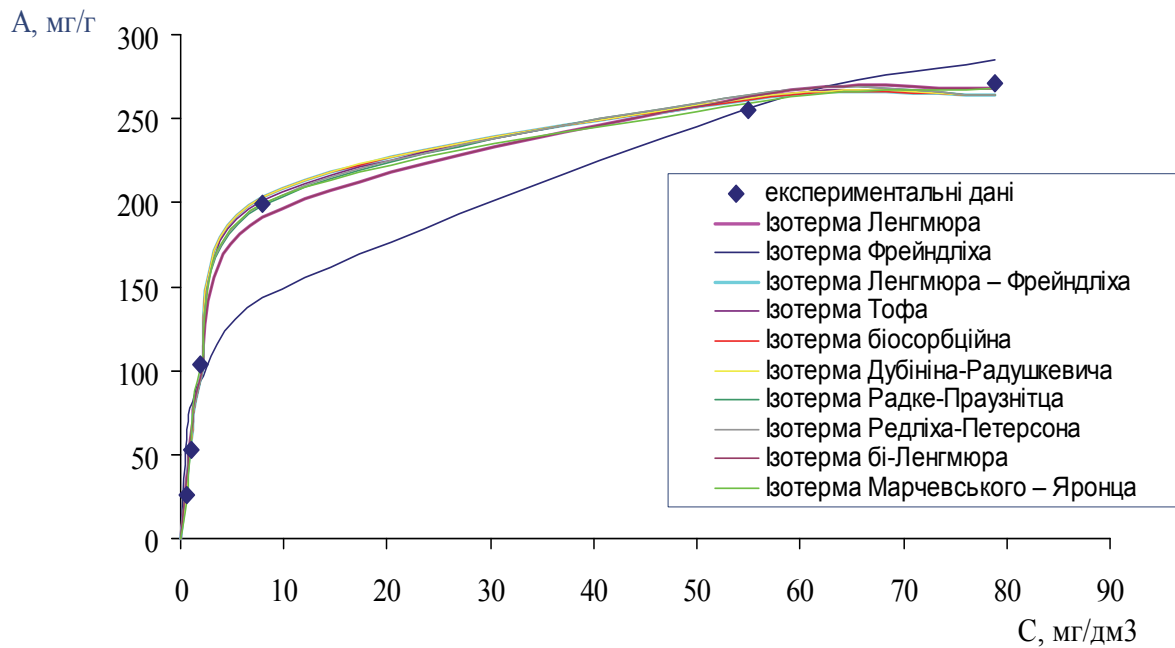


Рисунок 4.12–Ізотерми сорбції нафти на модифікованій глині

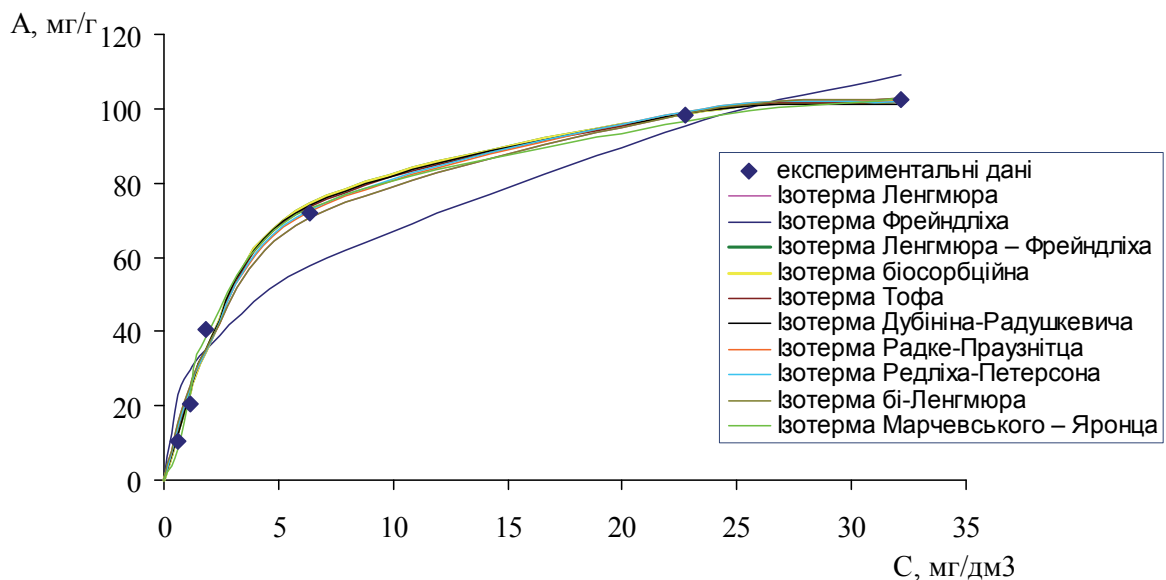


Рисунок 4.13– Ізотерми сорбції нафти черепашиком

Рівняння Марчевського- Яронца описується залежністю:

$$q_e = \frac{q_m (K_M C_e)^{m_M}}{1 + (K_M C_e)^{n_M}} \quad (4.6).$$

Рівняння враховує значення константи рівноваги, коефіцієнту, що враховує гетерогенність процесу (n) та коефіцієнту m, що характеризує черговість заповнення моношарів. Значення константи рівноваги для всіх випадків характеризується однаковим порядком, що вказує на приблизно

однакову спорідненість як нафти так і дизпалива до поверхні сорбенту. Одночасно спостерігаються значні розходження у значеннях максимальної сорбційної ємності матеріалів: для нафтопродуктів вона збільшується у ряду: природна глина – черепашник – залізовмісна глина; у випадку з дизпаливом спостерігається така ж сама залежність. Підвищення сорбційної ємності, в першу чергу, спричинено активуванням поверхні глинистого сорбенту.

Якщо ж порівнювати значення  $g_{\max}$  для природної глини та модифікованого продукту (ПГ та ЗГ), то спостерігається залежність підвищення сорбційної ємності у випадку зниження коефіцієнтів  $m$  та  $n$  та їх сумарних значень. З цього випливає, що сорбційна ємність матеріалів підвищується у випадку зниження гетерогенності процесу та у випадку максимального поглинання верхніми шарами сорбенту. Порівняння параметрів сорбції дизпалива та нафти показує, що для дизпалива коефіцієнти  $n$  та  $m$  значно нижчі, тому вища спорідненість сорбенту до сорбованих компонентів та більша сорбційна здатність поверхні. Що можна пояснити наступним чином: менша кількість компонентів органічного походження та їх простіша будова (а дизельне паливо є лише однією з фракцій нафти температурного інтервалу 180—350°C, представлена переважно аренами) сприяє вищій енергії взаємодії адсорбату з поверхнею адсорбенту.

Таким чином, проведені дослідження довели залежність сорбційної ємності від стану поверхні та від адсорбованих компонентів, їх можливості взаємодіяти з існуючими адсорбційними центрами та додатково утвореними у результаті модифікації.

Співставлення ізотерм адсорбції за допомогою теоретичних ізотерм та експериментальних даних показало, що найкраще корелюють моделі Марчевського - Яронца ( $R^2=0,999$ ), та Тоха ( $R^2=0,994-0,999$ ), що вказує на доцільність їх використання.



Відповідність експериментальних даних три параметричним ізотермам мономолекулярної адсорбції свідчить про те, що сорбція відбувається з утворенням молекулярних шарів з найвищою активністю верхнього шару.

Розраховані коефіцієнти моделі Марчевського – Яронца вказують на більшу спорідненість дизпалива до використаних сорбентів. Загалом нижче значення гетерогенності поверхні та підвищення енергії поглинання її верхнього шару досягається в результаті модифікації сорбентів та сприяє підвищенню сорбційної здатності.

#### 4.4. Дослідження сорбції нафтопродуктів з поверхні води гідрофобізованими сорбентами (3 стадія інтегрованої технології, варіант очищення поверхневих вод)

Для досліджень було використано три дослідні зразки: природну бентонітову глину, бентонітову глину, модифіковану хлоридом заліза(III) і черепашник. Дисперсність всіх зразків складала 0 - 0,25мм. Для визначення оптимального рівня добавки гідрофобізатора проводили дослідження на природному бентоніті. Дані досліджень представлені на рис.4.14.

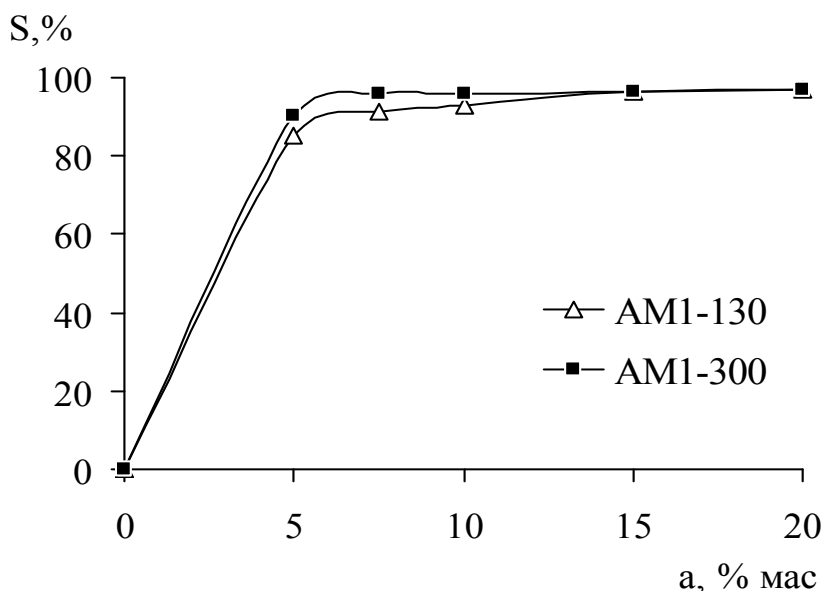


Рисунок 4.14– Залежність ступеня гідрофобізації глинистого сорбенту від відсоткового вмісту орисілу

Дослідження показали (рис. 4.14), що за умови введення в систему 5% гідрофобізуючого агенту ступінь гідрофобізації бентоніту досягає 90,5%. Визначено, що найбільш оптимальні кількості гідрофобізатора складають 10% і 15% мас. для АМ1-300 та АМ1-130 відповідно (ступінь гідрофобізації досягає 98%). Оскільки вартість використаних гідрофобізаторів приблизно однакова, оптимальною кількістю гідрофобізуючого агенту слід вважати 10% мас. марки АМ1-300. За аналогічною методикою в подальшому проводили гідрофобізацію усіх дослідних зразків.

**4.4.1. Дослідження сорбційної ємності сорбентів.** Дослідні зразки сорбентів дослідженні в лабораторних умовах щодо їх сорбційної ємності до нафтопродуктів (НП) (дизельне паливо, сира нафта). Результати наведені в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 – Агломерація нафтових плям в процесі сорбційного очищення гідрофобізованими сорбентами

Гідрофобізований сорбент	НП	Співвідношення сорбенту: НП	Концентрація НП у воді, мг/дм <sup>3</sup>		Ступінь очищення, %
			До очищення	Після очищення	
Природна глина	Дизельне паливо	1 : 1,17	1330	0,95	99,9
Модифікована глина		1 : 1,30	1333	1,01	99,9
Черепашник		1 : 1,0	1340	2,50	99,8
Природна глина	Нафта	1 : 1,0	1334	1,80	99,8
Модифікована глина		1 : 1,25	1332	1,50	99,8
Черепашник		1 : 0,70	1342	2,02	99,8

Як видно з таблиці, найкращу сорбційну здатність щодо нафтопродуктів має гідрофобізований сорбент на основі модифікованої бентонітової глини.

Дослідження показали, що гідрофобізовані сорбенти добре очищують поверхню води. Ступінь очищення досягає 99,8%. В результаті сорбції утворюються стійкі агрегати, які видаляються з водної поверхні механічним способом (рис. 4.15). Сорбент ліквідує небезпеку повторного забруднення водойм в результаті десорбції нафтопродуктів і нагромадження їх у донних відкладеннях.

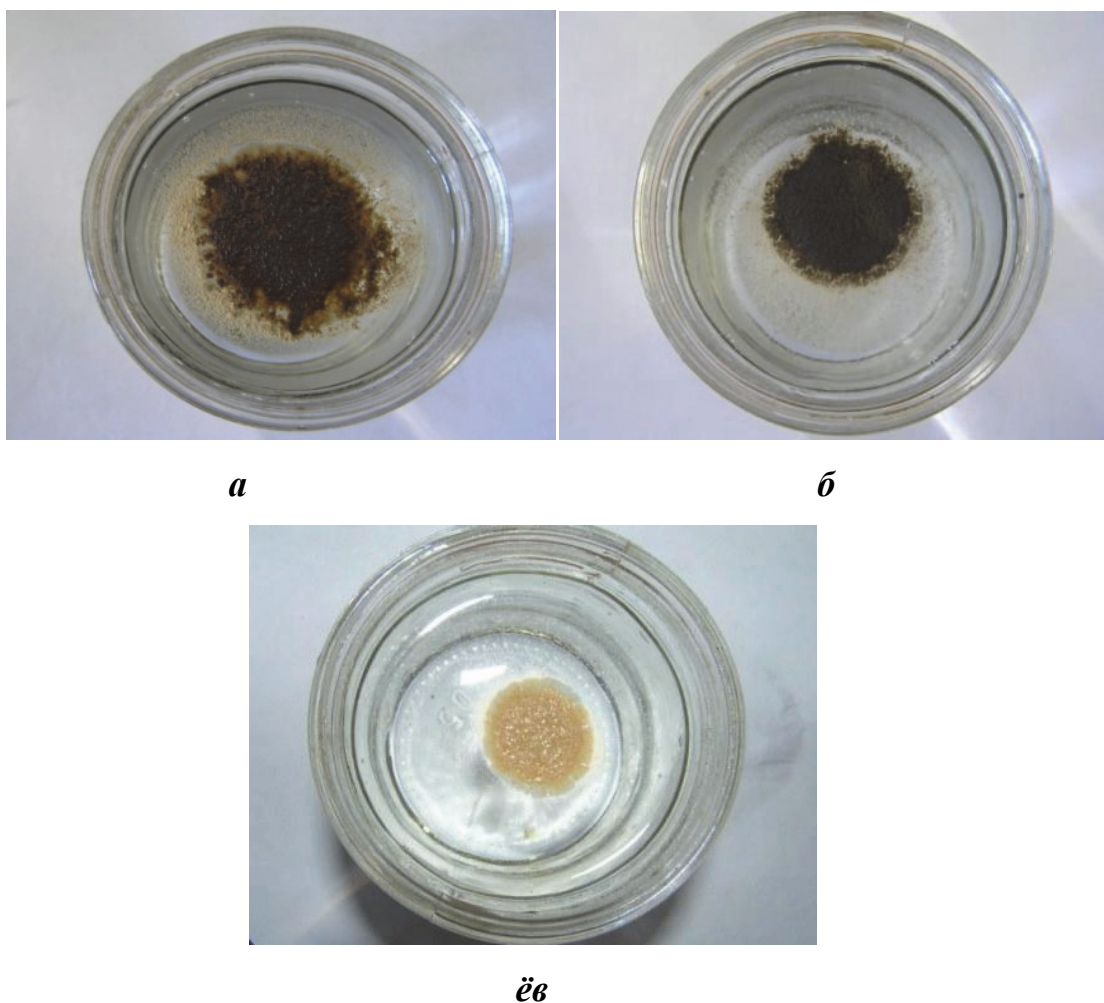


Рисунок 4.15 – Агломерація нафтопродуктів дисперсними сорбентами:  
(а) природна бентонітова глина; (б) залізовмісна глина; (в) черепашник

**4.4.2. Залежність сорбційної ємності від фракційного складу та вмісту гідрофобізатора.** Сорбцію нафтопродуктів з водної поверхні проводили до повної локалізації нафтової плями.

Як видно з таблиці 4.4, із збільшенням дрібнодисперсної фракції сорбційна ємність сорбентів щодо нафтопродуктів зростає, оскільки при

цьому відповідно зростає і питома поверхня сорбентів. Сорбційна ємність в межах однієї фракції вища відносно дизельного палива, ніж відносно сирої нафти, що пояснюється фізико-хімічними характеристиками сорбентів та складом нафтопродукту.

Таблиця 4.4–Залежність сорбційної ємності сорбенту від фракційного складу

Гідрофобізований сорбент	Сорбційна ємність, г/г сорбенту			
	d < 1,25мм		d = 1,25-2,5мм	
	Диз.паливо	нафта	Диз.паливо	Нафта
Природна глина	1,17	1,0	0,85	0,83
Модифікована глина	1,3	1,25	1,0	0,8
Черепашник	1,0	0,7	0,63	0,6

На рис. 4.16 – 4.18 наведено результати досліджень, які показують вплив пірогенного кремнезему у складі сорбентів на їх сорбційну ємність щодо нафтопродуктів.

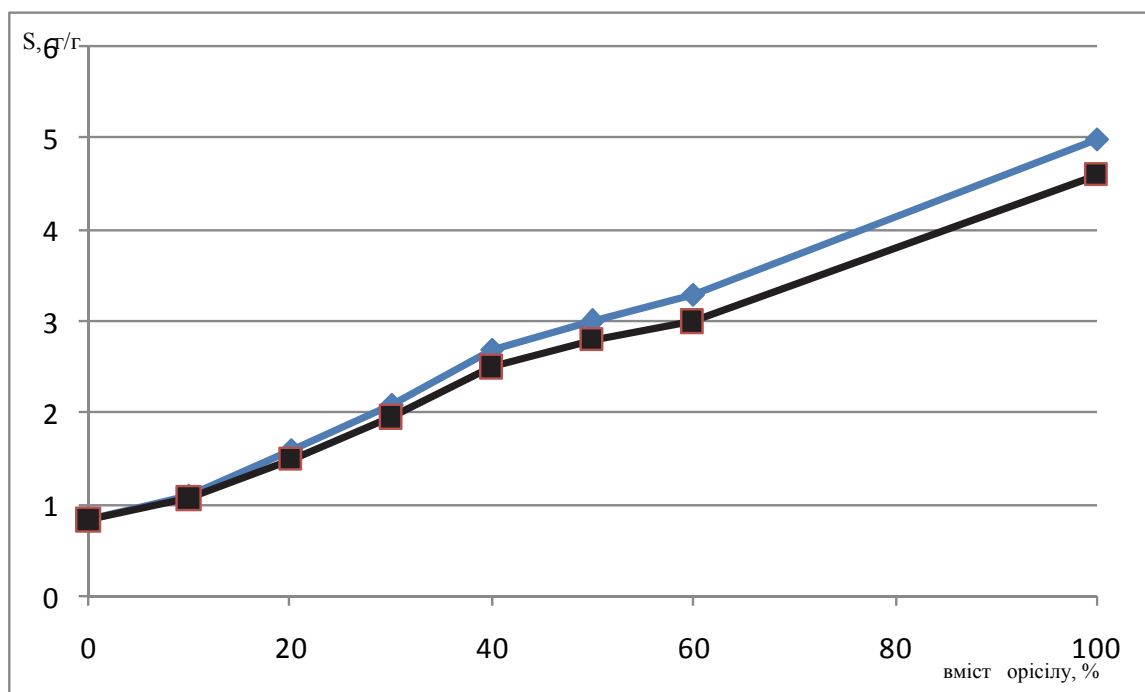


Рисунок 4.16– Залежність сорбційної ємності природної глини від вмісту гідрофобізатора (орісілу AM1-300): —◆— дизпаливо; —■— сира нафта.

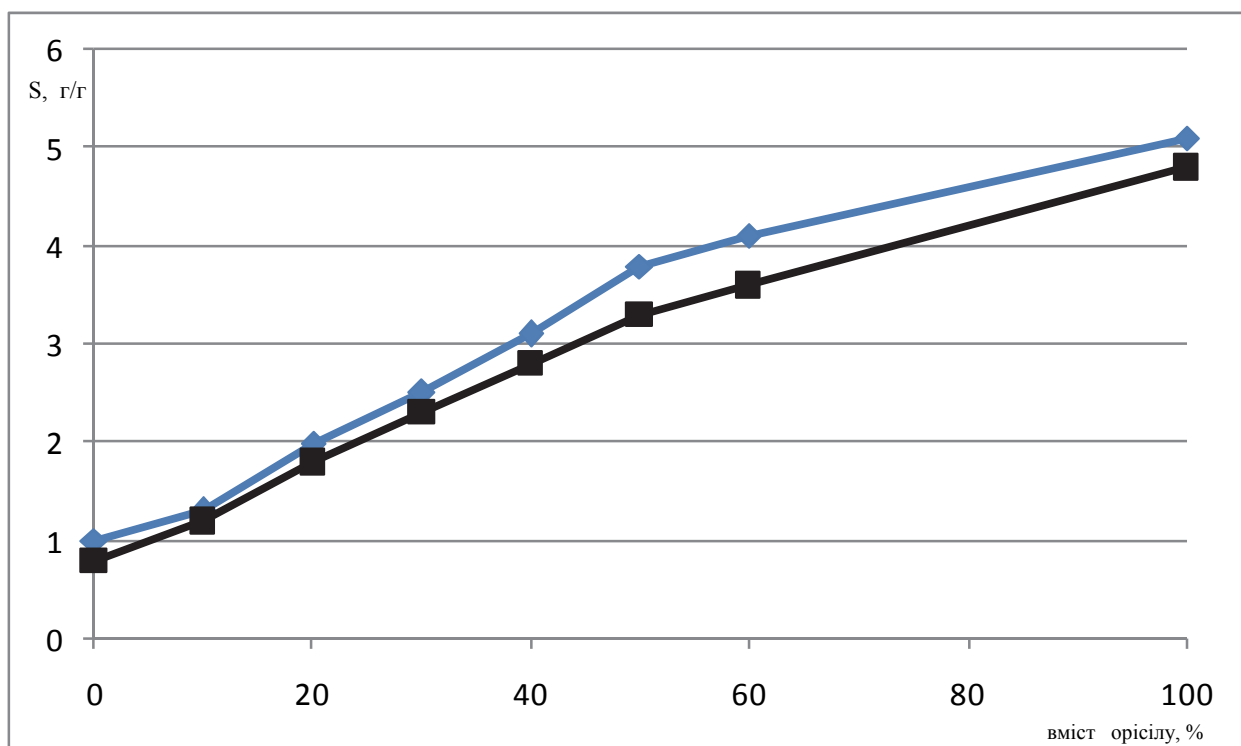


Рисунок 4.17– Залежність сорбційної ємності залізовмісної глини від вмісту гідрофобізатора (орісіл АМ1-300): —◆— дизпаливо; —■— сира нафта.

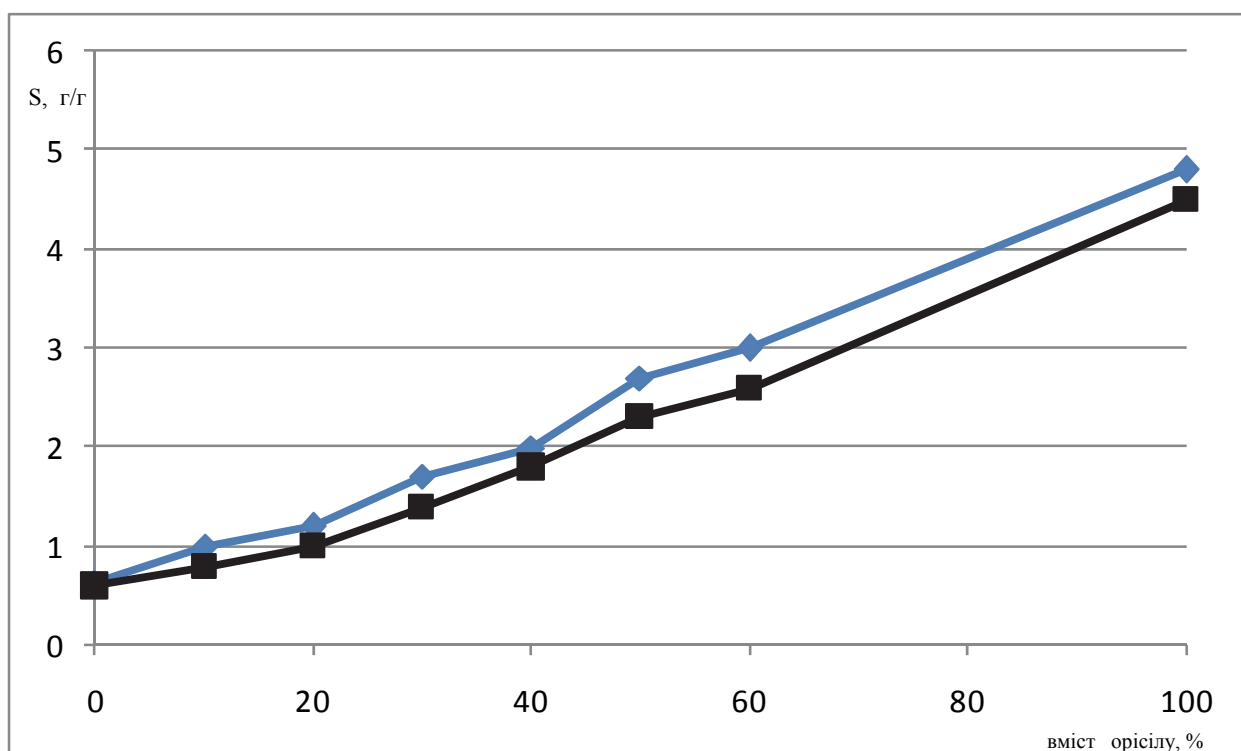


Рисунок 4.18 – Залежність сорбційної ємності черепашника від вмісту гідрофобізатора (орісіл АМ1-300): —◆— дизпаливо; —■— сира нафта.

Досліджені гідрофобні сорбенти за зменшенням їх сорбційної ємності щодо нафтопродуктів можна розмістити в ряд: залізовмісна глина– природна глина– черепашник. Сорбція проходить за рахунок адсорбції нафтопродуктів на розвинутій поверхні гідрофобного сорбенту. Із збільшенням кількості пірогенного кремнезему у сорбенті сорбційна ємність зростає, внаслідок збільшення дисперсності та питомої поверхні сорбенту.

Перевагою запропонованих сорбентів є те, що для сорбції нафтопродуктів використовуються дешеві природні матеріали – широко розповсюджені карбонатомісні бентонітові глини, зокрема відвали пустої породи в районі видобутку сірки кар’єрним методом, та відходи видобутку будівельного каменю (черепашника), а як гідрофобізатор– продукт крупнотонажного синтезу – модифікований диметилдихлорсиланом високодисперсний пірогенний кремнезем марки АМ1-300 (ТУ У24.1-31695418-002:2008–2008.). Синтез гідрофобних високодисперсних сорбентів на основі природної сировини не потребує використання складної технології та значних матеріальних затрат і може бути реалізований в крупнотонажному масштабі. Це дозволить використовувати запропоновані сорбенти в процесах очищення природних водойм від нафтопродуктів.

#### **4.5. Принципи реалізації інтегрованих технологій очищення поверхневих та стічних вод від нафтопродуктів дисперсними сорбентами**

**4.5.1. Технологія очищення стічних вод, забруднених нафтопродуктами.** Для очищення стічних вод від нафтопродуктів використовують механічні, фізико-хімічні, хімічні та біологічні методи. З механічних методів практичне значення мають відстоювання, центрифугування та фільтрування; з фізико-хімічних – флотація та сорбція; з хімічних – хлорування та окиснення озоном [23-24].

Оскільки склад нафтовмісних забруднень не є постійним, а згідно із санітарними вимогами ступінь очищення повинна бути високою (ГДК = 0,05мг/дм<sup>3</sup>), в технологічних схемах очисних станцій використовують

комбінацію різних методів [158]. Загальну схему технологічного очищення стічних вод від нафтопродуктів наведено на рис. 4.19.

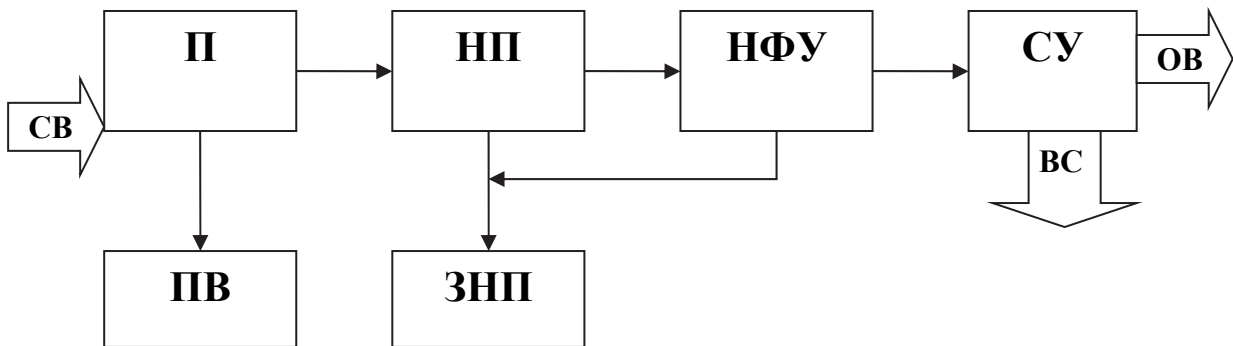


Рисунок 4.19 – Схема технологічного процесу очищення стічних вод від нафтопродуктів:

П – пісковловлювач;

НП – нафтопастка;

НФУ – напірно-флотаційна установка;

СУ – сорбційна установка;

ПВ – майданчик для відстоювання;

ЗНП – збірник вловлених нафтопродуктів.

Забруднена нафтопродуктами вода поступає на пісковловлювач для видалення важких мінеральних домішок. Потім стічні води направляються у нафтопастку, де видаляється основна маса грубодисперсних та, частково, емульговані нафтопродукти (вміст нафтопродуктів зменшується в 10 разів). Далі частково очищена вода направляється на напірно-флотаційну установку, де видаляється основна маса емульгованих нафтопродуктів. Після флотації стічна вода поступає в реактор, в який подають сорбент. Одержану суспензію подають у відстійник для розділення фаз, звідки відпрацьований сорбційний матеріал направляється на утилізацію, а очищена вода – у технологічний процес.

Сорбційний метод очищення використовується для глибокого очищення води від нафтопродуктів, які знаходяться в тонкоемульгованому та

розчиненому стані. Для адсорбційного очищення стічних вод, забруднених нафтопродуктами з використанням порошкоподібного сорбційного матеріалу можна застосувати відому схему з механічним перемішуванням (рис.4.20).

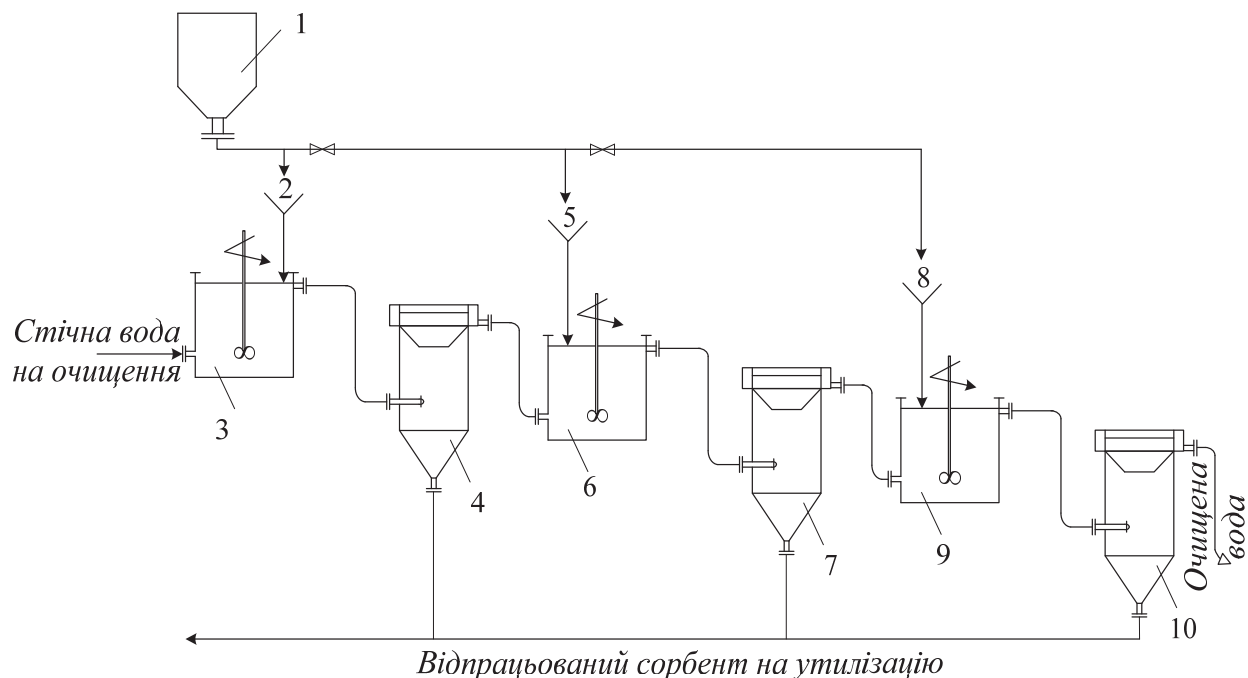


Рисунок 4.20 – Принципова технологічна схема триступеневої адсорбційної установки для очищення забруднених нафтопродуктами вод порошкоподібним сорбентом:

- 1, 4, 7 – дозатор сорбенту;
- 2, 5, 8 – реактор з мішалкою;
- 3, 6, 9 – гідроциклон.

Використання багатоступневих адсорбційних установок з механічним перемішуванням дозволяє суттєво знизити витрату адсорбенту в результаті більш повного використання його адсорбційної ємності.

Апарати в таких установках можуть бути з еліптичним, конічним або плоским днищем. Зважування твердих частинок, які знаходяться на дні апарату, відбувається під впливом піднімальної сили, що виникає в результаті різниць швидкостей обтікання частинки на нижній та верхній її гранях. Частинка, яка відірвалася від дна захоплюється потоками рідини і знаходиться в об'ємі апарату у зваженому стані.



Порошкоподібний глинистий сорбент з бункера 1 дозатором 2 подають у реактор 3 в кількості, необхідній для зниження концентрації НП від початкової  $C_0$  до концентрації  $C_1$ . За допомогою перемішуючого пристрою сорбційний матеріал диспергується в об'ємі рідини. Потім суспензію подають для розділення фаз у гідроциклон 4 (як альтернативу можна використовувати відстійники). З гідроциклону частково очищена вода поступає на другу стадію очищення в реактор 6, куди дозатором 5 подається сорбент в кількості, необхідній для зниження концентрації від  $C_1$  до  $C_2$ . Суспензія з реактора 6 подається в гідроциклон 7, звідки вода поступає на кінцеву стадію очищення в реактор 9, куди дозатором 8 подається сорбент в кількості, необхідній для зниження концентрації від  $C_2$  до допустимої в очищеній воді. Суспензію подають у гідроциклон 10 для розділення фаз. Очищена вода може повторно направлятися у технологічний процес, а відпрацьований сорбент з гідроциклонів 4, 7 та 10 направляється на утилізацію.

В технологічних розрахунках найбільш важливим параметром є витрата адсорбенту  $Q$ , необхідна для очищення води до заданої концентрації за різної кількості ступеней очищення [245].

В основі розрахунку кількості сорбенту, необхідної на кожній стадії очищення в статичних умовах, покладено залежність:

$$m \cdot a_n + Q \cdot C_n = Q \cdot C_0, \quad (4.7),$$

де  $m$  – необхідна витрата сорбенту, кг;

$a_n$  – величина адсорбції, яка досягається на  $n$  – ій ступені каскаду реакторів;  $Q$  – об'єм води, яка очищається, м<sup>3</sup>;

$C_n$  – концентрація НП після  $n$  – го ступеня каскаду реакторів;

$C_0$  – початкова концентрація НП у воді.

Для одноступеневої установки витрата сорбенту визначається з рівняння:

$$m = Q(C_0 - C_n) / a_n. \quad (4.8).$$

Для багатоступеневої установки витрата сорбенту, яка вводиться на кожній ступені, розраховується за рівнянням:

$$m_n = \frac{C_n \cdot Q}{a_n} \sqrt[n]{\frac{C_0}{C_n} - 1}. \quad (4.9).$$

Розрахунок параметрів для одно- та триступеневої установок сорбційного очищення наведено в таблиці 4.5.

Таблиця 4.5 – Результати розрахунку параметрів для одно- та триступеневої установок сорбційного очищення стічних вод від нафтопродуктів в статичних умовах з використанням модифікованого сорбенту для 1м<sup>3</sup> забрудненої води

Ступень	Витрата сорбенту, г	Концентрація дизельного палива у воді, мг/дм <sup>3</sup>	
		Сп, мг/дм <sup>3</sup>	Ск, мг/дм <sup>3</sup>
1	229,4	80	16
2	106,1	16	1
3	42	1	0,1
Триступенева установка	377,5	80	0,1
Одноступенева установка	15980	80	0,1

Як видно з розрахунку, використання триступеневої установки дозволить суттєво знизити витрату сорбенту (в 42 рази) в порівнянні з одноступеневою.

**4.5.2. Технологія очищення поверхневих вод від нафтопродуктів із застосуванням гідрофобізованих сорбентів.** Очищення поверхневих вод від нафтопродуктів із використанням гідрофобізованих сорбентів доцільно проводити за алгоритмом наведеним на рис. 4.21.

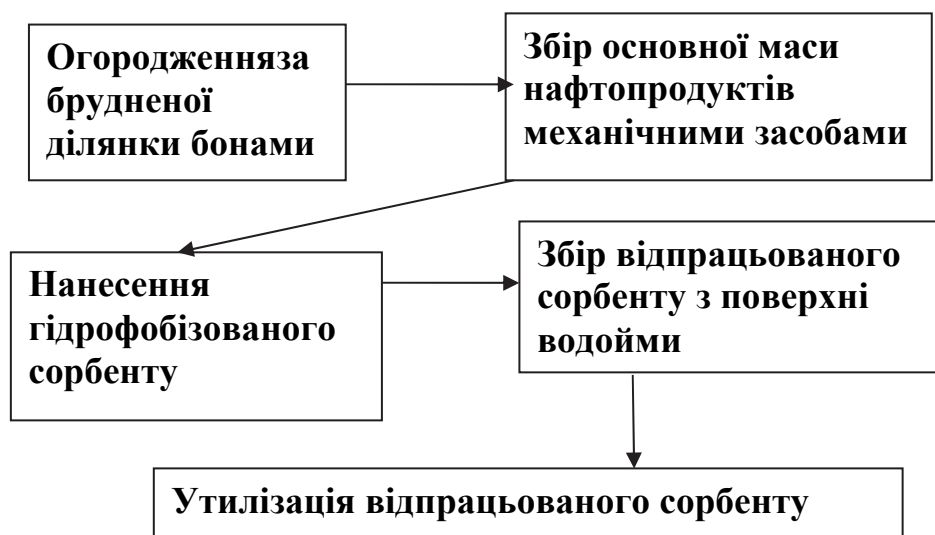


Рисунок 4.21 – Алгоритм очищення природних водойм гідрофобізованими сорбентами.

На першому етапі нафтову пляму огороджують бонами для запобігання подальшого розтікання нафти. За значних об'ємів забруднення необхідно перед сорбційним очищенням проводити збір нафтопродуктів механічними засобами. Після цього проводиться сорбційне очищення шляхом нанесення на забруднену поверхню гідрофобізованого сорбенту. Для цього використовують судна, катери, гелікоптери та інші засоби з розпилюючими установками [246].

Поглинання нафтопродуктів гідрофобізованими карбонатомісними сорбентами на основі природної бентонітової глини та черепашника проходить, як показали дослідження, протягом 5 – 10 хв.

Поглинувши нафтопродукт, сорбент утворює на поверхні водойми агломерати, які видаляються з її поверхні механічними засобами. Для цього використовуються трали, сміттєзбиральні судна, гаманцеві неводи, скімери, а також, в деяких випадках, підганяють відпрацьовані матеріали до берега і вибирають на транспортерну стрічку [247].

#### 4.6. Шляхи утилізації відпрацьованих сорбентів

Існує декілька варіантів використання нафтовмісного шламу. Одним із шляхів є використання таких шламів у виробництві дорожнього покриття у

вигляді пластифікуючої добавки. Асфальтобетон являє собою суміш бітуму, кам'яного матеріалу, піску та мінерального порошку [248]. Оскільки сорбент складається з мінеральної сировини (черепашник, глина), відпрацьований сорбент, після попередньої підготовки (механічне зневоднення) [249–251], можна використати як добавку до мінерального порошку. Завдяки своїм структурним властивостям, така добавка буде сприяти покращенню якості автомобільних доріг забезпечувати кращу адгезію компонентів асфальтобетонної суміші.

Найбільш ефективним використанням відпрацьованих сорбентів є введення їх як ефективної добавки в шихту для виробництва керамзиту [249]. Враховуючи, те що у відпрацьованій глини, яка поглинула смоли та асфальтени, збільшується пластичність, її використовують як сировину для приготування керамзиту. Дослідження [251] показали, що при кількості органо-мінеральних добавок в шихті, рівній 1%, середня густина зерен керамзиту в куску знижується з 0,95 до 0,5 мг/дм<sup>3</sup>. На основі такої сировини в промислових умовах одержують заповнювачі високих марок. Використання відпрацьованої глини дозволить підвищити міцність керамзиту за рахунок формування більш рівномірної дрібнопористої структури.

Часто заводи керамзитового гравію працюють на суглинковій сировині, яка володіє слабкою здатністю до спучування в короткому інтервалі температур 1160...1180°C, що ускладнює процес обпалу и одержання керамзиту відповідної якості. В якості таких добавок, які б змогли збільшити коефіцієнт спучування, можуть слугувати відпрацьовані сорбенти на основі бентонітової глини, внаслідок наявності в них органічної фази, яка буде вигорати і збільшувати температурні границі процесу обпалу.

Введення в систему відпрацьованих сорбентів буде сприяти збільшенню пластичності мас, зниженню вологості, підвищенню пористості та міцності готового продукту, а також економії енергетичних затрат на випалення.

#### 4.7. Висновки до розділу 4

Виходячи із проведених досліджень, запропоновані сорбенти за зменшенням їх сорбційної ємності щодо нафтопродуктів можна розмістити в ряд: залізовмісна глина – черепашник – природна глина.

Визначено оптимальні параметри для сорбентів, які становлять:

- співвідношення «тверда фаза - рідина» для залізовмісного сорбента –  $T : P \geq 1 \text{ г/дм}^3$ ; для черепашника –  $T : P \geq 4 \text{ г/дм}^3$ ; для природної глини –  $T : P \geq 10 \text{ г/дм}^3$ ;
- оптимальний час перемішування становить 1 год.;
- оптимальний діапазон температур: для природної і модифікованої глини – 20 – 40°C, для черепашника – 10 – 30°C

Проведено ідентифікацію експериментальних даних в рамках теоретичних ізотерм сорбції. Встановлено, що процес сорбції найкраще описується три-параметровими моделями на основі теорії мономолекулярної адсорбції, вилучення нафти краще описується багатопараметровою моделлю Марчевського – Яронца, що характеризує більш складні процеси сорбції., побудовані відповідні залежності та визначені основні параметри рівняння.

Досліджено сорбцію нафтопродуктів гідрофобізованими сорбентами.

Визначено, що

- оптимальний вміст гідрофобізатора становить 10% мас.
- із зменшенням фракційного складу сорбційна ємність зростає.
- найефективнішим є гідрофобний сорбент на основі модифікованої глини, сорбційна ємність якого щодо нафтопродуктів становить 1 : 2 (при 20% орісілу).

Сорбційна ємність матеріалу на основі модифікованої глини щодо нафтопродуктів становить 271 мг/г і 145,8 мг/г для дизпалива та сирі нафти відповідно. Аналогічні величини для карбонатомісного черепашника складають 238 мг/г та 102,4мг/г відповідно. Показано, що модифікування глинистої матриці значно покращує сорбційні властивості матеріалу.

Для сорбційного очищення запропоновано тріступеневу адсорбційну схему очищення нафтовмісних стоків як найбільш ефективну. Запропоновано технологію застосування гідрофобізованих сорбентів на поверхні водоєм та шляхи утилізації відпрацьованих сорбентів. Показано, що застосування бентонітової глини, модифікованої хлоридом заліза(III) дозволяє ефективно очистити нафтовмісні стоки та знизити затрати на очищення.

Основна інформація, приведена в четвертому розділі знайшла своє відображення у публікаціях [252 - 253].

## РОЗДІЛ 5

### ДОСЛІДЖЕННЯ СТАДІЙ ІНТЕГРОВАНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ АМОНІЮ З ВИКОРИСТАННЯМ ПРИРОДНИХ ДИСПЕРСНИХ СОРБЕНТІВ

Інтегрована технологія адсорбційного очищення забруднених іонами амонію промислових, або комунальних стоків складається із двох стадій (двох комбінованих і взаємопов'язаних між собою процесів):

1. Адсорбція іонів амонію природними сорбентами у апараті з мішалкою.
2. Відділення відпрацьованих сорбентів від очищеного рідинного середовища.

Параметром інтенсифікації першої стадії рідко може виступати підвищення температури – це економічно не вигідно, окрім того у випадку підвищення температури відбувається десорбція аміаку із забрудненого рідинного середовища в газову фазу, викликаючи вторинне забруднення атмосфери (герметизації технологічного обладнання також складна в реалізації та економічно не вигідна). Ефективним параметром інтенсифікації першого комбінованого процесу адсорбції (першої стадії інтегрованої технології очищення) виступає дисперсність сорбенту. Адже із збільшенням дисперсності зростає поверхня масообміну, а отже і адсорбційна ємність застосовуваного природного сорбенту.

Але для другої стадії інтегрованої технології (відділення від рідинного середовища відпрацьованого сорбенту) збільшення дисперсності призводить до збільшення часу реалізації процесу, зменшення ступеня очищення рідинного середовища від дрібнодисперсних механічних забруднень.

Важливе значення для вибору процесів інтегрованої технології мають джерело забруднення та подальших напрямків використання очищеної води. Так, комунальні та промислові стоки мають середню концентрацію іонів амонію  $40\text{мг/дм}^3$ , а агрохімічне забруднення спричиняє значно вищі

концентрації у поверхневих водах ( $70 \text{ мг/дм}^3$ ), що призводить до змін параметрів основних стадій технології ( витрати адсорбенту, час адсорбції, час осадження та ін.). Очищення питної води потребує додаткового проведення процесу знезараження води. Як правило, такий процес (УЗ, УФ – обробка), прискорює осадження відпрацьованого сорбенту.

Саме тому технологію очищення водних середовищ від амонійного азоту шляхом адсорбції на природних дисперсних сорбентах необхідно розглядати як інтегровану, а висновок про оптимальні умови її реалізації робити на основі сумісного аналізу обох комбінованих процесів (стадій інтегрованого процесу) за певних критеріїв оптимізації, які визначаються формулою (3.1).

### **5.1. Дослідження процесу адсорбції солей амонію природними дисперсними сорбентами(1 стадія інтегрованої технології)**

**5.1.1. Встановлення механізму процесу.** Теоретично розчинені у воді солі здатні адсорбуватись природними сорбентами як за механізмом хімічної сорбції (іонного обміну), так і за механізмом фізичної сорбції - адсорбції окремих молекул[232]. Для встановлення механізму сорбції іонів амонію різними типами водорозчинних солей проводили дослідження наступним чином. Приготовлений заздалегідь розчин амонійної солі заливався у герметичну ємність, куди досипався досліджуваний сорбент. Суміш періодично перемішувалась механічним способом. Тривалість настоювання вибирали завідомо достатньо великим з тим, щоб гарантовано досягти стан рівноваги. По закінченню відбирали пробу, яка аналізувалась на вміст аніону та катіону амонійної солі.

Для досліджень використовували солі  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  та  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Значення початкової концентрації солей, яке для кожної серії досліджень було однакове, вказане в таблиці 5.1. Об'єм розчину у кожному досліді складав  $150 \text{ см}^3$ , температура –  $20^\circ\text{C}$ , маса адсорбенту – 30 г. Тривалість настоювання кожної модельної суміші становив 8 діб.



Як видно з таблиці 5.1, у випадку адсорбції із розчину солей сильних кислот ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), концентрація іона хлору в розчині не змінюється, що пов'язуємо з практично повною дисоціацією солі в воді і проходженням сорбції за механізмом іонного обміну. Тому очевидно, що у цьому випадку процес відбувається за механізмом хемосорбції (іонного обміну).

Таблиця 5.1–Результати досліджень механізму процесу сорбції солей амонію природними дисперсними сорбентами

Система		Концентрація, мг/дм <sup>3</sup>			
		$(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_3)$		$\text{NH}_4\text{Cl}$	
		$\text{NH}_4^+$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Cl}^-$
1.	Вихідний розчин	70	115	70	138,7
2.	Кінцевий розчин + палигорськіт	1,15	102,6	1,15	139
3.	Кінцевий розчин + глауконіт	36	96,3	4,6	138,9
4.	Кінцевий розчин + цеоліт	0,54	103,4	відс.	138,9

У випадку ж адсорбції природними сорбентами із розчину солей, утворених слабкими кислотами, в процесі адсорбції спостерігається і зменшення вмісту іонів  $\text{CO}_3^{2-}$  в розчині, що може свідчити про часткову фізичну сорбцію недисоційованих молекул  $(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_3)$  сорбентом. Нами проводилась оцінка кількості речовини, адсорбованої за механізмом фізичної та хімічної сорбції, яка приведена на рис.5.1.

Рис.5.1 показує, основна кількість іонів амонію із розчину, створеного розчиненням  $(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_3)$  адсорбується із розчину за механізмом хімічної сорбції, і тільки незначна частина – за механізмом фізичної сорбції. Враховуючи те, що реальна вода є складною системою, в якій присутні різні типи іонів, для подальших теоретичних викладів приймаємо допущення, що всі іони амонію сорбуються за механізмом іонного обміну.

Що ж відноситься до порівняння адсорбційної ємності окремих сорбентів у відношенні до іонів амонію, то дані таблиці 5.1. свідчать, що максимальна адсорбційна ємність спостерігається у цеоліту. Для порівняння значень адсорбційної ємності за даними таблиці 5.1. побудований рис.5.2. Як свідчать дані рис.5.2, максимальна адсорбційна ємність у відношенні до іонів амонію спостерігається у випадку застосування цеоліту та палигорськїту. Проте адсорбційна ємність глауконїту також достатньо велика, що дозволяє і його рекомендувати для застосування в технологіях очищення питної води від іонів амонію. Питання вибору конкретного адсорбенту у кожному випадку повинно вирішуватись шляхом техніко-економічного аналізу можливих варіантів із врахуванням ціни сорбенту, його адсорбційної ємності відносно забруднювача, характеристики очисного обладнання.

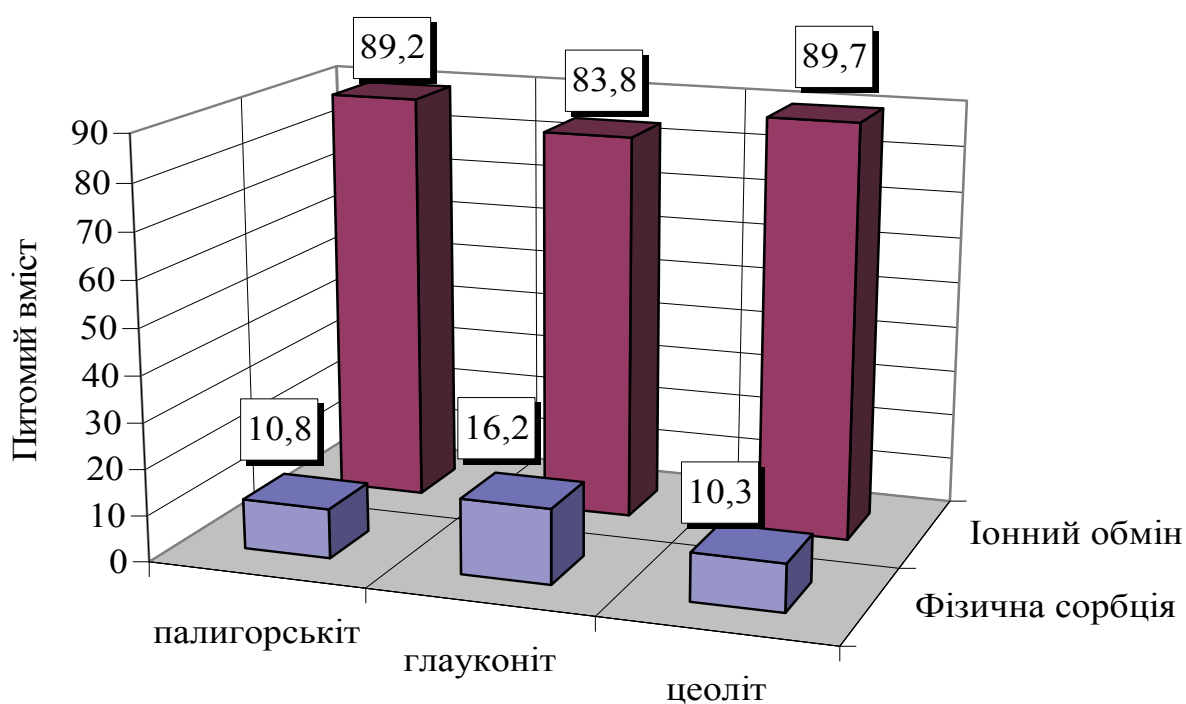


Рисунок 5.1– Питомий вміст сорбції за механізмом фізичної сорбції та іонного обміну із розчину  $(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_3)$  різними типами природних дисперсних сорбентів

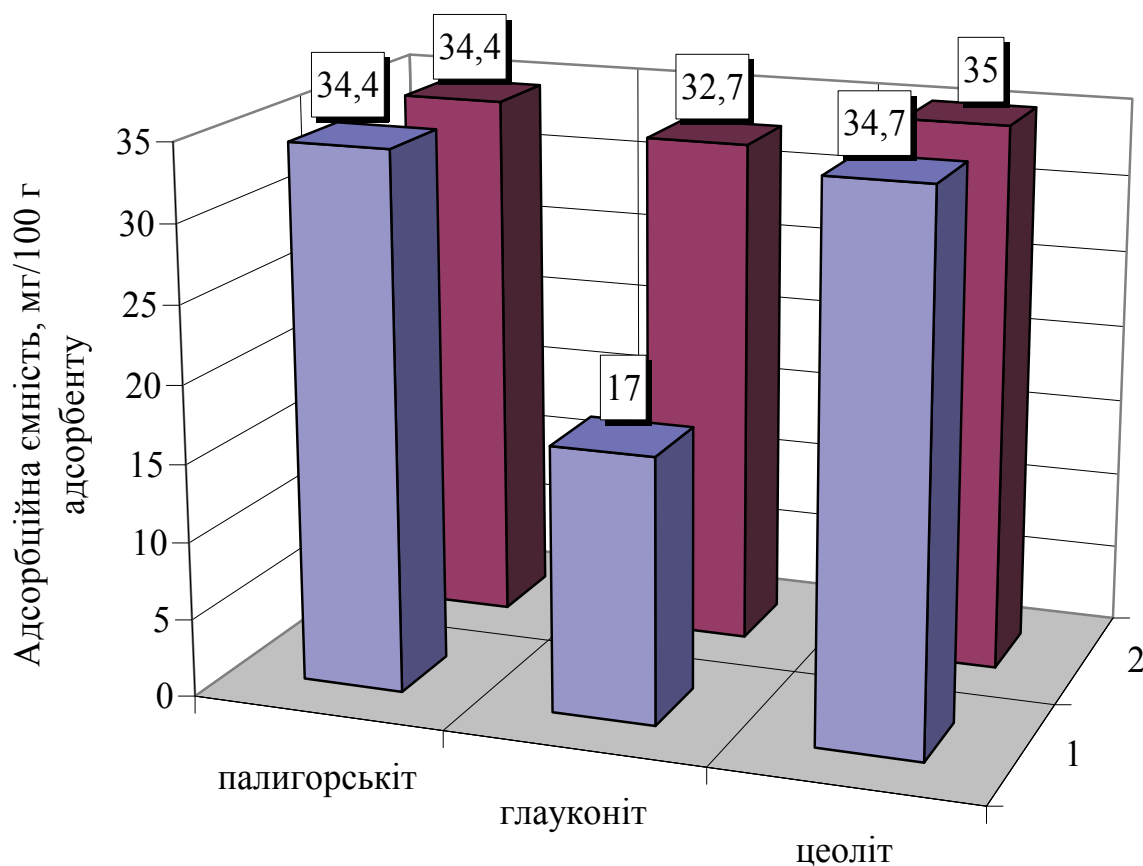


Рисунок 5.2 – Адсорбційна ємність досліджуваних природних адсорбентів у відношенні до іонів амонію, отриманих шляхом розчинення різних солей: 1-  $(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_3)$ , 2-  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Таким чином, для подальших досліджень використовували всі три досліджувані сорбенти: цеоліт, палигорськіт та глауконіт.

**5.1.2. Дослідження кінетики адсорбції.** Кінетика адсорбції іонів амонію цеолітом, глауконітом та палигорськітом за різного співвідношення тверда фаза: рідина представлені на рис.5.3 – 5.5. Процес поглинання іонів амонію у водних розчинах проводили в умовах ідеального перемішування за температури 20°C.

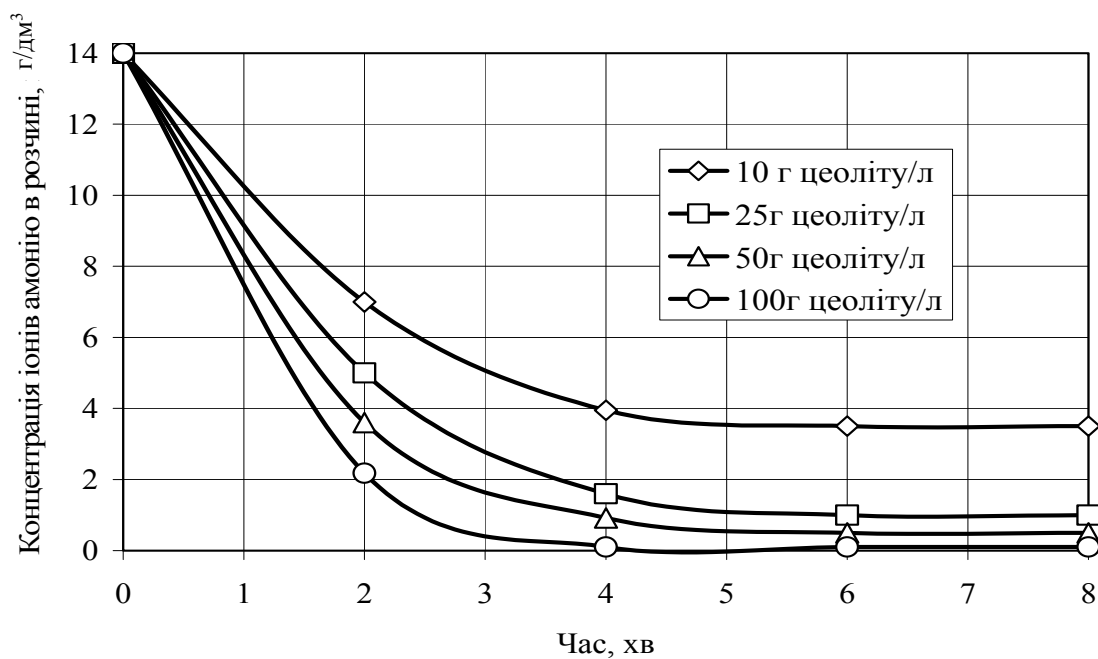


Рисунок 5.3 – Кінетика адсорбції іонів амонію природним цеолітом за різного співвідношення тверда фаза – рідина

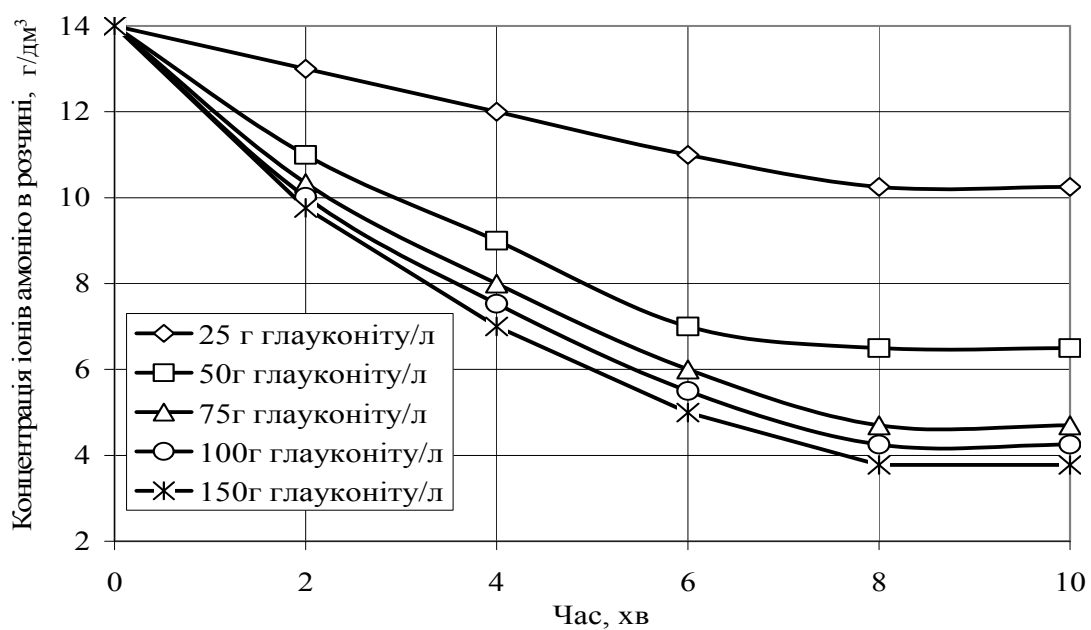


Рисунок 5.4 – Кінетика адсорбції іонів амонію глауконітом в апараті за різного співвідношення тверда фаза – рідина

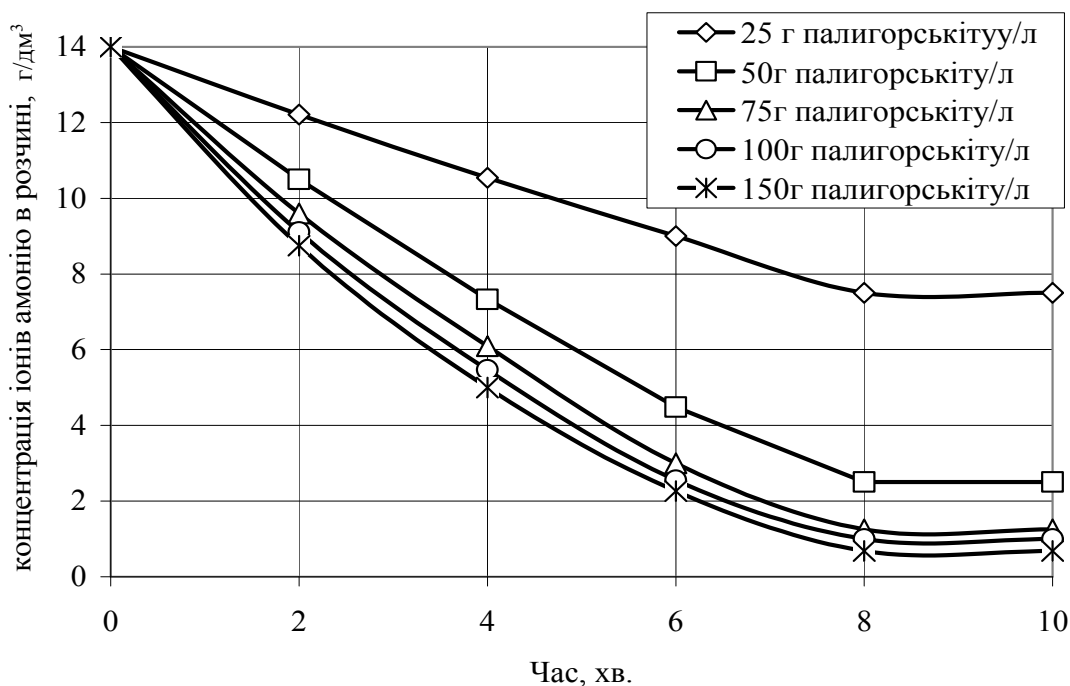


Рисунок 5.5 – Кінетика адсорбції іонів амонію палигорськітом за різного співвідношення твєрда фаза – рідина

Як видно із рис. 5.3, очищення природними цеолітами стоків від іонів амонію проходить досить інтенсивно. Практично повного очищення за умови достатньої кількості природного цеоліту (концентрація повинна складати не менше 50г цеоліту на літр забрудненої іонами амонію стічної води) можна досягти вже впродовж 4-5 хвилин. А згідно рис.5.4, адсорбція іонів амонію глауконітом проходить менш інтенсивно, глауконіт характеризується меншою адсорбційною ємністю. Повного насичення цієї іонообмінної ємності можна досягти за 6-8 хвилин, проте достатнього ступеня очищення стоків від іонів амонію можна досягти лише за вмісту глауконіту в забруднених стоках більше 150г/л. Рис. 5.5. свідчить про те, що палигорськіт за іонообмінною ємністю відносно іонів амонію кращий за глауконіт, але гірший природного цеоліту. Повне насичення іонообмінної ємності здійснюється як і для глауконіту протягом 6-8 хвилин, для очищення забруднених іонами амонію стоків до рівня, який не перевищує гранично допустиму концентрацію, необхідно використати не менше як 75 г/л стоків, які підлягають очищенню.

**5.1.3. Експериментальні дослідження рівноваги адсорбції.** Із використанням даних, представлених на рис. 5.3 – 5.5 будували залежність залишкової кількості іонів амонію в розчині від кількості доданого сорбенту в систему, термостатовану за температури 20<sup>0</sup>С, яка представлена на рис.5.6.

На основі експериментальних даних будуємо ізотерми сорбції іонів амонію природними сорбентами: цеолітом, глауконітом і палигорськітом.

Досліджували вплив температури на стан рівноваги в системі природний дисперсний сорбент – забруднені іонами амонію стоки. Результати досліджень показали, що в границях досліджуваних температур (20<sup>0</sup>С та 35<sup>0</sup>С) температура мало впливає на процес масообміну. Це узгоджується із теоретичними постулатами, оскільки зміна температури в таких невеликих межах не може суттєво вплинути на зміну адсорбційної ємності процесу, який реалізується за механізмом іонообмінної сорбції.

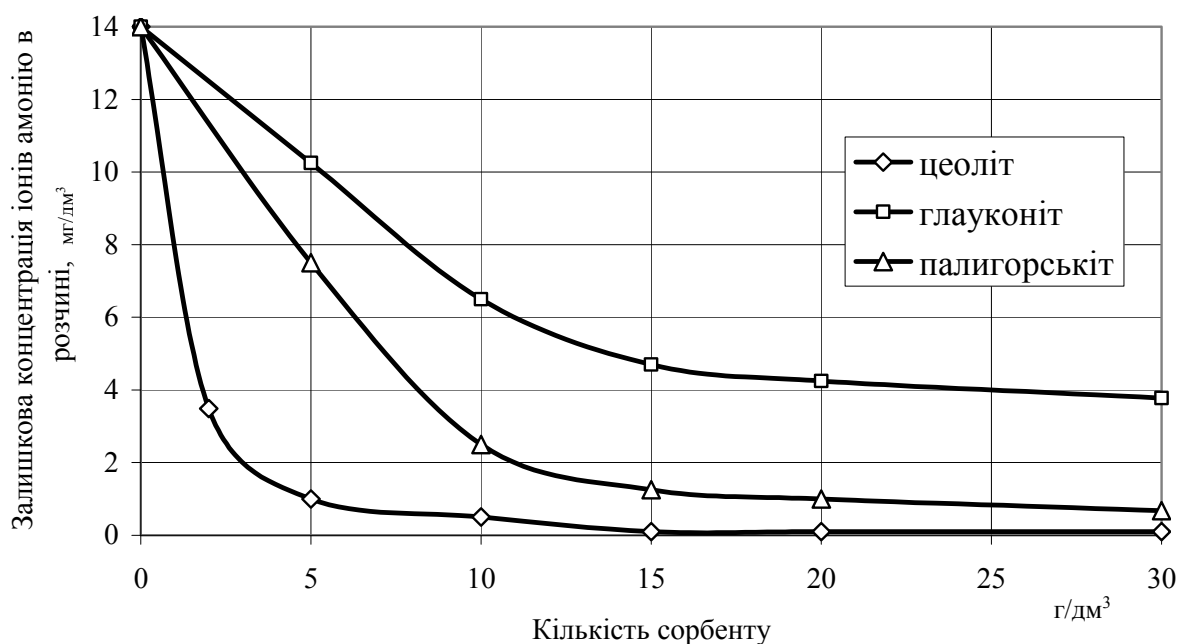


Рисунок 5.6 – Залежність залишкової кількості іонів амонію в розчині від кількості доданого сорбенту в систему, термостатовану за температури 20<sup>0</sup>С.

Експериментальні дані для цих температур можуть бути описані однією залежністю (рис. 5.8 –5.9).

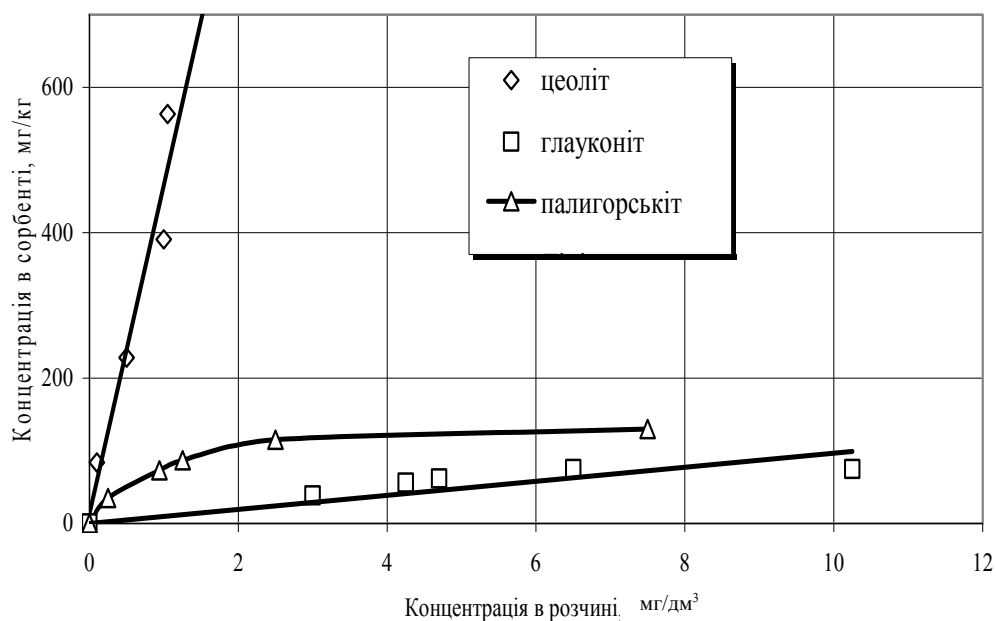


Рисунок 5.7 – Ізотерми адсорбції іонів амонію в розчині для різних типів сорбентів за температури 20<sup>0</sup>С

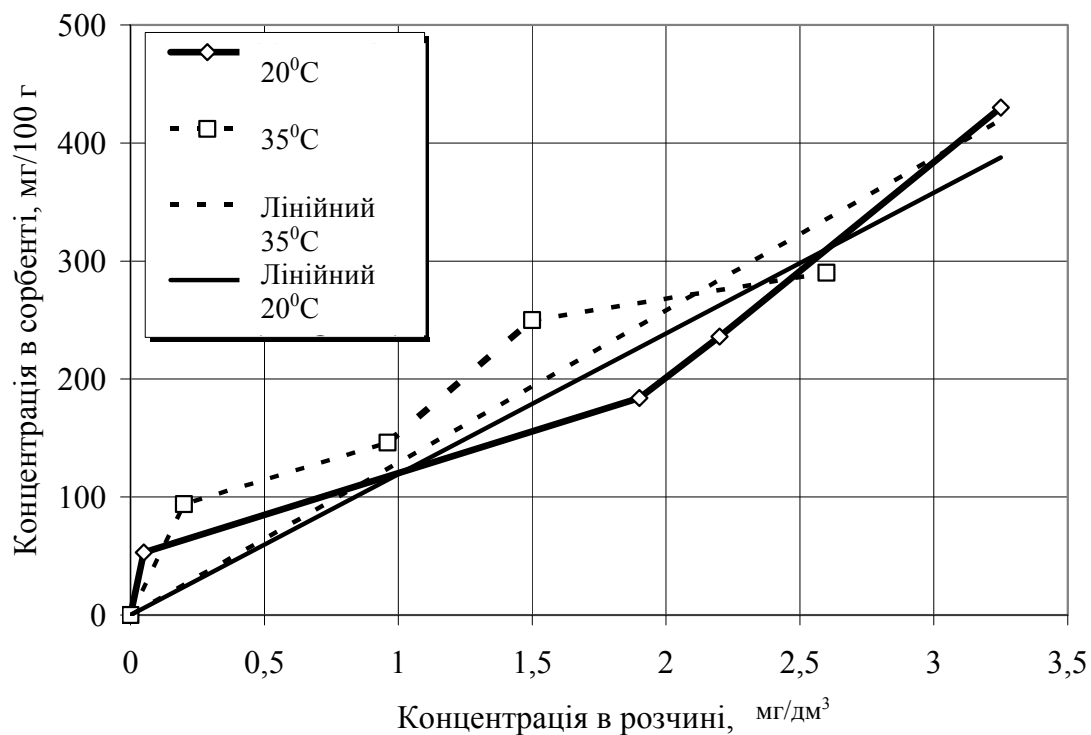


Рисунок 5.8 – Ізотерми адсорбції іонів амонію на цеоліті, побудовані на основі експериментальних даних

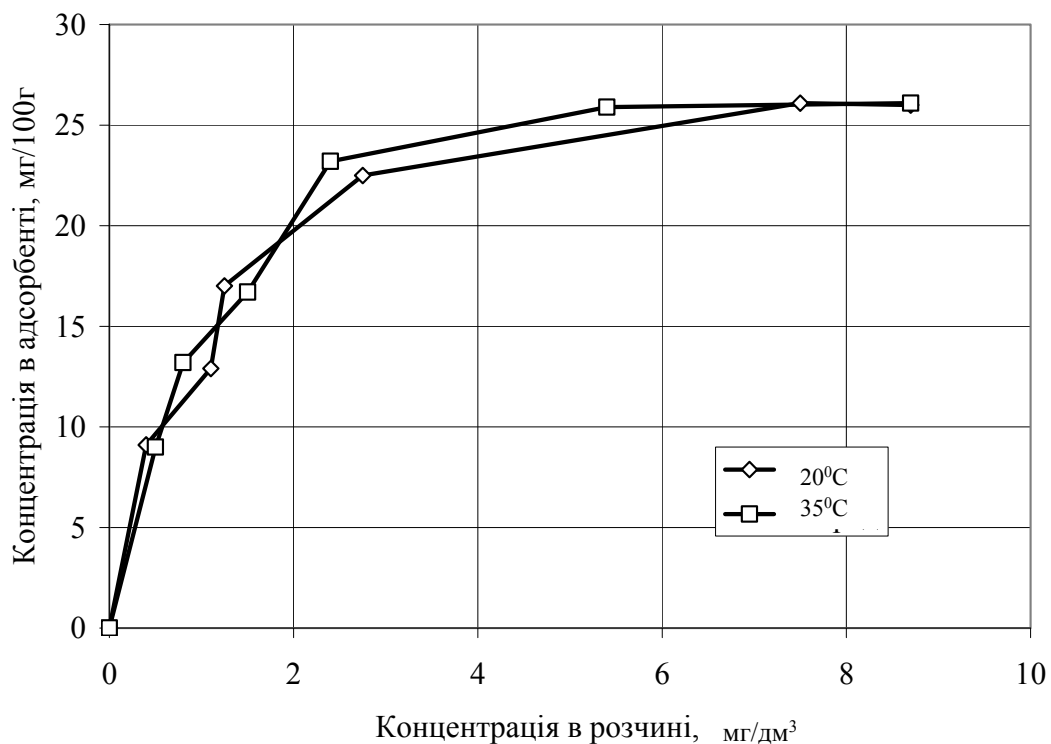


Рисунок 5.9 – Експериментальні ізотерми адсорбції іонів амонію на палигорськіті

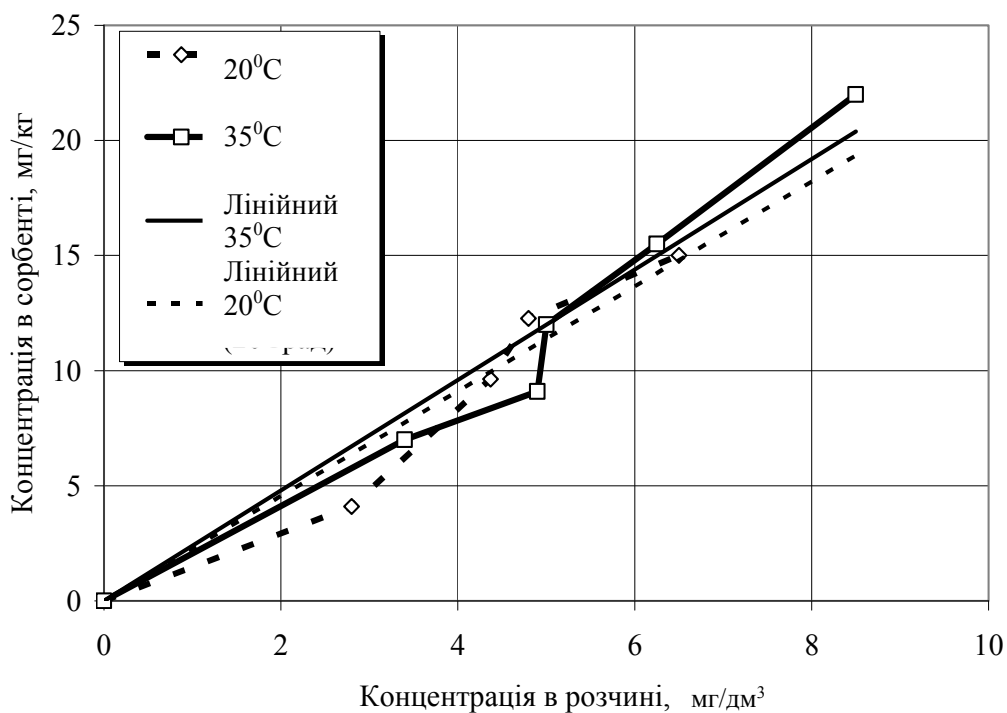


Рисунок 5.10– Експериментальні ізотерми адсорбції іонів амонію на глауконіті

Як видно із рис. 5.8. і 5.10., експериментальні дані адсорбції іонів амонію на цеоліті та глауконіті з достатньою точністю можуть бути описані



лінійною ділянкою ізотерми адсорбції (ізотермою Генрі). Це підтверджує побудований за допомогою програми Excel лінійний тренд, наведений на відповідних рисунках. Факт можна пояснити тим, що очищення із питної води відбувається в області невеликих концентрацій іонів амонію в воді, тому «робочою зоною» є перша область ізотерми, а вона є лінійною. В обох випадках, як впливає із експериментальних даних, для двох температур – 20 і 35<sup>0</sup>С адсорбція з достатньою точністю може бути описана однією прямою.

У випадку використання адсорбенту палигорськіту (рис.5.9) експериментальні ізотерми відхиляються від лінійності, що викликає необхідність їх подальшого аналізу за допомогою розробленого програмного забезпечення. Разом із тим рис. 5.9 свідчить, що, як і в попередньому випадку температура в досліджених межах практично не впливає на адсорбційну ємність іонного обміну, що дозволило об'єднати весь масив даних однією ізотермою.

У випадку застосування як адсорбентів цеоліту та глауконіту, експериментальні ізотерми можуть бути апроксимовані прямолінійною ділянкою ізотерми, а рівняння лінії тренду, що розрахована із використанням програми Excel, матиме вигляд:

$$q_e = K_e C_e \quad (5.1),$$

де  $K_e$  = константа Генрі.

Встановлені значення константи Генрі для цих досліджуваних випадків, які склали:

- для природного цеоліту  $K_e = 1,227 \text{ м}^3/\text{мг}$ .
- для глауконіту  $K_e = 0,0227 \text{ м}^3/\text{мг}$ .

Коефіцієнт детермінації складає  $R^2 = 0,9874$  при математичному описі ізотерми сорбції на цеоліті,  $R^2 = 0,9822$  при описі ізотерми адсорбції на глауконіті. За такими значеннями [5] можна зробити висновок, що лінійна апроксимація коректна.

Для палигорськіту процес описується нелінійною ізотермою: наочно вона найбільш схожа до ізотерм, що описують мономолекулярну адсорбцію (ізотерми L-типу). Тому для ідентифікації обрані наступні теоретичні моделі: Ленгмюра, Нікольського, бі-Ленгмюра та Фрейндліха. Ідентифікацію експериментальної ізотерми теоретичній проводимо згідно методики, описаної у розділі 3. Почергово проводимо ідентифікацію експериментальних даних цим моделям, вибравши на 1 етапі апроксимацію з допомогою алгебраїчних функцій за методом Маркварта. Графічні інтерпретації теоретичних моделей представлені в додатках, і вони показують, що ізотерма Фрейндліха для опису процесу сорбції іонів амонію палигорськітом неприйнятна, оскільки вона має зовсім інший характер; тому подальший аналіз здійснювали за виключенням цієї ізотерми. Для вибору моделі, яка найбільш коректно описує експериментальні дані, необхідно провести аналіз статистичних оцінок ідентифікації. За такі статистичні оцінки, які обчислюються програмою, нами прийнято критерій Фішера – для оцінки збіжності 2 дисперсій (експериментальних даних і розрахункової моделі) і критерій  $t$  – Стюдента для оцінки значущості обрахованих коефіцієнтів масообміну, які порівняні із стандартними значеннями критерію  $t$  – Стюдента з довірчим інтервалом 95%. Розраховані параметри для аналізованих теоретичних моделей приведені в таблиці 5.2.

Аналіз значень критерію Фішера для досліджуваних теоретичних ізотерм (таблиця 5.2, рис.5.11) дозволяє стверджувати, що найбільш коректно описує процес адсорбції ізотерма Ленгмюра.

Саме ізотерму Ленгмюра використовували в подальшому для опису процесу іонного обміну іонів амонію в системі із палигорськітом.

Таблиця 5.2 - Розрахункові параметри ідентифікації теоретичних даних експериментальним моделям

Параметри	Значення параметрів	Критерій t-Ст'юдента	Стандартне значення критерію t-Ст'юдента	Критерій Фішера
1	2	3	4	5
Модель Ленгмюра				
P <sub>1</sub>	28,12	2,583	5,844	25,82
P <sub>2</sub>	0,9259	0,1139	0,2577	
Модель бі-Ленгмюра				
P <sub>1</sub>	27,13	2,577	5,828	19,17
P <sub>2</sub>	0,9235			
P <sub>3</sub>	1	2,577	0,2659	
P <sub>4</sub>	1			
Модель Нікольського				
P <sub>1</sub>	$7,666 \cdot 10^8$	$2,258 \cdot 10^{16}$	$5,206 \cdot 10^{16}$	22,95
P <sub>2</sub>	$2,726 \cdot 10^7$	$8,027 \cdot 10^{14}$	$1,851 \cdot 10^{15}$	
P <sub>3</sub>	$2,524 \cdot 10^7$	$7,432 \cdot 10^{14}$	$1,714 \cdot 10^{15}$	

Разом з тим можна стверджувати, що з достатньою мірою точності для опису процесу можуть бути використані всі три ізотерми: Ленгмюра, бі-Ленгмюра та Нікольського. Розраховані значення констант масообміну, які приведені в таблиці 5.2, можуть бути використані для розрахунку реальних процесів. Значущість їх підтверджена розрахунковими значеннями критерію t-Ст'юдента, які у всіх випадках не були нижчими стандартних значень критерію Ст'юдента із довірчим інтервалом 95%. Узагальнені результати аналізу ізотерм наведені в таблиці 5.3.

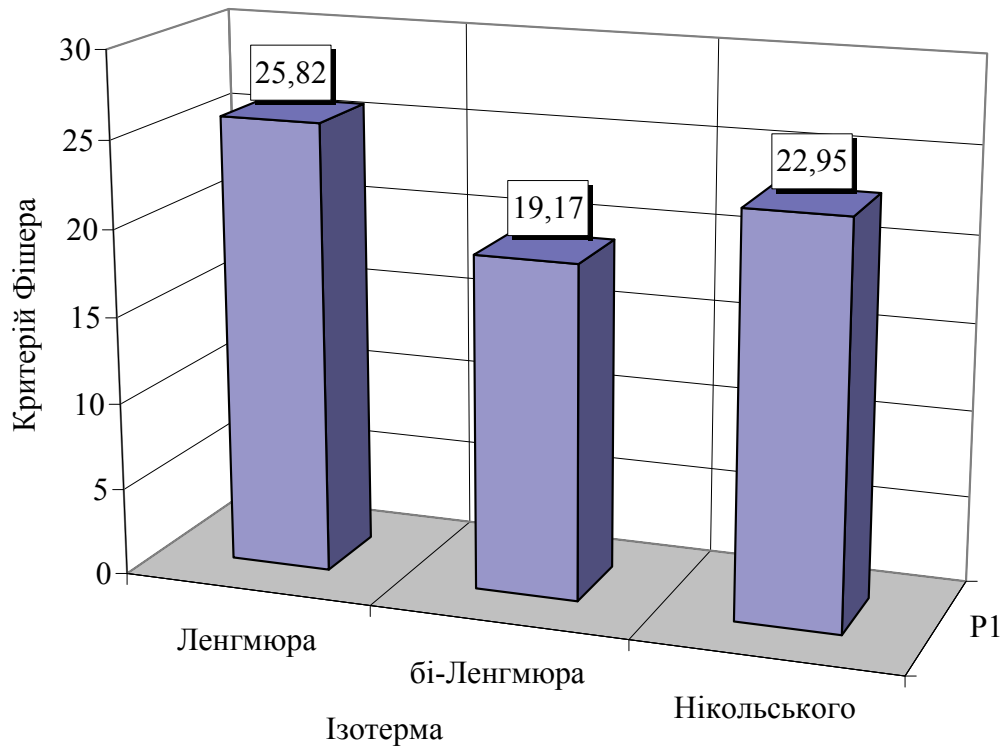


Рисунок 5.11 – Порівняння значень критерію Фішера для ідентифікації експериментальних ізотерм адсорбції іонів амонію палигорськітом теоретичними моделями.

Таблиця 5.3 – Математичні залежності ізотерм адсорбції іонів амонію різними природними сорбентами

Використовуємий сорбент	Математичний вираз	Коефіцієнт детермінації $R^2$
Цеоліт	$q = 1,227c$	0,9874
Палигорськіт	$q = 0,9259 \frac{28,12c}{1 + 28,12c}$	0,8928
Глауконіт	$q = 0,0227c$	0,9822

**5.1.4. Визначення сталих рівноваги іонного обміну процесу іонообмінної сорбції іонів амонію.** Сталу рівноваги іонного обміну процесу іонообмінної сорбції іонів амонію палигорськітом визначали за умови, що процес описується ізотермою Ленгмюра (як було встановлено в розділі 5.1.3).

Для визначення сталих рівноваги іонного обміну використовували рівняння (3.21). Використовуючи експериментальні дані та встановлені значення констант ізотерми Ленгмюра (таблиця 5.2), будували залежність між часом  $t$

та комплексом  $\ln \frac{c_o - c_{1L}}{c_t - c_{1L}} \frac{c_t - c_{2L}}{c_o - c_{2L}}$ , який для зручності оперування

позначимо як  $f(C_t)$ . Константа рівноваги іонного обміну повинна мати одне значення для певної температури і певного типу сорбенту і не залежати від співвідношення початкових концентрацій рідинної та твердої фаз, тому для визначення цього значення будувалась залежність

$\ln \frac{c_o - c_{1L}}{c_t - c_{1L}} \frac{c_t - c_{2L}}{c_o - c_{2L}} = f(C_t)$  для об'єданого масиву експериментальних

даних. Вид отриманої залежності представлений на рис.5.12.

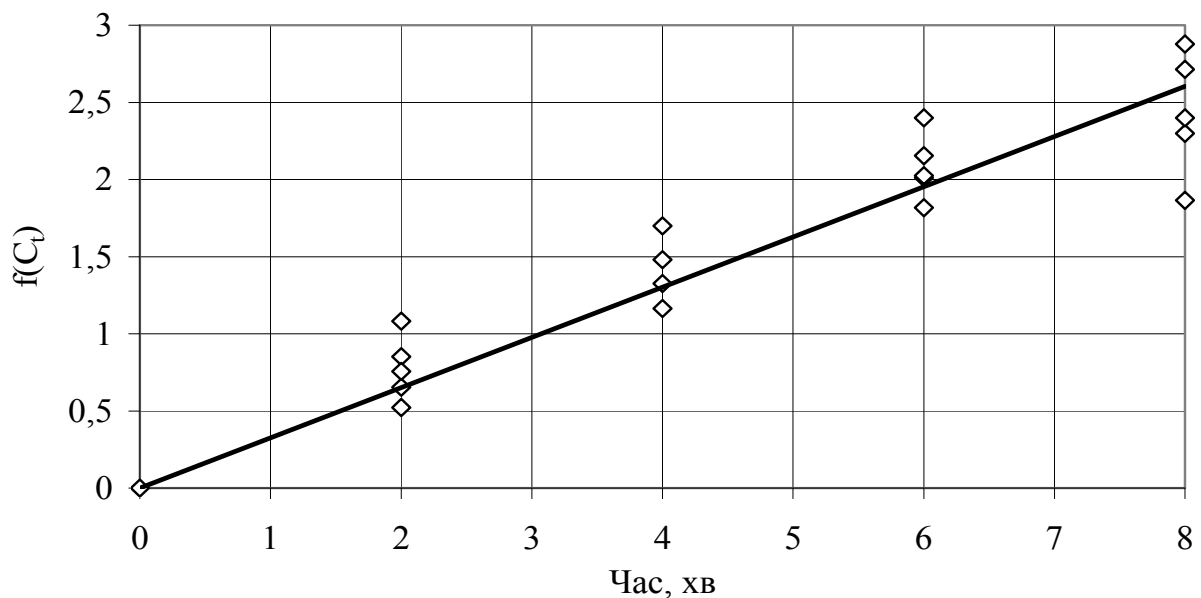


Рисунок 5.12 – Залежність  $\ln \frac{c_o - c_{1L}}{c_t - c_{1L}} \frac{c_t - c_{2L}}{c_o - c_{2L}} = f(t)$  для об'єданого

масиву експериментальних даних адсорбції іонів амонію палигорськітом

Достовірність апроксимації об'єданого масиву даних лінійною регресійною залежністю підтверджується значенням коефіцієнту детермінації, який рівний  $R^2 = 0,8737$ , що більше нормованого значення

коефіцієнту детермінації для заданого ступеня свободи з достовірністю 99,5% (0,8432, [5]). Це дозволяє використовувати побудовану регресійну залежність для визначення константи рівноваги іонного обміну для об'єднаного масиву експериментальних даних, значення якої склало  $k_a = 0,0000111 \text{ 1/с}$ . Підстановка знайдених шляхом ідентифікації експериментальних даних теоретичним моделям констант (константи ізотерми Ленгмюра та константа рівноваги іонного обміну) в рівняння (3.21) дозволить прогнозувати кінетику зміни середньої концентрації в розчині, який очищається від іонів амонію шляхом адсорбції їх палигорськітом, а підстановка цих значень в рівняння а (3.26) дозволить прогнозувати середню концентрацію іонів амонію у зерні сорбенту.

Сталу рівноваги іонного обміну процесу іонообмінної сорбції іонів амонію природним цеолітом визначали за умови, що процес описується ізотермою Генрі, яка є першою стадією ізотерми Ленгмюра – прямолінійною її ділянкою (як було встановлено в розділі 5.1.3). Визначення сталих рівноваги іонного обміну здійснювали із використанням рівняння (3.21). Із використанням експериментальних даних та розрахованого у розділі 5.1.3 значення константи Генрі будували залежність між часом  $t$  та комплексом

$$\ln \frac{c_o - c_{1L}}{c_t - c_{1L}} \frac{c_t - c_{2L}}{c_o - c_{2L}} = f(C_t).$$

Побудована залежність для об'єднаного масиву експериментальних даних представлена на рис.5.13.

Свідченням коректності лінійної регресійної залежності, побудованої для об'єднаного масиву даних, підтверджується відповідним значенням коефіцієнту кореляції, який повинен бути більшим нормованого для ступеня свободи, який відповідає досліджуваному масиву даних та вибраній достовірності. Для побудованої на рис.5.13 лінеаризації значення коефіцієнту детермінації склало  $R^2 = 0,9916$ , що більше нормованого значення для достовірності лінеаризації 99,5% (0,8947, [4]), що підтверджує коректність цієї лінеаризації, значення визначеної за тангенсом кута нахилу прямої

константи рівноваги іонного обміну для об'єднаного масиву експериментальних даних  $k_a$  склало  $k_a = 0,00003608$  1/с.

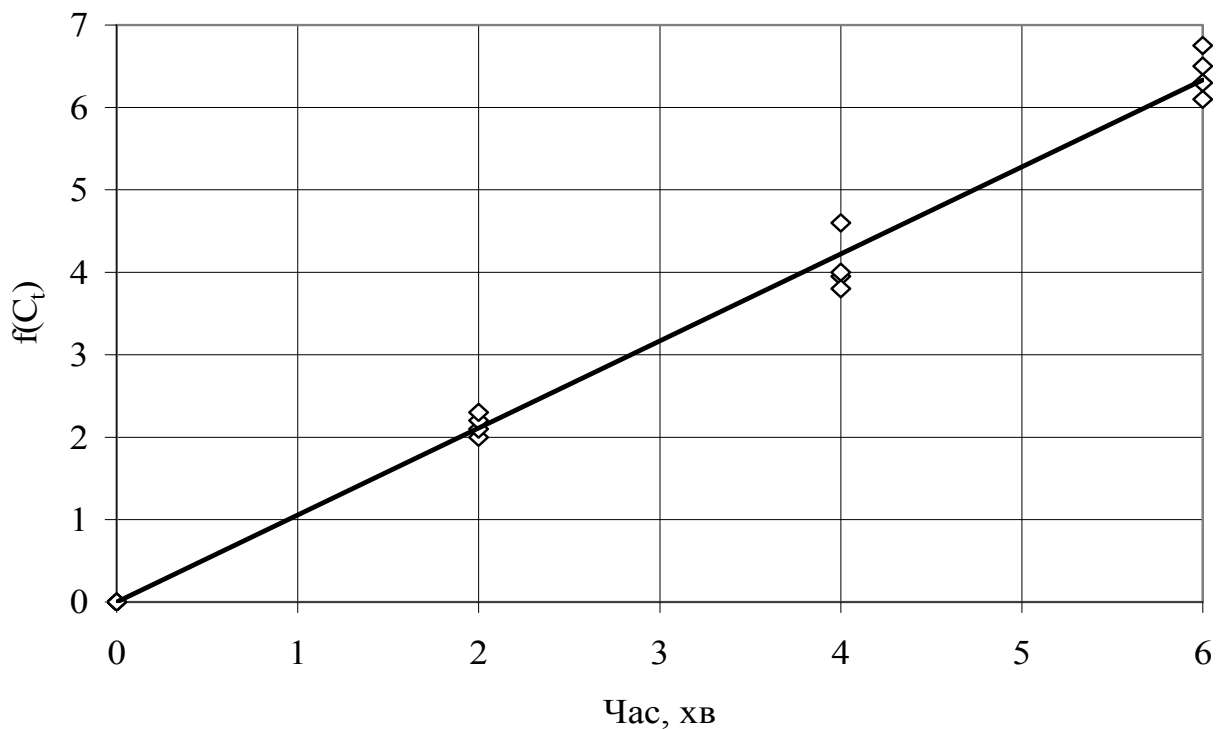


Рисунок 5.13 – Залежність  $\ln \frac{c_o - c_{1L}}{c_t - c_{1L}} \frac{c_t - c_{2L}}{c_o - c_{2L}} = f(t)$  для об'єднаного масиву експериментальних даних адсорбції іонів амонію цеолітом.

Шляхом підстановки знайдених в результаті ідентифікації експериментальних даних теоретичним моделям констант (константи Генрі та константи рівноваги іонного обміну) в рівняння (3.20) отримали залежність, яка дозволяє прогнозувати кінетику зміни середньої концентрації в розчині, що очищається від іонів амонію адсорбцією на природних цеолітах, а підстановка знайдених значень констант в рівняння (3.26) дозволить прогнозувати зміну середньої концентрації іонів амонію у зерні цеоліту.

Для визначення сталої рівноваги іонного обміну іонообмінної сорбції іонів амонію глауконітом враховувалось те, що як встановлено у розділі 5.1.3 у вибраному інтервалі параметрів досліджень, процес описується першою,

прямолинійною ділянкою ізотерми Ленгмюра – ізотермою Генрі. Для визначення сталих рівноваги іонного обміну використовували рівняння (3.21), а також визначене у розділі 5.1.3 значення константи Генрі для умов експериментів. Побудована з використанням цієї інформації експериментальна залежність між часом  $t$  та комплексом

$$\ln \frac{c_o - c_{1L}}{c_t - c_{1L}} \frac{c_t - c_{2L}}{c_o - c_{2L}} = f(C_t) \text{ для об'єданого масиву експериментальних}$$

даних, вид цієї залежності представлений на рис.5.14.

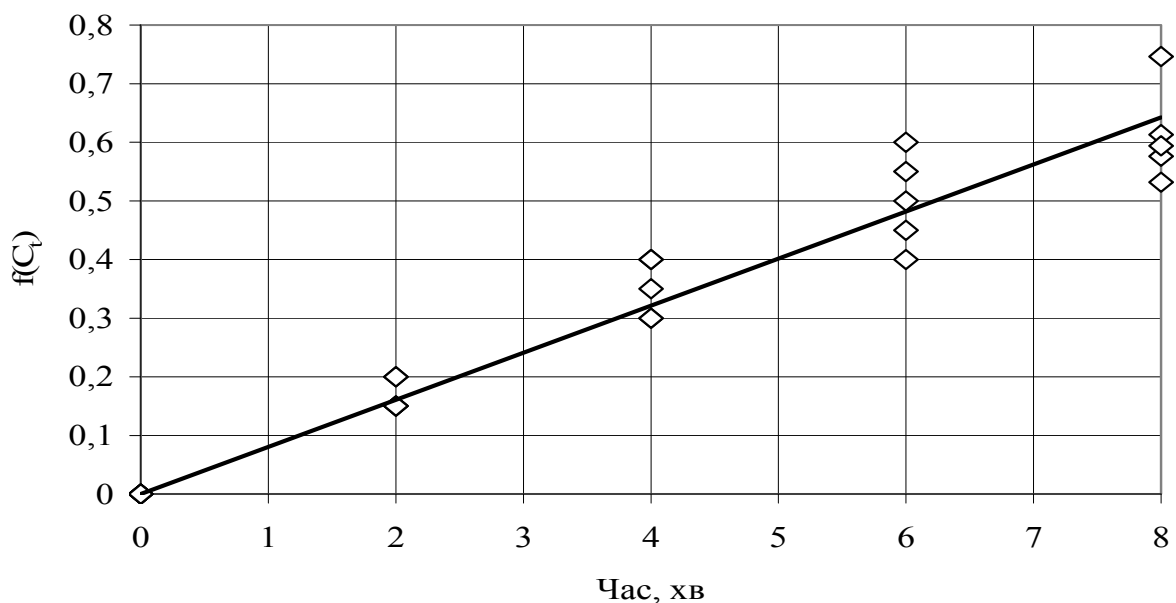


Рисунок 5.14 – Залежність  $f(t) = \ln \frac{c_o - c_{1L}}{c_t - c_{1L}} \frac{c_t - c_{2L}}{c_o - c_{2L}}$  для об'єданого масиву

експериментальних даних адсорбції іонів амонію глауконітом

Як видно із рис.5.14, об'єданий масив експериментальних даних також може бути описаний лінійною регресійною залежністю. Для отриманої лінеаризації значення коефіцієнту детермінації склало  $R^2 = 0,9416$ , що більше нормованого значення для достовірності лінеаризації 99,5% (0,8728, [4]), що підтверджує коректність цієї лінеаризації. За тангенсом кута нахилу прямої визначено значення константи рівноваги іонного обміну для об'єданого



масиву експериментальних даних адсорбції іонів амонію глауконітом, яке склало  $k_a = 0,00000278$  1/с.

За відомих, визначених вище, значень константи Генрі та константи рівноваги іонного обміну рівняння (3.20) може бути використане для прогнозування кінетики зміни середньої концентрації іонів амонію в розчині, який очищається адсорбцією на глауконітах, а рівняння (3.26) може бути використане для прогнозування зміни середньої концентрації іонів амонію у зерні глауконіту.

В таблиці 5.4. наведені значення кінетичних констант, встановлені із використанням розробленого математичного забезпечення та отриманих експериментальних даних, які можуть бути використані для прогнозування кінетики зміни середньої концентрації іонів амонію в розчині, що очищається шляхом адсорбції природними сорбентами, а також концентрації забруднювача в зерні сорбенту.

Таблиця 5.4– Значення кінетичних констант для адсорбції іонів амонію із розчину природними сорбентами

№, п.п.	Вид сорбенту	Константи ізотерми, м <sup>3</sup> /мг	Константа рівноваги іонного обміну, 1/с
1	Природний цеоліт	$K_e = 1,227$	$3,609 \cdot 10^{-5}$
2	Палигорськіт	$K_L = 0,9259$	$1,11 \cdot 10^{-5}$
3	Глауконіт	$K_e = 0,0227$	$0,278 \cdot 10^{-5}$

## 5.2. Дослідження гравітаційного очищення стоків від механічних домішок та відпрацьованих сорбентів

Очищення стоків природними сорбентами може здійснюватися двома методами – пропусканням стоків через шар сорбенту, або змішуванням води із сорбентом із подальшим розділенням. Обидва методи мають як переваги так і недоліки. Пропускання води дозволяє уникнути стадії відокремлення

відпрацьованого сорбенту. Недоліком цього методу є значний гідравлічний опір дрібнопомеленого шару сорбенту. Знизити опір можна використовуючи сорбент грубих фракцій, але тоді суттєво знижується площа активної поглинаючої поверхні. В процесі помелу природних сорбентів незалежно від величини отриманої фракції утворюється певна кількість пиловидного продукту, який вимивається водою на початковій стадії обробки [176]. В такому випадку необхідно передбачати стадію очищення стоків від дрібнодисперсного сорбенту.

Перевагою другого методу є можливість забезпечити максимальну площу контакту між фазами, що дозволить в повній мірі використати поглинальну ємність сорбенту. Недоліком цього методу є необхідність очищення обробленої води від відпрацьованого сорбенту. Виходячи із переваг та недоліків перерахованих методів та ґрунтуючись на результатах попередніх випробовувань приймаємо очищення стоків природним сорбентом шляхом змішування та наступного розділення.

Очищення водних середовищ від твердих домішок на практиці реалізується методами фільтрування та осадженням під дією відцентрових сил або сили земного тяжіння. Фільтрування як стадія очищення стоків було відкинута нами в процесі вибору методу обробки. Осадження в полі відцентрових сил вимагає значних затрат енергії. Тому на нашу думку оптимальним методом відокремлення відпрацьованого сорбенту є розділення під дією сили тяжіння. Результати експериментальних досліджень кінетики осадження сорбентів у очищених стоках в умовах різного початкового вмісту їх у стоках представлені у виді графічних залежностей концентрації сорбенту у стоках від часу процесу (рис.5.15- 5.17).

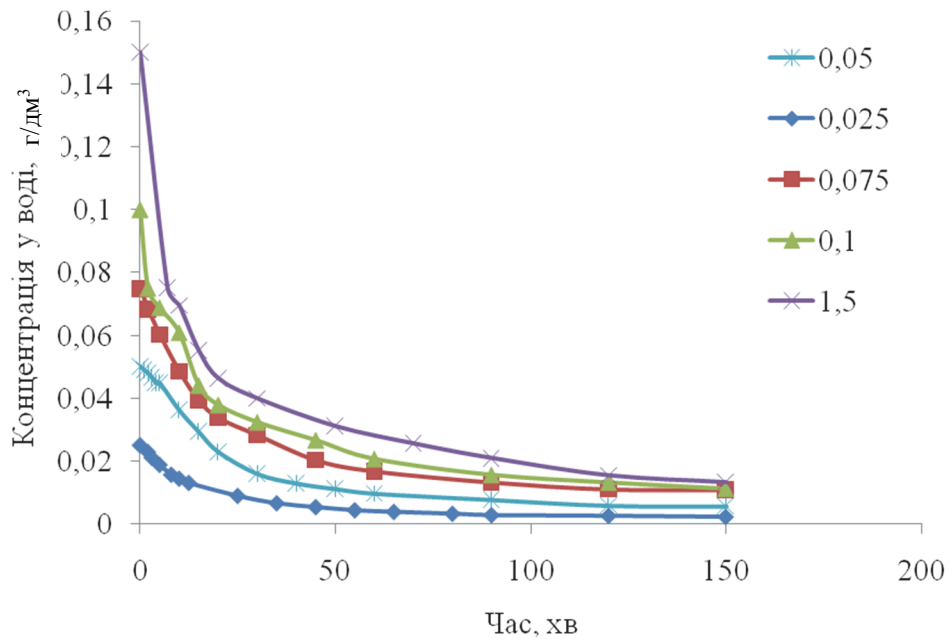


Рисунок 5.15–Кінетика осадження глауконіту за різної початкової концентрації сорбенту у стоках

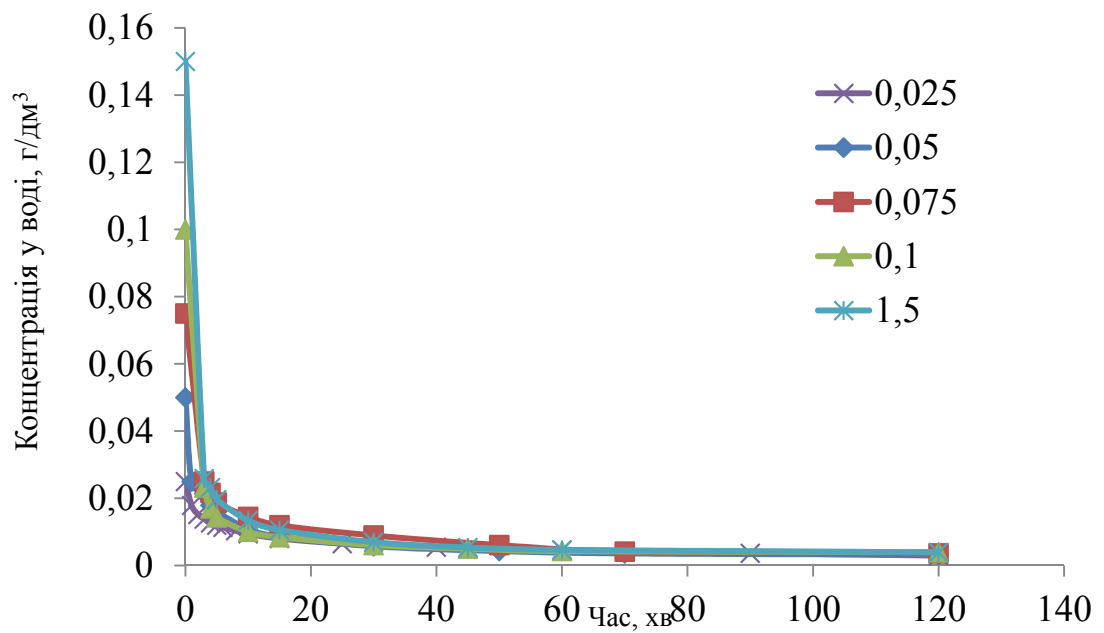


Рисунок 5.16 – Кінетика осадження палигорськиту за різної початкової концентрації сорбенту у стоках

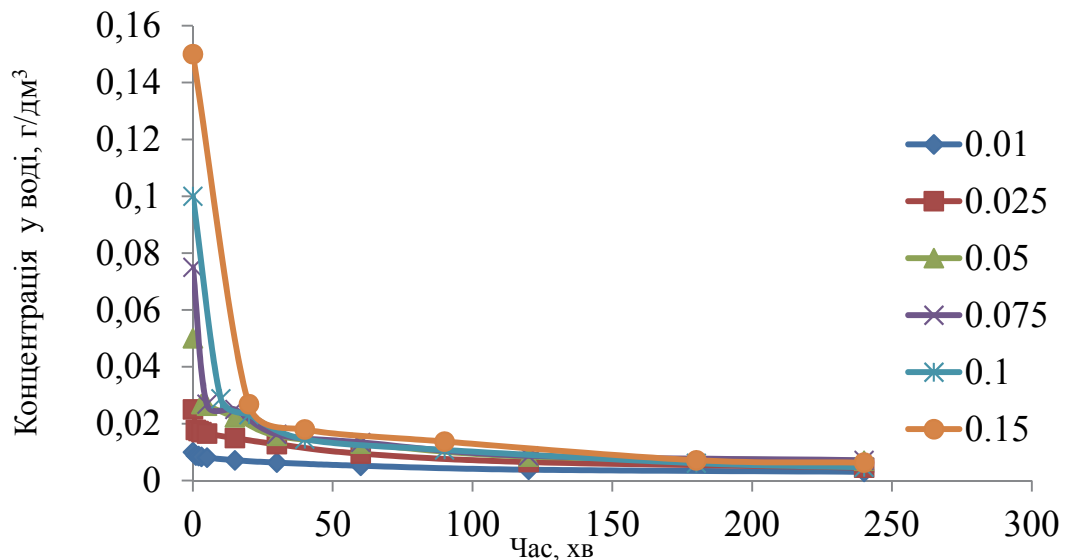


Рисунок 5.17–Кінетика осадження природного цеоліту за різної початкової концентрації сорбенту у стоках

Сорбент, який використовується для очищення стоків є полідисперсним матеріалом, що обумовлює характер представлених графічних залежностей. В початковий момент часу проходить інтенсивне осадження частинок крупних фракцій. Цей період відповідає стрімкому зниженню концентрації сорбенту у стоках. Далі інтенсивність очищення знижується і визначається швидкістю осадження частинок найдрібнішої фракції.

Як свідчать експериментальні дані, лімітуючою стадією процесу очищення є осідання найдрібніших фракцій, тому оцінку швидкості проводили саме для цього періоду. За початковий масовий вміст сорбенту у стоках приймали його значення для моменту переходу процесу постійної низької інтенсивності осадження. Оскільки для глауконіту цей період наступив приблизно на 30-й хвилині, для палигорськіту на – 10 хв., для цеоліту – на 30 хв. Починаючи із цього часу процес осадження характеризується лінійною залежністю. Висота осідання частинок  $h$  визначається конструкцією обладнання, тому в розрахунках цю величину приймали рівною 1. Результати розрахунків середньої та фіктивної швидкостей осадження приведені у таблиці 5.5.

Таблиця 5.5 – Результати розрахунків фіктивної швидкості осадження сорбентів у очищених стоках

Сорбент	$P$	$u_{cp}$ , м/с	$u_{ф}$ , м/с
Глауконіт	0,35	$4,86 \cdot 10^{-5}$	$1,39 \cdot 10^{-4}$
Палигорськіт	0,31	$4,69 \cdot 10^{-5}$	$1,52 \cdot 10^{-4}$
Цеоліт	0,43	$3,41 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$

Отримані значення  $u_{ф}$  хоча і мають розмірність швидкості, але не є фізичною швидкістю осадження. Цю величину називають відсотковою швидкістю осадження. Отримані величини можна використовувати для розрахунку та вибору очисного обладнання.

В технологіях водопідготовки обов'язковим є стадія бактеріального її знезараження. Існує багато способів дезинфекції води, які не завжди є достатньо ефективними, оскільки змінюються в часі і самі мікроорганізми, піддаючись дії природних та штучних факторів. Результати багатьох досліджень свідчать про ефективність застосування ультразвуку (УЗ) для знезараження води [147, 254]. Виходячи з цього актуальним стало дослідження впливу ультразвукової обробки води на перебіг процесу седиментації. З цією метою проводили УЗ обробку води після осадження крупних фракцій, коли очищення від завислих частинок набувало лінійної залежності від часу. Тривалість обробки складала 5 хв. Результати експериментальних досліджень представлені на рис.5.18 – 5.20.

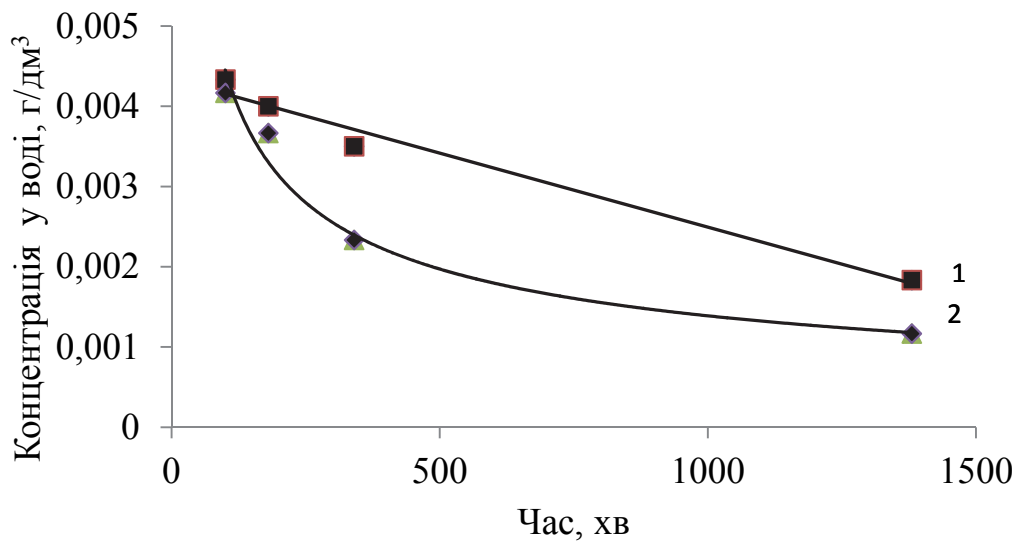


Рисунок 5.18–Порівняння кінетики осадження глауконіту після обробки ультразвуком: 1-контрольний, 2-обробка УЗ

Порівнюючи кінетику осадження частинок сорбентів у контрольному досліді та після УЗ обробки можна зробити висновок про прискорення швидкості осідання на невеликому проміжку часу безпосередньо після обробки. Далі процес йде таким же чином, як і без УЗ обробки. Отже УЗ знезараження води доцільно суміщати із стадією седиментації, що дозволить інтенсифікувати процес осадження. Тривалість УЗ обробки визначається бактеріологічними показниками води.

Враховуючи вартість УЗ обробки можна стверджувати, що застосовувати ультразвук для самостійної інтенсифікації процесів осадження частинок сорбентів у воді є недоцільним через зростання енергетичних затрат. Разом з тим, при очищенні питної води, УЗ обробка має переваги серед інших варіантів стадії знезараження, оскільки додатково прискорює осадження відпрацьованого сорбенту та знижує тривалість 2 стадії інтегрованої технології.

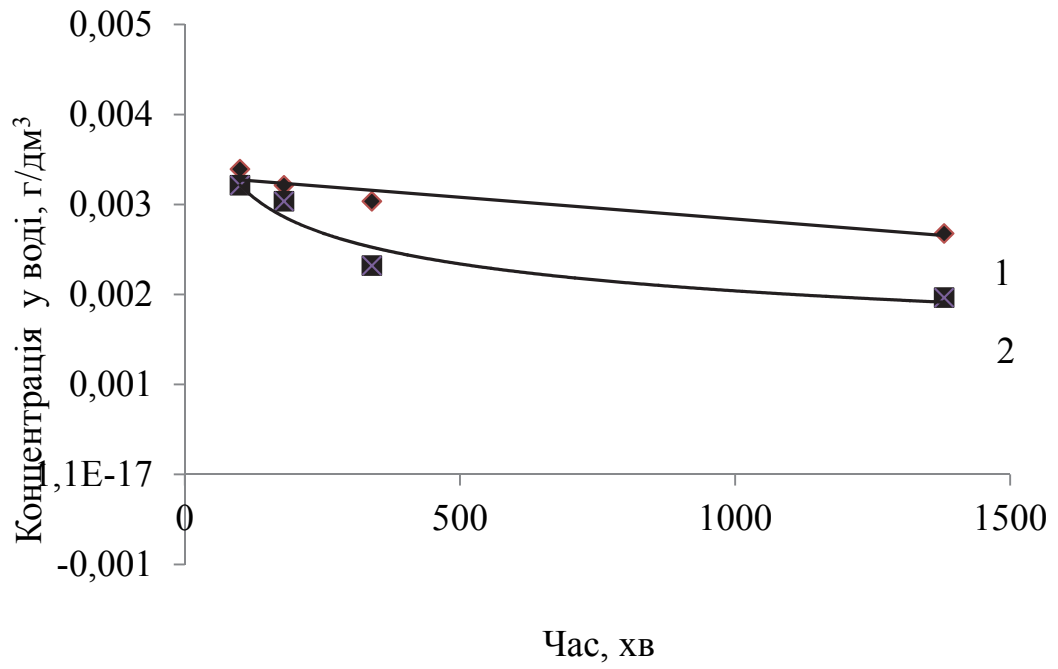


Рисунок 5.19 – Порівняння кінетики осадження палигорськіту після обробки ультразвуком: 1-контрольний, 2-обробка УЗ

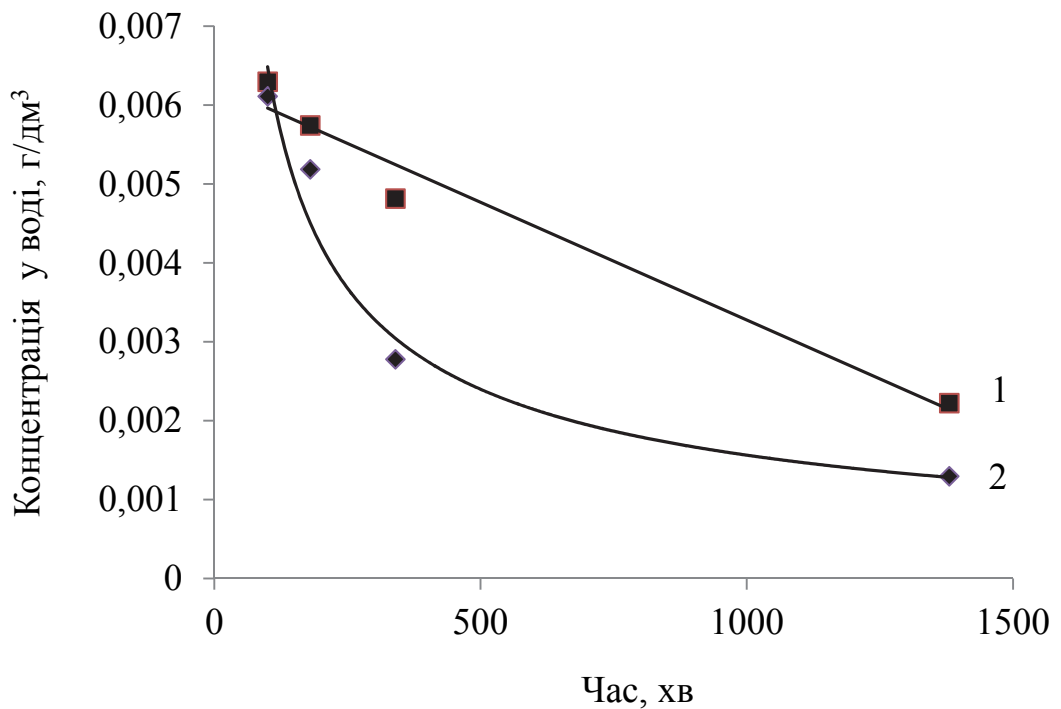


Рисунок 5.20 – Порівняння кінетики осадження целіту після обробки ультра звуком: 1-контрольний, 2-обробка УЗ

### **5.3. Принципи реалізації інтегрованої технології очищення стоків шляхом адсорбції іонів амонію природними дисперсними сорбентами**

Проведений комплекс досліджень дав можливість запропонувати принципову технологічну схему періодичного процесу промислового очищення стоків від іонів амонію, яка представлена на рис.5.21.

У відповідності із технологічною схемою, стоки, забруднені іонами амонію, подаються із системи збору у збірник Зб-1, звідки перекачується насосом Н-1 в реактор з мішалкою (М). Туди ж завантажується через шнековий транспортер ШТ-1 та ваговий дозатор ВД певна порція сорбенту, маса якого визначається із використанням даних приведених вище досліджень виходячи з концентрації іонів амонію в стоках. Для регулювання співвідношення між сорбентом і стоками використовується регулюючий вентиль ВР2.

Оскільки в результаті проведених досліджень встановлено, що для очищення стоків від іонів амонію може застосовуватись як глауконіт, так і цеоліт та палигорськіт, то на нашу думку вибір конкретного сорбенту для кожного конкретного випадку повинен визначатись рядом факторів, а саме:

- 1) концентрацією іонів амонію в стоках;
- 2) необхідною продуктивністю установки для очищення стоків;
- 3) вартістю сорбенту і вартістю його перевезення до місця встановлення установки очищення стоків від іонів амонію;
- 4) можливістю утилізації відпрацьованих сорбентів.

Після завантаження реагентів включається мішалка і на протязі певного часу, який визначається із використанням даних досліджень, проходить процес очищення стоків від іонів амонію сорбентом. Після закінчення стадії очищення стоків (тривалість якої визначається виходячи із отриманих нами кінетичних залежностей), пульпа через регулюючий вентиль ВР3 поступає у відстійник В-1 у якому проходить освітлення суспензії під дією гравітаційних сил. Очищені стоки насосом Н-2 перекачуються в збірник Зб-1, з якого через вентиль ВР14 відводяться в поверхневі води.



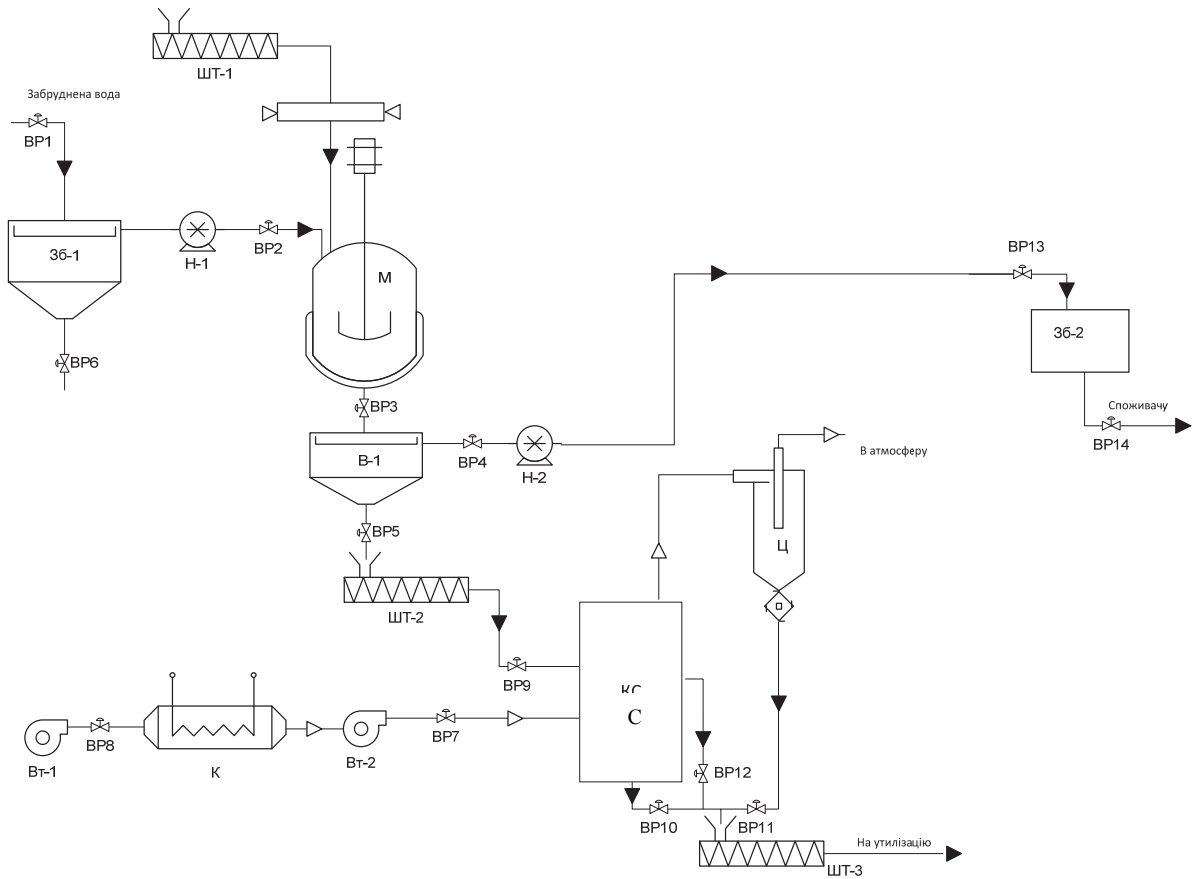


Рисунок 5.21 – Принципова технологічна схема очищення амонійвмісних стоків від іонів амонію із застосуванням природних дисперсних сорбентів: В-1 - відстійник; ШТ-1, ШТ-2, ШТ-3, - шнековий транспортер; ВД – ваговий дозатор; М – реактор з мішалкою; Н-1, Н-2 – насос; Зб-1, Зб-2 – збірники; Вт-1,2 – вентилятор; К – калорифер; С – сушарка; Ц – циклон; ВР-1-14 – вентиль регулюючий.

Осад з використанням сорбентом з відстійника В-1 поступає на шнековий транспортер ШТ-2.

Для можливості подальшого використання відпрацьованого сорбенту наприклад в складі добрив пролонгованої дії як носія іонів амонію (одного із елементів живлення рослин), нами запропоновано висушувати сорбент в сушарці (С). Подача повітря відбувається вентиляторами Вт-1 та Вт-2 і регулюється вентилем ВР7. Вологий відпрацьований сорбент з шнекового транспортеру ШТ-2 подається з певною продуктивністю, яка підтримується вентилями ВР10, ВР12. Висушений сорбент з сушарки поступає через

шнековий транспортер ШТ-3 на склад для подальшого його використання. В результаті сушіння відбувається часткове винесення сорбенту в атмосферу, тому нами запропоновано доочищати повітря в циклоні, а відділений сорбент через вентиль ВР11 подавати в шнековий транспортер ШТ-3.

Розроблена технологія, а також дані приведених вище дисертаційних досліджень передані в ТзОВ «Інститут гірничохімічної промисловості» (м.Львів) для використання в промислово застосовуваних технологіях очищення стоків від іонів амонію, а також в технологіях виробництва мінеральних добрив. Технологію заплановано використати як вихідні дані для проектування серійної виробничої установки очищення виробничих стоків від іонів амонію продуктивністю  $80\text{ м}^3/\text{добу}$ .

Технологічна схема була змонтована на установці виробництва комплексних мінеральних добрив, яка належить Науково – виробничій фірмі «Реагент», яка розташована у місті Новий Розділ. Концентрація іонів амонію, які утворювались в процесі виробництва, складала 6 -9 мг/л за азотом).

Під час випробування технології очищення стоків, які поступали із установки виробництва комплексних мінеральних добрив Науково – виробничої фірми «Реагент», від іонів амонію була зібрана тимчасова установка, вид якої представлений на рис.5.22.

Під час пробного пуску установки стоки, які поступали із установки виробництва мінеральних комплексних добрив, збирались в ємності 1. Для очищення стоків від іонів амонію відкривався вентиль 2 і вода насосом 3 подавались в апарат з мішалкою 4, робочий об'єм якого складав  $2\text{ м}^3$ . Температура води у збірнику склала  $(18 - 20)\text{ }^\circ\text{C}$ . Із бункера 5 шнековим живильником 6 в апарат з мішалкою 4 подавався цеоліт із розрахунку  $7\text{ кг}/\text{м}^3$  води. Загальна кількість цеоліту склала 14 кг. Після подачі цеоліту вмикалась мішалка в реакторі 4 і проводилось перемішування пульпи на протязі 30 хвилин. Після цього із розчину відбиралась проба, яка аналізувалась на вміст іонів амонію за методикою, детально описаною в 2 розділі. В результаті аналізу встановлено, що вміст іонів амонію в очищених стоках складав 0,1

мг/л, що дозволило направити пульпу насосом 7 за умови відкритого вентиля 8 на друк-фільтр 9, звідки відфільтровані очищені стоки відводились в навколишнє середовище, а відпрацьований сорбент заскладувався.

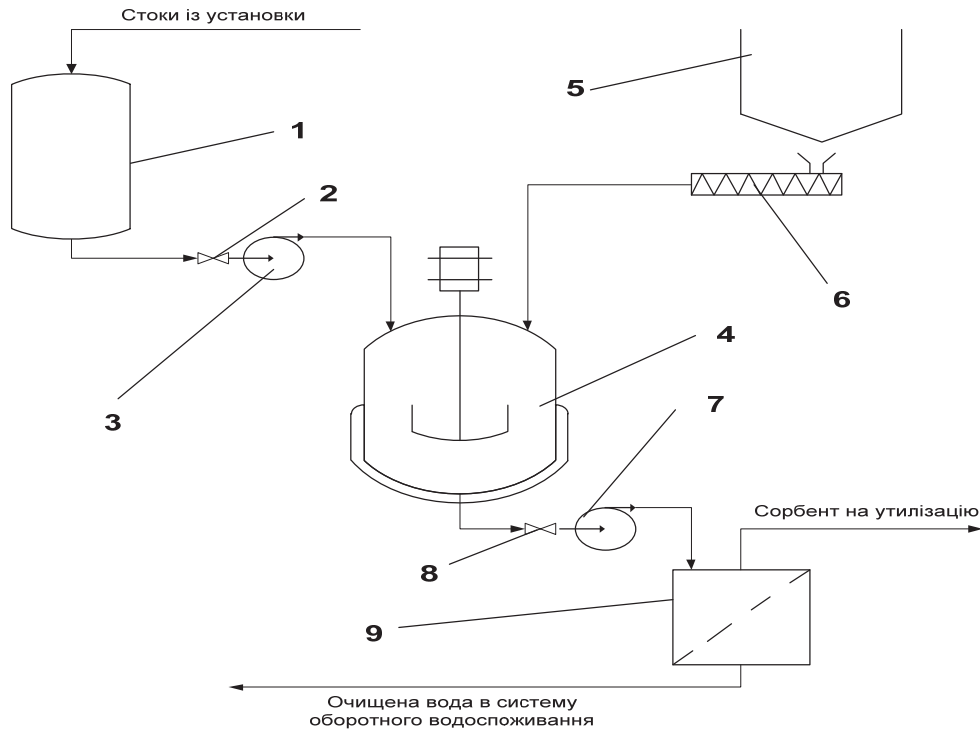


Рисунок 5.22 – Установка очищення стоків від іонів амонію на виробництві комплексних мінеральних добрив

Приведена тимчасова технологічна схема служила тільки для перевірки ефективності адсорбційного очищення стоків від іонів амонію. В ході досліджень встановлено, що відпрацьований сорбент може використовуватись як складник комплексних мінеральних добрив пролонгованої дії.

#### 5.4. Використання відпрацьованих сорбентів у виробництві добрив пролонгованої дії

Як відомо, без внесення в ґрунти необхідних для живлення рослин елементів неможливе отримання високих урожаїв, забезпечення застосування передових технологій землеробства. Основними елементами, необхідними для мінерального живлення рослин, є Азот, Фосфор та Калій. Вони входять

до складу багатьох природних та штучних сполук, однак для успішного застосування цих сполук як добрив необхідно забезпечення двох основних умов:

- елементи живлення повинні бути у формі, доступній рослинам;
- вміст та співвідношення елементів повинно відповідати фізіології живлення рослин.

Азот входить до складу білків протоплазми та ядра клітини. Він міститься в поліпептидах, амінокислотах, хлорофілі, вітамінах, різних ферментах та багатьох інших сполуках, які відіграють важливу роль в обміні речовин, рості та розвитку рослин. Однак надлишкове азотне живлення підсилює утворення зеленої маси, в зв'язку з чим затягується цвітіння та плодоношення, хліби полягають, утворюється багато соломи та мало зерна, тощо. Азот споживається рослинами тільки після його хімічного зв'язування в амонійну, нітратну або амідну форму.

Перспективним є введення до складу твердих комплексних добрив додатків речовин, які служать адсорбентами макро- та мікроелементів, повільно виділяючи їх в ґрунти. Більша частина цих речовин сповільнює дію добрив також внаслідок створення дифузійних обмежень для вивільнення поживних компонентів. Це дає можливість постачати рослини поживними речовинами протягом усього вегетативного періоду. Окрім того, такі добрива одночасно можуть служити меліорантами, покращувати структуру ґрунту та інші фізичні та агрохімічні властивості ґрунтів. Такими речовинами служать природні цеоліти, основними мінералами яких є клиноптилоліт. Багаторічними дослідженнями, виконаними в НІДІФ показано, що застосування цеолітів у виробництві добрив та удобрювальних сумішей дає можливість у технологіях вирощування зернових та городніх культур зменшити витрату добрив на 30 – 50%, збільшити схожість на 10 – 25% , підвищити урожайність на 15 – 25% порівняно із використанням традиційних добрив, причому ефект післядії цеолітових добрив чітко простежується 2 – 3 роки [255].

Ми пропонуємо використовувати відпрацьовані сорбенти як складники мінеральних добрив пролонгованої дії, які містять адсорбовані іони амонію.

### 5.5. Висновки до розділу 5

В розділі дисертаційної роботи розглянуто результати експериментального дослідження адсорбції іонів амонію на різних типах сорбентів. Показано, що в границях досліджуваних температур (20<sup>0</sup>С та 35<sup>0</sup>С) температура мало впливає на процес масообміну. Експериментальні дані для цих температур можуть бути описані однією залежністю. На основі аналізу експериментальних даних встановлено, що у випадку застосування як адсорбентів цеоліту та глауконіту, експериментальні дані можуть бути описані прямолінійною ділянкою ізотерми (Ізотермою Генрі). Встановлені значення кінетичних коефіцієнтів для цих досліджуваних випадків.

Експериментальні дані адсорбції іонів амонію палигорськітом з використанням розробленої програми ідентифіковані відомим теоретичним ізотермам – Ленгмюра, бі-Ленгмюра, Фрейндліха та Нікольського. Шляхом аналізу розрахованих значень критерію Фішера встановлено, що найкраще описує процес ізотерма Ленгмюра. Для системи «стоки, забруднені іонами амонію – палигорськіт» розраховані значення константи ізотерми Ленгмюра та константа рівноваги іонного обміну, які можуть бути використані для розрахунку реальних процесів.

Шляхом ідентифікації експериментальних даних отриманим раніше теоретичним залежностям проведена лінеаризація залежності

$$\ln \frac{c_o - c_{1L}}{c_t - c_{1L}} \frac{c_t - c_{2L}}{c_o - c_{2L}} = f(t) \text{ для процесу адсорбції іонів амонію різними типами}$$

природних дисперсних сорбентів. За тангенсом кута нахилу цієї лінеаризації встановлені значення константи рівноваги іонного обміну  $k_a$ , яка для різних типів природних сорбентів склала: для природного цеоліту -  $3,609 \cdot 10^{-5}$  1/с; для палигорськіту -  $1,11 \cdot 10^{-5}$  1/с; для глауконіту -  $0,278 \cdot 10^{-5}$  1/с.

Отримані значення сталих ізотерм адсорбції, які описують процес, та констант рівноваги іонного обміну можуть бути використані для розрахунку середньої концентрації іонів амонію в розчині та в зерні сорбенту в процесі інтегрованого процесу адсорбції із використанням запропонованих теоретичних залежностей.

На основі аналізу проведених досліджень вибраний оптимальний метод відділення відпрацьованого сорбенту - розділення суспензії очищені стоки - відпрацьований сорбент під дією сили тяжіння. Порівняння отриманої експериментально кінетики осадження частинок сорбентів у контрольному досліді та після УЗ обробки дозволяє зробити висновок про прискорення швидкості осідання на невеликому проміжку часу безпосередньо після обробки. Далі процес йде таким же чином, як і без УЗ обробки. Тому застосовувати ультразвук рекомендовано лише в технології очищення питної води, а для самостійної інтенсифікації процесу осадження частинок сорбентів така обробка є недоцільною.

Розроблена принципова технологічна схема процесу. Розроблена технологія, а також дані приведених вище дисертаційних досліджень передані в ТзОВ «Інститут гірничохімічної промисловості» (м.Львів) для використання в промислово застосовуваних технологіях очищення стоків від іонів амонію і виробництва аміачної селітри. Також технологія очищення стоків від іонів амонію шляхом адсорбції його цеолітом пройшла апробацію на установці виробництва комплексних мінеральних добрив Науково – виробничої фірми «Реагент» (м. Новий Розділ).

Дані досліджень, приведених у цьому розділі, в повній мірі висвітлені в публікаціях [254, 256 - 260].

## РОЗДІЛ 6

### ДОСЛІДЖЕННЯ КОМБІНОВАНИХ ПРОЦЕСІВ ІОНООБМІННОГО ОЧИЩЕННЯ СТОКІВ ВІД ІОНІВ АМОНІЮ

Проведено дослідження інтегрованої технології очищення стоків від іонів амонію шляхом застосування трьох стадій (двох комбінованих процесів): на першій стадії амоній концентрується зі стоків шляхом іонного обміну, на другій проходить регенерація сорбентів із отриманням концентрованого за іонами амонію регенерату, який може служити сировиною для ряду хіміко-технологічних процесів, а на третій стадії амонійний концентрат хімічно осаджується із отриманням комплексного мінерального добрива.

#### **6.1. Дослідження стадії концентрування іонів амонію (1 стадія інтегрованої технології)**

**6.1.1. Визначення ємності іонообмінних матеріалів, які використовувались для очищення синтетичних стоків різного складу.** Проведені дослідження для визначення виснаження обмінної ємності (насичення) катіоніту КУ-2-8, природного та синтетичного цеоліту амонієм з трьох модельних розчинів стоків, склад яких поданий у таблиці 6.1.

Для дослідження іонообмінних процесів застосовують колони різних об'ємів з різною кількістю іонообмінного матеріалу. У наукових працях [115,119] швидкість прокачування рідини, а також її об'єм прийнято відносити до об'єму іонообмінного матеріалу, що дає можливість порівнювати результати, отримані з використанням колон різного розміру а також з різним об'ємом завантаження. Тому у цій роботі об'єм рідини буде вказуватись у розмірності «об'єм колони (ОК)» і розраховуватись як відношення об'єму у  $\text{дм}^3$  до об'єму завантаження колони іонообмінним матеріалом.

Як показали криві насичення іонообмінних матеріалів амонієм, подані у формі залежності концентрації амонійного азоту очищених стоків ( $C_{\text{eff}}$ ) від об'єму прокачаних стоків ( $V_{\text{eff}}$ ) (Рис. 6.1–6.3), склад модельного розчину має суттєвий вплив на перебіг процесу насичення.

Таблиця 6.1 – Склад модельних розчинів

№	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ , мг/дм <sup>3</sup> ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )	$\text{Na}^+$ , мг/дм <sup>3</sup>	$\text{K}^+$ , мг/дм <sup>3</sup> ( $\text{KCl}$ )	$\text{Mg}^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup> ( $\text{MgCl}_2$ )	$\text{Ca}^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup> ( $\text{CaCl}_2$ )	Основ- ність, ммоль/дм <sup>3</sup>	Вміст катионів, мекв/дм <sup>3</sup>	pH
1	40	-	-	-	-	0	2,46	5,9
2	40	95 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	6,5	18	21	4,13	9,7	9,12
3	40	95 ( $\text{NaCl}$ )	6,5	18	21	0	9,7	6,2

Примітка: В дужках вказана сіль, яка використовувалась для отримання необхідної концентрації катионів.

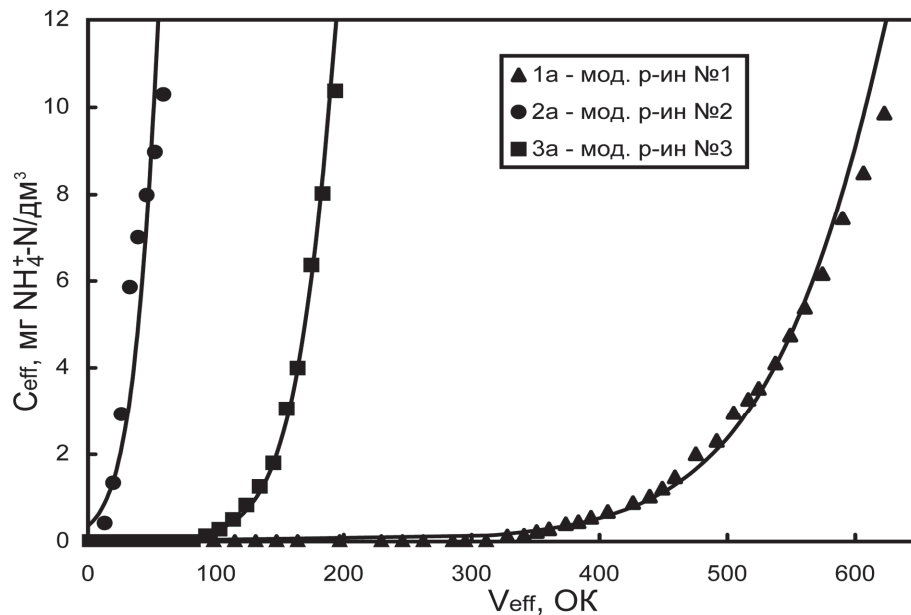


Рисунок 6.1 – Криві насичення катіоніту КУ-2-8 амонієм з 3 модельних розчинів



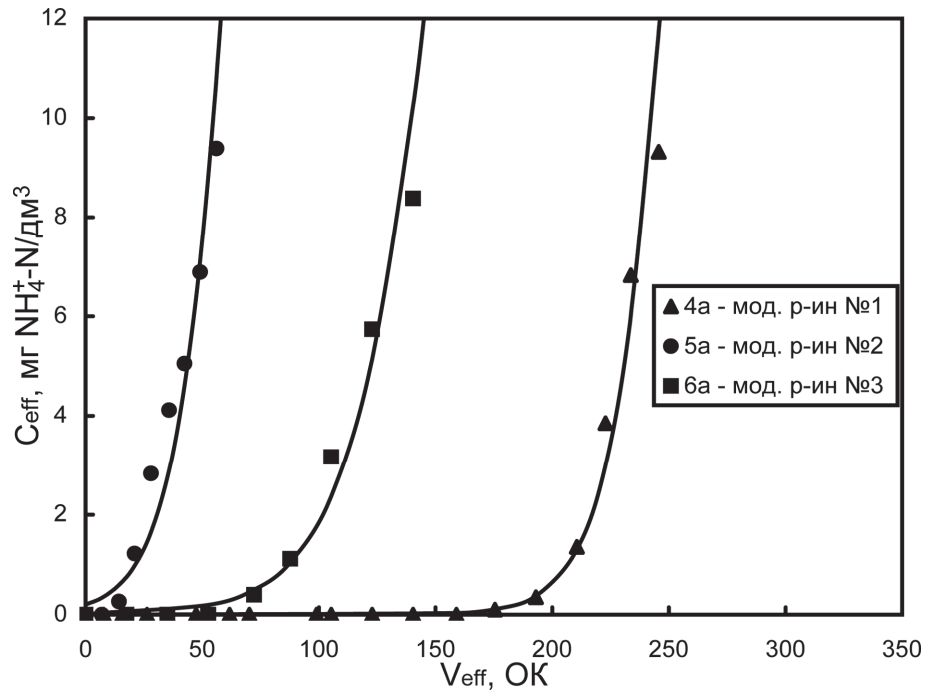


Рисунок 6.2 – Криві насичення природного цеоліту амонієм з 3 модельних розчинів

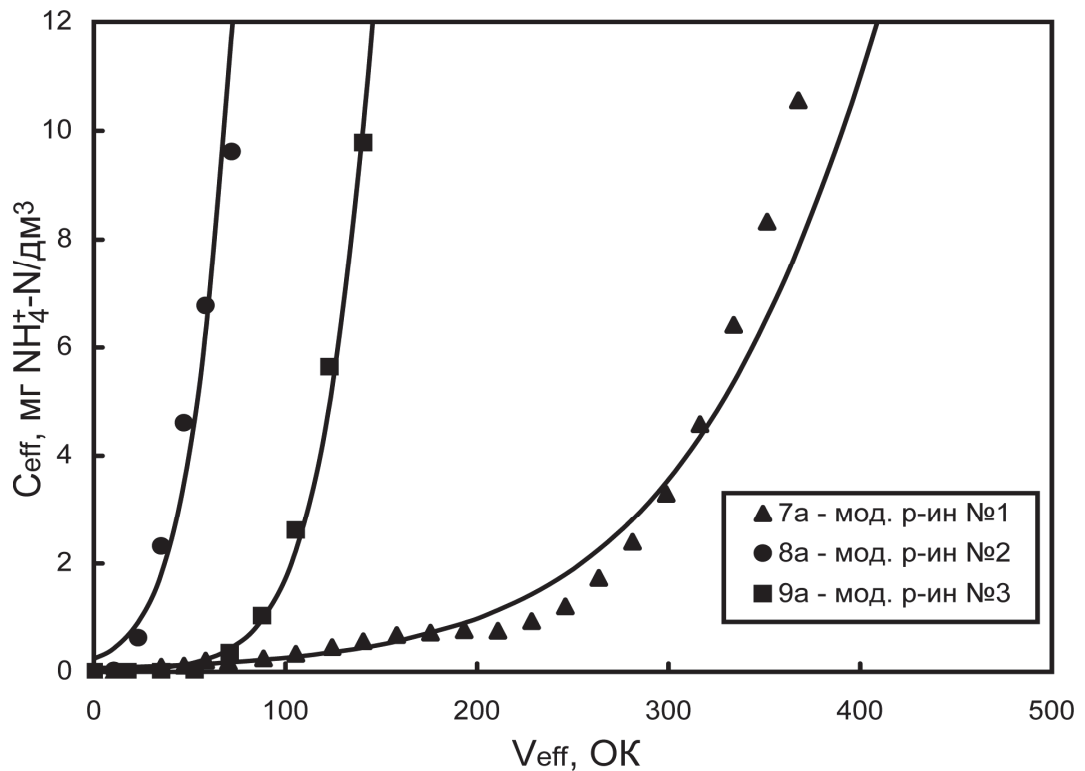


Рисунок 6.3 – Криві насичення синтетичного цеоліту амонієм з 3 модельних розчинів

Як видно із представлених результатів, очищення модельного розчину №2 від іонів амонію практично не відбувалось. Імовірною причиною цього є

високе значення рН такого розчину[122]: для рН=9,12 та температури 25 °С 43% азоту (17,1 мг/дм<sup>3</sup>) модельного розчину №2 знаходиться у формі розчиненого аміаку, а решта – у формі іону амонію. Оскільки в основному в колонному апараті відбуваються іонообмінні процеси, то розчинений аміак іонообмінними матеріалами практично не вилучається, що і спричинює високе значення амонійного азоту на виході з колони. Розчин №3, в якому джерелом Na<sup>+</sup>- іонів був NaCl, мав нижче рН і очищення від амонію з нього проходило набагато ефективніше.

Динамічна обмінна ємність визначалась як кількість поглинутого амонію до моменту детектування перших слідів амонію на виході із колони віднесена до маси іонообмінного матеріалу. Якщо порівнювати динамічну обмінну ємність трьох іонообмінних матеріалів за умови насичення модельним розчином №3, що має катіонний склад та рН найбільш наближені до реальних міських стоків, то можна відзначити, що природний та синтетичний цеоліт показали майже однакову ємність, яка є нижчою за ємність катіоніту КУ-2-8 (рис. 6.4).

Як видно з рис. 6.1- 6.3, обмінна ємність зменшується у випадку збільшення солевмісту модельного розчину і є найменшим для природного цеоліту. Імовірною причиною цього є більша селективність природного цеоліту до обміну іонів амонію. Обмінна ємність клиноптилоліту, визначена у цій роботі, узгоджується з даними, отриманими вченими для клиноптилоліту з інших родовищ [92].

Результати усіх циклів насичення іонообмінних матеріалів подано у таблиці 6.2.

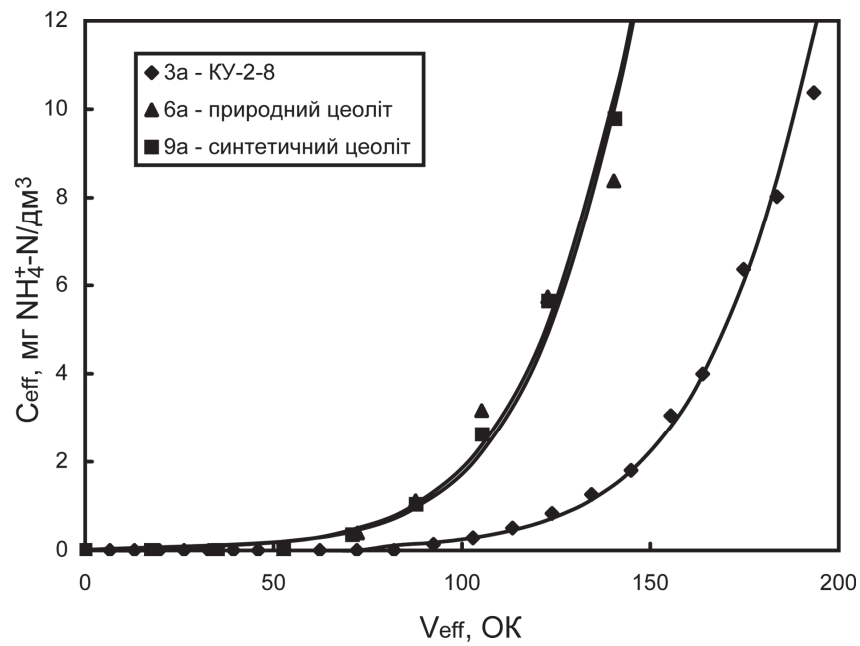


Рисунок 6.4 – Криві насичення іонообмінних матеріалів розчином № 3

Таблиця 6.2 – Результати насичення іонообмінних матеріалів амонієм

№ циклу	№ модельного р-ну	Об'ємна витрата модельного р-ну		Перші сліди $\text{NH}_4^+$ в очищеній воді, ОК	Досягнення концентрації $10 \text{ мг NH}_4^+ \text{-N/дм}^3$ , ОК	Динамічна обмінна ємність, $\text{мг NH}_4^+ \text{-N/г}$
		$10^{-4} \text{ дм}^3/\text{с}$	$10^{-3} \text{ ОК/с}$			
Катіоніт КУ-2-8						
1a	1	3,47	11,4	328	623	36,1
2a	2	2,78	9,11	13	57	1,4
3a	3	3,65	12,0	92	192	10,1
Природний цеоліт						
4a	1	2,3	8,1	193	249	8,1
5a	2	2,28	8,0	14	58	0,6
6a	3	2,47	8,7	72	149	3,0
Синтетичний цеоліт						
7a	1	2,45	8,6	35	361	2,3
8a	2	2,52	8,8	23	74	1,5
9a	3	2,37	8,3	71	141	4,7

**6.1.2. Дослідження впливу швидкості прокачування на ємність катіоніту КУ-2-8.** Для проведення дослідження катіоніт КУ-2-8 насичувався амонієм з модельного розчину стоків №1 (розчин  $\text{NH}_4\text{Cl}$  у дистильованій воді) за швидкостей прокачування  $11,4 \cdot 10^{-3}$ ,  $17,1 \cdot 10^{-3}$  та  $30,6 \cdot 10^{-3}$  ОК/с. Результати досліджень представлені на рис.6.5.

Як показали криві насичення катіоніту амонієм (Рис. 6.5) більш повного використання іонообмінної ємності матеріалу можна досягти за менших об'ємних швидкостей прокачування. Проте, вигрaш у більшій динамічній обмінній ємності є невеликий у порівнянні з різницею між об'ємними швидкостями прокачування [119]. Перші сліди амонію на виході з колони були ідентифіковані після прокачування 296-328 ОК модельного розчину, що відповідає динамічній обмінній ємності 32,4-36,1 мг  $\text{NH}_4^+$ -N/г.

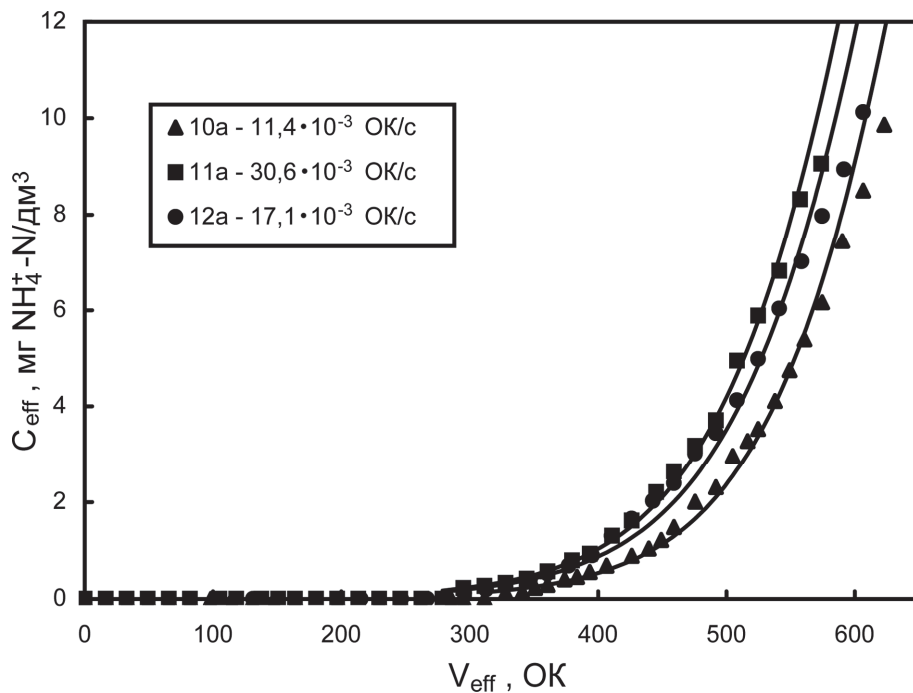


Рисунок 6.5 – Криві насичення катіоніту КУ-2-8 за різних швидкостей прокачування

**6.1.3. Порівняння селективності іонообмінних матеріалів до вилучення іонів амонію.** У міських стоках окрім іонів амонію містяться інші іони, основними з яких є іони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . У підрозділі 6.1 було показано, що загальне підвищення солемісту стоків негативно

відображається на процесі концентрування амонію. Проте ще одним недоліком підвищеного солевмісту є те, що не тільки амоній, але й інші іони можуть затримуватись іонообмінним матеріалом і концентруватись у регенераті. Концентрування іонів кальцію та магнію може призводити до випадання відповідних карбонатів у осад в процесі біологічного очищення, що може приводити до надмірної витрати джерела основності. Тому важливим є дослідження селективності іонообмінних матеріалів до поглинання амонію. У цій частині роботи іонообмінні матеріали насичувались амонієм з модельного розчину стоків №3, оскільки за складом такий розчин найбільш наближений до реального міського стоку. Окрім аналізу очищених стоків на амоній проводились аналізи на визначення загальної твердості (ЗТ) стоків. Як видно з графіків зміни концентрацій амонію та іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  для вхідних та очищених стоків (Рис. 6.6-6.8), усі матеріали окрім природного цеоліту є більш селективними до поглинання іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ .

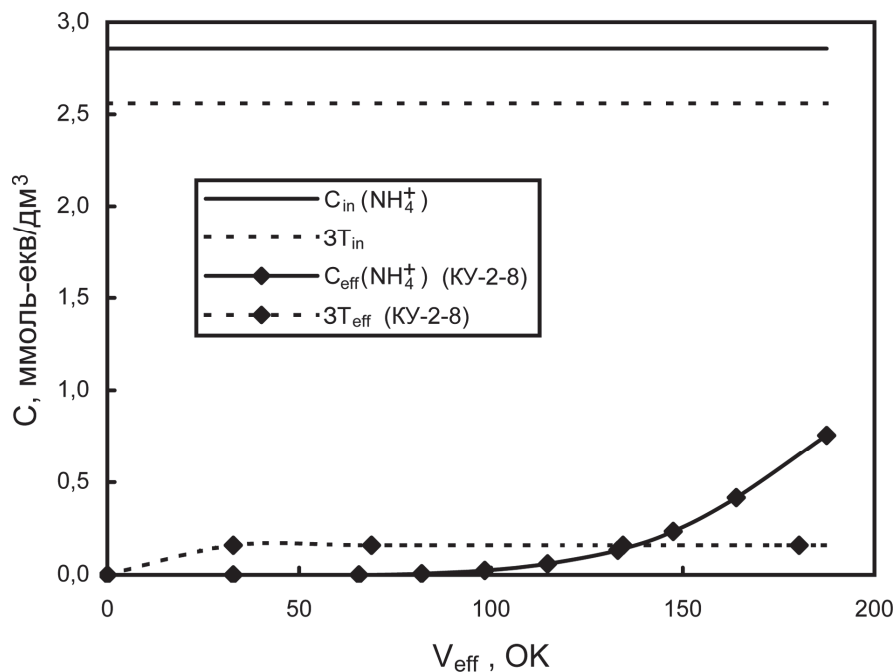


Рисунок 6.6 – Поглинання амонію та іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  катіонітом КУ-2-8 (цикл 13а)

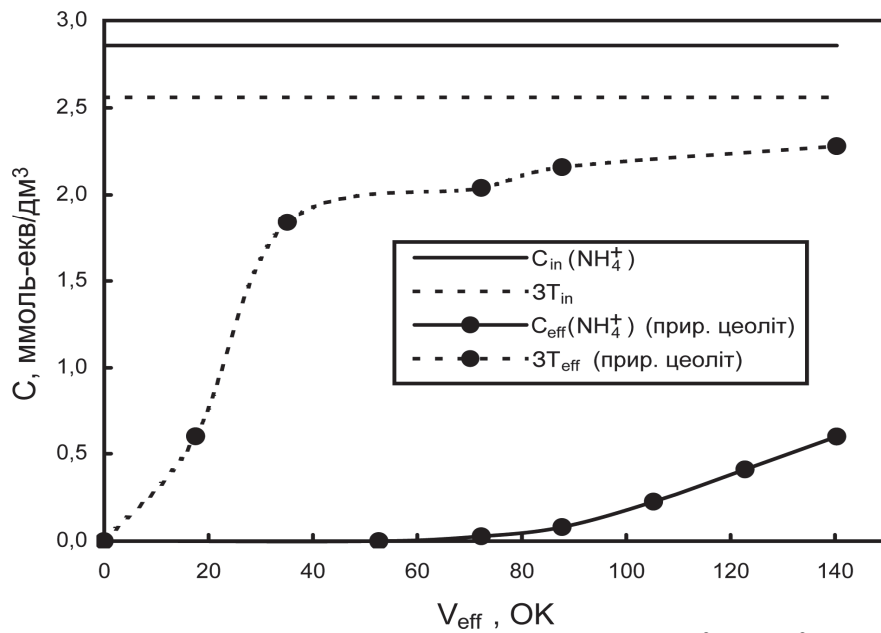


Рисунок 6.7 – Поглинання амонію та іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  природним цеолітом (цикл 6а)

Для них ЗТ практично не змінюється впродовж усього експерименту і залишається на низькому рівні. Для природного цеоліту ЗТ очищених стоків стрімко зростає на початку експерименту і до його кінця майже досягає значень ЗТ для вхідних стоків.

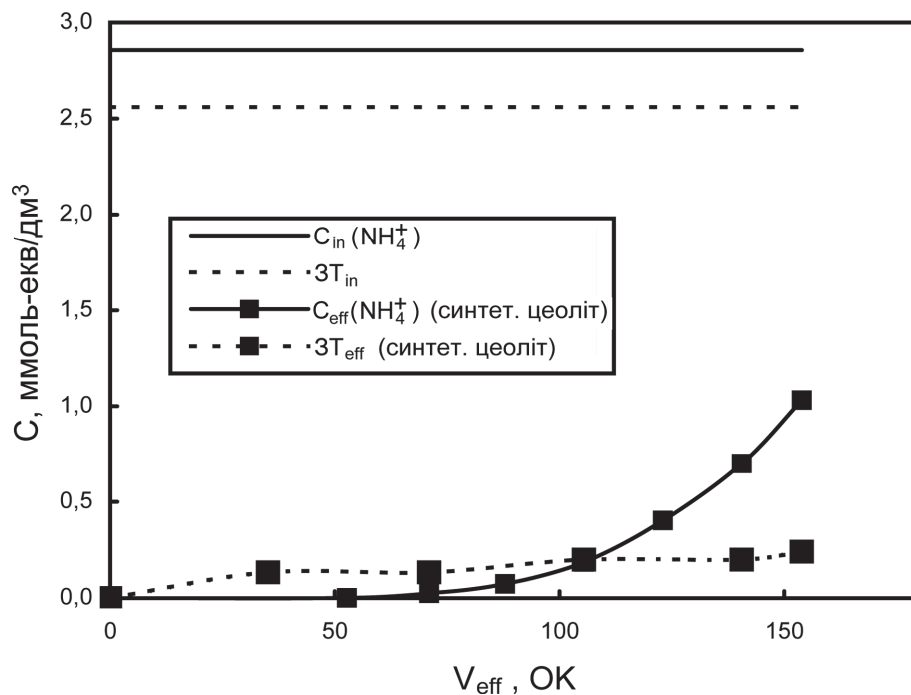
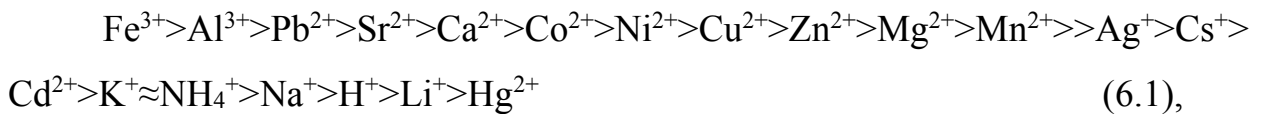


Рисунок 6.8 – Поглинання амонію та іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  синтетичним цеолітом (цикл 9а)

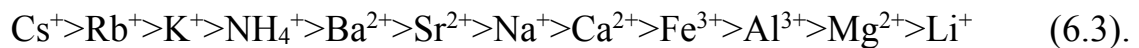
Ці результати можна пояснити рядами селективності для сильно- та слабокислотних катіонітів та природного цеоліту:



Селективність іонообмінних смол для розведених розчинів



Селективність слабо кислих катіонітів за  $\text{pH} > 4,8$



Селективність клиноптилоліту

Кількісно селективність поглинання амонію можна оцінити за допомогою коефіцієнтів селективності, розрахованих згідно рівняння (6.4):

$$T \frac{NH_4^+}{Ca^{2+} + Mg^{2+}} = \frac{q_{NH_4^+} \cdot C_{Ca^{2+} + Mg^{2+}}}{q_{Ca^{2+} + Mg^{2+}} \cdot C_{NH_4^+}}; \quad (6.4),$$

де  $q_{NH_4^+}$  та  $q_{Ca^{2+} + Mg^{2+}}$  відповідно кількості поглинутого амонію та іонів твердості (у ммоль-екв), а  $C_{Ca^{2+} + Mg^{2+}}$  та  $C_{NH_4^+}$  відповідно концентрації іонів твердості та амонію на виході з колони (у ммоль-екв/дм<sup>3</sup>).

Цей коефіцієнт складає 13,1 для природного цеоліту, 0,3 для синтетичного цеоліту і 0,2 для катіоніту КУ-2-8. Після проведення фази насичення природного цеоліту, лише менше ¼ центрів обміну зайняті іонами кальцію та магнію. Отже у відношенні до селективності вилучення амонію зі стоків, найкращих результатів можна досягнути з використанням природного цеоліту, тоді як інші іонообмінні матеріали є більш селективними до іонів твердості.

**6.1.4. Використання електропровідності для дослідження процесу насичення іонообмінних матеріалів.** Електропровідність у водному середовищі залежить від концентрації іонів, присутніх у ньому, їх активності

та температури середовища. В процесі обміну іонів амонію на іон  $\text{Na}^+$  у іонообмінних процесах ЕП зменшується, що пояснюється вищим значенням граничної еквівалентної провідності для іону амонію. У роботі було проведено 3 цикли насичення катіоніту КУ-2-8 з модельного розчину №3 та по одному циклу для природного та синтетичного цеоліту з паралельним вимірюванням ЕП очищених стоків.

Як показали результати (Рис. 6.9 а, б) електропровідність стоків починає зростати після проскоку іонів амонію.

Проте, кореляція ЕП з концентрацією амонію  $C_{\text{eff}}$  на виході з колони є неможливою, оскільки початкові значення для очищених стоків є у трьох випадках різними. Це пояснюється тим, що початкова ЕП модельного розчину була у трьох випадках дещо різною. Тому, якщо побудувати графіки у формі зміни ЕП вхідних та очищених стоків, то графіки будуть практично накладатись (Рис. 6.9 б). Це дає можливість побудови графіка кореляції  $\Delta\text{ЕП}$  з концентрацією амонію на виході з колони (Рис. 6.10).

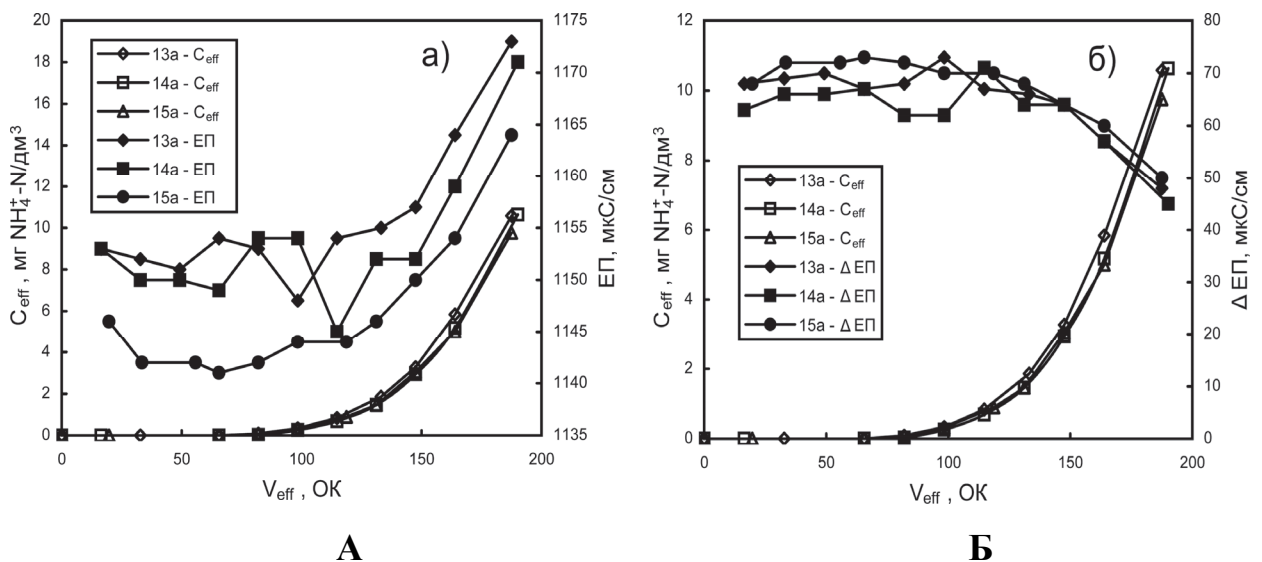


Рисунок 6.9 – Зміна електропровідності під час насичення катіоніту КУ-2-8 амонієм з модельного розчину №3: а – абсолютні значення ЕП, б – різниця ЕП для вхідних та очищених стоків



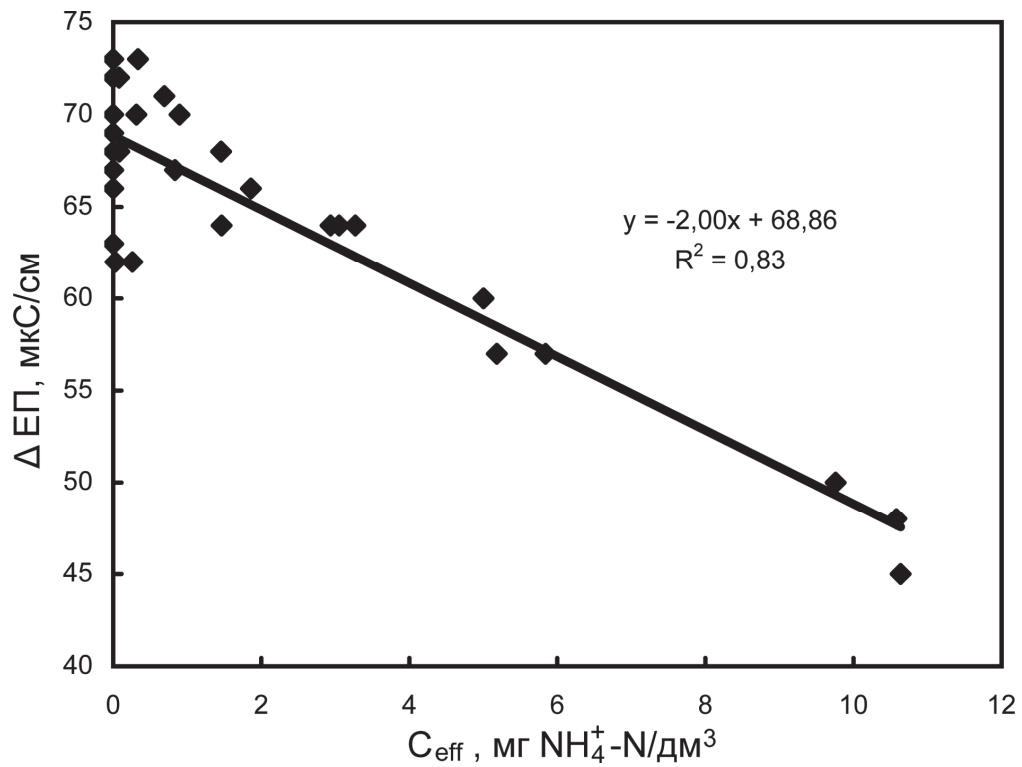


Рисунок 6.10 – Кореляція  $\Delta \text{ЕП}$  з концентрацією амонію на виході з колони для модельного розчину №3

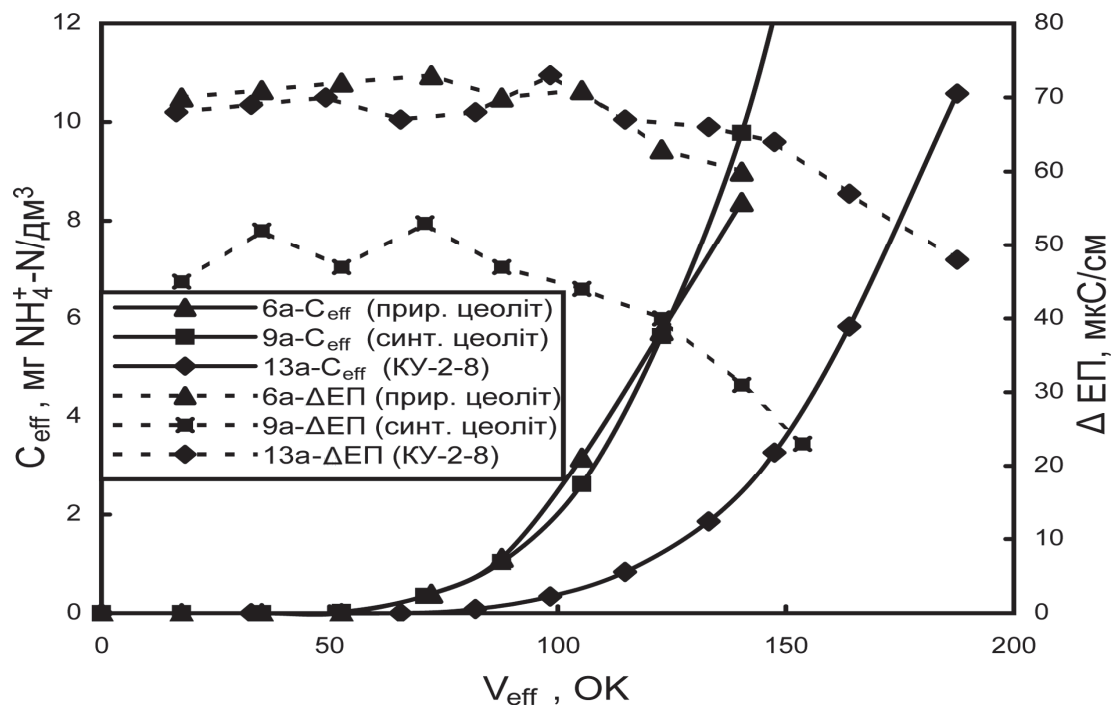


Рисунок 6.11 – Зміна електропровідності під час насичення іонообмінних матеріалів амонієм з модельного розчину №3

Порівнюючи відповідні залежності для природного та синтетичного цеолітів (Рис. 6.11) можна прийти до висновку, що завжди спостерігається ріст електропровідності після виснаження ємності іонообмінного матеріалу, проте для кожного з матеріалів зміна ЕП є різною.

### 6.1.5. Моделювання процесу насичення іонообмінних матеріалів.

Моделювання процесу насичення іонообмінних матеріалів було здійснено з використанням моделей Томаса та Адамса Богарта, описаних у розділі 3. У цьому розділі представлені результати моделювання для циклів насичення 1а-9а. Моделі також використовувались для апроксимації результатів інших циклів.

Згідно рівнянь моделей (3.41) та (3.42), будувались графіки залежності  $\ln(C_0/C-1)$  від прокачаного об'єму стоків у моделі Томаса (рис. 6.12) та залежності  $\ln(C/C_0)$  від часу з початку прокачування стоків у моделі Адамса Богарта (рис. 6.13). З рівнянь ліній тренду визначались кінетичні коефіцієнти процесу та максимальні обмінні ємності для різних модельних розчинів.

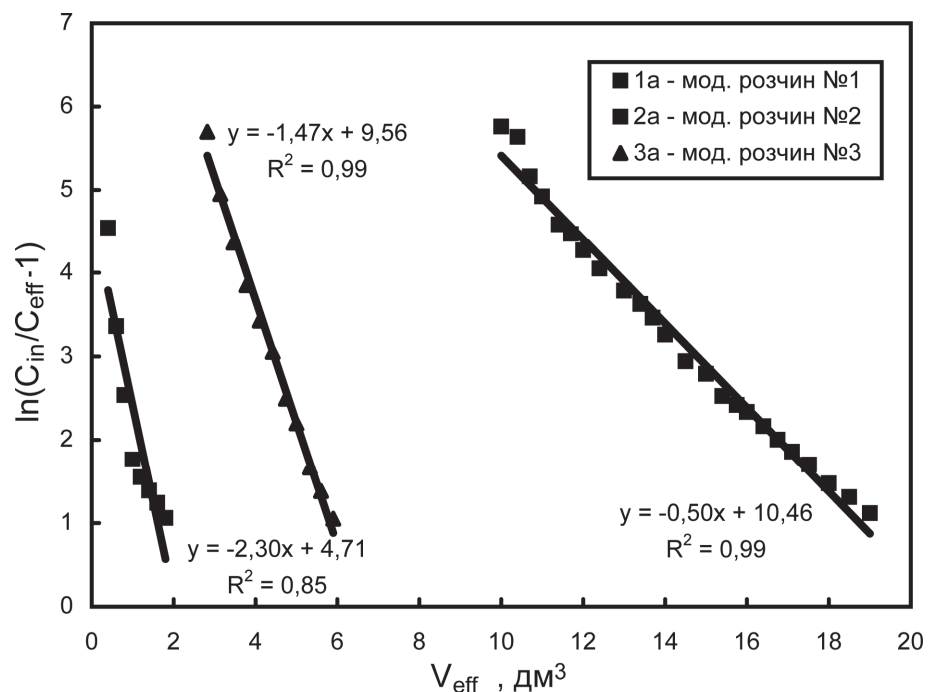


Рисунок 6.12 – Моделювання процесу насичення катіоніту КУ-2-8 з використанням моделі Томаса

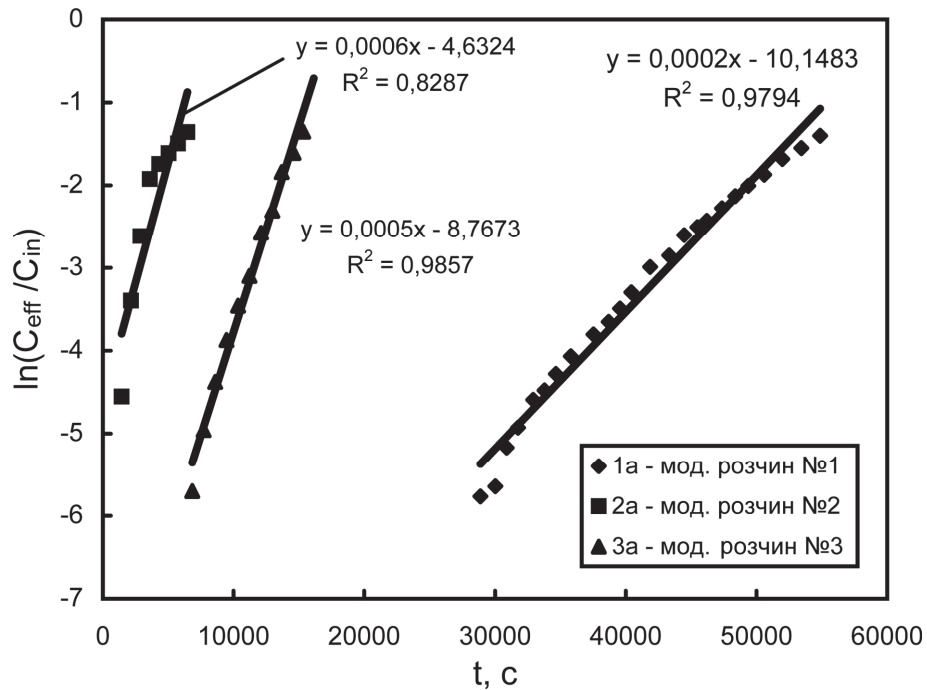


Рисунок 6.13 – Моделювання процесу насичення катіоніту КУ-2-8 з використанням моделі Адамса-Богарта

Як видно з результатів апроксимації (Таблиця 6.2), розрахована максимальна сорбційна ємність  $q_0$  для умов досліджень для двох моделей відрізняється несуттєво. Імовірність апроксимації в більшості випадків є більшою за 0,97, що говорить про задовільну відповідність моделей експериментальним даним. У випадку насичення модельним розчином №2 імовірність апроксимації є нижчою. В усіх випадках апроксимація є кращою у випадку використання моделі Томаса. Тому саме ця модель використовувалась для апроксимації експериментальних даних. Результати показані на рис. 6.1-6.3, 6.4-6.5, де суцільні лінії побудовані з використанням апроксимації експериментальних даних з використанням моделі Томаса. Отримані параметри для моделі Томаса дають можливість передбачати зміну концентрації іонів амонію на виході з колони для відповідних іонообмінних матеріалів за певних умов проведення іонного обміну.

Таблиця 6.3 – Результати моделювання процесу насичення іонообмінних матеріалів

№ циклу	Модель Томаса			Модель Адамса-Богарта			
	$k_{ТН}$ , дм <sup>3</sup> /(г·с)	$q_0$ , мг/г	$R^2$	$k_{АВ}$ , 10 <sup>-7</sup> г/с	$N_0$ , мг/дм <sup>3</sup>	$q_0$ , мг/г	$R^2$
Катіоніт КУ-2-8							
1a	15,7	74,7	0,99	0,41	27898	76,7	0,98
2a	57,5	7,4	0,85	1,45	2906	8	0,83
3a	48,4	23,4	0,99	1,26	8778	24,1	0,99
Природний цеоліт							
4a	52,1	10,8	0,99	1,37	10459	10,9	0,98
5a	55,3	2,9	0,90	1,38	2979	3,1	0,88
6a	37,7	6,8	0,97	0,98	6753	7,0	0,96
Синтетичний цеоліт							
7a	10,5	31,8	0,97	0,28	19412	20,3	0,97
8a	46,9	5,7	0,93	1,19	3712	6,1	0,91
9a	37,1	10,6	0,99	0,93	6846	11,2	0,98

## 6.2. Дослідження стадії регенерації із отриманням концентрованого амонійного розчину (2 стадія інтегрованої технології)

**6.2.1. Дослідження регенерації іонообмінних матеріалів.** Графіки регенерації катіоніту КУ-2-8, насиченого модельними розчинами 1-3 (Рис. 6.14), мають подібну форму; кількість розчину, яка необхідна для повної регенерації, є приблизно однаковою. Матеріальний баланс іонів амонію, сорбованого катіонітом, та регенерованого збігаються у всіх циклах, що свідчить про повну регенерацію катіоніту. Максимальна концентрація амонію на виході з колони на стадії регенерації була різною і змінювалась в залежності від кількості амонію, насиченого у першій фазі циклу. Регенерація синтетичного та особливо природного цеоліту вимагали прокачування набагато більшої кількості розчину для регенерації, ніж у випадку регенерації катіоніту КУ-2-8 (Рис. 6.15).

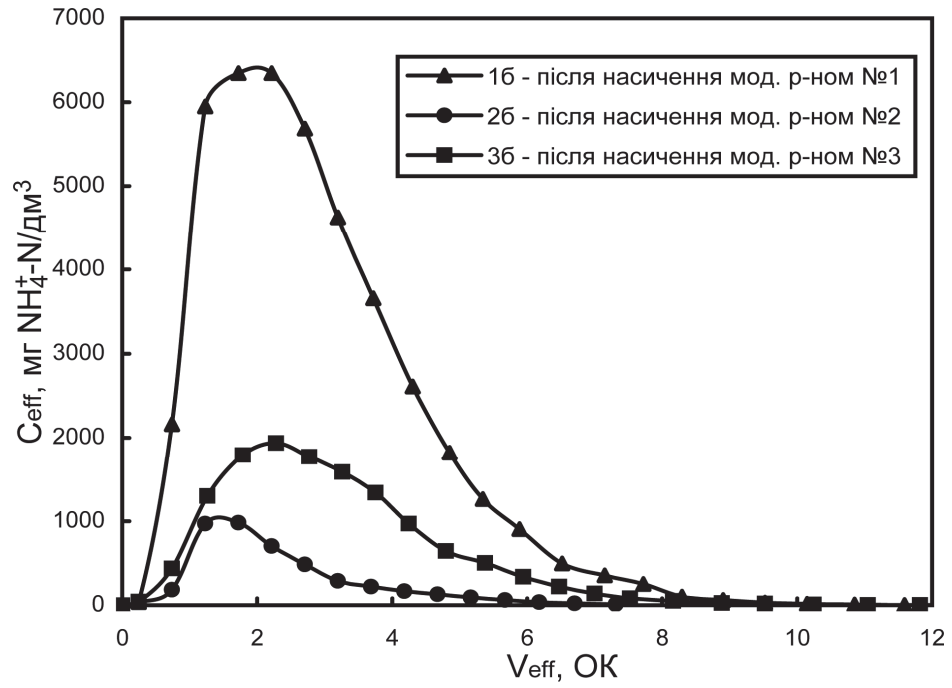


Рисунок 6.14 – Криві регенерації катіоніту КУ-2-8 після насичення іонами амонію.

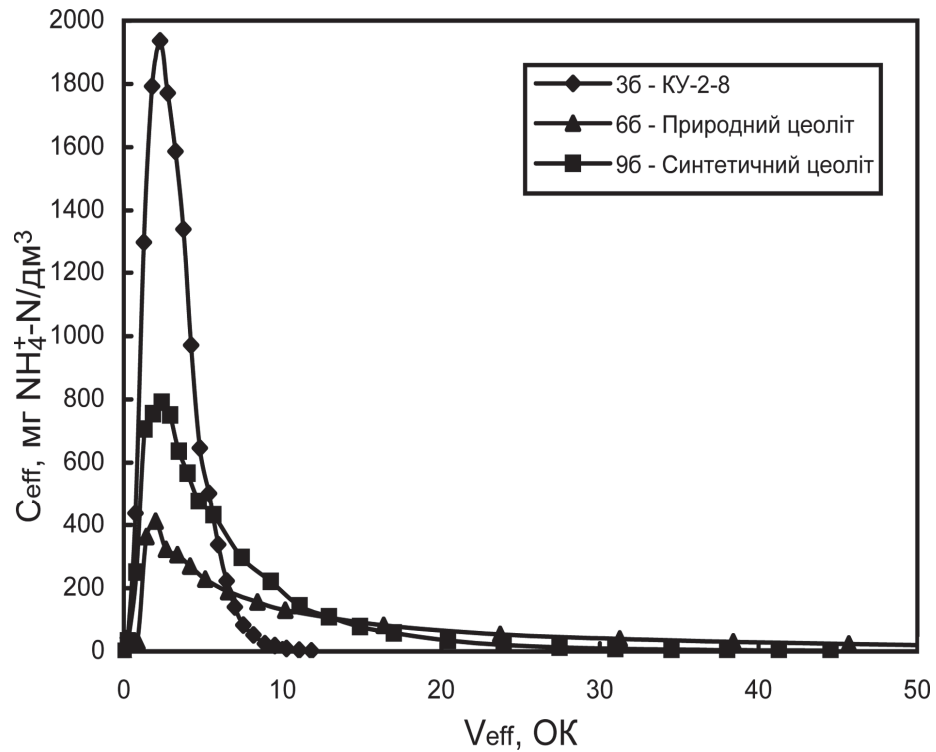


Рисунок 6.15 – Криві регенерації іонообмінних матеріалів після насичення модельним розчином №3

Початковий різкий стрибок концентрації змінюється дуже повільним спадом концентрації амонію в регенераті. Повної регенерації природного та синтетичного цеоліту не вдалося досягти навіть після довгої промивки його регенеруючим розчином, що краще видно на графіках, представлених у логарифмічній шкалі (Рис. 6.16).

Імовірною причиною цього є структура цеоліту. Амоній, який сорбований на зовнішній поверхні цеоліту, обмінюється з іонами  $\text{Na}^+$  досить швидко, проте вилучення його з внутрішніх пор проходить дуже повільно. Аналогічні результати були отримані також у інших працях [89–91].

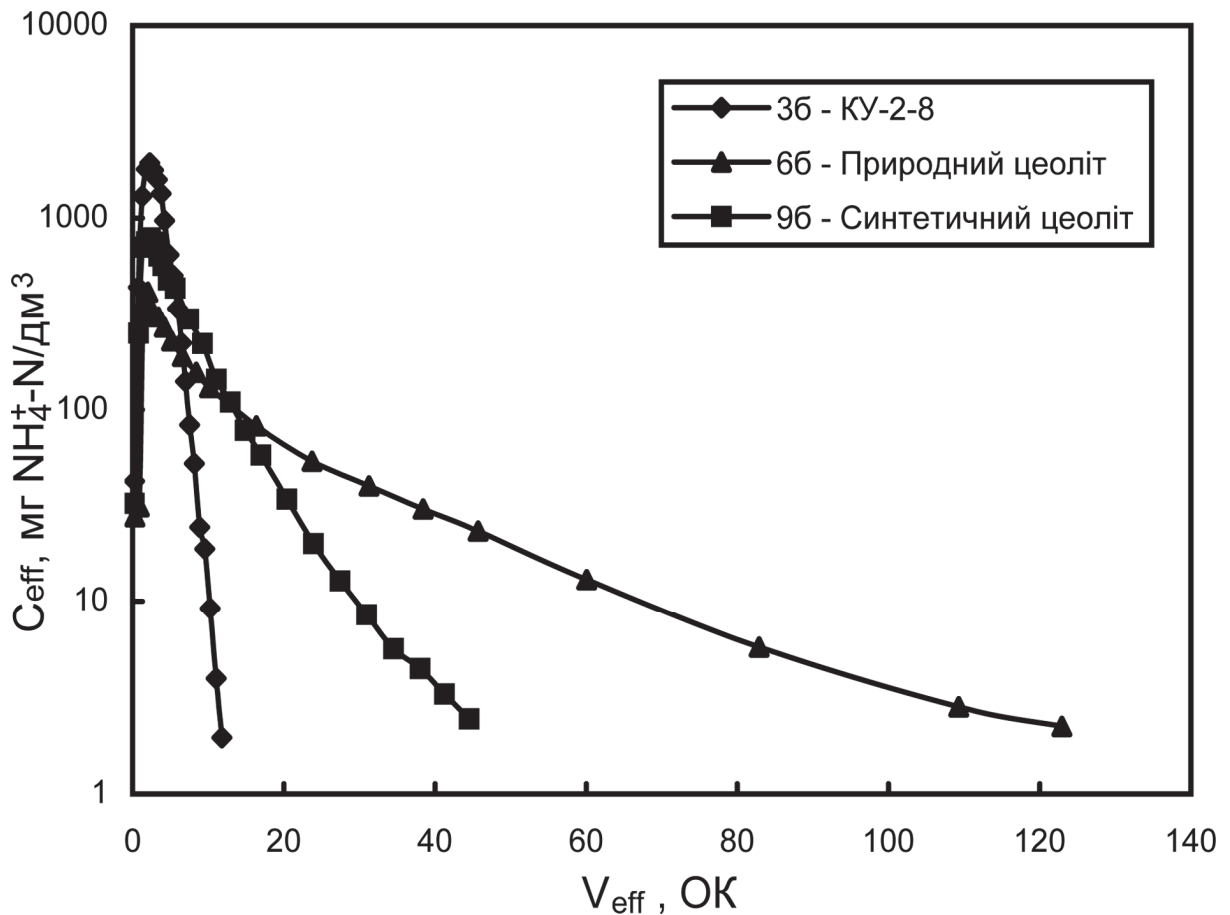


Рисунок 6.16 – Криві регенерації іонообмінних матеріалів після насичення модельним розчином №3 в логарифмічній шкалі

Результати усіх циклів регенерації іонообмінних матеріалів подано у таблиці 6.4.

Таблиця 6.4 – Результати регенерації іонообмінних матеріалів

№ циклу	Об'ємна витрата р-ну для регенерації		Максимальна концентрація регенерату, мг NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/дм <sup>3</sup>	Об'єм розчину для регенерації, ОК	Ступінь регенерації, %	Середня розрахункова концентрація регенерату, мг NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/дм <sup>3</sup>
	10 <sup>-4</sup> дм <sup>3</sup> /с	10 <sup>-3</sup> ОК/с				
Катіоніт КУ-2-8						
16	0,58	1,9	6350	13,0	100	1860
26	0,55	1,8	990	9,5	100	220
36	0,57	1,9	1950	12,8	100	580
Природний цеоліт						
46	0,6	2,1	1840	122,9	95	74
56	0,57	2,0	340	129,3	92	19
66	0,6	2,1	410	122,9	88	38
Синтетичний цеоліт						
76	0,48	1,7	3800	42,5	92,5	305
86	0,53	1,9	390	42,7	92	57
96	0,67	2,3	800	46,2	95	118

У випадку зміни швидкості прокачування колони, в якій був розміщений катіоніт КУ-2-8 (криві насичення катіоніту КУ-2-8 за різних швидкостей прокачування відображені на рис.6.5), колона була регенована розчином NaCl концентрацією 30 г/дм<sup>3</sup> (Рис. 6.17) з приблизно однаковою об'ємною витратою (1,7-1,9·10<sup>-3</sup> ОК/с). Графіки регенерації мають однакову

форму, що пояснюється однаковими умовами регенерації та однаковою кількістю амонію, який міститься у катіоніті.

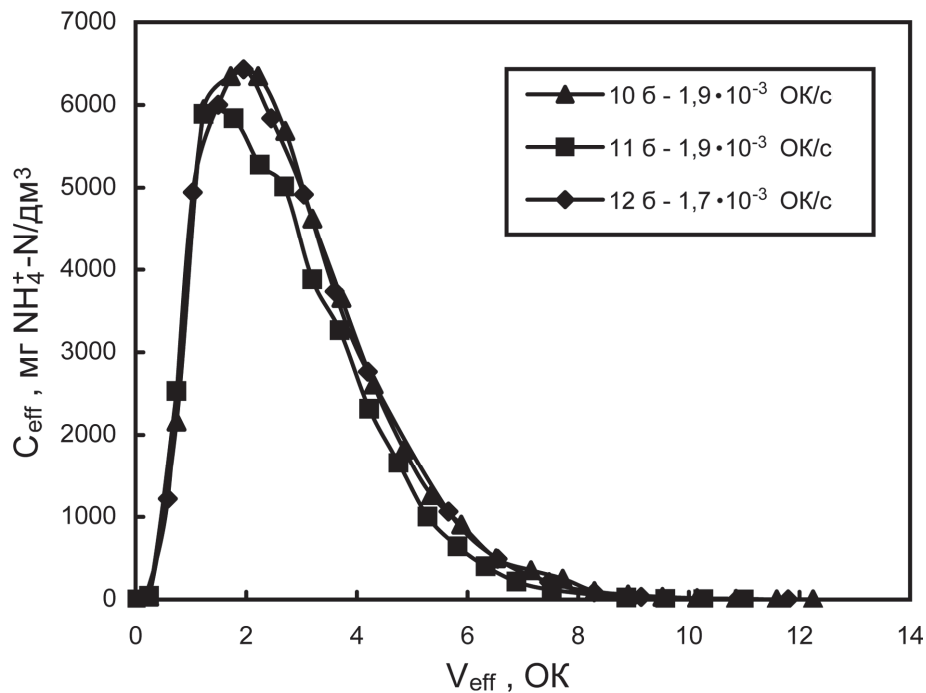


Рисунок 6.17 – Криві регенерації катіоніту КУ-2-8 після насичення амонієм з модельного розчину №1

**6.2.2. Дослідження впливу складу регенераційного розчину на регенерацію катіоніту КУ-2-8.** З літературних даних відомо, що сильно кислотний катіоніт регенерують в основному розчином NaCl або кислоти (HCl). Тому важливим питанням є дослідження впливу концентрації NaCl на ефективність регенерації катіоніту. Якщо як регенеруючий розчин, використовують розчин кислоти (наприклад HCl), то утворений регенерат потрібно нейтралізувати (наприклад з використанням NaOH).

У цій частині дослідження було проведено 4 цикли насичення-регенерації катіоніту КУ-2-8. Катіоніт насичувався амонієм з модельного розчину №3 і регенерувався розчинами NaCl з концентраціями 30, 20 та 10 г/дм<sup>3</sup> (цикли 13, 14 та 15 відповідно), а також розчином HCl концентрацією 6,24 г/дм<sup>3</sup> (цикл 16). Така концентрація HCl відповідає молярній концентрації 0,17 М, що є еквівалентна концентрації NaCl 10 г/дм<sup>3</sup>. Після циклу 15 іоніт



переводився в Н-форму шляхом пропускання через колонку надлишку розчину HCl концентрацією 6,24 г/дм<sup>3</sup>.

Як показали криві насичення (рис. 6.18) у випадку використання катіоніту у Н-формі його обмінна ємність використовується повніше. Так, перші сліди амонію в очищених стоках для катіоніту у Na-формі спостерігались після пропускання 98,4 ОК модельного розчину, а для катіоніту у Н-формі – після пропускання 164 ОК, що відповідає динамічній обмінній ємності відповідно 10,8 та 18,0 мг NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/г. Це можна пояснити тим, що селективність сильнокислотного катіоніту змінюється в ряду NH<sub>4</sub><sup>+</sup>>Na<sup>+</sup>>H<sup>+</sup>. Тому, обмін іону водню на іон амонію відбувається швидше і повніше ніж для іону натрію.

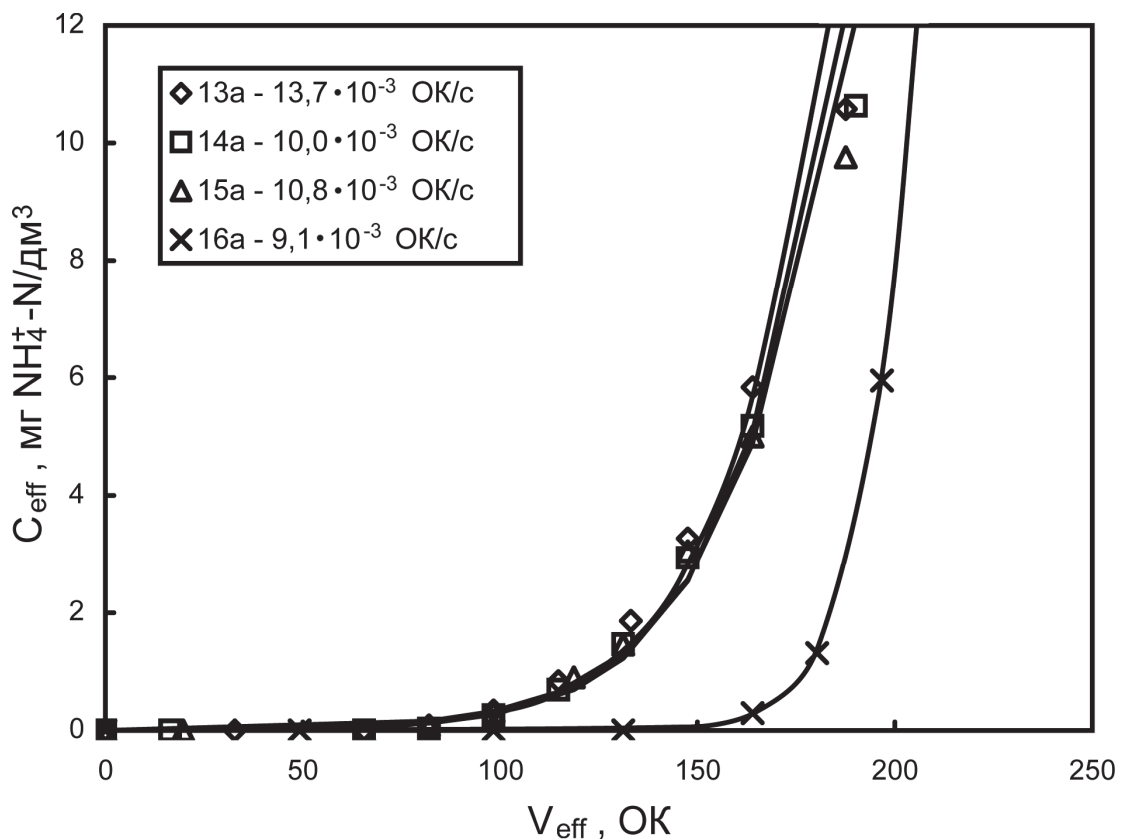


Рисунок 6.18 – Криві насичення катіоніту КУ-2-8 амонієм з модельного розчину №3

З кривих регенерації (рис. 6.19) видно, що за нижчої концентрації NaCl у розчині процес регенерації відбувається повільніше. У випадку

використання для процесу регенерації розчину HCl початкова фаза (до пропускання 10 ОК регенераційного розчину) протікає приблизно з тою ж швидкістю, що спостерігається у випадку використання розчину NaCl з тією ж молярною концентрацією (0,17M). Проте кінцева фаза регенерації (після пропускання 10 ОК регенераційного розчину) проходить набагато повільніше.

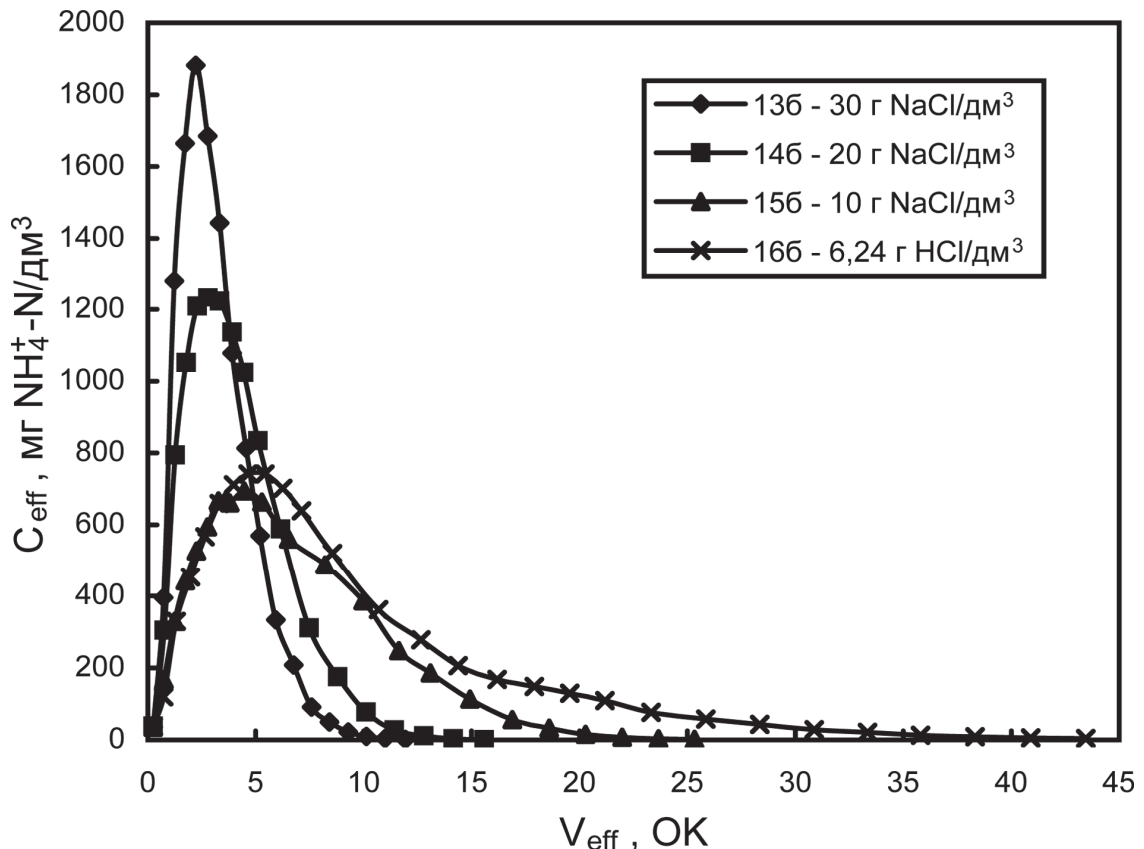


Рисунок 6.19 – Криві регенерації катіоніту КУ-2-8 з використанням регенераційного розчину різного складу

Як видно з таблиці 6.5, найвищої концентрації амонію у регенераті можна досягти з використанням як регенераційного розчину NaCl концентрацією 30 г/дм<sup>3</sup>, а найнижчої - з використанням розчину HCl концентрацією 6,24 г/дм<sup>3</sup>.

Таблиця 6.5 – Результати насичення катіоніту КУ-2-8 у Н- та Na-амонієм та його регенерації розчинами різного складу

№ циклу	Об'єм стоків до проскоку, ОК	Динамічна обмінна ємність, мг NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/г	Регенераційний розчин	Об'єм регенераційного розчину, ОК	Середня концентрація в регенераті, мг NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/дм <sup>3</sup>	Фактор зменшення об'єму
3	98,4	10,8	30 г NaCl/дм <sup>3</sup>	10,1	706	18,4
4			20 г NaCl/дм <sup>3</sup>	15,5	460	12
5			10 г NaCl/дм <sup>3</sup>	25,2	283	7,4
6	164	18,0	6,24 г HCl/дм <sup>3</sup>	43,2	165	4,7

**6.2.3. Дослідження впливу рН регенераційного розчину на хід регенерації природного цеоліту.** У працях, присвячених дослідженню іонообмінних властивостей природного цеоліту, часто регенерацію проводять за підвищеного рН для інтенсифікації процесу регенерації [127]. У цій роботі було проведено два цикли насичення природного цеоліту з наступною його регенерацією розчином NaCl концентрацією 30 г/дм<sup>3</sup> з коректуванням рН до 11 та без його коректування.

Згідно з отриманими результатами (рис. 6.20) підвищення рН регенераційного розчину не спричинює значного пришвидшення процесу регенерації. Ймовірною причиною цього є те, що природний цеоліт має розвинену внутрішню поверхню, регенерація якої переважно визначається

внутрішньою дифузією всередині частинки цеоліту, а рН не відіграє значного впливу на цей процес.

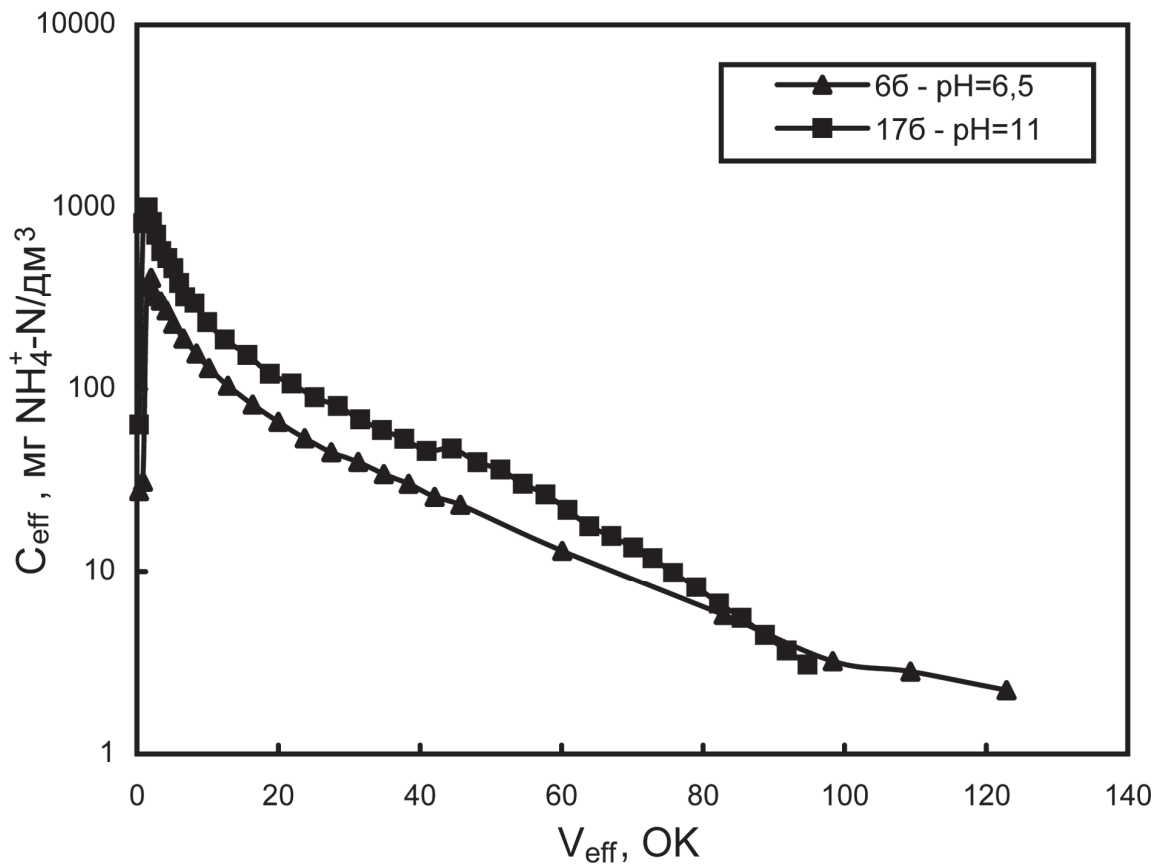


Рисунок 6.20 – Криві регенерації природного цеоліту з використанням розчину з різним значенням рН

З огляду на отримані результати регенерування природного цеоліту краще проводити розчином з нейтральним рН. Для підвищення середньої концентрації амонію в регенераті можна використовувати неповну регенерацію (рис. 6.21).

Для прикладу, в процесі пропускання 35 ОК регенеруючого розчину замість 123 ОК, середня концентрація амонійного азоту в регенераті зростає з 35 до 104 мг/дм<sup>3</sup> із зменшенням повноти регенерації з 87 до 71 %.

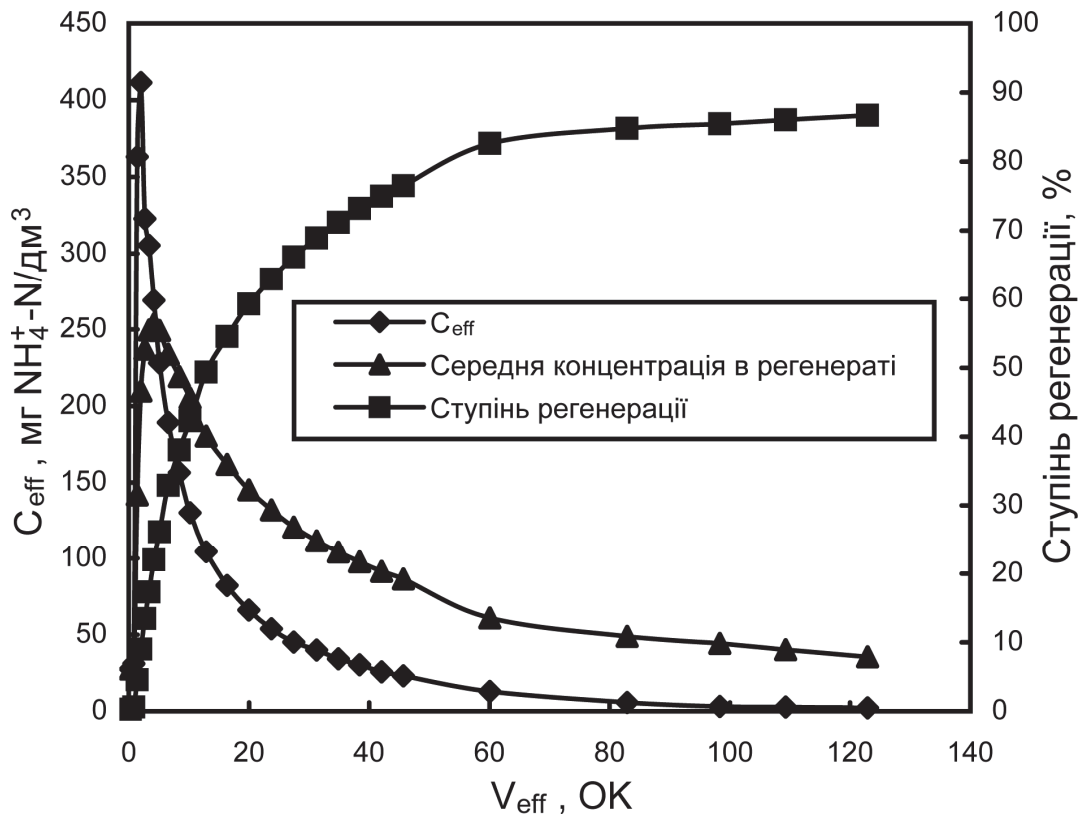


Рисунок 6.21 – Хід регенерації природного цеоліту (цикл 6б)

### 6.3. Дослідження інтегрування процесів адсорбції та регенерації з ціллю оптимізації технології очищення реальних міських стоків

У цій частині роботи було проведено 5 циклів насичення-регенерації катіоніту КУ-2-8 з використанням реальних міських стоків після стадії анаеробного розкладу. У перших двох циклах (№ 19 та 20) порівнювались дві стратегії проведення процесу насичення. У циклі №19а процес насичення зупинявся коли  $C_{\text{eff}}$  було вище за  $0,25C_0$ ; у циклі №20а процес насичення зупинявся як тільки  $C_{\text{eff}}$  було вище за межу чутливості методу аналізу. Регенерацію проводили розчином NaCl концентрацією  $30 \text{ г/дм}^3$ . У циклах 21-23 насичення проводили з використанням реальних стоків а регенерацію – з використанням розчину NaCl концентрацією  $10 \text{ г/дм}^3$ . В усіх п'яти циклах проводили постійне вимірювання електропровідності очищених стоків. Насичення та регенерація проводились за приблизно однакових витрат стоків та регенераційного розчину.

Оскільки використовувались реальні стоки, початкова концентрація амонію у них в п'яти циклах була різною (Таблиця 6.6).

Таблиця 6.6 – Результати насичення та регенерації катіоніту КУ-2-8 у циклах 19-23

№ циклу	Насичення				Регенерація		
	Концентрація амонію вихідних стоків, мг $\text{NH}_4^+$ -N/дм <sup>3</sup>	pH	ЕП <sub>in</sub> , мкС/см	Динамічна обмінна ємність, мг $\text{NH}_4^+$ -N/г	Регенер. р-ин	Об'єм регенер. р-ну, ОК	Середня конц. в регенераті, мг $\text{NH}_4^+$ -N/дм <sup>3</sup>
19	26,6	7,73	712	10,2	30 г	13,2	566
20	24,8	7,77	641	12,6	NaCl/дм <sup>3</sup>	11,9	445
21	40,4	7,44	869	13,6	10 г	24,5	367
22	21,8	7,35	722	7,3	NaCl/дм <sup>3</sup>	24,5	188
23	37,9	7,46	823	12,7		22,7	330

Як показали результати циклів 19-20 (рис. 6.22) у випадку проведення процесу насичення катіоніту лише до моменту появи іонів амонію на виході з колони досягається менша динамічна обмінна ємність. Тому більш раціонально проводити процес насичення до концентрації амонію на виході з колони в межах 5-8 мг  $\text{NH}_4^+$ -N/дм<sup>3</sup>. Так, кінцева концентрація амонію на виході з колони у циклі 19 була 7,2 мг  $\text{NH}_4^+$ -N/дм<sup>3</sup>, а середня концентрація амонію в очищених стоках – 1,1 мг  $\text{NH}_4^+$ -N/дм<sup>3</sup>, що у більшості випадків є достатнім ступенем очищення.

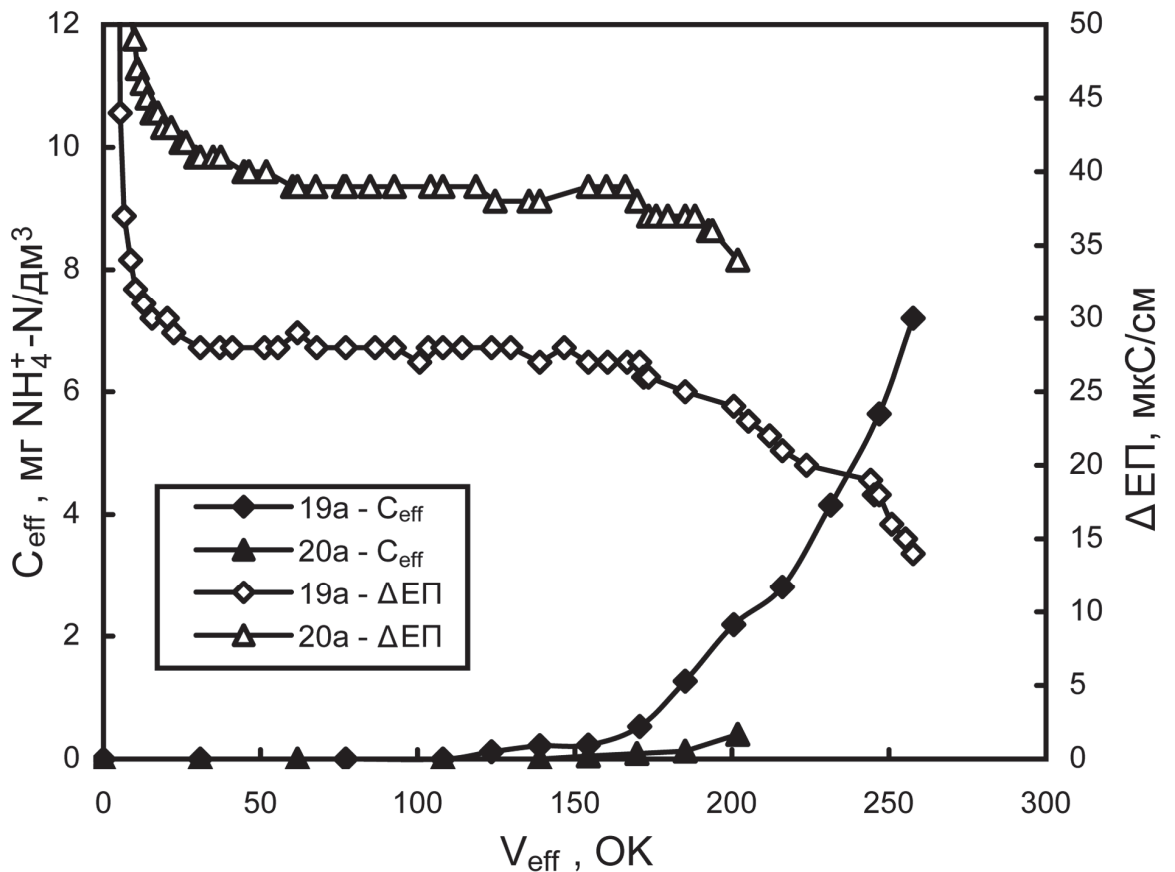


Рисунок 6.22 – Процес насичення катіоніту КУ-2-8 з використанням реальних стоків

В процесі регенерації катіоніту у циклі 19 (рис. 6.23) отримується розчин амонію з концентрацією  $566 \text{ мг } \text{NH}_4^+\text{-N} / \text{дм}^3$ , що є на 27% вищим значенням ніж те, що отримане у циклі 20, де досягалась менша динамічна обмінна ємність катіоніту. Об'єм затраченого регенераційного розчину є однаковим у двох циклах. Середня концентрація амонію в регенераті отримана для реальних стоків є співрозмірною з концентрацією, отриманою для модельного розчину №3 (цикл 3, див. табл. 6.4).

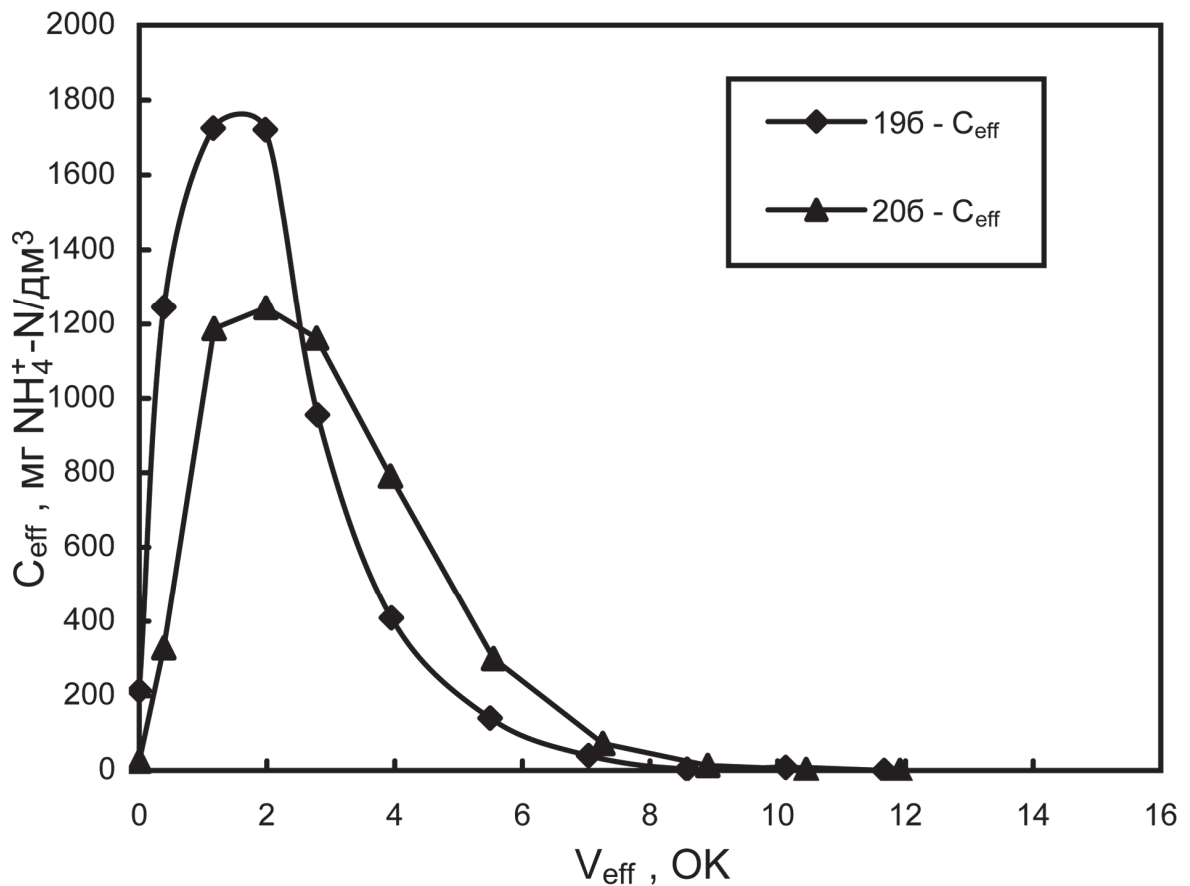


Рисунок 6.23 – Процес регенерації катіоніту КУ-2-8 після насичення амонієм з реальних стоків

Раніше було показано, що навіть у випадку використання для регенерації розчину NaCl концентрацією  $10 \text{ г/дм}^3$ , концентрація амонію в отриманому регенераті є достатньою для застосування процесу автотрофного вилучення амонію для його очищення. Результати насичення катіоніту КУ-2-8 амонієм з реальних стоків (рис. 6.24) та його регенерації розчином NaCl концентрацією  $10 \text{ г/дм}^3$  (рис. 6.25) підтверджують отримані раніше результати.

Повної регенерації катіоніту можна досягти після пропускання 22,7-24,5 ОК регенераційного розчину. Отриманий регенерат має концентрацію амонію в межах  $188\text{-}367 \text{ мг NH}_4^+\text{-N}/\text{дм}^3$ .



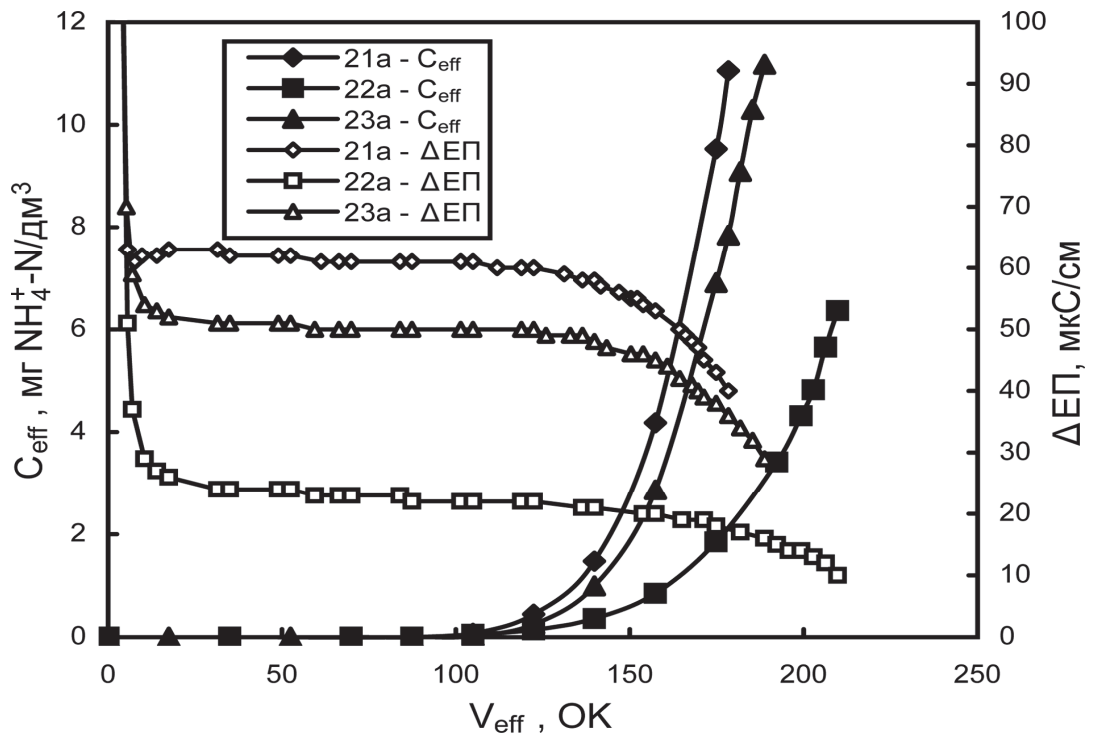


Рисунок 6.24 – Процес насичення катіоніту КУ-2-8 з використанням реальних стоків

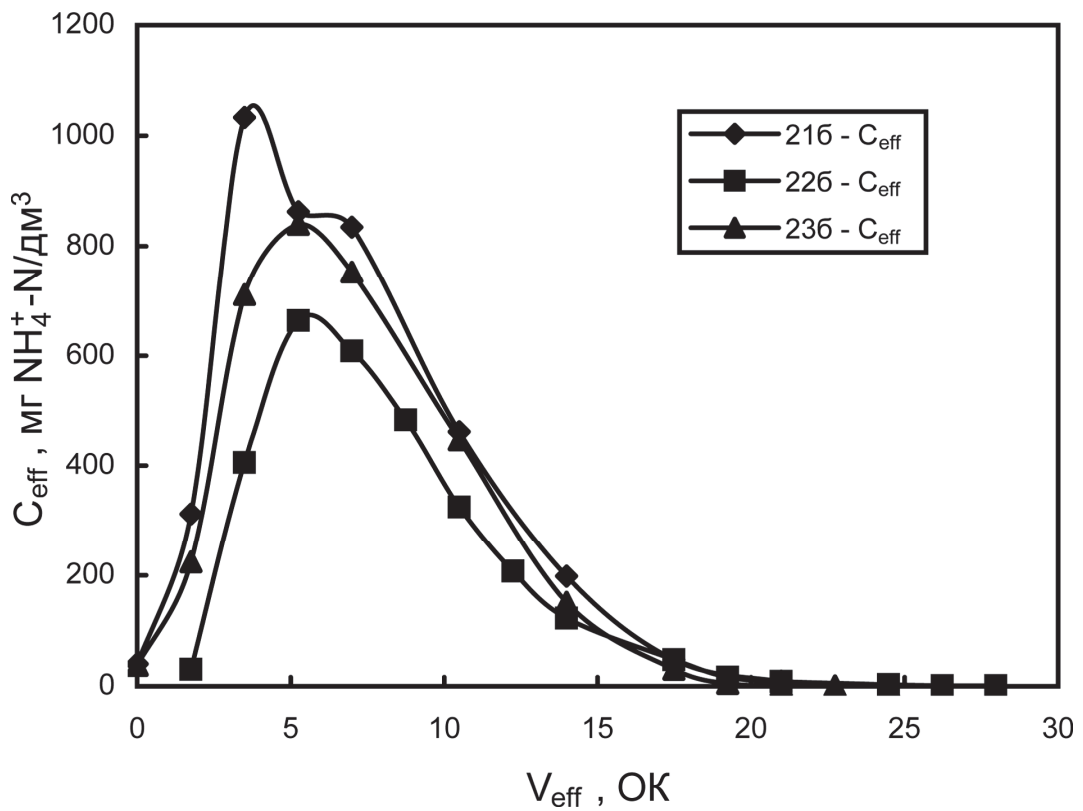


Рисунок 6.25 – Процес регенерації катіоніту КУ-2-8 після насичення амонієм з реальних стоків

Як видно з рис. 6.22 та 6.24, початкове значення ЕП очищених стоків є дуже низьким і досягає стабільних значень після пропускання 30-70 ОК стоків. Це пояснюється тим, що після кожного циклу катіоніт промивався дистильованою водою для вимивання залишків NaCl і після подачі стоків на виході з колони спостерігається вимивання залишків дистильованої води. Стабільне значення ЕП очищених стоків спостерігається до моменту проскоку іонів амонію. Ріст концентрації амонію в очищених стоках супроводжується ростом ЕП стоків. Проте, початкова різниця ЕП вхідних та очищених стоків є різною у всіх 5 випадках, що внаслідок чого неможливо побудувати залежності аналогічної до тої, що представлена на рис. 6.10. Різну початкову ΔЕП можна пояснити відмінними концентраціями амонію, а також інших катіонів, у вхідних стоках. Можна припустити, що зміна відношення різниці ЕП вхідних та очищених стоків до початкової різниці ЕП з врахуванням концентрації амонію у вхідних стоках може корелювати з концентрацією амонію на виході з колони:

$$C_{eff} = k \frac{EP_{in} - EP_{eff}}{EP_{in} - EP^0} \cdot C_{in}, \quad (6.5),$$

де  $C_{eff}$  та  $EP_{eff}$  – концентрація амонію та електропровідність очищених стоків,

$C_{in}$  та  $EP_{in}$  - концентрація амонію та електропровідність вхідних стоків,  
 $EP^0$  – електропровідність сталого періоду до моменту проскоку,

$k$  - коефіцієнт.

Перевірка цієї залежності була здійснена з використанням даних циклів 15, 19, 21-23, де використовувались модельний розчин стоків №3 та реальні стоки (Рис. 6.26).

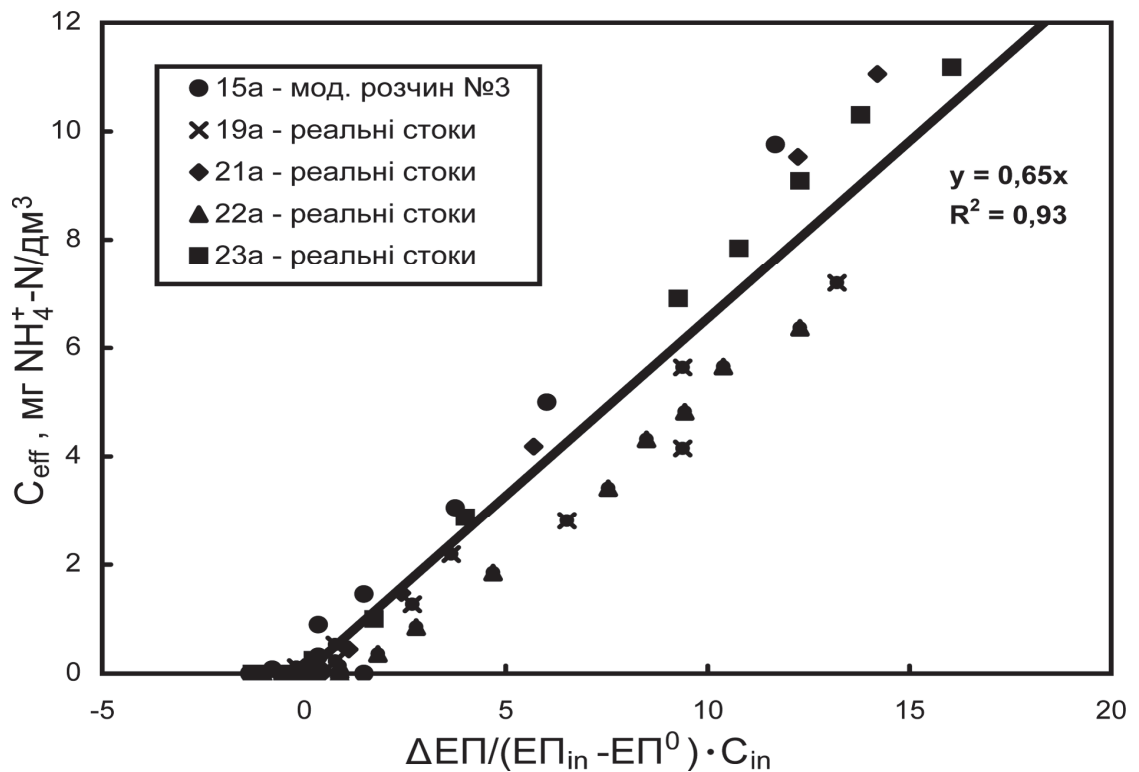


Рисунок 6.26 – Кореляція ΔЕП з концентрацією амонію на виході з колони для різного типу стоків

Дані теоретичної моделі добре апроксимуються з отриманими значеннями концентрації амонію на виході з колони, коефіцієнт детермінації становить 0,93. Згідно рис. 6.26 рівняння 3.5 набуває вигляду:

$$C_{eff} = 0,65 \frac{ЕП_{in} - ЕП_{eff}}{ЕП_{in} - ЕП^0} \cdot C_{in} \quad (6.6).$$

#### 6.4. Дослідження стадії хімічного осадження концентрованих амонійних стоків (3 стадія інтегрованої технології)

**6.4.1. Характеристика модельних розчинів.** Для проведення експериментів готувався модельний розчин склад якого відповідав складу концентрату іонного обміну (табл.6.7). Були використані результати попередніх досліджень, в яких іонообмінний матеріал КУ-2-8 насичувався іонами амонію з модельного стоку №3 у колонному апараті до досягнення проскоку, після чого іонообмінний матеріал регенерувався шляхом прокачування через нього NaCl концентрацією 30г/л.

Таблиця 6.7 – Характеристика регенерату іонного обміну

Іонообмінний матеріал	КУ-2-8
Розчин для регенерації іоніту	NaCl – 30 г/л
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N, мг/л	550
Ca <sup>2+</sup> , мг/л	280
Mg <sup>2+</sup> , мг/л	240
Ph	~7

Дослідження проводились за кімнатної температури. Випробування здійснювали методом хімічного осадження [260]. Отримані дані порівнювалися з початковими концентраціями в модельному розчині відповідних іонів для визначення ефективності осадження. Для зручності, змінні параметри змінювали в межах визначених експериментальних груп (таблиця 6.8).

Таблиця 6.8 – План-матриця експерименту

Група	Стехіометричне співвідношення іонів Mg <sup>2+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	pH
A	1:1:1	7; 8; 9; 10; 10,5; 11.
B	1,5:1:1	7; 8; 9; 10; 10,5; 11.
C	1:1:1,5	7; 8; 9; 10; 11.
D	1,5:1:1,5	7; 8; 9; 10; 11.

**6.4.2. Результати аналізу проб на вміст залишкових іонів NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в концентрованих розчинах.** Вміст залишкових іонів амонійного азоту у розчинах обчислювався за калібрувальним графіком (Додаток ). Методики побудови калібрувального графіку, та визначення концентрації іонів амонію в розчині представлені у розділі 2. Результати експериментів представлені у таблиці 6.9.

Таблиця 6.9. – Результати аналізу проб на вміст  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  у розчинах

№	pH	Світло поглинання (y)	$C_{\text{гр}}(\text{NH}_4^+\text{-N})$ , мг	$C(\text{NH}_4^+\text{-N})$ , мг/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{м}}(\text{NH}_4^+\text{-N})$ , ммоль/дм <sup>3</sup>
Розчини групи А					
1	7	2,2563	3,9644	396,4	22,02
2	8	0,5564	0,9310	93,1	5,17
3	9	0,2661	0,4129	41,3	2,29
4	10	0,3861	0,6271	62,7	3,48
5	10,5	0,9364	1,6091	160,9	8,93
6	11	1,311	2,2778	227,8	12,65
Розчини групи В					
1	7	2,1263	3,7324	373,2	20,73
2	8	0,2510	0,3860	38,6	2,14
3	9	0,2390	0,3646	36,5	2,03
4	10	0,2650	0,4109	41,1	2,28
5	10,5	0,7516	1,2792	127,9	7,10
6	11	1,3404	2,3311	233,1	12,95
Розчини групи С					
1	7	1,1667	2,0224	202,2	11,23
2	8	0,4810	0,7964	79,6	4,42
3	9	0,2674	0,4153	41,5	2,31
4	10	1,0097	1,7435	174,3	9,68
5	11	1,0602	1,8344	183,4	10,19
Розчини групи D					
1	7	1,7439	3,0511	305,1	16,98
2	8	0,4214	0,6907	69,1	3,83
3	9	0,2411	0,3683	36,8	2,04
4	10	0,2477	0,3801	38,1	2,12
5	11	1,0957	1,8933	189,3	10,52

Згідно з результатами експериментальних даних при початковій концентрації  $C(\text{NH}_4^+\text{-N}) = 550 \text{ мг/дм}^3$  в модельних розчинах, найменша концентрація залишкових іонів амонійного азоту була визначена:

- в розчині А за рН 9 і становила -  $41,3 \text{ мг/дм}^3$ ;
- в розчині В за рН 9 і становила –  $36,5 \text{ мг/дм}^3$ ;
- в розчині С за рН 9 і становила –  $41,5 \text{ мг/дм}^3$ ;
- в розчині D за рН 9 і становила –  $36,8 \text{ мг/дм}^3$ .

В усіх випадках високе вилучення іонів амонійного азоту спостерігається у межах рН 9÷10, а серед 4 варіантів найменша концентрація залишкових іонів зафіксована у розчинах В і D (рис.6.27 і 6.28).

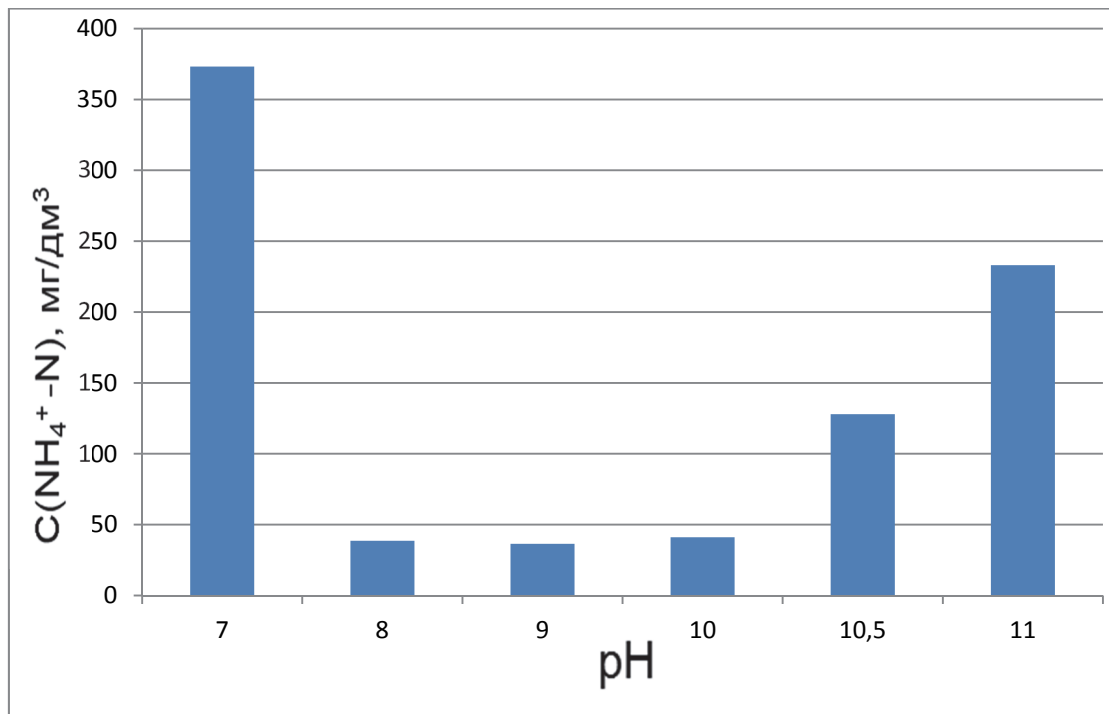


Рисунок 6.27 – Концентрації залишкових іонів амонійного азоту в розчині В при різних значеннях рН

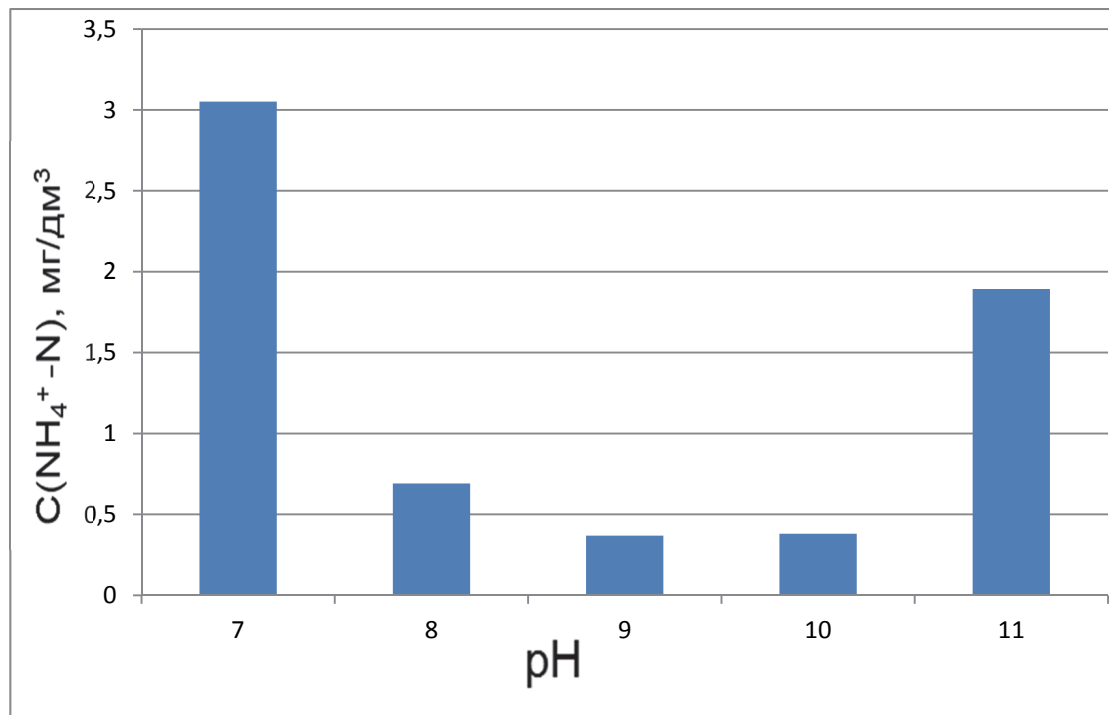


Рисунок 6.28 – Концентрації залишкових іонів амонійного азоту в розчині D при різних значеннях рН

**6.4.3.Результати аналізу проб на вміст залишкових фосфат-іонів в розчинах.** Розрахунок вмісту залишкових фосфат-іонів в розчині визначали за методикою описаною в розділі 2. Калібрувальний графік поданий у Додатку. Результати розрахунків  $m(\text{P}_2\text{O}_5)$ ,  $C(\text{P}_2\text{O}_5)$  та  $C(\text{PO}_4^{3-})$  представлені в табл. 6.10.

Згідно отриманих результатів при початковій концентрації  $C(\text{PO}_4^{3-})$  – 2903 мг/дм<sup>3</sup> в модельних розчинах, найменша концентрація залишкових фосфат-іонів була визначена:

- в розчині А при рН 9 та становила – 48,39 мг/ дм<sup>3</sup>;
- в розчині В при рН 10 та становила – 45,39 мг/ дм<sup>3</sup>.

При початковій концентрації  $C(\text{PO}_4^{3-})$  – 4354 мг/дм<sup>3</sup> в модельних розчинах, найменша концентрація залишкових фосфат-іонів була визначена:

- в розчині С при рН 9 та становила – 93,05 мг/ дм<sup>3</sup>;
- в розчині D при рН 9 та становила – 78,15 мг/ дм<sup>3</sup>.

В усіх випадках високе вилучення фосфат - іонів спостерігається у межах рН 9÷10, а серед 4 варіантів найменша концентрація залишкових іонів зафіксована у розчинах А і В (рис. 6.29, 6.30).

Таблиця 6.10 – Результати аналізу проб на вміст  $\text{PO}_4^{3-}$  у розчинах

№	рН	Світло поглинання (у)	$m(\text{P}_2\text{O}_5)$ , мг	$C(\text{P}_2\text{O}_5)$ , мг/дм <sup>3</sup>	$C(\text{PO}_4^{3-})$ , мг/дм <sup>3</sup>
Розчини групи А					
1	7	0,700	1,0506	105,06	157,04
2	8	0,410	0,5223	52,23	77,47
3	9	0,301	0,3237	32,37	48,39
4	10	0,330	0,3766	37,66	56,29
5	10,5	0,341	0,3966	39,66	59,28
6	11	0,589	0,8484	84,85	126,82
Розчини групи В					
1	7	0,689	1,0306	103,06	154,05
2	8	0,415	0,5314	53,14	79,43
3	9	0,310	0,3401	34,01	50,85
4	10	0,290	0,3036	30,36	45,39
5	10,5	0,363	0,4367	43,67	65,27
6	11	0,439	0,5751	57,51	85,97
Розчини групи С					
1	7	0,980	1,5607	156,07	233,30
2	8	0,511	0,7063	70,63	105,57
3	9	0,465	0,6225	62,25	93,05
4	10	0,815	0,6917	69,17	103,35
5	11	0,890	1,3968	139,68	208,79
Розчини групи D					
1	7	1,003	1,6026	160,26	239,56
2	8	0,550	0,7773	77,73	116,20
3	9	0,413	0,5228	52,28	78,15
4	10	0,648	0,9559	95,59	142,89
5	11	0,995	1,5881	158,81	237,38



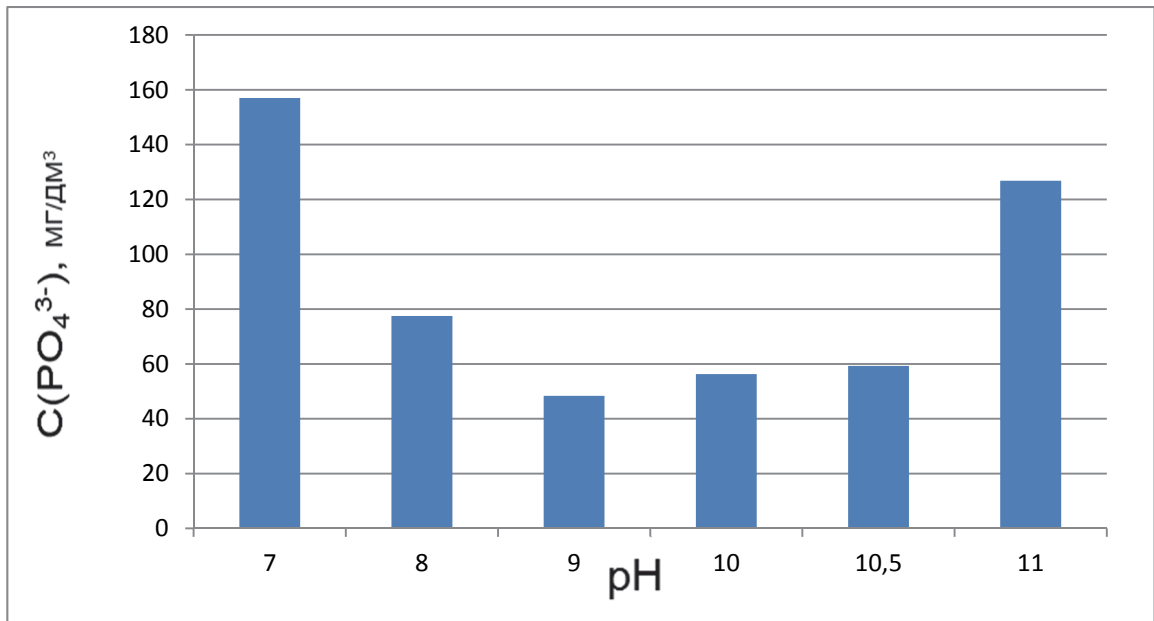


Рисунок 6.29 – Концентрації залишкових фосфат-іонів в розчині А за різних значеннях рН

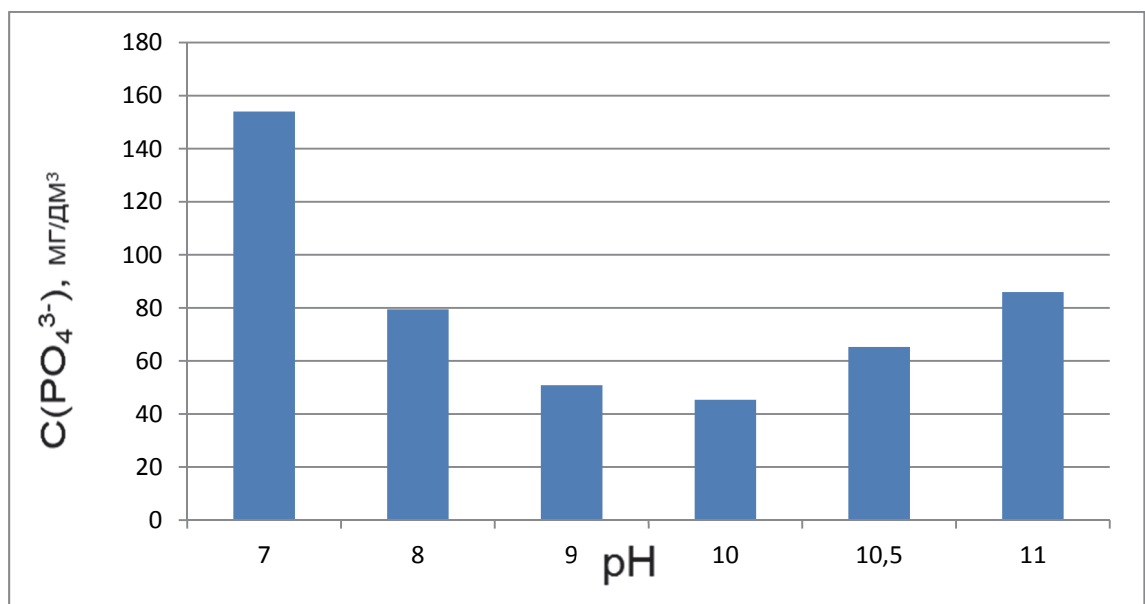


Рисунок 6.30– Концентрації залишкових фосфат-іонів в розчині В при різних значеннях рН

Проведений аналіз одночасного вилучення іонів амонійного азоту та фосфат-іонів. В результаті було встановлено найбільш оптимальні умови процесу реагентного осадження амонійного азоту при початковій концентрації  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  – 550 мг/л є рН 9 та стехіометричне співвідношення

$Mg^{2+}: NH_4^+: PO_4^{3-} = 1,5:1 :1$ . При цьому ефективність осадження  $NH_4^+-N$  – 93,4%,  $PO_4^{3-}$  - 98,4%.

## 6.5. Принципи реалізації інтегрованої технології очищення стічних вод від іонів амонію шляхом попереднього концентрування сорбентами

**6.5.1. Загальна стратегія очищення стоків з використанням комбінації іонообмінних процесів.** Загальна схема комбінування іонообмінних процесів з стадією хімічного осадження амонію представлена на Рис. 6.31.

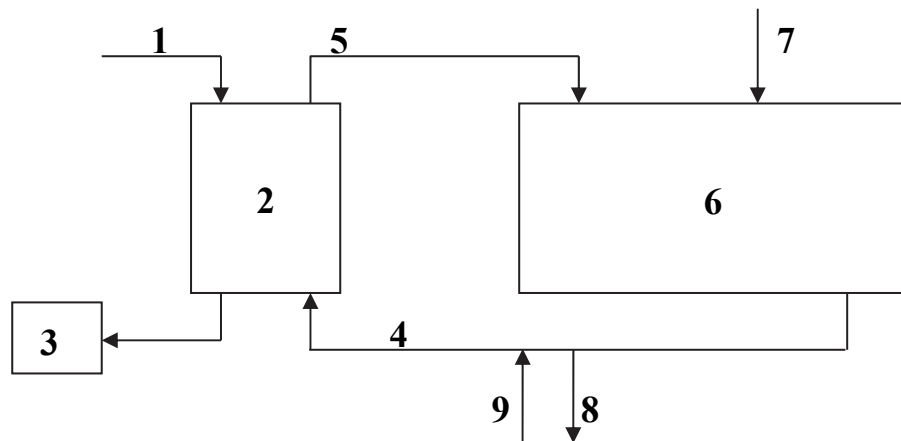


Рисунок 6.31 – Схема комбінування іонообмінних процесів очищення стоків від азоту.

Стоки, що містять амонійний азот у концентрації 20-65 мг/дм<sup>3</sup> подають трубопроводом 1 на іонообмінний фільтр 2, заповнений іонообмінним матеріалом, де іони амонію затримуються, а очищена вода поступає у приймач 3. Таким чином, іонообмінний матеріал насичують амонієм з первинного потоку стоків. Тип іонообмінного матеріалу слід вибрати в залежності від складу стоків. Керуючись результатами, отриманими у розділі 3, для стоків з високим вмістом кальцію та магнію доцільно застосовувати природний цеоліт, оскільки він дає можливість селективно поглинати амоній. Для стоків з молярним відношенням іонів твердості до іонів амонію меншим 2, більш раціонально використовувати сильнокислотний катіоніт (наприклад КУ-2-8), оскільки швидка регенерація дозволяє отримувати регенерат з

вищою концентрацією амонію. Стан досягнення насичення іонообмінного матеріалу відслідковують за допомогою показів амоній-селективного електроду або вимірюванням електропровідності у воді, що виходить з іонообмінного фільтру. Після детектування проскоку іонів амонію на виході з іонообмінного фільтру проводять його регенерацію розчином NaCl з концентрацією 10-30 г/дм<sup>3</sup>, який подають трубопроводом 4.

Насичення та регенерацію іонообмінного матеріалу доцільно проводити в апаратах неперервної дії застосовуючи часткову рециркуляцію регенераційного розчину та використовуючи інші заходи для збільшення обмінної ємності катіоніту та повнішої його регенерації з меншою витратою регенераційного розчину.

Вторинний потік, що містить у собі регенований амонійний азот, подають трубопроводом 5 на очищення на осадження сконцентрованого амонійного азоту 6. Дозування осаджуючих реагентів та відділення осаду проводять в одному реакторі, або послідовно в двох або більше реакторах з залученням різних систем контролю та управління процесом. Підтримання значення рН середовища в реакторі 6, в межах 7-8 проводять шляхом додавання NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> або NaOH трубопроводом 7. Вторинний потік, очищений від амонійного азоту, використовують для регенерації іонообмінного фільтру повторно з частковим вилученням розчину трубопроводом 8 та заміною його свіжим розчином NaCl трубопроводом 9.

**6.5.2. Можливості застосування іонного обміну разом з реагентним осадженням.** Запропонована технологія передбачає вилучення амонію з міських стоків іонообмінним методом, з подальшою регенерацією іонообмінника та реагентного осадження концентрату іонного обміну (Рис. 6.32). У цьому випадку увесь вміст амонію може вилучатись за допомогою іонного обміну. Недоліком цієї схеми є те, що при її практичному застосуванні міськими водоканалами вода потребує подальшого знезараження і доочищення від органічних домішок, найбільш прийнятно, біологічним методом.

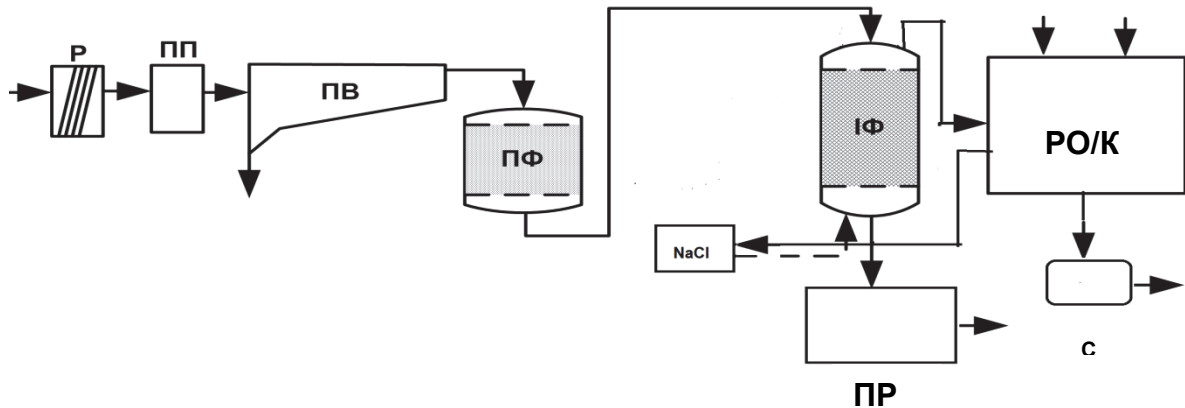


Рисунок 6.32 – Технологічна схема очищення амонійвмісних стоків від іонів амонію іонообмінним методом:

- Р – решітки,
- ПП – піскопастка,
- ПВ – первинний відстійник,
- ПФ – піщаний фільтр,
- ІФ – іонообмінний фільтр,
- РО/К – реагентне осадження концентрату
- С – сушарка
- ПР – приймач очищеної води

У цьому випадку стоки проходять через решітки, піскопастки, первинні відстійники. Після проходження стоків через відстійник та фільтр, вилучення амонію здійснюється за рахунок проведення іонообмінних процесів. По регенерації іонообмінного матеріалу розчином NaCl заданої концентрації, одержаний іонообмінний концентрат осаджується реагентним методом, шляхом додавання до нього розчину солі магнію і ортофосфорної кислоти.

Отриману суспензію відстоюють протягом 1 год. Після цього суспензію фільтрують, осад, з початковим вмістом вологи 90,7%, висушують, а потім фасують як готове добриво. Фільтрат можливо використовувати для приготування регенераційного розчину.

Результати досліджень використання іонообмінного концентрату для виробництва мінерального добрива були передані для апробації технології у Сумському державному науковому дослідному інституті мінеральних добрив та пігментів. Результати апробації технології представлені у Додатку І.

## 6.6. Висновки до розділу 6

Згідно з результатами досліджень, описаними у розділі 6, можна стверджувати, що ємність катіоніту КУ-2-8, природного та синтетичного цеоліту до іонів амонію зменшується за умови зростання рН та підвищення солевмісту стоків. Найшвидша регенерація спостерігалась для катіоніту КУ-2-8, а найповільніша – для природного цеоліту. Регенерація синтетичного цеоліту проходила за швидкостей, що мають проміжні значення.

Катіоніт КУ-2-8 та синтетичний цеоліт є більш селективними до поглинання іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , тоді як природний цеоліт є більш селективним до поглинання іонів амонію.

Запропоновано використовувати вимірювання електропровідності розчинів для дослідження процесу насичення іонообмінних матеріалів.

Моделі Томаса та Адамса-Богарта добре апроксимують експериментальні дані процесу насичення іонообмінних матеріалів амонієм, причому модель Томаса показує вищі коефіцієнти детермінації.

Концентрування амонію з реальних міських стоків з використанням катіоніту КУ-2-8 проведено з ефективністю близькою до тої, що отримана для модельних стоків.

Проведено аналіз одночасного вилучення іонів амонійного азоту та фосфат-іонів з концентрату іонного обміну. В результаті було встановлено найбільш оптимальні умови процесу реагентного осадження амонійного азоту при початковій концентрації  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  – 550 мг/л є рН 9 та стехіометричне співвідношення  $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-} = 1,5:1:1$ .

Запропонована принципова технологічна схема технології іонообмінного вилучення амонію з міських стоків, проаналізовані можливі варіанти інтегрування запропонованої технології у комплексну схему очищення міських стоків.

Основні результати досліджень, описаних у 6 розділі дисертаційної роботи, відображені в публікаціях [215, 261–265].

## РОЗДІЛ 7

### ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ІНТЕГРОВАНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Інтегрована технологія адсорбційного очищення забруднених іонами важких металів промислових стоків складається із двох стадій (двох комбінованих і взаємопов'язаних між собою процесів):

1. Адсорбція іонів важких металів природними сорбентами в апараті з мішалкою.
2. Флокуляційне осадження відпрацьованих сорбентів.

Визначали ступінь поглинання іонів  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  і  $\text{Zn}^{2+}$  природним сорбентом – бентонітовою глиною другого продуктивного шару Дашуківського кар'єру Черкаської області, при дозуванні сорбенту  $5 \div 20 \text{ г/дм}^3$ . Мінеральний склад глини наступний: другий горизонт представлений в основному, монтморилонітом (70-95%) та домішками високодисперсних кальциту та кварцу. Початкові концентрації іонів важких металів у модельних розчинах становили 250, 500, 1000, 1500  $\text{мг/дм}^3$ . Такі концентрації характерні для відпрацьованих вод гальванічного, протравного–фарбувального та шкіряно–хутрового виробництв.

#### **7.1. Дослідження процесу адсорбції іонів важких металів природними дисперсними сорбентами (1 стадія інтегрованої технології)**

**7.1.1. Дослідження сорбції іонів важких металів на природному сорбенті в статичних та динамічних умовах.** Було визначено залишкову концентрацію іонів важких металів у випадку, якщо на однаковому шарі адсорбенту поглинається стічна вода з різною концентрацією іонів хрому (III), нікелю (II) або ж цинку (II). На представлених графіках концентрація вихідного розчину  $\text{Me}^{X+}$  становила 500  $\text{мг/дм}^3$ , кількість дозованого сорбенту становила 5 г. Робоча температура дослідів становила  $20^\circ\text{C}$ ; кількість обертів мішалки - 70–80 обертів за

хвилину; тривалість процесу адсорбції змінювалась від 1 год до 12 год. Відбір та аналіз проб здійснювали по годинно. Результати досліджень наведені на рис. 7.1-7.3.

Загалом, результати проведених експериментів свідчать, що максимальна сорбція іонів важких металів відбувається впродовж 24 годин у статичних умовах; а в умовах ідеального перемішування значення залишкових концентрацій практично не змінюється після 6 години перемішування. Максимальне поглинання відбувається впродовж 0,5 – 7 год.; але за концентрацій іонів важких металів у стоках менше ніж  $500 \text{ мг/дм}^3$  процес адсорбції відбувається більш рівномірно у часі. У випадку збільшення концентрації іонів металу і однаковому дозуванні сорбенту ефективність адсорбції зменшується, оскільки відбувається насичення (заповнення) поверхні мінералу адсорбатом, що підтверджує поверхневий характер сорбції.

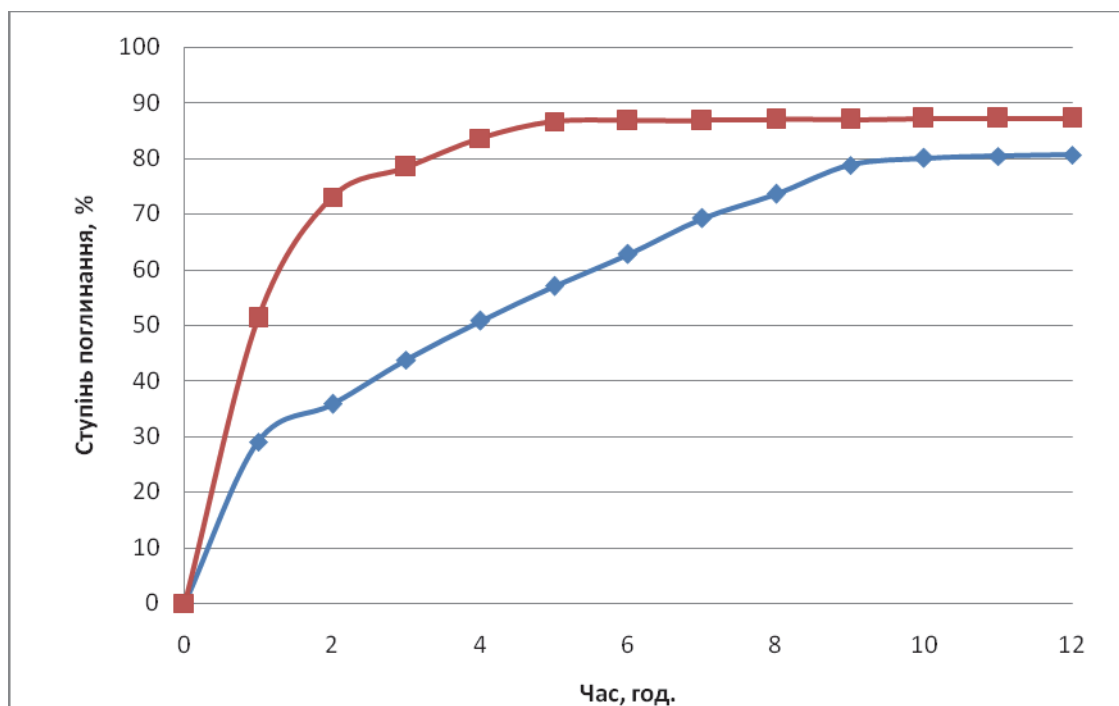


Рисунок 7.1 – Зміна ступеня адсорбції іонів хрому(III) в часовому інтервалі 0–12 годин: —◆— статичні умови; —■— умови ідеального перемішування

Представлені результати свідчать, що для досліджуваних концентрацій поглинання іонів хрому становить 80,6% і 87,2% коли процес реалізується в умовах перемішування. Максимальна сорбція досягається через 6 годин, тобто процес прискорюється як мінімум вдвічі.

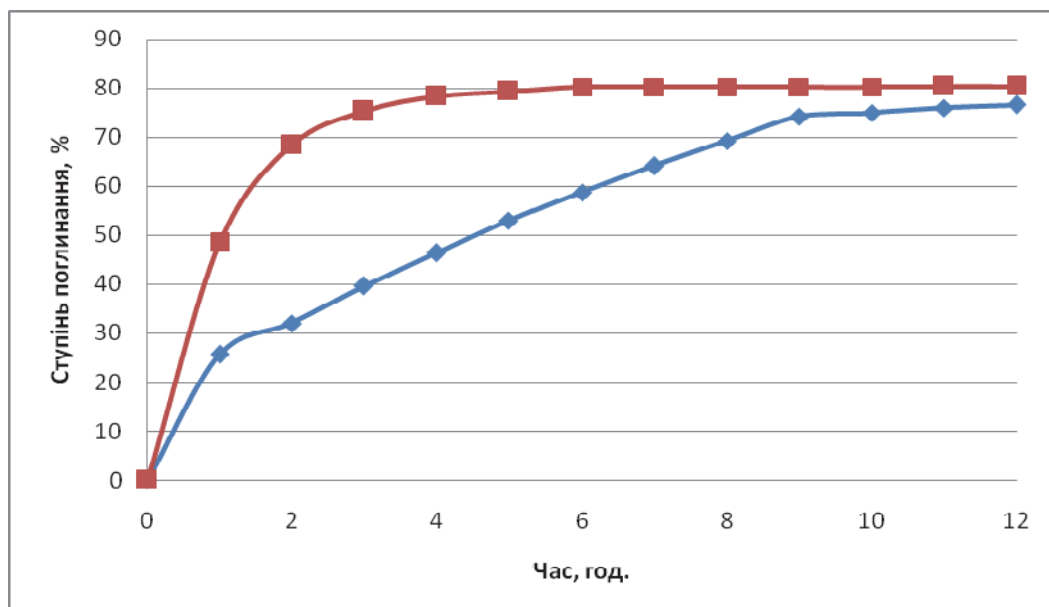


Рисунок 7.2 – Зміна ступеня адсорбції іонів нікелю (II) в часовому інтервалі 0–12 годин: : —◆— статичні умови; —■— умови ідеального перемішування

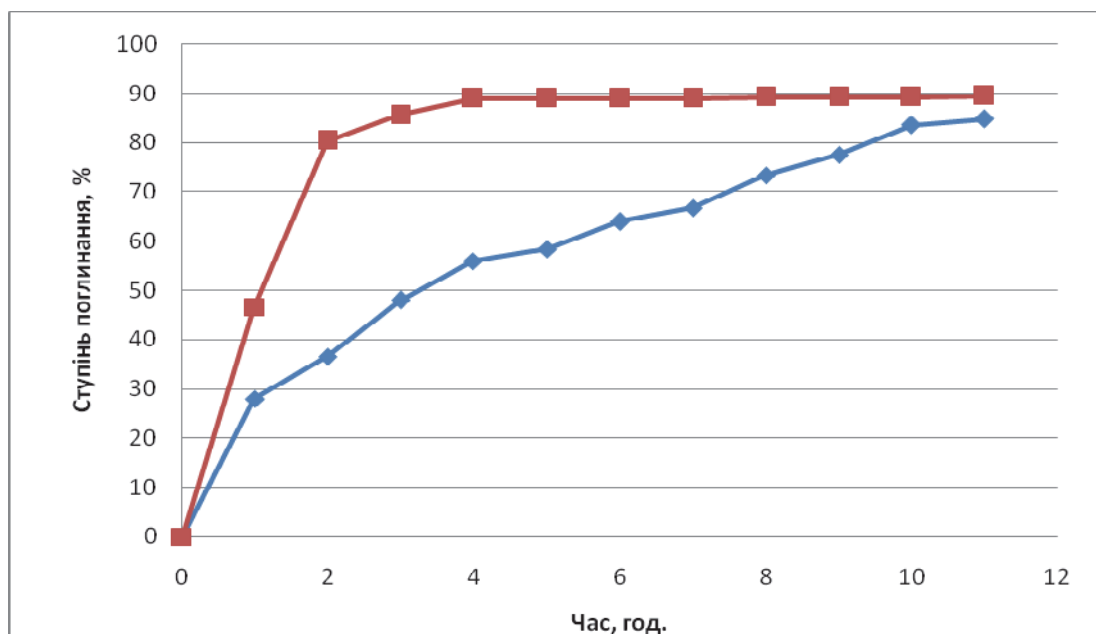


Рисунок 7.3 – Зміна ступеня адсорбції іонів цинку (II) в часовому інтервалі 0–12 годин: : —◆— статичні умови; —■— умови ідеального перемішування



Аналіз експериментальних даних показує що залежність максимального поглинання іонів важких металів впродовж перших двох годин незалежно від природи іону та умов перемішування ідентична. Порівняння результатів дозволяє стверджувати про найбільшу ступінь поглинання сорбентом іонів цинку (89,8 максимальна ступінь очищення), а найменшу - іонів нікелю (80,4%). Крім скорочення тривалості процесу, постійне перемішування збільшує максимальне поглинання іонів важких металів на 5-10%.

Наступним етапом дослідження було встановлення впливу кількості (доз) адсорбенту на глибину перебігу сорбції. Як видно з графіків (рис.7.4-7.6) та експоненціальних залежностей, ефективність адсорбції зростає у випадку збільшення дози адсорбенту, що пояснюється збільшенням поверхні, на якій проходить сорбція. Слід відмітити функціональне відставання приросту питомої адсорбції від приросту маси адсорбенту, що вказує на переважно поверхневий характер сорбції [266]. Такий параметр як доза адсорбенту, не може бути універсально визначеним за цими залежностями. У випадку врахування якісного складу забрудненої води, початкової та бажаної кінцевої концентрації поллютанту у водній фазі, кількості глинистого мінералу, що витрачається для очищення, може варіюватися, але в середньому раціональною є норма 5...12,5 г/дм<sup>3</sup> за концентрації іонів металу 500 мг/дм<sup>3</sup>, а збільшення дози понад зазначеної величини є малоефективним.

Порівняння приведених вище залежностей свідчить, що найбільше збільшення ступеня адсорбції залежно від кількості сорбенту спостерігають у випадку адсорбції іонів цинку, одночасно в цьому варіанті відмічається найбільше зменшення приросту питомої адсорбції у випадку дозування сорбенту більш ніж 10 г/дм<sup>3</sup>.

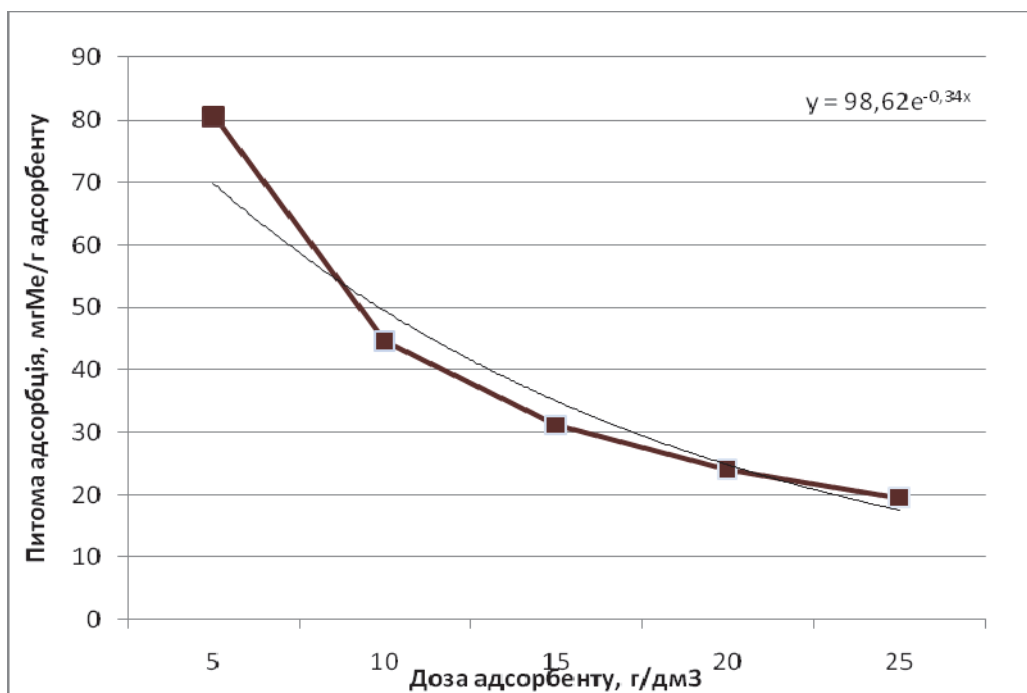


Рисунок 7.4– Залежність питомої адсорбції іонів хрому від дози сорбенту

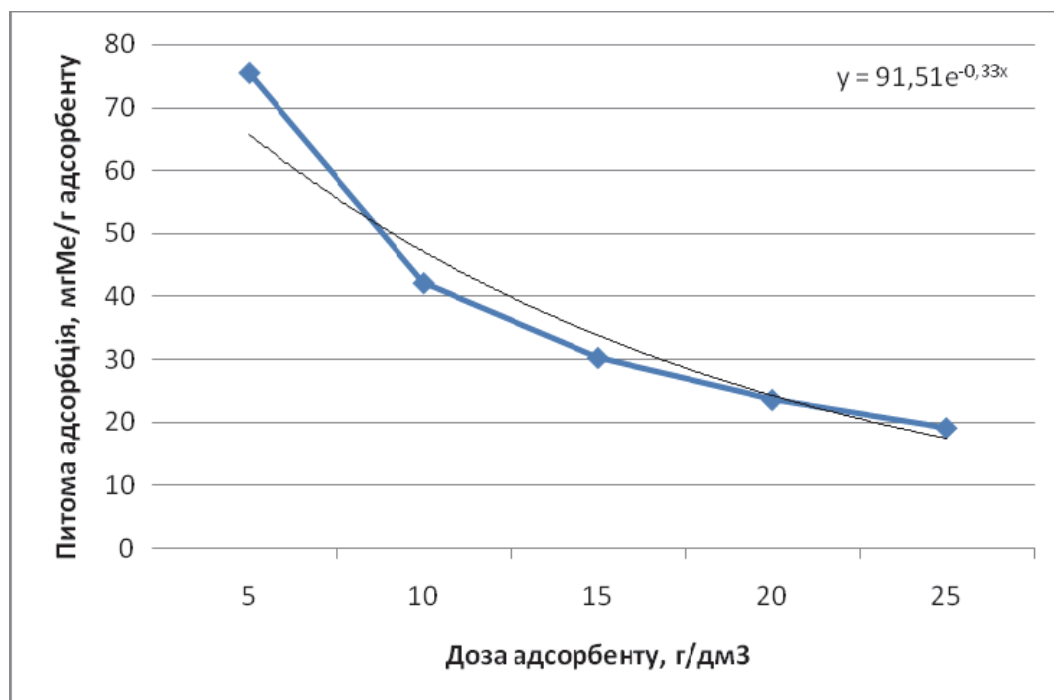


Рисунок 7.5 – Залежність питомої адсорбції іонів нікелю від дози сорбенту

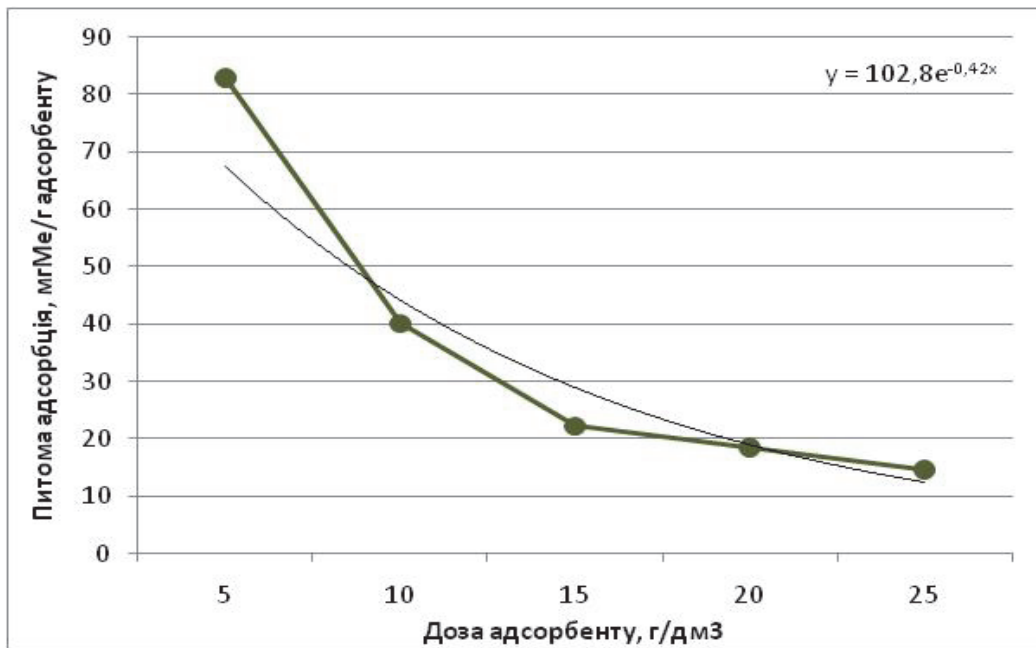


Рисунок 7.6– Залежність питомої адсорбції іонів цинку від дози сорбенту

Для встановлення технологічно раціональних величин такого параметру, як доза порошкоподібного сорбенту, нами об'єднана залежність питомої адсорбції та ефективності очищення від кількості адсорбента. Перетин цих кривих і дасть раціональну величину кількості дозованого сорбенту.

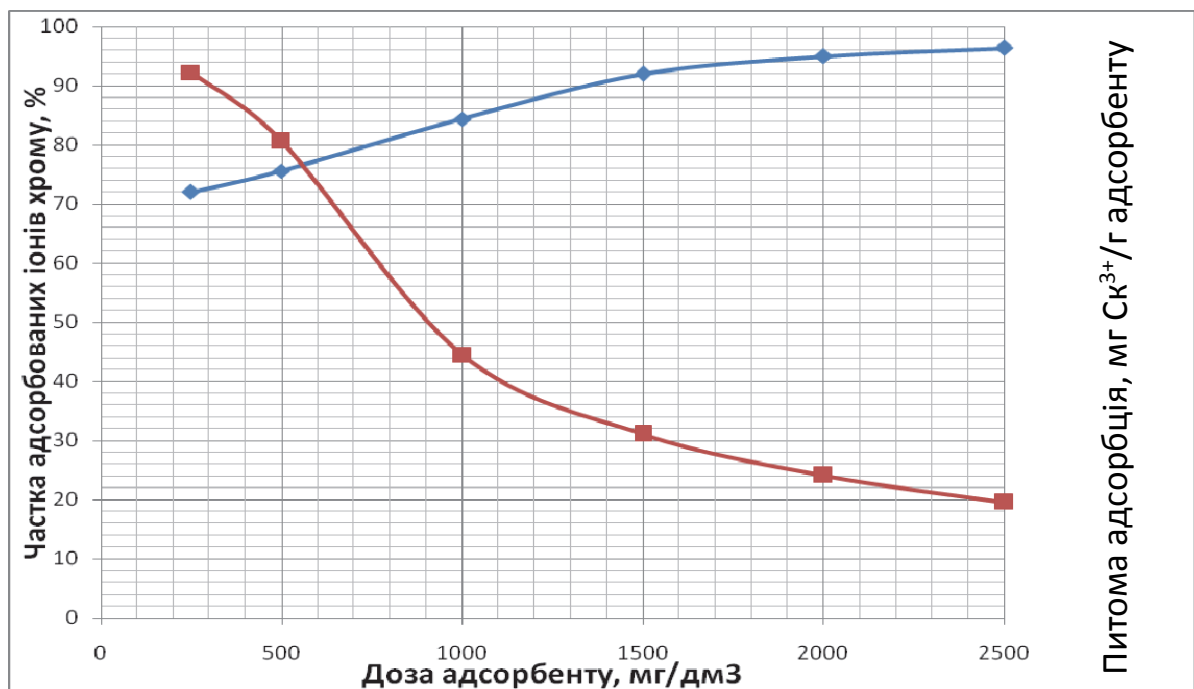


Рисунок 7.7– Раціональна доза адсорбенту для поглинання іонів хрому з водного середовища: —■— питома адсорбція ; —◆— ефективність адсорбції

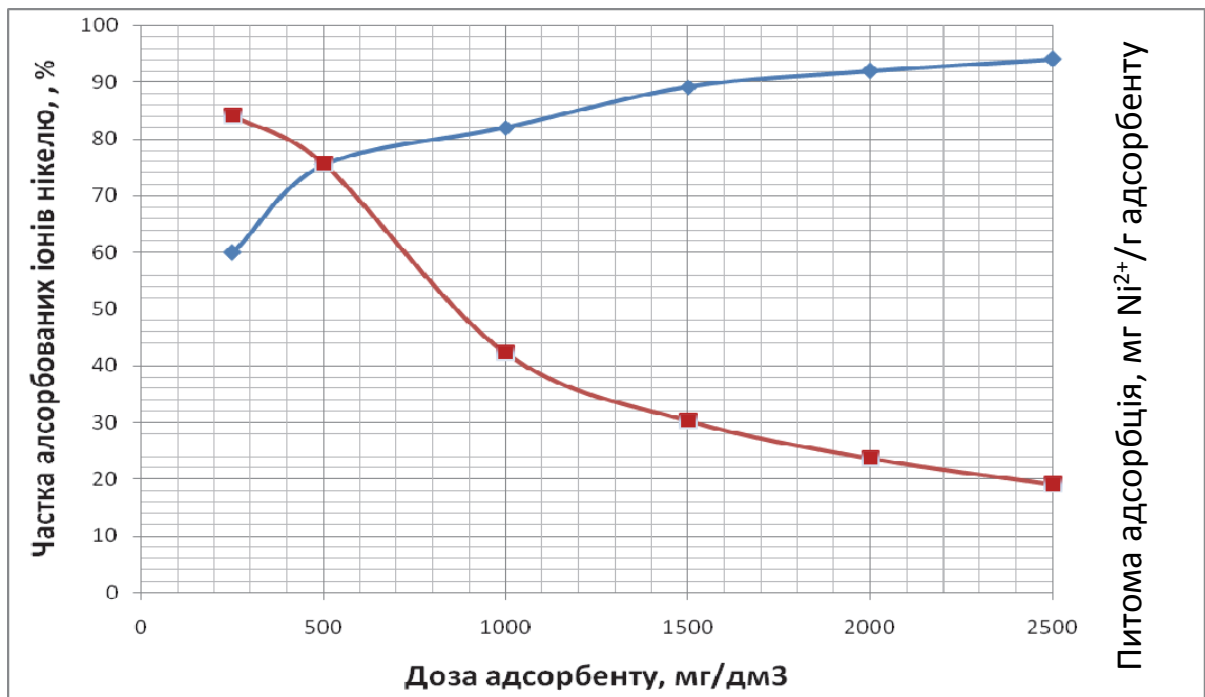


Рисунок 7.8– Раціональна доза адсорбенту для поглинання іонів нікелю з водного середовища (—■— питома адсорбція ; —◆— ефективність адсорбції)

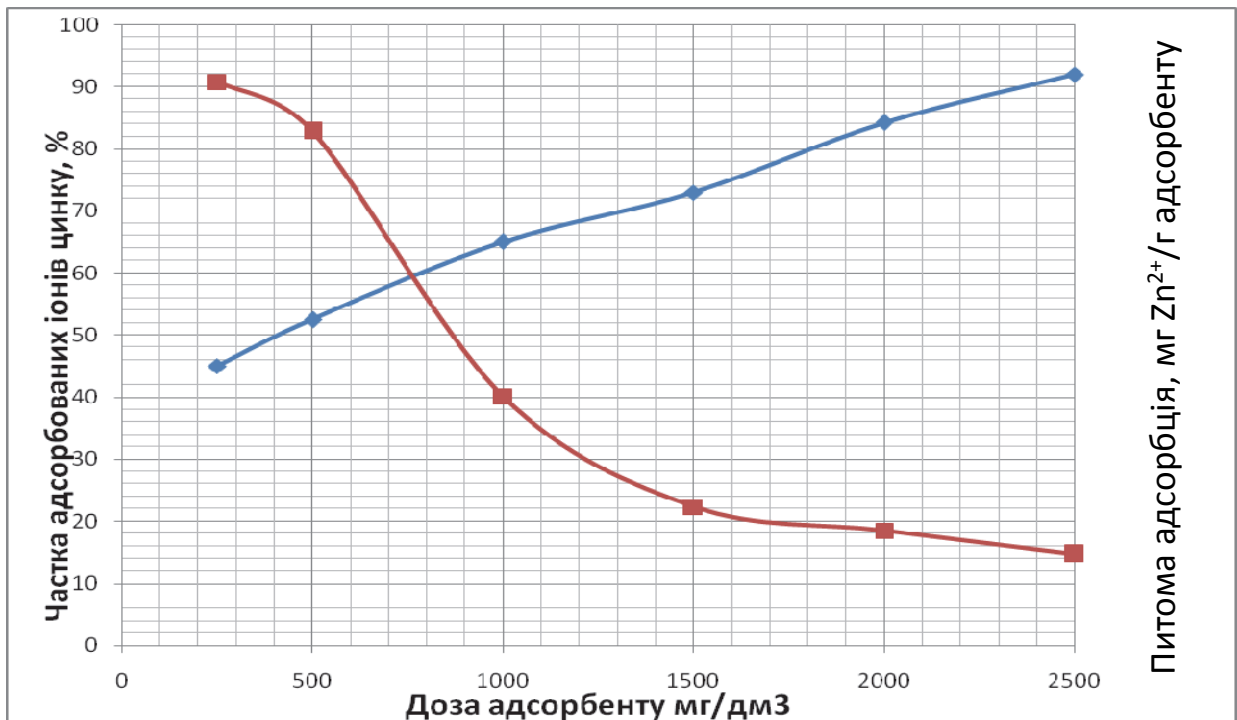


Рисунок 7.9– Раціональна доза адсорбенту для поглинання іонів цинку з водного середовища (—■— питома адсорбція ; —◆— ефективність адсорбції)

Як видно з приведених графіків, раціональним є дозування 5-8 г сорбенту на 1 дм<sup>3</sup> забрудненої води (за умови, що вихідна концентрація

поллютанту не перевищує  $1000 \text{ мг/дм}^3$ ). За вищих концентрацій іонів важких металів, доцільно збільшити дозування сорбенту до 10 г. В результаті порівняння графіків 7.7-7.9 можна зробити висновок про незначне зміщення точки перетину вправо у ряду іонів хром→нікель→цинк, від значення 5,5 г до 7,5 г, що найбільш імовірно пояснюється збільшенням приросту значення питомої адсорбції.

**7.1.2. Ізотерми сорбції важких металів з водного середовища.** Для побудови ізотерм сорбції важких металів використовували дані, отримані в процесі визначення впливу концентрації поллютанту на ефективність його сорбційного вилучення з водного середовища. На основі експериментальних даних побудовані ізотерми, що представлені на рис. 7.10.

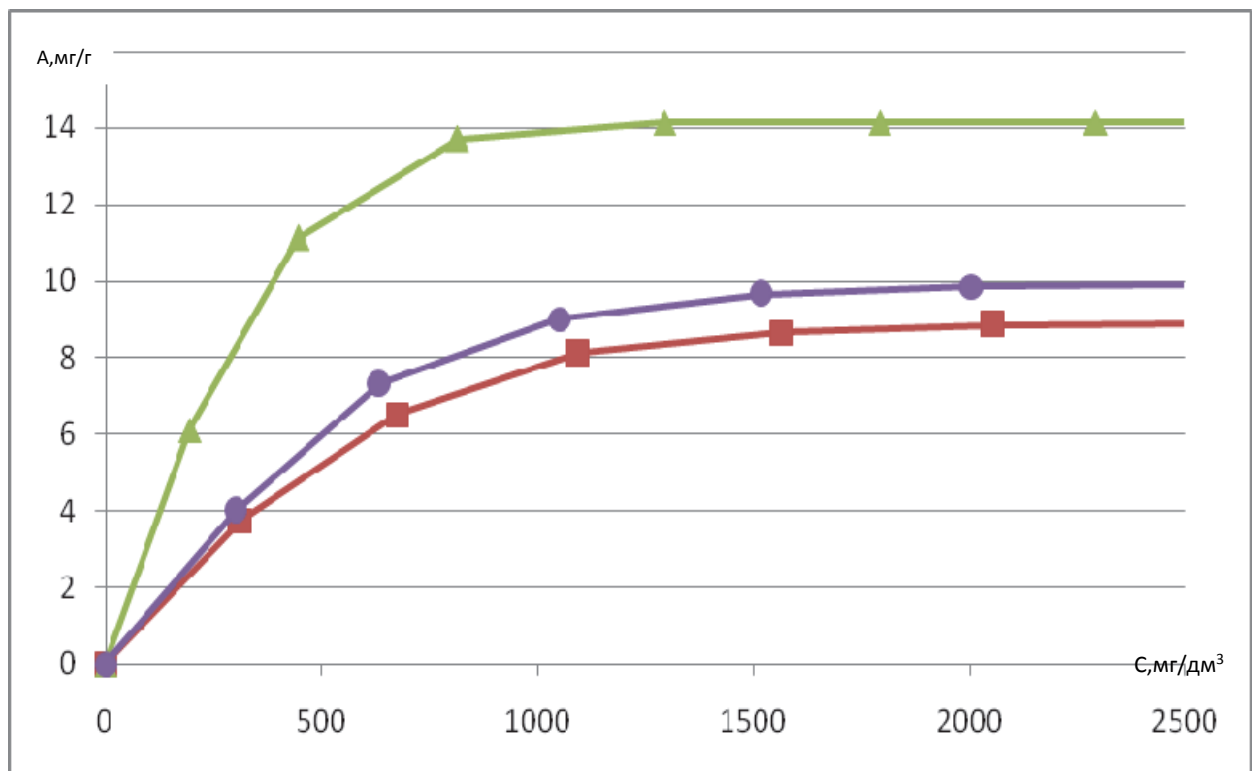


Рисунок 7.10– Ізотерми адсорбції іонів важких металів глинистими сорбентами:

—▲— іони цинку; —■— іони нікелю; —●— іони хрому.

Побудовані ізотерми належать до С-класу (постійного розподілення), мають лінійну початкову ділянку (ізотерма Генрі), що вказує на постійне

розподілення речовини між розчином та адсорбентом, що характерно для мікропористих сорбентів [223]. Ізотерми за класифікацією Брунауера відносяться до першого типу (сприятливого); і з цієї позиції форма ізотерми є характерною для мікропористих сорбентів. Також наочно такі ізотерми схожі до ізотерм, що описують як мономолекулярну адсорбцію; так і більш складні процеси (ізотерми L-типу). Тому ідентифікацію експериментальних даних проводили для найбільш поширених теоретичних моделей, що використовуються для системи вода-твердий сорбент.

1. Відповідають теорії мономолекулярної абсорбції: Ленгмюра, бі-Ленгмюра, Ленгмюра – Фрейндліха, Тоха, Радке-Праузнітца, Марчевського- Яронца.
2. Відповідають теорії заповнення мікропор: Фрейндліха, Дубініна – Радускевича, Редліха – Петерсона.

Ідентифікація проводилась із допомогою програми “Kolumna Chromatograficzna v2.03”.

Для кожної ізотерми будували лінію тренда та встановлювали вид рівняння, що відповідає графіку, а також знаходили середньоквадратичне відхилення (дисперсію) експериментальних значень та значень теоретичної моделі. Критерієм вибору теоретичної моделі служило мінімальне значення  $\sqrt{\sigma^2}$  та значення критерію Фішера (F) яке для адекватної моделі повинно бути вище теоретичного значення  $F=3,75$  [6]. Отримані результати приведені в таблиці 7.1.

Як видно із приведених в таблиці результатів, сорбцію кожного адсорбату найкраще описує індивідуальна ізотерма. Так, сорбція іонів нікелю найкраще описується ізотермою Дубініна – Радускевича, іонів хрому – ізотермою бі – Ленгмюра, а іонів цинку – ізотермою Ленгмюра. Для всіх трьох видів іонів важких металів обрано дві ізотерми, що описують три різних процеси із заданою достовірністю: Редліха – Петерсона та Ленгмюра.

Таблиця 7.1 – Порівняння статистичних оцінок ідентифікації експериментальних даних теоретичним моделям

Критерії статистичної оцінки	Сорбція іонів важких металів		
	Ni <sup>2+</sup>	Gr <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
1	2	3	4
Ізотерми Ленгмюра			
$\sqrt{\sigma^2}$	1,469	1,448	0,4594
F	4,562	5,878	44,69
Ізотерми бі-Ленгмюра			
$\sqrt{\sigma^2}$	1,854	0,561	10,96
F	2,868	39,18	0,1835
Ізотерми Ленгмюра – Фрейндліха			
$\sqrt{\sigma^2}$	1,47	12,14	7,796
F	4,559	0,834	0,3724
Ізотерми Тоха			
$\sqrt{\sigma^2}$	12,88	1,445	7,955
F	0,0593	5,905	0,3486
Ізотерми Радке-Праузнітца			
$\sqrt{\sigma^2}$	1,469	12,14	1,248
F	4,561	0,836	14,16
Ізотерми Марчевського – Яронца			
$\sqrt{\sigma^2}$	1,47	12,147	7,699
F	4,560	0,837	0,3725
Ізотерма Дубініна – Радушкевича			
$\sqrt{\sigma^2}$	0,4388	8,812	12,57
F	51,13	0,1588	0,1396
Ізотерми Фрейндліха			
$\sqrt{\sigma^2}$	4,074	9,522	4,675
F	0,5934	0,136	1,01
Ізотерми Редліха-Петерсона			

Таблиця 7.1. – продовження

$\sqrt{\sigma^2}$	1,4569	1,447	1,244
F	4,569	5,879	14,15

Аналіз графічних залежностей (рис.7.11–7.13) візуально, а також розраховані значення коефіцієнтів кореляції (R) вказують, що ізотерма Лангмюра описує процеси сорбції всіх аналізованих іонів важких металів глинистим сорбентом із заданою достовірністю.

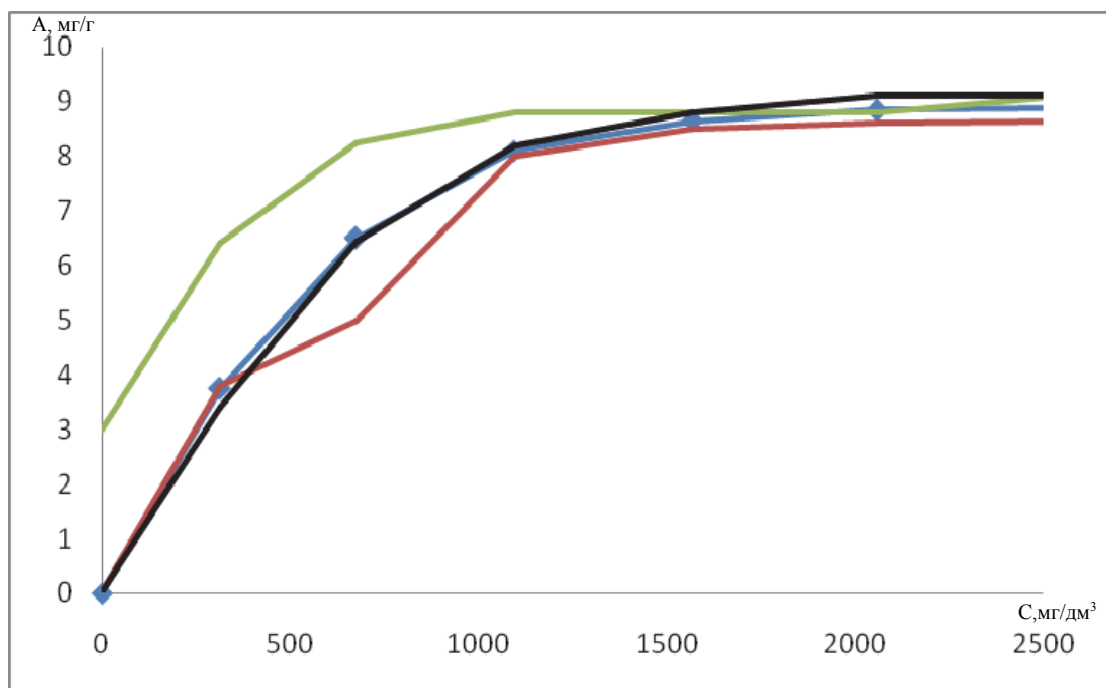


Рисунок 7.11 – Теоретичні та експериментальні ізотерми сорбції іонів нікелю глинистим сорбентом: —◆— експериментальні значення; ізотерми — Ленгмюра; — Редліха-Петерсона; — Дубініна – Радушкевича



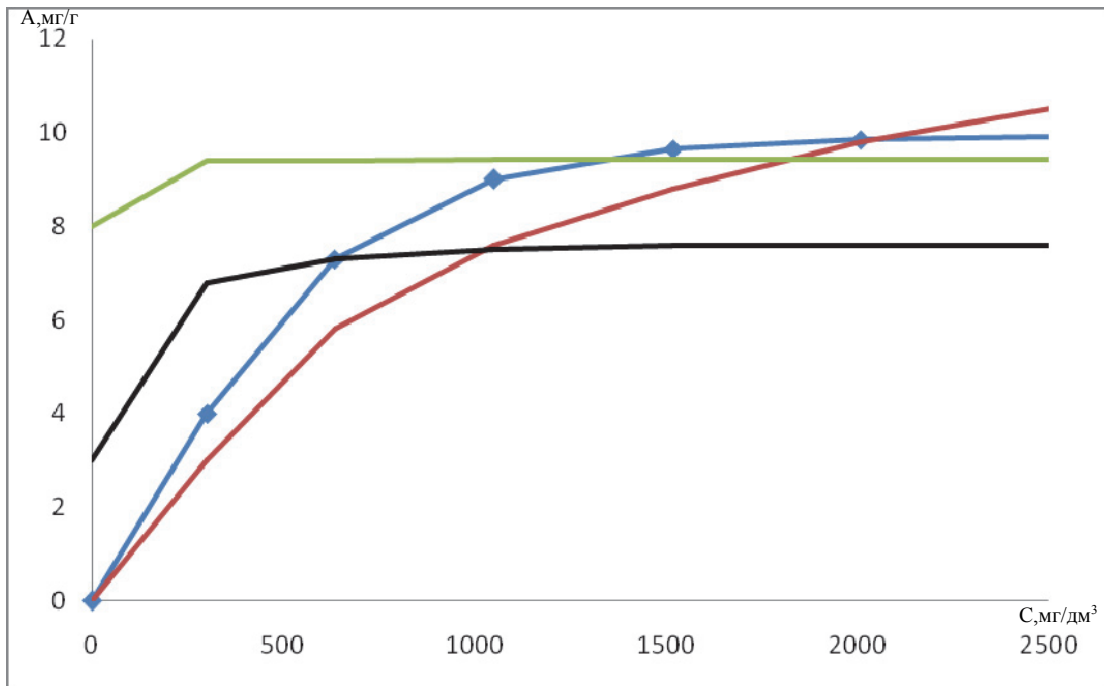


Рисунок 7.12– Теоретичні та експериментальні ізотерми сорбції іонів хрому глинистим сорбентом: —◆— експериментальні значення; ізотерми — Ленгмюра; — Редліха–Петерсона; — бі – Ленгмюра

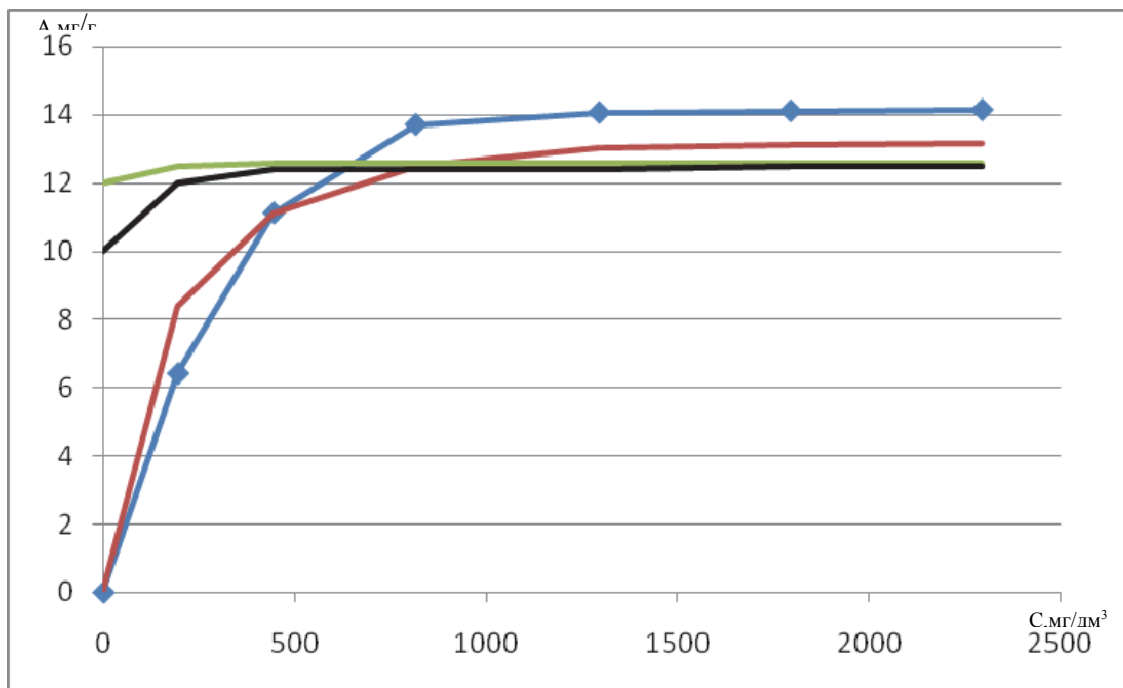


Рисунок 7.13 – Теоретичні та експериментальні ізотерми сорбції іонів цинку глинистим сорбентом: —◆— експериментальні значення; ізотерми — Ленгмюра; — Редліха–Петерсона; — Радке – Праузнітца

В таблиці 7.2 також представлені параметри обраних моделей та середньоквадратичні відхилення ( $\sigma^2$ ) параметрів від експериментальних значень

Таким чином універсальною моделлю, що описує сорбцію іонів важких металів глинистим сорбентом обрано ізотерму Ленгмюра. В координатах Ленгмюра рівняння мають такий вигляд:

$$Y=0,014X_1/(1+0,00013X_1) \quad \text{нікель} \quad (7.1),$$

$$Y=0,063X_1/(1+0,00012X_1) \quad \text{хром} \quad (7.2),$$

$$Y=0,036X_1/(1+0,0002X_1) \quad \text{цинк} \quad (7.3).$$

Таблиця 7.2 – Параметри моделей адсорбції іонів важких металів та їх статистична оцінка

Параметр	Сорбція іонів важких металів		
	Ni <sup>2+</sup>	Gr <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
Оцінка параметру			
Ізотерми Ленгмюра			
K	346,15	226,8	210,1,7
$\sigma^2$	25,49	1,14	0,78
A <sub>m</sub>	9,178	11,7	13,67
$\sigma^2$	0,79	2,94	2,65
R	0,9852	0,9463	0,9376
Ізотерми Редліха – Петерсена			
K	360,4	374,5	378,9
$\sigma^2$	7,46	21,8	0,96
A <sub>m</sub>	9,92	11,2	14,62
$\sigma^2$	0,79	1,25	0,67
R	0,8038	0,9287	0,7278
	Ізотерма Дубініна – Радушкевича	Ізотерма бі– Ленгмюра	Ізотерма Радке – Праузнітца
K	-96,7	368,4	193,4
$\sigma^2$	0,18	0,0256	1,75
A <sub>m</sub>	9,964	9,72	14,57
$\sigma^2$	1,97	0,27	0,63
R	0,9906	0,989	0,985

Сорбційну ємність досліджуваних бентонітових глин в діапазоні досліджуваних концентрацій іонів важких металів у розчинах визначали на основі коефіцієнту  $A_{\max}$  рівняння Ленгмюра. Її значення становили 9,178 , 11,7 та 13,67 відповідно для поглинання іонів нікелю, хрому та цинку. Таким чином, дослідженнями процесів адсорбції іонів важких металів на зразках бентонітової глини доведено, що:

- відповідність експериментальних даних ізотермам мономолекулярної адсорбції Ленгмюра свідчить про те, що сорбція іонів важких металів відбувається з утворенням молекулярних шарів з найвищою активністю верхнього шару;
- розраховані коефіцієнти моделі Ленгмюра вказують, що поглинаюча ємність сорбенту збільшується в ряду сорбції іонів важких металів наступним чином  $Ni^{2+} \rightarrow Cr^{3+} \rightarrow Zn^{2+}$ .

## **7.2. Дослідження процесу флокуляційного осадження відпрацьованих адсорбентів (2 стадія інтегрованої технології)**

Обраний метод адсорбції іонів важких металів шляхом дозування сорбенту у розчин і періодичного перемішування забезпечує максимальну площу контакту між фазами, що дозволяє в повній мірі використати поглинальну ємність сорбенту. Недоліком цього методу є необхідність очищення обробленої води від відпрацьованого сорбенту. Найбільш доцільним в даному випадку є розділення сорбенту і води під дією сили тяжіння.

Природні сорбенти мають розвинуту пористу структуру, що проявляється у значній розбіжності у густині різних частинок. В зв'язку з цим процес осадження сорбенту у воді під дією сили тяжіння досить тривалий [176]. Нами запропоновано підвищити інтенсивність осадження відпрацьованого сорбенту шляхом укрупнення частинок внаслідок їх агломерації в результаті введення в систему флокулянта. Добре

zareкомендував себе поліакриламід (ПАА) – полімерний коагулянт, хімічно інертний до бентоніту із досить високими флокуляційними властивостями.

Для проведення флокуляції адсорбенту рекомендовано використовувати 2% робочі розчини коагулянтів. Для приготування цих розчинів 15%-ий розчин полімеру дозували в об'ємі 13,3см<sup>3</sup> і доводили у мірній колбі до мітки 100см<sup>3</sup> дистильованою водою.

В ході експерименту також визначали вплив флокулянту, а саме поліакриламід (ПАА) на ступінь адсорбції. Для дослідження впливу флокулянту на ступінь адсорбції у модельні розчини, що містили іони важких металів та адсорбент, дозували ПАА в різні часові проміжки проведення процесу. Дослідження проводили для модельних розчинів з досліджуваними іонами важких металів (Ni, Cr; Zn) та для їх різних початкових концентрацій. Для того, щоб флокуляція відбувалась швидко і в усьому об'ємі розчину, систему інтенсивно перемішували за визначеним режимом у електромагнітних змішувачах.

На рис.7.13 представлено результати досліджень для модельних розчинів, з концентрацією іонів нікелю 250 мг/дм<sup>3</sup> дозування розчину ПАА становило 2мл. Розчин ПАА відповідно дозували на початку процесу (1), через 5(2) і 10 (3) годин.

Приведені дані свідчать, що введення в систему розчину ПАА сприяло сповільненню процесу сорбції. Це могло бути викликане агломеризацією глинистих частинок в процесі флокуляції, внаслідок чого зменшувалась поверхня масообміну та їх поглинальна здатність. Також не виключений процес десорбції поліютантів внаслідок катіонного обміну, однак основною причиною сповільнення варто вважати колоїдним захистом глинистих частинок. Тому доцільно дозувати розчин ПАА наприкінці процесу. Дослідження кінетики адсорбції інших поліютантів такої ж концентрації привело до аналогічних залежностей.

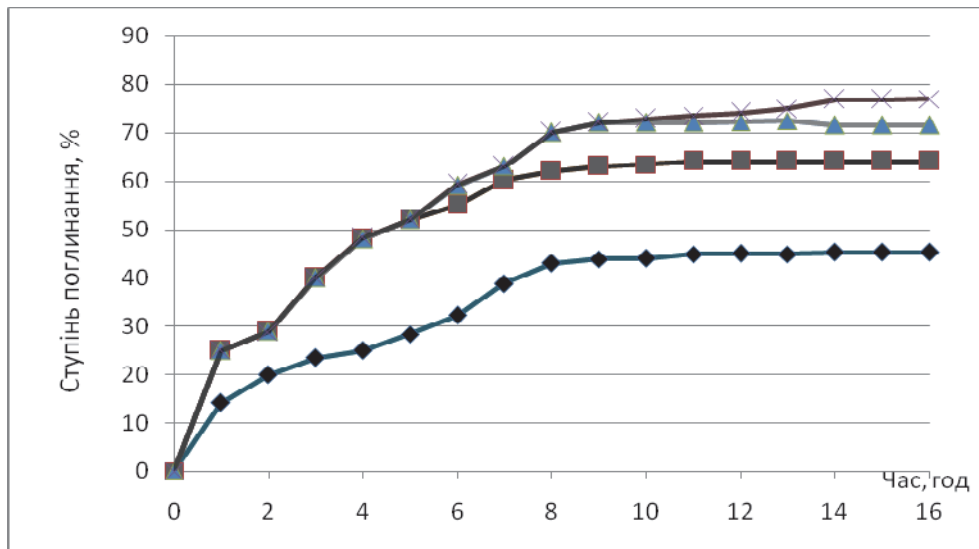


Рисунок 7.14– Залежність ступеня адсорбції іонів нікелю (II) залежно від варіанту дозування ПАА: -◆- 1; -■-2; -▲-3; -×-4 (без ПАА).

Оцінити кінетику осадження процесу найбільш точно можна лише за допомогою експериментальних досліджень. Дослідження кінетики осадження проводили таким чином. Після останнього перемішування дослідних зразків в систему додавали розчин ПАА. Впродовж певного часового проміжку визначали мутність розчину – пробу відбирали у верхній частині розчину. Досліди проводили на фотоелектроколориметрі з зеленим світлофільтром ( $\lambda=530\text{nm}$ ). Для отримання стандартних розчинів, на основі яких будували калібрувальну криву, визначену кількість сорбенту змішували з водою і розчином ПАА до отримання однорідної суспензії. Оскільки доза ПАА в розчині незначна (2-5мл 2%-го розчину), його концентрацією нехтували. Питомий показник поглинання визначали експериментальним методом (2.21) і отримали відповідні значення (таблиця 7.3):

Таблиця 7.3 – Значення питомого показника поглинання  $E$

Характеристика адсорбенту	Наявні іони важких металів в розчині			
	-	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
Бентоніт	0,0193	0,0219	0,0221	0,0224
Бентоніт + ПАА	0,0208	0,0223	0,0225	0,0225

Результати експериментальних досліджень кінетики осадження сорбентів у водному середовищі, яке очищалося в умовах різного їх початкового вмісту представлені у вигляді графічних залежностей концентрації сорбенту у воді від часу процесу (рис. 7.15, 7.16).

Результати досліджень свідчать, що у початковий момент часу проходить найбільш інтенсивне осадження частинок крупних фракцій (40 хвилин). Цей період відповідає стрімкому зниженню концентрації сорбенту у воді. Далі інтенсивність очищення значно знижується і визначається швидкістю осадження частинок найдрібнішої фракції.

Порівняння приведених вище графічних залежностей дає можливість стверджувати, що дозування розчину ПАА дозволяє знизити час осадження на 20 хвилин та збільшити ступінь осадження в середньому на 30%. В межах кожного графіку спостерігається краще осадження адсорбента, насиченого іонами важких металів в порівнянні з системою глина-вода, що найбільш імовірно пов'язано зі збільшенням розмірів насичених глинистих частинок. Однак природа іону металу не впливає у значній мірі на швидкість осадження

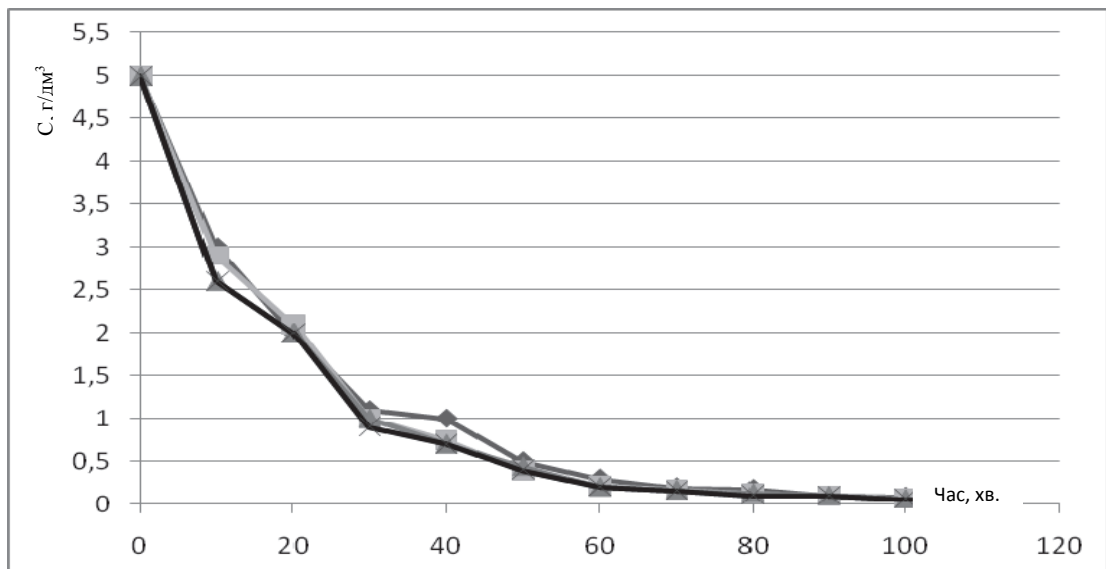


Рисунок 7.15– Кінетика осадження бентоніту, г/л, без дозування ПАА (Наявні іони в розчині: -X- Zn<sup>2+</sup>; -▲-Cr<sup>3+</sup>; -■-Ni<sup>2+</sup>; -◆-без іонів важких металів)

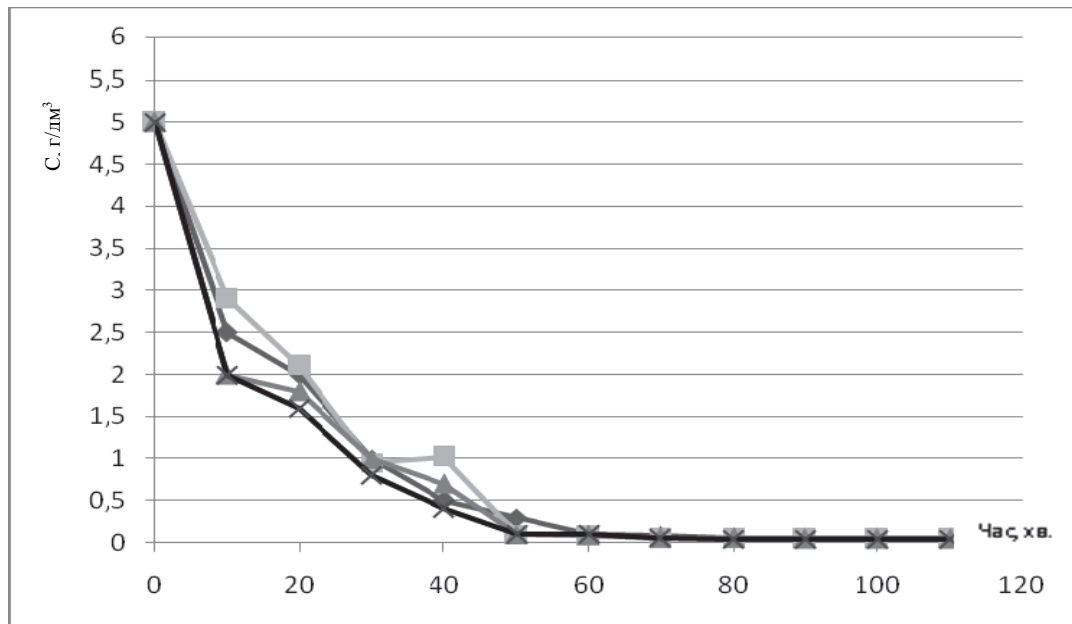


Рисунок 7.16– Кінетика осадження бентоніту, г/л, з дозуванням ПАА (наявні іони в розчині: -X- Zn<sup>2+</sup>; -▲-Cr<sup>3+</sup>; -■-Ni<sup>2+</sup>; -◆-без іонів важких металів)

Для реалізації практичних задач очищення води від завислих речовин важливим є визначення швидкості осадження частинок сорбенту. Тому нами для досліджуваних систем розраховані такі показники, як середня та фіктивна швидкості, а також відносна кількість осаду, що утворюється (2.22–2.25).

Експериментальні дані свідчать, що лімітуючою стадією процесу очищення є осідання найдрібніших фракцій, тому оцінку швидкості осадження частинок адсорбенту проводили саме для цього періоду. За значення початого масового вмісту сорбенту у воді приймали його значення для моменту переходу процесу постійної низької інтенсивності осадження. Для бентоніту цей період наступив приблизно в межах 25÷ 30 хвилин. Починаючи із вказаного часу процес осадження характеризується лінійною залежністю. Результати розрахунків приведені у таблиці 7.4.

Отримані величини можна використовувати для розрахунку та вибору очисного обладнання [267–268]. Узагальнюючи отримані результати можна стверджувати, що дозування ПАА збільшує середню та відсоткову швидкість осадження. Це в свою чергу дозволяє рекомендувати

флокуляційне осадження для інтенсифікації інтегрованої технології очищення стоків від важких металів адсорбцією природними дисперсними сорбентами в цілому.

Таблиця 7. 4 – Результати розрахунків фіктивної швидкості осадження сорбентів у воді

Сорбент	$P$	$u_{cp}$ , см/с	$u_{ф}$ , см/с
Бентоніт	0,52	0,0014	0,0027
Бентоніт +ПАА	0,81	0,0043	0,0053

### **7.3. Принципи реалізації інтегрованої технології очищення стоків від важких металів адсорбцією природними дисперсними сорбентами з подальшим їх флокуляційним осадженням**

Для гальванічного виробництва властиве утворення великої кількості рідких відходів – 0,5–1,0 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>2</sup> гальванічних покриттів. Це промивні води та відпрацьовані концентровані розчини. В стічних промислових водах знаходяться в розчинному вигляді іони хрому, кадмію, нікелю, цинку, міді та різних хімічних сполук, для яких властиві високий токсичний, канцерогенний та мутагенний вплив на живі організми.

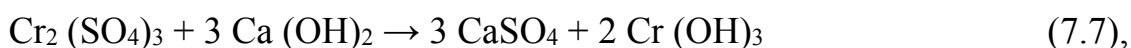
Промивні та концентровані води від гальванічних ванн металообробних цехів перед випуском в міську каналізацію проходять попереднє очищення. Концентровані кислотолюбні стоки періодично раз в місяць поступають на очисні споруди в усереднювачі. Тривалість усереднення 5-6 діб. Розбавлення відпрацьованих концентрованих стоків промивними проводиться у змішувачі.

Промивні кислотолюбні стоки від промивних гальванічних ванн поступають в нейтралізатори. Сюди також підведені усереднені розбавлені концентровані кислотолюбні стоки, знешкоджені хромовмісні стоки. Нейтралізація забезпечується введенням розчинних у воді лужних



компонентів CaO, NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub> або Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Осади, які утворюються під час обробки содою або їдким натром, згущуються значно гірше, аніж під час обробки вапном, тому що коагулюючі властивості содопродуктів виражені набагато слабкіше.

У типовій технологічній схемі для нейтралізації стоків в нейтралізатор подають розчин 4 % вапняного молока:



Після нейтралізації знешкоджені кислотолужні та хромовмісні стоки поступають у відстійники. Для більш швидкого осадження металів у відстійники подається синтетичний флокулянт.

Осад після відстійників подається на фільтр - прес і в шламозбірник, а очищені стоки поступають в каналізацію.

Недоліком проведення такого очищення є те, що утворені після нейтралізації гідрооксиди металів і нерозчинні солі зазвичай не можуть перевести в осадову форму всі іони важких металів. Тому таке очищення не забезпечує досягнення допустимих норм забруднень у воді перед скидом у міську каналізацію. Безумовно, доцільність того, чи іншого методу і схеми очищення стоків гальванічної лінії залежить від складу, концентрації, режиму подачі та об'єму стоків, медико-біологічних вимог до очищеної води, необхідності або можливості регенерації, утилізації та повторного використання води і цінних компонентів.

На нашу думку, користуючись теоретичними розробками та даними експериментів, доцільніше використовувати технологічну схему очищення, що передбачає додаткове очищення води після реагентного осадження та видалення осаду. У випадку концентрації іонів важких металів у воді до 0,3÷0,5 г/л, адсорбційне очищення проводять без додаткового реагентного осадження (цикл 1-6). Спрощену схему можна використовувати для

очищення стічних вод хутового виробництва і протравного фарбування [163,164].

Використовуючи результати наших досліджень, можна запропонувати технологічну схему очищення стічної води на базі природного сорбенту – бентоніту за повним циклом (1-10). Така принципова схема очищення рідких відходів гальванічної лінії, або стічних вод після дублення шкіряного виробництва приводиться на рис. 7.17.

Стічні води через колектор (1), де відбувається вирівнювання складу СВ з різних технологічних операцій подаються у відстійник (6). У реактор (7) для хімічного осадження подають стічну воду з відстійника (6), розчин кальцій гідроксиду (8), а через годину інтенсивного перемішування – синтетичний флокулянт (9). Суміш відстоюють до повного відділення осаду. Стоки після реагентного очищення (7) відділяють від осаду за допомогою вакуум - фільтра (10), та направляють в реактор з мішалкою (2), одночасно проводять контрольне вимірювання концентрацій забрудненої води після осадження. В реактор з мішалкою (2) попередньо завантажено бентоніт у кількості  $5\text{г/дм}^3$  води. Реактор (2) представляє циліндричну ємність, можливо, із з'ємною кришкою із встановленим на ній пристроєм для перемішування. Привід мішалки здійснюється від вертикального електродвигуна з редуктором (3). Апарат виконано із кислотостійкої сталі марки 08X18H10T, він має емалезахисне покриття [268]. По закінченню перемішування в апарат дозують розчин ПАА в кількості 0,2% від маси бентоніту для прискорення осадження забруднювачів (4). Після повного осадження (до 1 год.) продуктів обміну суспензію розділяють. Очищену воду можна повторно використовувати у виробничому циклі.

Вологий відпрацьований сорбент подається у сушарку барабанного типу (5), де зневоднюється і розмелюється до фракції менше 0,5 мм, після чого направляється в ємність для зберігання (11). Температуру сушіння можна прийняти рівною  $120^{\circ}\text{C}$ . Бентоніт, насичений катіонами важких металів можна використовувати як каталізатор. Метал лише тоді є хорошим

каталізатором, коли він знаходиться в дрібнодисперсному стані. Дуже високу дисперсність металу можна отримати шляхом насичення інертного носія відповідними іонами металу із наступним відновленням металу.

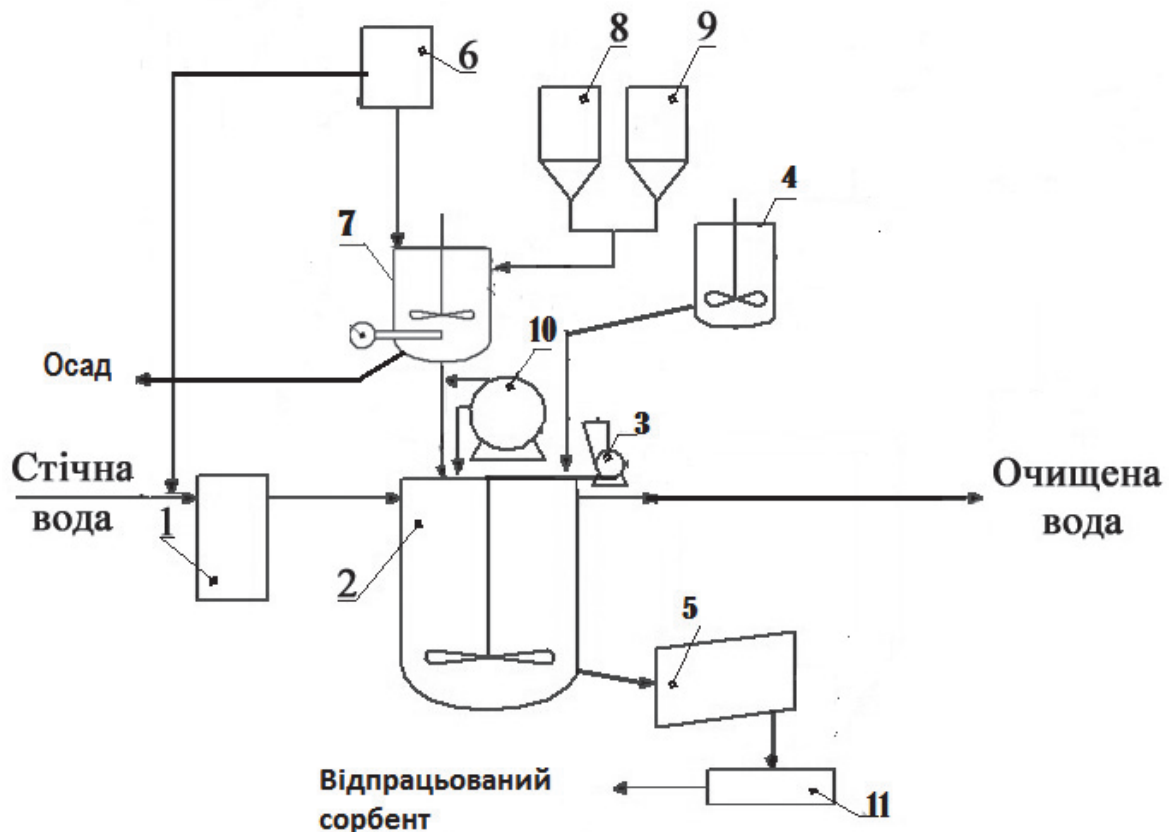


Рисунок 7.17 – Принципова технологічна схема очищення гальванічних стоків від іонів важких металів із застосуванням природних дисперсних сорбентів:

1 – колектор, 2 – реактор для адсорбційного очищення, 2 – відстійник, 3- двигун для обертання мішалки, 4 – ємність з мішалкою для приготування розчину ПАА, 7- реактор для хімічного осадження, 8,9 – ємності для зберігання розчинів вапна і флокулянту, 5 – барабанна сушарка, 10 – вакуум-фільтр, 11– бункер для відпрацьованого бентоніту

На Миколаївському шкіряному підприємстві ТОВ «Томіг» були проведені виробничі випробування технології очищення стоків від важких

металів адсорбцією природними дисперсними сорбентами з подальшим їх флокуляційним осадженням. При випробуванні визначенні переваги такої технології:

- вилучається із промислової води цінного компоненту – іонів важких металів.
- можливість використання дешевого адсорбенту – природного бентоніту з подальшою можливою його реалізацією в народному господарстві;
- здійснення процесу оборотного водопостачання, що сприяє економії ресурсів підприємства та покращання екологічної обстановки регіону.

Основні техніко-економічні розрахунки вказують, що запропонована технологія має задовільний показник рентабельності та дозволить підприємству окупити капіталовкладення на впровадження нової технології за півтора року. Очікувана загальна економія, з врахуванням величини відведеного екологічного збитку складе 79 359,3 грн. на рік.

#### **7.4. Висновки до розділу 7**

В розділі досліджено й науково обґрунтовано спроможність бентонітової глини як природного сорбенту поглинати іони важких металів з метою очищення стічної води та покращення її фізико-хімічних та органолептичних показників за рахунок високих адсорбційних, іонообмінних і фільтраційних властивостей, а також їх розповсюдженості на території України та відносно невисокій вартості.

Експериментально доведено, що максимальне поглинання іонів хрому, нікелю і цинку відбувається впродовж 30 хвилин, а практично повне – через 6–8 години. Визначено ступінь очищення стічної води при різних концентраціях забруднювачів та кількостях дозованого сорбенту. Рациональною дозою є 5-8 г бентоніту на 1 дм<sup>3</sup> забрудненої води (при умові, що вихідна концентрація поллютанту не перевищує 1000 мг/дм<sup>3</sup>).

За формою ізотерм та за допомогою статистичної оцінки встановлено, що експериментальні дані найкраще описуються ізотермою мономолекулярної адсорбції Ленгмюра, відповідно сорбція іонів важких металів відбувається з утворенням молекулярних шарів з найвищою активністю верхнього шару. Розраховані константи з рівняння ізотерми Ленгмюра, а також сорбційну ємність досліджуваних бентонітових глин в діапазоні досліджуваних концентрацій іонів важких металів у розчинах.

Дозування розчину ПАА наприкінці процесу дозволяє знизити час осадження відпрацьованого сорбенту на 20 хвилин та збільшити ступінь осадження в середньому на 30%. В межах кожного графіку спостерігається краще осадження глини, насиченої іонами важких металів в порівнянні з системою глина-вода, що найбільш імовірно пов'язано зі збільшенням розмірів насичених глинистих частинок. Однак природа іону металу значно не впливає на швидкість осадження. Для визначення швидкості осадження частинок сорбенту розраховано такі показники, як середня і фіктивна швидкості, а також відносна кількість осаду, що утворюється.

Розроблена технологія очищення стічних вод від іонів важких металів, яка передбачає очищення стічних вод з концентрацією важких металів до 0,5г/л адсорбцією природними дисперсними сорбентами та подальше осадження відпрацьованого сорбенту. Рекомендовано використання відпрацьованого висушеного сорбенту як каталізатор.

Основна інформація, приведена в цьому розділі знайшла своє відображення в повному обсязі у публікаціях [269-273].

## ОСНОВНІ ВИСНОВКИ І РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ

З метою мінімізації екологічної небезпеки від забруднення поверхневих та стічних вод на основі розвитку науково-теоретичних основ раціонального комбінування процесів адсорбційного очищення рідинних середовищ в системах з природними дисперсними сорбентами, модифікування цих сорбентів, осадження та регенерації відпрацьованих сорбентів, у дисертації розроблено та обґрунтовано наукові положення, висновки та рекомендації, сукупність яких представляє нові науково обґрунтовані результати у галузі екологічної безпеки.

1. Для забезпечення екологічної безпеки гідросфери визначено основні критерії комплексних інтегрованих процесів із використанням сорбентів мінерально – сировинної бази України, встановлені основні умови їх реалізації та оптимізації. Розроблена класифікація основних стадій комбінування, яка враховує систему очищення та природу сорбенту, рекомендованого до використання.
2. З метою оптимізації використання сорбентів у природоохоронних технологіях обґрунтовано склад та експлуатаційні характеристики природних, модифікованих та гідрофобізованих сорбентів для їх використання в процесах очищення стічних вод, забруднених нафтопродуктами. Показано, що для очищення поверхневих вод від нафтопродуктів найефективнішим є гідрофобізований сорбент на основі бентонітової глини, модифікованої хлоридом заліза(III), сорбційна ємність якого при 20% мас. орисілу становить 2г нафтопродукту на 1 г сорбенту, найефективніша гідрофобізація сорбенту досягається за умови використання як гідрофобізатора орисілу у кількості 10%. до маси сорбенту.
3. У комбінованому процесі підвищення рівня екологічної безпеки поверхневих вод від забруднення іонами амонію шляхом ідентифікації експериментальних даних теоретичним залежностям встановлені

значення констант рівноваги іонного обміну, які для різних типів природних сорбентів становлять: для природного цеоліту -  $3,609 \cdot 10^{-5}$  1/с; для палигорськіту -  $1,11 \cdot 10^{-5}$  1/с; для глауконіту -  $0,278 \cdot 10^{-5}$  1/с., які можуть використовуватись в технологіях забезпечення екологічної безпеки гідросфери. На основі аналізу проведених досліджень вибраний оптимальний метод відділення відпрацьованого сорбенту - розділення суспензії очищені амонійвмісні стоки - відпрацьований сорбент під дією сили тяжіння та встановлені оптимальні параметри реалізації процесу.

4. В технологіях забезпечення екологічної безпеки міських очисних споруд результати насичення іонообмінних матеріалів амонієм з використанням стоків, наближених за складом до міських, свідчать, що найвища ємність досягається для катіоніту КУ-2-8, який рекомендується для використання з метою концентрування амонію при високому молярному співвідношенні іонів амонію до іонів твердості. Для стоків з низьким значенням цього відношення, рекомендується застосовувати природний цеоліт.
5. Підтверджено можливість та доцільність застосування реагентного методу для видалення амонійного азоту з регенерату, який ґрунтується на хімічній взаємодії амонійного азоту із солями магнію і ортофосфорної кислоти і наступному його видаленні із стічних вод у вигляді слабкорозчинного ортофосфату магнію-амонію  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  (струвіту), що є цінним добривом. Встановлено, що реагентний метод має можливість вилучати одночасно амоній та фосфати з досягненням ефективності очищення до 96,9% та 99,7% відповідно, що дозволяє забезпечити необхідний рівень екологічної безпеки.
6. В результаті досліджень методів підвищення екологічної безпеки від забруднення поверхневих вод іонами важких металів експериментально доведено, що максимальне поглинання іонів хрому,

нікелю і цинку бентонітом відбувається впродовж 30 хвилин, а практично повне – через 8 годин в умовах перемішування. Дозування флокулянту - розчину поліакриламід, дозволяє знизити час осадження відпрацьованого сорбенту на 20 хвилин та збільшити ступінь осадження в середньому на 30% і відповідно забезпечити необхідну ступінь екологічної безпеки.

7. Розроблені принципові технологічні схеми інтегрованих процесів очищення стоків від іонів амонію, важких металів та нафтопродуктів адсорбційним методом із застосуванням природних дисперсних сорбентів, які успішно апробовані в дослідно-промислових умовах, запропоновано технологічну схему іонообмінного очищення міських стоків із застосуванням природного цеоліту та штучних іонообмінних матеріалів.
8. Отримані технічні рішення захищені 2 патентами України, величина відведеного екологічного збитку внаслідок впровадження технології очищення стічної води від іонів хрому адсорбцією природними дисперсними сорбентами складає 79,3тис. грн., загальна очікувана річна економія від реалізації пропонованих технологій складе 416тис. грн.



**СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ**

1. Міністерство охорони навколишнього природного середовища України. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2010 році / Міністерство охорони навколишнього природного середовища України. Київ: ТОВ «Центр», 2011. – 255 с.
2. Міністерство екології та природних ресурсів України. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2011 році / Міністерство екології та природних ресурсів України. Київ: ТОВ «Центр», 2012. – 253 с.
3. Міністерство охорони навколишнього природного середовища України. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2012 році / Міністерство охорони навколишнього природного середовища України. Київ: ТОВ «Центр», 2013. – 415 с.
4. Гаркавий В.К. Статистика: Підручник / Гавркавий В.К. – К.: Вища школа, 1995. – 415 с.
5. Мармоза А.Т. Теорія статистики: Навчальний посібник / Мармоза А.Т. – К.: Ельга Ніка – Центр, 2003. – 390 с.
6. Запольський А.К. Моніторинг довкілля. Підручник в 2-х т., Т.2./А.К. Запольський, А.П. Войцицький, І.А. Пількевич та ін. – Кам'янець – Подільський: ПП «Медобори – 2006», 2012. – 360 с.
7. Алексеев М.И., Организация отведения (поверхностного и талого) стока с урбанизированных территорий / М.И. Алексеев, А.М. Курганов. – М.: Изд. АСВ; Спб; Спб ЧАСу, 2000. – 352 с.
8. Запольський А.К. Основи екології. Підручник / А.К. Запольський, А.І. Салюк. – К.: Вища школа, 2010. – 399 с.
9. Do D.D. Adsorption analysis: Equilibria and kinetics / Do D.D. London: Imperial College Press, 1998. – 347 p.
10. Соловьев В.И., Кожанова Г.А. и др. Сорбенты и биопрепараты для

- ликвидации нефтяного загрязнения моря // Экологические проблемы Черного моря: Сб. науч. статей ОЦНТЭИ. – Одесса: ОЦНТЭИ, 2001. – С. 287-293
11. Нельсон-Смит. А. Загрязнение моря нефтью / Нельсон-Смит. А. – Л.: Гидрометеиздат, 1973. – 122 с.
  12. Алексин О.А. Химия океана / О.А. Алексин, Ю.И. Ляхин. – Л.: Гидрометеиздат, 1984. – 343 с.
  13. Чурсин В.Ф. Аварийные разливы нефти: средства локализации и методы ликвидации / Чурсин В.Ф., Горбунов С.В., Федотова Т.В. // Журнал системы безопасности. – 2004. – №1. – С. 20–24.
  14. Себастьян А. Герлах. Загрязнение морей / Себастьян А. Герлах. – Л.: Гидрометеиздат, 1985. – 185 с.
  15. Карелин Я.А. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов / Карелин Я.А., Попова И.А., Евсеева Л.А. – М.: Стройиздат, 1982. – 184 с.
  16. Соловьев В.И., Кожанова Г.А. и др. Сорбенты и биопрепараты для ликвидации нефтяного загрязнения моря// Экологические проблемы Черного моря: Сб. науч. статей ОЦНТЭИ. – Одесса: ОЦНТЭИ, 2001. – С. 287–293.
  17. Тинсли И. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде / И.Тинсли. – М.: Мир, 1982. – 280 с.
  18. Fingas, M. The basics of Oil Spill Cleanup. Lewis publishers, Boca Raton, Florida, 2001. – 208 p.
  19. Патент на к.м. 34710 UA, МПК(2006) C02F1/28. Сорбент для очистки поверхні від нафтопродуктів / Зеленко Ю.В., Сорока М.Л. – Опубл. 26.08.2008, Бюл. №16.
  20. Природные сорбенты СССР / У.Г.Дистанов, А.С.Михайлов, Т.П.Конюхова и др. // М.: Недра, 1990. – 208 с.
  21. De Long E.F. Evolutionary relationships of superoxide dismutases and glutamine syntatases from marine species of *Alteromonas*,

- Oceanospirillum, Pseudomonas and Delea.* – Arch. Microbiol., 1984. – 138 p.
22. Методы и средства борьбы с нефтяным загрязнением вод Мирового океана. Под редакцией М.П.Нестеровой. – Л.: Гидрометеиздат, 1989р.– т.8 – 208 с.
  23. Запольський А.К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / [ Запольський А.К., Мішкова – Клименко Н.А., Астрелін І.М. та ін.]. – К.: Лібра, 2000. – 552 с.
  24. Кузубова Л.И. Очистка нефтесодержащих сточных вод / Л.И. Кузубова, С.В. Морозов. – Новосибирск : СО РАН ГПНТБ, 1992. – 72 с.
  25. Белов П.С., Голубева И.А., Низова С.А. Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газа Москва: Химия, 1991. – 256 с.
  26. Симонов А.И. Проблемы химического загрязнения вод Мирового океана.- в кн. Исследования океанов и морей / Симонов А.И. – Л.: Гидрометеиздат, 1983. – С. 87–100.
  27. Миронов О.Г. Биологические проблемы нефтяного загрязнения морей / Миронов О.Г. // Гидробиологический журнал, 2000. – т.36, №1. – С. 82–96.
  28. Пилипенко А.Т. Комплексная переработка минерализованных вод / [А.Т. Пилипенко, Н.Г. Нохин, Н.Г. Выхин, А.К. Запольский ] – К.: Наукова думка,1984.– 284 с.
  29. Запольський А. К. Водопостачання, водовідведення та якість води/ Вища школа, К.: 2005. – 671 с.
  30. ПАТ АК “Київводоканал”. Статистичні дані [Online] / ПАТ АК “Київводоканал”. – 2012, – URL: [http://www.vodokanal.kiev.ua/index.php?option=com\\_content&view=article&id=316&Itemid=108](http://www.vodokanal.kiev.ua/index.php?option=com_content&view=article&id=316&Itemid=108).
  31. Мальований А. М. Законодавчі та технологічні аспекти вилучення біогенних елементів із побутових стоків в Україні та Європейському

- союзи / А. М. Мальований, Й. Й. Ятчишин, М. С. Мальований // Вісник КДУ ім. Михайла Остроградського. – 2010. – № 64(5). – С. 151–158.
32. Мочалов И.П. Очистка и обеззараживание сточных вод малых населенных мест/ Мочалов И.П., Родзиллер И.Д., Жук Е.Г. Л.: Стройиздат, 1991. – 160 с.
33. Гомеля М. Д. Вилучення нітратів із очищених комунально-побутових стічних вод / М. Д. Гомеля, О. П. Чеверда, Т. О. Шаблій // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 56(6). – С. 33–36.
34. Ahn, Y-H. Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review/ Y-H.Ahn // Process Biochemistry. – 2006. – №41. – P. 1709–1721.
35. Mulder A. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor/ A. Mulder, A.A.Van de Graaf, L.A.Robertson, J.G. Kuenen // FEMS Microbiology Ecology. – 1995. – №16. – P. 177– 183.
36. Jetten, M.S.M., Schmid, M., Schmidt, I. et al Improved nitrogen removal by application of new nitrogen-cycle bacteria // Views in Environmental Science and Bio/Technology. – 2002. – №1. – P. 51–63.
37. Dalsgaard, T. and Thamdrup, B. Factors controlling anaerobic ammonium oxidation with nitrite in marine sediments//Applied Environmental Microbiology. – 2002. – №68(8). – P.3802–3808.
38. Kuypers, M.M.M., Sliemers, A.O., Lavik, G. et al Anaerobic ammonium oxidation by anammox bacteria in the Black Sea // Nature, 2004. – №422. – P. 608-611.
39. Siegrist, H., Salzgeber, D., Eugster, J. and Joss, A. Anammox brings WWTP closer to energy autarky due to increased biogas production and reduced aeration energy for N-removal // Water Science and Technology, 2008. – №57 (3). – P. 383– 388.

40. Isaka, K., Suwa, Y., Kimura, Y. et al Anaerobic ammonium oxidation (anammox) irreversibly inhibited by methanol // *Applied Microbiol Biotechnology*. – 2008. – №81. – P. 379–385.
41. Строительство и эксплуатация бессточных систем промышленного водоснабжения / В.Д. Семенюк, И.Г. Рода, В.Н. Евстратов, А.Г.Ратманов; Под ред. А.Г. Когановского. – К.: Будівельник, 1981. – 176 с.
42. Соколов В.А. Перспективы использования шунгитовых пород при водоочистке и водоподготовке / Соколов В.А., Дюкиев Е.Ф., Калинин Ю.К. и др. – Петрозаводск: Геология и охрана недр Карелии, 1992. – 84с.
43. Петрус Р., Мальований М., Варчол Й., Одноріг З., Петрушка І., Леськів Г. Технології очищення стоків із застосуванням природних дисперсних сорбентів // *Хімічна промисловість України*. – №2 (55). – 2003 – С.20–22.
44. В.К. Богданов. Іонообмінна здатність бентонітових глин залежно від фізико-хімічних властивостей мінералу. – 2009. – Березень №1. – С. 70–72.
45. Василінич Т. М. Дослідження ефективності очищення стічних вод від іонів хрому(III) палигорськітом / Т. М. Василінич, Г. В. Сакалова, А. Ю. Курлянцева // *Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування: матеріали II Міжнародного конгресу*. – Л.: НУ «Львівська політехніка», 2012 . – С.113.
46. Яковлев С.В. Очистка сточных вод предприятий химико-фармацевтической промышленности / С.В.Яковлев, Т.А.Карюхина, С.А.Рыбаков и др. – М.: Стройиздат, 1985. – 250 с.
47. Шнерх С.С. До питання про стандарти якості води / Шнерх С.С., Гранопс М.М., Мацієвська О.О. // *Вісник Державного університету «Львівська політехніка»*. – Ч2.– 1996. – С. 94–96.

48. Иванов К.С. Адсорбционная очистка воды / К.С. Иванов, М.В. Графкина, Т.Б. Сурикова, Е.В. Сотникова. – М.: МГТУ «МАМИ», 2011. – 11с.
49. Malovany M.S. Purification of drinking water from the  $\text{NH}_4^+$  by the use of natural dispersed sorbents / Malovany M.S., Bolshanina S.B., Sannikov M.I., O.G. Vlasenko. // *Industrial Heat Engineering*. – 2003. – № 4. – P. 163–165.
50. Корчик Н.М. Накопичення та формування стоку при очищенні стічних вод гальванічного виробництва / Н.М. Корчик, А.А. Нестер, С.В. Белікова // *Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах*. – 2012. – № 1. – С. 152–156.
51. Пляцук Л.Д. Аналіз технологій очистки гальванічних стоків в Україні / Л.Д. Пляцук, О.С. Мельник // *Вісник СумДУ*. – 2008. – №2. – С. 116–121.
52. Запольський А.К. Екологізація харчових виробництв: Підручник / Запольський А.К. – К.: Вища школа, 2005. – 423 с.
53. Запольский А.К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Свойства. Получение. Применение. / А.К. Запольский, В.В. Образцов. – Киев: Техника, 1989. – 199 с.
54. Воронов Ю. В. Водоотведение и очистка сточных вод: учеб. [для студ. высш. учеб. завед.] / Ю. В. Воронов, С. В. Яковлев. – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2006. – 704 с.
55. Тимофеева С.С. Современное состояние технологии регенерации и утилизации металлов сточных вод гальванических производств // *Химия и технология воды (ХиТВ)*. – 1990 – т. 12, № 3. – С. 237–245.
56. Мальований М. С. Очищення стічних вод від іонів хрому адсорбцією на природних сорбентах / М. С. Мальований, Г. В. Сакалова, Т. М. Василінич // *Екологія/Ecology* – 2011: III Всеукр. з'їзд екологів з міжнародною участю: збірник наукових статей. – Т. 1. – В.: ВНТУ, 2011. – С.12.

57. Черногуб Н.А. Проблемы утворення і утилізації шламів гальванічних і травильних виробництв України / Черногуб Н.А., Астрелін І.А. // Хімічна промисловість України. – 1995. – № 1 – С. 43–45.
58. Зинатулина Н.М. Физико - химические методы обезвреживания сточных вод / Н.М. Зинатулина, Г.И. Ханина, О.А. Коваленко, Н.В.Гудзь. // Хімічна промисловість України. – 2000. – № 1. – С. 93 – 98.
59. Жуков А.И. Методы очистки производственных сточных вод / А.И. Жуков, И.Л. Монгайт, И.Д. Родзилер: [справочное пособие]. – М.: Стройиздат. – 1977. – 204 с.
60. Ожередова М.А. Установка обезвреживания никельсодержащих промывных вод / М.А. Ожередова, А.В. Суворин, А.Д. Тюлбпинов // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2006. – № 5. – С. 72–75.
61. Максин В.И. Оценка взаимного влияния ионов на реагентную очистку сточных вод гальванических производств // ХитВ. – 1997.– т.19, № 6. – С. 57–587.
62. Таширев А.Б. Извлечение «смешанными микробными сообществами» широкого спектра металлов из сточных вод г. Киева / А.Б. Таширев, В.М. Шевель // Мікробіол. журн. – 2004. – № 5. – С. 80–86.
63. Кочетов Г.М. Комплексная очистка сточных вод промышленных предприятий с регенерацией тяжелых металлов / Г.М. Кочетов // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2000. – № 4. – С. 41–43.
64. Калиновский Е.А. Выбор анода для электрохимической очистки воды / Е.А. Калиновский, И.Г. Бондарь, В.М. Рогов // Химия и технология воды. – 1988. – № 2. – С. 138–140.
65. Калиновский Е.А. Безотходная технология очистки сточных вод. Очистка гальванических стоков / Е.А. Калиновский, О.Л. Саранин // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1999. – № 1. – С. 48–53.

66. Запольский А.К. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства / Запольский А.К., Образцов В.В. – К: Техника, 1989 – 167 с.
67. Гребенюк В.Д. Состояние и перспективы развития методов очистки сточных вод гальванических производств / Гребенюк В.Д., Соболевская Т.Т., Махно А.Г. // ХитВ. – 1989 – т. 11, № 5 – С. 407–421.
68. Ткачев К.В. Технология коагулянтов / К.В. Ткачев, А.К. Запольский, Ю.К. Кисиль. – Л.: Химия, 1978. – 184 с.
69. Скрылев Л.Д., Скрылева Т.Л., Колтыкова Г.Н. Флотационная очистка сточных вод гальванических производств // ХитВ. – 1997 – т. 19, № 5. – С. 513–523.
70. Криворучко А.П., Пономарев М.И., Корнилович Б.Ю. Очистка медьсодержащих сточных вод электродиализом. // ХитВ. – 1997 – т. 19, № 6. – С. 622–625.
71. Дослідження здатності глинистих сорбентів до адсорбції іонів важких металів / М. С. Мальований, Г. В. Сакалова, Т. М. Василінич, А. О. Братушак // Сталій розвиток ХХІ століття: управління, технології, моделі – Дискусії 2016: колективна монографія / за наук. ред. проф. Хлобистова Є. В. – Черкаси: видавець Чабаненко Ю., 2016. – 590 с; С. 575–585.
72. Василінич Т. М. Сорбційне вилучення іонів купруму глинистими сорбентами в статичних умовах / Т. М. Василінич, А. М. Носирева, Г. В. Сакалова, М. С. Мальований // Хімічна та екологічна освіта: стан та перспективи розвитку : матеріали ІІ Всеукр. наук. – практ. конф. – В.: ВДПУ, 2012. – С.135–138.
73. Oyanedel-Craver V.A. Simultaneous sorption of benzene and heavy metals onto two organoclays / Oyanedel-Craver V.A., Fuller M., Smith J.A. // Science Direct. – 2007. – № 309. – P. 485–492.
74. Третинник В.Ю. Природные дисперсные минералы Украины и



- перспективы их использования в технологии водоочистки / В.Ю. Третинник // Химия и технология воды. – 1998. – Т.20. – №2. – С. 183–191.
75. F.A. Mumpton. Development of uses for natural zeolites: a critical commentary // Occurrence, properties and utilization of natural zeolites. /Edited by D. Kallo, H.S. Sherry – Budapest. – 1988. – P. 333 – 366.
76. С.Е. Рапчинская. Использование цеолитов в синтезе полимерных композиций/С.Е.Рапчинская, С.А.Васюнина, В.А.Ларин и др. // Использование природных цеолитов Сокирницкого месторождения в народном хозяйстве: Республиканская научно - практическая конференция, 23-24 октября 1990 г.: Сообщение. – 1991. – С. 56–57.
77. Мальований М. Синтез пролонгованих добрив шляхом адсорбції елементів живлення та мікроелементів природними сорбентами з промислових та сільськогосподарських відходів (англ. мовою) / М. Мальований, О. Захарів, М. Канда, А. Браташук, Г. Сакалова, З. Одноріг, Н. Черномаз // Науковий вісник національного університету біоресурсів та природокористування України. – №240. – 2016. – С. 168–175.
78. Гарсия Г. Использование природных цеолитов в кормлении крупного рогатого скота / Г.Гарсия, А.Элиас, М.Вале // Применение природных цеолитов в животноводстве и растениеводстве. – Тбилиси: Мецниереба, 1984. – С. 31.
79. Мальований М. С. Природні сорбенти України та перспективи їх застосування у природоохоронних технологіях / М. С. Мальований, Г. В. Сакалова, В. Я. Бунько, Н. Ю. Черномаз // Розвиток прикладної екології на Буковині: матеріали ювілейної конф. – Ч.–Х.: НТУ «ХП», 2012. – С.147–152
80. Мочалов И.П. Очистка и обеззараживание сточных вод малых населенных мест/ И.П. Мочалов, И.Д.Родзиллер, Е.Г. Жук. – Л.: Стройиздат, 1991. – 160 с.

81. Цицишвили Г.В. Природные цеолиты / Г.В. Цицишвили, Т.Г. Андроникашвили, Г.Н. Киров, Л.Д. Филизова. – М.: Химия, 1985. – 224 с.
82. Соболев Н.В. Физико-химические и медико-биологические свойства природных цеолитов / Соболев Н.В., Белицкий И.А., Панин Л.Е. и др. – Новосибирск: Изд-во АН СССР, Сиб. отд., 1990. – 286 с.
83. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – К.: Наукова думка, 1981. – 302 с.
84. Маслякевич Я. В. Звіт про пошукові роботи на цеоліти, проведених Закарпатською геологічною експертизою в 1973-1974 рр. в Солотвин-ській впадині Закарпатської області УРСР, м. Берегово / Я. В. Маслякевич, В. В. Висоцький. – 1974. – Т. 1. – 117 с.
85. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д.Брек. – М.: Мир, 1976. – 778 с.
86. Горшкова Н.В. Возможность использования клиноптилолита в качестве адсорбента диоксида углерода, водяных паров, модификатора карбамида /Н.В.Горшкова, Т.И.Нефедова, В.Н.Мельникова // Использование природных цеолитов Сокирницкого месторождения в народном хозяйстве: Республиканская научно - практическая конференция, 23-24 октября 1990 г.: сообщения. – 1991. – С.30–31.
87. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. – М.: Мир, 1979. – 568 с.
88. Кравченко В. А. Обесфторивание природных вод с использованием клиноптилолита / В. А. Кравченко, Н. Д. Кравченко // Химия и технология воды. – 1990. – Т.12, №7. – С. 647–649.
89. Langwaldt J. Ammonium removal from water by eight natural zeolites: a comparative study / J. Langwaldt // Separation Science and Technology. – 2008. – № 43(8). – P. 2166–2182.

90. Breck D. Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use / D. Breck. – 1974. – P. 784.
91. Suhr L. G. Experience with ammonia removal by selective ion exchange and closed-cycle air stripping regenerant renewal / L. G. Suhr // International seminar on control of nutrients in municipal wastewater effluents. – California, USA, – 1980. – P. 137–184.
92. Demir A. Ammonium removal from aqueous solution by ion-exchange using packed bed natural zeolite / A. Demir, A. Günay, E. Debik // Water SA. – 2002. – № 28(3). – P. 329–336.
93. Черкасское месторождение бентонитовых и палеогорскитовых глин / Овчаренко Ф.Д., Кириченко Н.Г., Островская А.Б., Довгий М.Г. – К.: Наукова думка, 1996. – 124 с.
94. Яновська Е.С. Наукові основи безвідходної технології доочищення промислових стічних вод від сумішей іонів важких металів / Е.С. Яновська, І.В. Затовський, М.С. Слободяник // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2008. – №5. – С. 50–54.
95. Грицик В.Е. Новые бентонитовые (сапонитовые) провинции Украины и перспективы их освоения. Месторождения природных адсорбентов и перспективы их использования в народном хозяйстве Украины / Грицик В.Е. : Тезисы докладов республиканского науч.технического совещания, г.Берегово. – Вып. Киев: 1987. – С. 38–41.
96. Дрий В.А. Глинистые минералы / Дрий В.А., Косовская А.Г. – М.: Мир, 1980. – 204 с.
97. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов / Тарасевич Ю.И. – К.: Наукова думка, 1988. – 248 с.
98. Мальований М.С. Очищення стічних вод природними дисперсними сорбентами: монографія / М.С. Мальований, І. М. Петрушка. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2012. – 180 с.

99. Круглицкий Н.Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов / Н.Н. Круглицкий. – Киев: 1968. – 456 с.
100. Степова К.В. Хемосорбція гідроген сульфїду модифікованими природними сорбентами: автореф. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.08 – «Процеси та обладнання хімічної технології» / К.В. Степова. – Львів.: 2011.– 20 с.
101. Співак В.В. Адсорбція йонів важких металів природними та модифікованими бентонітами / В.В. Співак, І.М. Астрелін // Вісник НТУ «ХПІ». Тематичний випуск «Хімія, хімічна технологія і екологія» – Харків. – 2010. – Вип.11. – С. 117–127.
102. Співак В.В. Сорбція поллютантів різного генезису природними та модифікованими сапонітовими глинами: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.21 – «Технологія водоочищення» / В.В. Співак. – К., 2013. – 25 с.
103. Ковалева Н.Г. Биохимическая очистка сточных вод предприятий химической промышленности / Н.Г.Ковалева, В.Г. Ковалев. – М.: Химия, 1987. – 160с.
104. Петрушка І.М. Теорія локальної ізотропної турбулентності при адсорбції барвника активного алого 4ЖТ на глауконіті / Петрушка І.М. // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2011. – №6/6. – С. 39 –42
105. Карбонатные породы. Генезис, распространение, классификация / Под ред. Дж. Чилингера, Г. Бисселла и Р. Фэйрбриджа. – М.: Мир, 1970. – 395 с.
106. Мещеряков С.В., Потулов О.Е. Известняк - ракушечник Мангышлака и Устюрта. Алма-Ата, 1974. – 92 с.
107. Какошко, Е.С. Повышение качественных характеристик полиминерального глинистого сырья путем его биологической обработки: автореферат диссертации на соискание ученой степени

- кандидата технических наук 05.17.11 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» / Е.С. Какошко. – К., 2009. – 24 с.
108. Дудина. С.Н. Повышение сорбционной способности природных глин электромагнитной активацией: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук: спец. 02.00.11 – «Коллоидная химия и физико-химическая механика» / С.Н. Дудина. – Белгород, 2008. – 20 с.
109. Кубасов А. А. Цеолиты в катализе: сегодня и завтра / А. А. Кубасов // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – № 6. – С. 44–51.
110. Sherman J. D. Syntetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves / J. D. Sherman // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 1999. – № 96. – P. 3471–3478.
111. Солоха І.В. Технологічні аспекти отримання керамічних адсорбентів на основі синтетичних цеолітів / І.В. Солоха, Я.І. Вакула, М.Г. Пона, А.І. Чверенчук // Восточно - европейский журнал передовых технологий. – 2013. – 4/8 (64). – С.48–55.
112. Akyil, S. Preparation of composite adsorbents and their characteristics / S. Akyil, M. Eral // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2005. – P. 33–37.
113. Комаров В.С. Адсорбционно – структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии / В.С. Комаров. – Минск.: Наука и техника. – 1970. – 16 с.
114. Разворотнева Л.И. Модифицированные природные сорбенты как поглотители радионуклидов / Разворотнева Л.И., Гишинская Л.Г., Маркович Т.И. // Вестник Отделения наук о Земле РАН. – 2009. – №1(27). – С.11–14.
115. Кокотов А.Ю. Иониты и ионный обмен / Ю. А. Кокотов. – Л.: Химия, 1980. – 152 с.

116. Гельферих. Ф. Иониты. Основы ионного обмена / Ф. Гельферих – Перевод с немецкого. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1962. – 490 с.
117. Хейфец, Л. И. Влияние влаги на селективность разделения воздуха на цеолитах типа СаА / Л. И. Хейфец, Д. М. Предтеченская, Ю. В. Павлов // Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. – 2005. – Т. 46, № 1. – С. 45–48.
118. Смирнов Д.Н., Генкин В.Э. Очищение сточных вод в процессах обработки металлов. – М.: Металлургия, 1980. – 195 с.
119. Малик Ю. О. Вивчення кінетики обміну амонійних йонів на катіоніті КУ-2 / Ю. О. Малик, І. М. Петрушка, Н. Б. Поліщук // Вісник Національного університету «Львівська Політехніка» – 2003. – № 488. – С. 234–236.
120. Alchin D. Ion exchange resins / D. Alchin // Chemical processes in New Zealand / ed. Packer J., Robertson J., Wansbrough H. New Zealand Institute of Chemistry Education, – 1998. – P. XIII–D–1 – XIII–D–7.
121. Пилипенко А.Т. Комплексная переработка минерализованных вод / А.Т. Пилипенко, Н.Г. Вахнин, А.К. Запольский и др. –К.:Наукова думка, 1984. – 284 с.
122. Koon J. H. Ammonia removal from municipal wastewaters by ion exchange / J. H. Koon, W. J. Kaufman // Research Journal of the Water Pollution Control Federation. – 1975. – № 47(3). – P. 448–465.
123. Серпокрьлов Н.С. Экология очистки сточных вод физико-химическими методами / Серпокрьлов Н.С., Вильсон Е.В., Гетманцев С.В., Марочкин А.А. – М.: Издательство АСВ, 2009. – 264 с.
124. Когановский. А.М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод / А.М.Когановский. – Киев: Наук.думка, 1983. – 230 с.
125. Рустамов С.М., Баширов З.З., Насири Ф.М. Сорбционно -

- каталитическая очистка производственных вод от эпихлоргидрина на модифицированных природных цеолитах. // Адсорбенты и адсорбционные процессы в решении проблемы охраны природы – Кишинев.: Штиинца, 1986 – С. 61–62.
126. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты - новый тип минерального сырья – М.: Недра, 1987. – 176 с.
127. Мельник Л.М. Регенерація природного морденіту і синтетичного цеоліту НАС для повторного використання в зневодненні водно – спиртових розчинів / Л.М. Мельник, В.В. Манк, Г.М. Біла, Н.А. Ткачук. // Харчова промисловість. – 2005. – №4. – С. 53–56.
128. Корчик Н.М. Знефлуорювання питної води сорбцією природними мінералами в локальних системах / Н.М. Корчик, Н.М. Буденкова // Вісник Національного університету водного господарства та природокористування. – 2012. – Випуск №2(58). – С. 49–56.
129. Кириченко О.В. Дослідження структурних особливостей карбонатомісних природних і модифікованих бентонітових глин / О.В. Кириченко, В.В. Кочубей, М.С. Мальований // Екологічна безпека. – 2009. – №2(6). – С. 64-69.
130. Кріп І.М. Модифікування сірих язівських глин кислими розчинами хлориду заліза (III) з метою одержання залізовмісних глинистих сорбентів / І.М. Кріп, К.В. Степова // Вісник НУ «Львівська політехніка» – 2005. – № 536. – С. 163–165.
131. Кримова В.В. Дослідження процесів адсорбції іонів  $Fe^{3+}$  на бентоніту / В.В. Кримова, Е.А. Щербін // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія «Біологія, хімія». – 2012. – Т. 25 (64), № 4. – С. 248–254.
132. Одноріг З.С. Сорбція іонів міді хімічно модифікованим природним клиноптилолітом // Одноріг З.С. дис.. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.08 – «Процеси та обладнання хімічної технології» / Одноріг З.С.– Львів.: 2002. – 118 с.

133. Хохлова Т.Д., Власенко Е.В., Зубарева Н.А. Модифицирование природного цеолита, его структура и адсорбционные свойства. - Вестник Моск. ун - та. – Серия 2, Химия. – 1995. – т. 36, № 6. – С. 525–529.
134. Мальований М., Одноріг З., Гузьова І. Модифікування природних цеолітів і перспективи їх використання. // Хімічна промисловість України. – 1999. - № 5. - С.10 – 12.
135. Мацієвська О.О. Використання цеолітів карпатських родовищ у процесах очищення питної води від амонійного азоту: автореф. дис. канд. техн. наук : спецію 21.00.08 «Техногенна безпека» / О.О. Мацієвська. – Львів. – 1998. – 20 с.
136. Лукин В.Д. Регенерация адсорбентов / В.Д. Лукин, И.С. Анципович. – Ленинград: Химия, 1983. – 216 с.
137. Burghardt A. Podstawy inzynierii reaktorów chemicznych/A.Burghardt. – Gliwice: Skrypt Politechniki Gliwickiej, 1977. – 327 p.
138. Павлов К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков. – Л.: Химия, 1987. – 576 с.
139. Маляренко В.В. О механизме воздействия ультразвука на водные системы/ В.В. Маляренко, В.А. Яременко, Е.Н. Жукова и др. // Химия и технология воды. – 2004. – 26, № 3. – С. 275–285.
140. А.Т. Пилипенко Комплексная переработка шахтных вод / А.Т. Пилипенко, И.Т. Гороновский, А.К. Запольский и др. – К.: Техніка, 1985. – 183 с.
141. Бабенков Е.Д. Очищение воды коагулянтами / Е.Д. Бобенков // М.: Наука, 1977. – 356 с.
142. Ackermann K. Use of polyelectrolytes for coagulation / Ackermann K., Franke D. // Melliland Textilber. – 1982. – V.63, № 1. – P.66–69.



143. Гончарук В.В. Использование ультразвука при очистке воды / В.В. Гончарук, В.В. Маляренко, В.А. Яременко // Химия и технология воды. – 2008. – Т. 30, №3. – С. 253–277.
144. Мальований М.С., Старчевський В.Л., Вронська Н.Ю., Шевчук Л.І., Сакалова Г.В. Комплексна адсорбційно-ультразвукова технологія водоочищення // Хімічна промисловість України. – 2012. – №6. – С. 49–53.
145. Маляренко В.В. О механизме воздействия ультразвука на водные системы / В.В.Маляренко, В.А.Яременко, Е.Н.Жукова и др. // Химия и технология воды. – 2004. – 26, № 3. – С. 275–285.
146. Кочетов Г.М. Регенерация тяжелых металлов из промывных сточных вод гальванических производств / Г.М. Кочетов, В.Е. Терновцев, Б.М. Емельянов // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2004. – №1. – С. 35–38.
147. Вронська Н.Ю. Дослідження ефективності застосування ультрафіолетово – адсорбційної технології для очищення стічної води від мікробіологічного забруднення / Н.Ю. Вронська, М.С. Мальований, Г.В. Сакалова // Науковий вісник НЛТУ України. – 2015. – вип.25.8. – С. 146–149.
148. Маркитанова Л.И., Кисс В.В., Каверзнева Т.Т. Водоснабжение и очистка сточных вод предприятий пищевой промышленности: Учебное пособие. – Санкт-Петербург: СПбГУНиПТ, 2006. – 134 с.
149. Semmens M. Modeling ammonium exchange and regeneration on clinoptilolite / M. Semmens, J. Klieve, D. Schnobrich, G. W. Tauхе // Water Research. – 1981. – № 15(6). – P. 655–666.
150. Чайка О.Г. Регенерація відпрацьованих олив. Екологічні та технологічні аспекти. / О.Г. Чайка, М.С. Мальований, Є.М. Семенишин, Я.М. Захарко, І.М. Петрушка // Хімічна промисловість України. – 2006. – №5 (76). – С. 40.

151. Мальований М. Очищення питної води від іонів амонію на природних сорбентах / М. Мальований, Г. Сакалова, А. Мараховська, Н. Черномаз. // Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування: матеріали I Міжнародного конгресу. – Л.: НУ «Львівська політехніка», 2009. – С. 55.
152. Петрушка І.М. Використання відпрацьованих природних сорбентів, насичених барвниками у будівельній галузі / І.М. Петрушка, Я.М. Захарко, С.В. Королько // Вісник НУ “Львівська політехніка” Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2009. – № 644. – С. 189–191.
153. Р.Петрус, М. Мальований, Г.Сакалова, В. Бунько. Застосування природних сорбентів у природоохоронних цілях // Науковий вісник національного університету біоресурсів та природокористування України. – 171. – Ч.І. – 2012. – С. 139–144.
154. Стрельцов О.А. Использование клиноптилолита для улучшения свойств минеральных удобрений / О.А.Стрельцов // Применение природных цеолитов в животноводстве и растениеводстве. – Тбилиси: Мецниереба, 1984. – С. 243.
155. Стольберг Ф.В. Экология города / Ф.В. Стольберг. – К.: Либра, 2000. – 464 с.
156. Гончарук В.В. Современные проблемы технологии подготовки питьевой воды / В.В. Гончарук, Н.А. Клименко, Л.А. Савчина. // Химия и технология воды. – 2006. – Т.28. – №1. – С.3–95.
157. Мочалов И.П. Очистка и обеззараживание сточных вод малых населенных мест / И.П.Мочалов, И.Д.Родзиллер, Е.Г. Жук. – Л.: Стройиздат, 1991. – 160 с.
158. Образцов С.В. Комплексная переработка морских, пластовых, поверхностных и сточных вод : Учебное пособие. / Образцов С.В., Орлов А.А. – Томск, ТПУ, 2011. – 83 с.

159. Дрозд Г.Я. Техничко-екологические записки по проблеме утилизации осадков городских и промышленных сточных вод / Г.Я. Дрозд, Н.И. Зотов, В.Н. Маслак. – Донецк: ИЭП НАН Украины. – 2001. – 340 с.
160. Парахонский Э.В. Охрана водних ресурсов на шахтах и разрезах / Э.В.Парахонский – М.: Недра, 1992. – 191 с.
161. І.І. Ваганов. Інженерна геологія та охорона навколишнього середовища. Навч. посібник для студ. ВНЗ / І.І. Ваганов, І.В. Маєвська, М.М. Попович. – Вінниця, Універсум. – 2009. – 131 с.
162. Костюк В.І., Карнаух Г.С. Очистка сточных вод машиностроительных предприятий / В.І. Костюк, Г.С. Карнаух – Киев: Техника, 1990. – 120 с.
163. Шалбуев Д. В. Практикум по оценке качества сточных вод на кожевенно-меховых предприятиях / Шалбуев Д. В. – Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2006. – 77 с.
164. Проскуряков В.А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В.А. Проскуряков, Л.И. Шмидт. – Л.: «Химия», 1977. – 464 с.
165. Вихрев В.Ф. Водоподготовка: Учебник для вузов / В.Ф. Вихрев, М.С. Шкроб . – Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Энергия, 1973. – 416 с.
166. Яковлев С.В. Канализация / Яковлев С. В., Карелин Я. А., Жуков А. И., Колобанов С. К. – М.: Стройиздат, 1975. – 632 с.
167. Кульский Л.А. Основы химии и технологии воды / Л.А. Кульский, К.: Наукова думка, 1991. – 568 с.
168. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технологии очистки природных вод / Л.А. Кульский, П.П. Строкач. – Киев: Вища школа, 1981. – 326 с.
169. Моніторинг довкілля. Підручник в 2-х т., Т.1. / А.К. Запольський, А.П. Войцицький, І.А. Пількевич та ін. – Кам'янець - Подільський: ПП «Медобори - 2006», –2012.–408 с.
170. Липунов И.Н. Основы химии и микробиологии природных и

- сточных вод: Учебное пособие / Липунов И.Н. – Екатеринбург: УГЛТА, 1995. – 212 с.
171. Baruth E.E. (Ed.) American Water Works Association, Water Treatment Plant / Baruth E.E.– Design4 edition. McGraw, 2004 – 896 p.
172. Хенце М. Очистка сточных вод / Хенце и др.– М.: Мир, 2008. – 471 с.
173. Берне Ф. Водоочистка / Берне Ф., Кордонье Ж.– М.: Химия, 1997. – 288 с.
174. Бочкарев В.В. Теоретические основы технологических процессов охраны окружающей среды / Бочкарев В.В. – Томск: ТПУ, 2002. – 96 с.
175. Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / Рябчиков Б.Е.– М.: ДеЛи принт, 2004. – 328 с.
176. Гудков А.Г. Механическая очистка сточных вод: Учебное пособие / Гудков А.Г. – Вологда: ВоГТУ, 2003. – 152 с.
177. Косогіна І.В. Ресурсозберігаючі технології коагуляційного очищення стічних вод / І. В. Косогіна, І. М. Астрелін. – О.: Екологія, 2011. – 132 с.
178. Иванов Б.С. Заводская практика по охране окружающей среды / Иванов Б.С., Старовойтов В.В. – Москва: МГИУ, 2007. – 125 с.
179. Правова база з питань екології та охорони природного середовища. Збірник нормативних актів станом на 1 березня 2001 р. / Укладач Камлик М.І. – К.: Атака, 2001. – 632 с.
180. Войцицький А. П. Нормування антропогенного навантаження на природне середовище: Навч. посіб. / А. П. Войцицький, С. В. Скрипниченко. – Житомир: ЖТДУ, 2007. – 201 с.
181. Кравченко В. С. Водопостачання та каналізація: Підручник / В. С. Кравченко. – К. : Кондор, 2003. – 288 с.
182. Мальований М. С. Аналіз та систематизація існуючих методів оцінювання ступеня екологічної небезпеки / М. С. Мальований, В.

- М. Шмандій, О. В. Харламова, Л. І. Челядин, Г. В. Сакалова // Екологічна безпека. – 2013. – №1. – С. 37–44.
183. Мальований М.С., Сакалова Г.В., Черномаз Н.Ю. Перспективи використання природних дисперсних сорбентів у водопідготовці харчових виробництв // Тези доповідей міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні технології та обладнання харчових виробництв». – Тернопіль –ТНТУ ім. Івана Пулюя. – 29–30 вересня 2011. – С. 230.
184. Мальований Мирослав. Очищення питної води від іонів амонію адсорбцією на природних сорбентах / Мирослав Мальований, Галина Сакалова, Анастасія Мараховська, Наталя Черномаз // Збірник матеріалів 1-го Міжнародного конгресу «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування. – Львів, НУ «Львівська політехніка». – 2009. – С.55.
185. Розвиток і відтворення ресурсного потенціалу суб'єктів еколого – економічних, туристичних та екоінформаційних систем / М.С. Мальований, І.М. Петрушка, Г.В. Сакалова [За ред. Мальованого М.С.]. – Л.: В-во Львівської політехніки, 2015. – 340 с.
186. Мальований М.С. Очищення питної води від іонів амонію природними дисперсними сорбентами / М.С. Мальований, Н.Ю. Черномаз, Г.В. Сакалова // III-й Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю (Екологія/Ecology – 2011): з'їзд, 21-24 вересня, 2011 р.: збірник наукових статей. Том 1. Вінниця,ВНТУ. – 2011. – С.10–12.
187. Ярема О.Р. Очищення стоків виробництва шкіри від іонів хрому адсорбцією на природних цеолітах / Ярема О.Р., Мальований М.С., Сакалова Г.В., Василінич Т.М. // Тези доповідей III Міжнародної науково-практичної конференції “Сучасні екологічно безпечні

- технології виробництва шкіри та хутра”. Київ, КНУТД. –27-28 квітня 2010 р. – С. 42–43.
188. Василінич Т.М. Дослідження ефективності очищення стічних вод від іонів хрому(III) палигорськітом / Т.М. Василінич, Г.В. Сакалова, А.Ю. Курлянцева // Збірник матеріалів 2-го Міжнародного конгресу «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування. – Львів, НУ «Львівська політехніка». – 2012. – С. 113.
189. Сакалова Г.В. Дослідження сорбційного вилучення іонів купруму(II) з води глинами Черкаського родовища / Г.В. Сакалова, Т.М. Василінич, А.М. Носирєва. // Збірник матеріалів 2-го Міжнародного конгресу «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування. – Львів, НУ «Львівська політехніка». – 2012. – С. 133.
190. Василінич Т.М. Ефективність очищення стічних вод від іонів хрому (III) на природних адсорбентах / Василінич Т.М., Курлянцева А.Ю., Сакалова Г.В., Петрук Г.Д. // Збірник матеріалів II Всеукраїнської науково-практичної конференції «Хімічна та екологічна освіта: стан та перспективи розвитку .– Вінниця, ВДПУ. – 2012.– С.138 –140.
191. Мальований М.С. Очищення стічних вод від іонів хрому (III) на природних адсорбентах / Мальований М.С., Братащук А.О., Сакалова Г.В., Василінич Т.М. // V-й Всеукраїнський з’їзд екологів з міжнародною участю (Екологія/Ecology – 2015): 23-26 вересня, 2015р.: збірник наукових статей. Том 1. – Вінниця, ВНТУ. – 2015. – С. 42.
192. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
193. Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. – К.: «Наукова думка», 1974. – 967с.

194. А. с.1583389 СССР, С 04 В 33/04. Способ обогащения глинистого сырья / Шимчук Т.В., Крип И.М., Чубатюк Н.В. (СССР). – № 38254890/12; заявл. 12.03.88; опубл. 08.04.90, Бюл. № 29. – 5 с.
195. Унифицированные методы анализа вод. / Под ред. Лурье Ю.Ю. – М.: Химия, 1973. – 376 с.
196. Пащенко А.А. Гідрофобізація / Пащенко А.А., Воронков М.Г., Михайленко Л.А., Круглицкая В.Я. – К.: Наукова думка, 1973. – 236 с.
197. Тертых В.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема / Тертых В.А., Белякова Л.А. – К.: Наукова думка, 1991. – 260 с.
198. Диоксид кремния – кремнезем (орисил). Технические условия: ТУ У 24.1-31695418-002:2008. – [Дата введения 2008-09-02]. – К.: Укрметртестстандарт. – 2008. – 21 с.
199. Гончаров А.І. Довідник з хімії / А.І. Гончаров, М.Ю. Корнілов. – К.: Вища школа, 1978. – 308 с.
200. Киселев А.В. Поверхностные явления и адсорбция / А.В. Киселев, Я.И. Герасимов // Курс физической химии. – М.: Госхимиздат, 1963. –Т.1. – 624 с.
201. Головтеева А.А. и др. Лабораторный практикум по химии и технологии кожи и меха / А.А. Головтеева, Д.А. Куциди, Л.Б. Санкин. – М.: Легпромбытиздат, 1987. – 312 с.
202. Вода питьевая. Метод определения содержания нефтепродуктов: ГОСТ Р 51797 – 2001. – [Введен 2001-07-01]. – М.: Госстандарт России, 2002. – 11 с. (Государственный стандарт РФ).
203. Semmens M. Modeling ammonium exchange and regeneration on clinoptilolite / M. Semmens, J. Klieve, D. Schnobrich, G. W. Tauxe // Water Research. – 1981. – № 15(6). – P. 655–666.

204. Мамченко А. В. Псевдооживление ионитов регенерирующими агентами / А. В. Мамченко, И. М. Косыгина // Химия и технология воды. – 2008. – № 30(5). – С. 490–497.
205. Раднаева В.Д. Лабораторный практикум по курсу “Общая химическая технология кожи и меха” / Раднаева В.Д., Хатхеева Е.С.– Улан-Удэ: ВСГТУ, 2001. – 22с.
206. Міністерство охорони навколишнього природного середовища України. Методика фотометричного визначення амоній - іонів з реактивом Неслера в стічних водах. КНД 211.1.4.030-95 / Міністерство охорони навколишнього природного середовища України. – К.: Міністерство охорони навколишнього природного середовища України – 1995. – С. 11.
207. Hach Lange. LCK 303 Ammonium - Nitrogen / Hach Lange. Druckfarbe schwarz, – 2007. – P. 4.
208. Tecator. Instruction manual. The Aquatec System / Tecator. – Höganäs, Sweden, – 1990. – P. 49.
209. Hach Lange. LCK 341 Nitrite / Hach Lange. Druckfarbe schwarz, – 2007. (2). – P. 5.
210. Hach Lange. LCK 340 Nitrate / Hach Lange. Druckfarbe schwarz, – 2007. (3). – P. 4.
211. Набиванець Б. Й. Твердість води / Б. Й. Набиванець, В. І. Осадчий, Н. М. Осадча, Ю. Б. Набиванець // Аналітична хімія поверхневих вод. – К.: Наукова думка, – 2007. – С. 122–129.
212. Львовский Е.Н. Статистические методы построения эмпирических формул / Е.Н.Львовский. – М.: Высшая школа, 1988. – 239 с.
213. Луцевич Д.Д. Аналітична хімія: підручник / Д.Д.Луцевич, А.С. Мороз, О.В. Грибальська. – К.: Медицина, 2009. – 416с.
214. Лурье Ю.Ю., Химический анализ производственных сточных вод. Изд. 4-е, перераб. и доп. / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова – М.: Химия, 1974. – 335 с.



215. Тулайдан Ю.Ю. Осадження амонію з концентрату іонного обміну / Тулайдан Ю.Ю., Мальований М.С., Сакалова Г.В. // Збірник матеріалів МНПК «Чисте місто» – Херсон, 21-22 листопада 2013 року. – С. 158-166.
216. A.Negrea Simultaneous Removal of Ammonium and Phosphate Ions from Wastewaters and Characterization of the resulting Product / A. Negrea, L. Lupa, P. Negrea, M. Ciopec and C. Muntea. // Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timisoara) .– Volume 55(69), 2, 2010. – P. 136.
217. Слипченко В.А. Удаление минеральных веществ из питьевой воды / Слипченко В.А., Малицкая Т.Н. // Химия и технология воды. – 1992. – Т.14, №1. – С. 35–48.
218. Міністерство охорони навколишнього природного середовища України. Методика фотометричного визначення фосфатів в стічних водах. КНД 211.1.4.043-95 / Міністерство охорони навколишнього природного середовища України. – К.: Міністерство охорони навколишнього природного середовища України, – 1995. – С. 1-11.
219. Мальований М.С. Дослідження сорбційного вилучення іонів купруму (II) з води природним кліноприлолітом / Мальований М.С., Одноріг З.С., Сакалова Г.В., Скрипник В.С. // Хімічна промисловість України. – 2012. – №6. – С.53–55.
220. Г.В. Сакалова. Дослідження сорбційного вилучення іонів купрум(II) з води глинами Черкаського родовища // Вісник ХНУ. – 2013. – №1. – С. 269–272.
221. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Фролов Ю.Г. – М.:Химия, 1989. – 462 с.
222. Petrus Roman Wymiana masy w ukladzie cialj stale – ciecz/ Roman Petrus, Grigorij Aksielrud, Jaroslav Gumnicki, Wojciech Piatkowski. – Rzeszow: Of. Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, 1998. – 365 p.
223. Л.С. Воловик . Колоїдна хімія / Л.С. Воловик, Є.І. Ковалевська, В.В.

- Манк та ін.; [за ред. В.В. Манка]. – Київ.: УДУХТ, 1999. – 238 с.
224. Toth J. Calculation of the BET-compatible surface area from any type I isotherms measured above the critical temperature / J. Toth // *Colloid Interface Sci.* – 2000. – № 225. – P. 378–383.
225. Czumtow K.W Wymiana jonowa i jej zastosowanie / K.W.Czumtow. – Warszawa: PWN, 1962. – 413 p.
226. Salamatinia B. Modeling of the continuous copper and zinc removal by sorption onto sodium hydroxide-modified oil palm frond in a fixed-bed column / B. Salamatinia, A. H. Kamaruddin, A. Z. Abdullah // *Chemical Engineering Journal.* – 2008. – № 145(2). – P. 259–266.
227. Vasanth Kumar K. Comparison of linear and non-linear method in estimating the sorption isotherm parameters for safranin onto activated carbon / K. Vasanth Kumar., S. Sivanesan // *Journal of Hazardous Materials.* – 2005. – B123. – P. 288–292.
228. Kumar V.K. Relation between some two- and three-parameter isotherm for sorption of methylene blue onto lemon peel/V.K.Kumar, K.Porkodi//*J. Hazard. Mat.* – 2006. – №138. – P. 633–635.
229. Dubinin M.M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surface / M.M.Dubinin // *Chem.Rev.* – 1960. – №60. – P. 235–241.
230. Смирнов Н.И. Расчет и моделирование ионообменных реакторов / Н.И.Смирнов, А.И.Волжинский, В.А.Константинов. – Ленинград: Химия, 1984. – 347 с.
231. F.J.Rivas. Adsorption of landfill leachates onto activated carbon Equilibrium and kinetics/[F.J. Rivas, F.J. Beltrá, O. Gimeno, and othe] // *Journal of Hazardous Materials.* – 2006. – B131. – P. 170–178.
232. Аксельруд Г.А. Массообмен в системе твердое тело – жидкость / Аксельруд Г.А.–Л.: Изд. Львовского ун – та, 1970. – 187 с.

233. Bering B.P. On thermodynamics of adsorption in Micropores / B.P. Bering, M.M. Dubinin, V.V. Serpinsky // J.Colloid Interface Sci. – 1972. – №38. – P. 185–194.
234. Program do symulacji procesów chromatograficznych [Электронный ресурс] / Krzysztof Kaczmarski. – Режим доступа до прогр.: <http://KrzysztofKaczmarski.sd.prz.edu.pl>.
235. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М.: ГИФМЛ, 1961. – 437 с.
236. Уманский Я.С. Кристаллография, рентгенография, электронная спектроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
237. Гилляр Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний / Я.Л. Гилляр. – М.: ГИФМЛ, 1973. – 310 с.
238. Рентгенография основных типов породобразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты) / [под ред. В. А. Франк-Каменецкого]. – Л.: Недра, 1983. – 359 с.
239. Осипов В.И. Микроструктура глинистых пород / В.И. Осипов, В.Н. Соколов, Н.А. Румянцева; под ред. Е.М. Сергеева. – М.: Недра, 1989. – 211с.
240. Рекшинская Л.Г. Атлас электронных микрофотографий глинистых минералов / Л.Г. Рекшинская. - М.: Недра, 1966. – 227 с.
241. Шестак Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства неорганических веществ / Шестак Я.: Пер. с англ. – Москва: Мир, 1987. – 456 с.
242. Мальований М.С. Ідентифікація експериментальних даних адсорбції іонів амонію із води теоретичним моделям / М.С. Мальований, Г.В. Сакалова, Н.Ю. Черномаз // Вісник КНУ імені Михайла Остроградського. – Випуск 1/2011 (66), Частина 1. – 2011. – С.138–140.

243. Malovanyu Myroslav. Water Sorption Purification from Ammonium pollution / Myroslav Malovanyu, Galina Sakalova, Natalia Chornomaz and other // Chemistry & Chemical Technology. – 2013. – Volume 7 Number 3 – P.355–358.
244. Дубинин М.М. Молекулярно – ситовые эффекты как следствие активированного характера физической адсорбции / М.М. Дубинин, К.М. Николаев, Н.С. Поляков // Труды III Всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции. – 1973. – С. 26 – 31.
245. Вильям А. Грузе. Технология переработки нефти / Вильям А. Грузе, Дональд Р. Стивенс; [пер. с англ. И.Я. Фингрут]. – Л.: Химия, 1964. – 607с.
246. Кириченко О.В. Утилізація нафтових плівок на поверхні водойм гідрофобізованими глинистими мінералами / О.В. Кириченко // Екологія. Людина. Суспільство: XI міжнародно-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених, 13-18 травня 2008р.: збірка тез доповідей. – Київ. – 2008. – 166 с.
247. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. М.: Химия, 1984. – 143 с.
248. Дорожный асфальтобетон / под ред. Л.Б. Гезенцева [2-е издание]. – М.: Транспорт, 1985. – 350 с.
249. Дрозд Г.Я. Утилизация осадков сточных вод в дорожном строительстве / Г.Я. Дрозд, Л.В. Брус // Вісті автомобільно-дорожнього інституту. – 2009. – № 1(8). – С. 186 – 193.
250. Фізико – хімічна механіка будівельних матеріалів / [Братчун В.І., Золотарьов В.О., Пактер М.К., Беспалов В.Л.]. – Харків, 2006. – 302с.
251. Дворкин Л.И. Отходы химической промышленности в производстве строительных материалов / Дворкин Л.И., Шестаков В.Л., Пашков И.А., Дымчук А.П. – К.: Будівельник, 1986. – 128 с.
252. Кириченко О.В. Дослідження сорбційного вилучення нафти з води

- глинистими сорбентами в статичних умовах / О.В. Кириченко, М.С. Мальований, Г.В. Сакалова // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2010. – № 3. – С. 19 - 22.
253. Кириченко О.В. Дизпаливо. Дослідження сорбційного вилучення з води глинистими сорбентами в статичних умовах / О.В. Кириченко, М.С. Мальований, Г.В. Сакалова // Хімічна промисловість України. – 2010. – № 4. – С. 26 –29.
254. М.С. Мальований, Н.Ю. Вронська, І.З. Коваль, Г.В. Сакалова Порівняльні дослідження перспективних методів очищення природних вод // Вісник НУ “Львівська політехніка. Хімія, технологія речовин та їх застосування-№761. – 2013. – С. 280–284.
255. Челищева Р.В. О влиянии клиноптилолита на характер распределения основных действующих компонентов удобрений в системе: почва-растение / Р.В.Челищева, Н.Ф.Челищев // Применение природных цеолитов в животноводстве и растениеводстве. – Тбилиси: Мецниереба, 1984. – С. 234.
256. М.С. Мальований. Вплив типу природного сорбенту на кінетику сорбції іонів амонію з води / М.С. Мальований, Г.В. Сакалова, Н.Ю. Черномаз. – Вісник ХНУ. Технічні науки – №5(170). – 2010. – С.85–88.
257. Сакалова Г.В. Очищення питної води від іонів амонію природними сорбентами. Технологічні аспекти / Сакалова Г.В. Черномаз Н.Ю. Мальований М.С. // Хімічна промисловість України. – №6(101). – 2010. – С.15–19.
258. Мальований М.С. Дослідження екологічних та технологічних аспектів очищення питної води від іонів амонію природними дисперсними сорбентами / Мальований М.С., Сакалова Г.В., Черномаз Н.Ю., Сибірний А.В. // Экология и промышленность. – №1. – 2011. – С. 43–47.
259. Мальований М.С. Дослідження кінетики осадження природних

- сорбентів у воді після їх використання для очищення питної води від іонів амонію / Мальований М.С., Сакалова Г.В., Н.Ю. Черномаз // Вісник ХНУ. – 2013. – №1. – С. 265 – 269.
260. Пат. на корисну модель UA 92511; МПК *C02F 1/28 (2006.01)*. Спосіб очищення стічної води від іонів амонію / Сакалова Г.В., Черномаз Н.Ю., Василінич Т.М., Мальований М.С. – №92511; заявл. 29.01.14; опубл. 26.08.14, Бюл. №16.
261. Мальований А.М. Теоретичні аспекти концентрування іонів амонію з міських стоків з використанням сильнокислого катіоніту / А.М. Мальований, М.С. Мальований, Е.Е. Ятчишин, Е. Плаза, Г.В. Сакалова. // Хімічна промисловість України. – №4. – 2012. – С.23 –27.
262. Мальований А.М. Контроль процесу концентрування амонію з міських стоків з використанням сильнокислого катіоніту / А. М. Мальований, М. С. Мальований, Й. Й. Ятчишин, Е. Плаза, Г. В. Сакалова. // Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. – 2012 – Випуск 4/ (75). –С. 156–160.
263. Мальований А.М. Вибір іонообмінного матеріалу для концентрування амонію з міських стоков / Мальований А. М., Мальований М. С., Ятчишин Й. Й., Плаза Е., Сакалова Г.В. // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2012. – №6. – С.49–54.
264. Andriy Malovanyu. Concentration of ammonium from municipal wastewater using ion exchange process / Andriy Malovanyu, Galina Sakalova, Yosyp Yatchyshyn, Elzbieta Plaza, Myroslav Malovanyu // Desalination. – 2013. – 329. – P. 93–102.
265. Тулайдан Ю.Ю. Перспективний метод очищення стоків об'єктів промислового свинарництва / Тулайдан Ю.Ю., Мальований М.С., Сакалова Г.В. // V-й Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю (Екологія/ Ecology – 2015): 23-26 вересня, 2015 р.: збірник наукових статей. Том 1. – Вінниця, ВНТУ. – 2015. – С. 78.

266. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія: Підручник. / Гомонай В.І. – Вінниця: Нова книга, 2007. – 496 с.
267. Зубченко В.Л. Гибкие автоматизированные гальванические линии: Справочник / Зубченко В.Л., Захаров В.И., Рогов В.М. и др. – М.: Машиностроение, 1989. – 672 с.
268. Каталог основної і допоміжної хімічної апаратури. Методичні вказівки. / Упорядники Ю.І.Сидоров, Р.Й. Влязло. – Львів: Вид-во каф. ТБСНБ НУ "ЛП", 1999 р. – 140 с.
269. Мальований М.С. Очищення стічних вод шкіряного виробництва від іонів хрому на природних цеолітах / Мальований М.С., Ярема О.Р., Сакалова Г.В., Василінич Т.М. // Вісник КНУТД. – №6. – 2011. – С. 81–85.
270. Василінич Т.М. Дослідження ефективності очищення стічних вод від іонів хрому(III) на природних адсорбентах / Т.М. Василінич, Г.В. Сакалова // Вісник ХНУ. – 2012. – №4. – С.233–235.
271. Малеваный Мирослав. Исследование эффективности очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов палигорскитом /Малеваный Мирослав, Сакалова Галина, Василыныч Тамара. // Международный журнал «Устойчивое развитие». – 2014. – №19. – июль. – С.151–159.
272. Сакалова Г.В. Эффективность очистки сточных вод гальванического производства адсорбционным методом / Сакалова Г.В., Свергузова С.В., Мальований М.С. // Весник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2014. – №4. – С.153–156.
273. Патент на корисну модель UA 92512; МПК C02F 1/28 (2006.01). Спосіб очищення стічних вод від іонів важких металів»/ Сакалова Г.В., Василінич Т.М., Мальований М.С. – №92512; заявл.29.01.14; опубл. 26.08.14, Бюл. №16.

### Основні політанти та їх джерела

Політанти, елемент або агент забруднення	Основні джерела Забруднення	Найважливіші наслідки забруднення
Азот, фосфор, інші біогенні елементи та їх сполуки, органічні речовини	Сільськогосподарські скидні води (мінеральні добрива, органічні добрива), кислотні опади, СПАР, стічні води від тваринницьких ферм, міські стічні води, ерозія тощо.	Основні фактори забруднення та евтрофікації вод.
Зважені частки	Продукти ерозії ґрунтів, руйнування берегів, поверхневий стік з урбанізованих територій.	Зменшення прозорості води, замулення річок та інших водойм, евтрофікація.
Пестициди та інші токсичні речовини	Поверхневий стік із сільськогосподарських угідь, втрати при транспортуванні та збереженні політантів, витоки підприємств.	Вплив на організм людини, утворення вторинних забруднюючих речовин, за рахунок перетворень хімічних сполук, відокремлення від них важких металів.
Сміття та інші тверді відходи	Втрати при видобуванні корисних копалин і при транспортуванні (аварії на танкерах), витоки від двигунів, стічні води.	Нафтова плівка, мазут, загибель планктону та інших гідробіотів, втрата смакових якостей продуктами промислу, випаровування з водної поверхні
Важкі метали та їх сполуки	Стічні води, атмосферні опади, втрати при транспортуванні тощо.	Накопичення в харчових ланцюгах і донних відкладеннях, утворення більш токсичних речовин, загибель гідробіотів.
Теплове забруднення	Теплова й атомна енергетика, водосховища, надходження підігрітих вод від підприємств та інших об'єктів.	Зменшення насиченості води киснем, прискорення процесів евтрофікації, порушення життєвих циклів і стресів гідробіотів.



**Гранично допустимі концентрації шкідливих речовин для водойм  
санітарно – побутового використання**

№ п/п	Показники складу зворотних вод	Допустимі концентрації, мг/дм <sup>3</sup>
1	Завислі речовини	13,9
2	Мінеральні речовини	527,0
3	БСК <sub>5</sub>	14,2
4	СПАР	0,036
5	Азот амонійний	8,94
6	Нітрити	1,62
7	Нітрати	15,9
8	Фосфати	7,04
9	Хлориди	72,3
10	Сульфати	50,3
11	Залізо	0,5
12	Мідь	0,1
13	Нікель	0,1
14	Цинк	0,16
15	Хром (III)	0,5
16	Нафтопродукти	0,2
17	ХСК	60,4
18	Капролактам	0,4

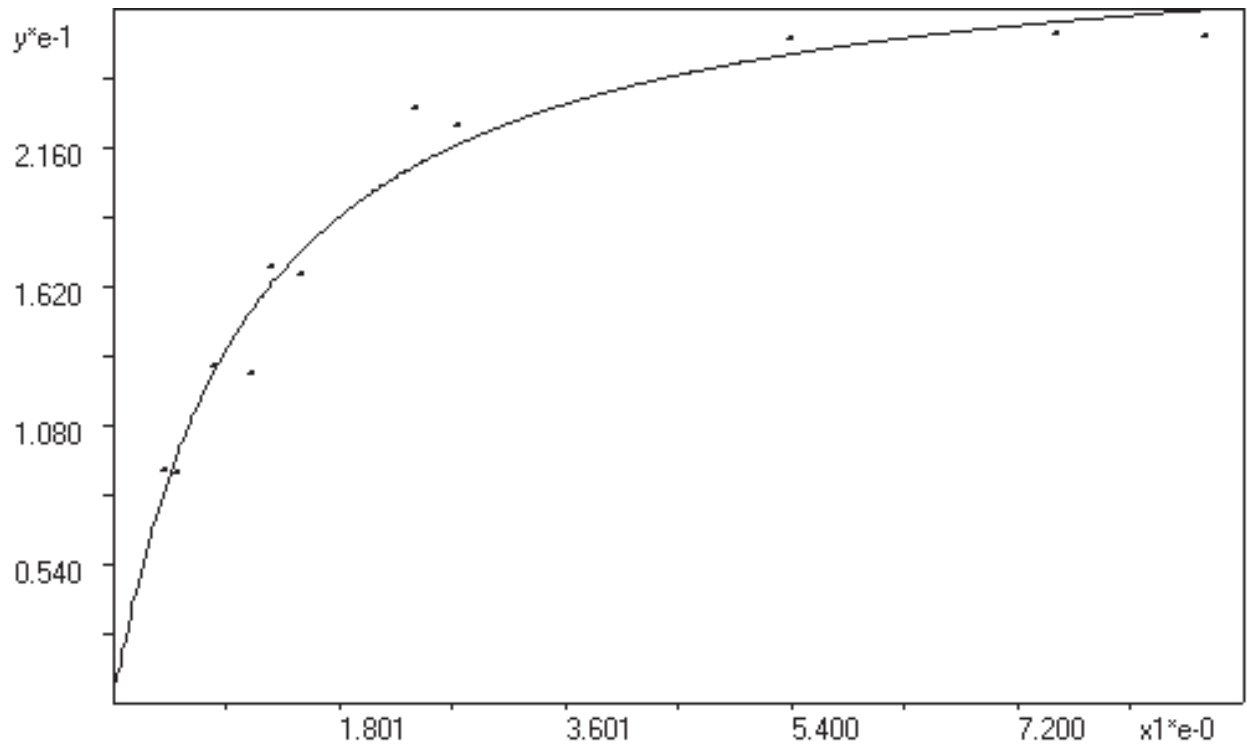
**Допустимий вміст важких металів в осадах стічних вод та ефективність  
видалення важких металів на міських очисних спорудах**

№ п/п	Важкий метал	Максимально допустимий вміст важких металів в осадах МКОС, г/т сухої речовини	Орієнтовна ефективність видалення важких металів на МКОС
1	Стронцій	300	0,14
2	Свинець	750	0,50
3	Ртуть	15	0,60
4	Кадмій	30	0,60
5	Нікель	200	0,50
6	Хром(III)	750	0,50
7	Марганець	2000	–
8	Цинк	2500	0,30
9	Мідь	1500	0,40
10	Кобальт	100	0,50
11	Залізо	25000	0,50

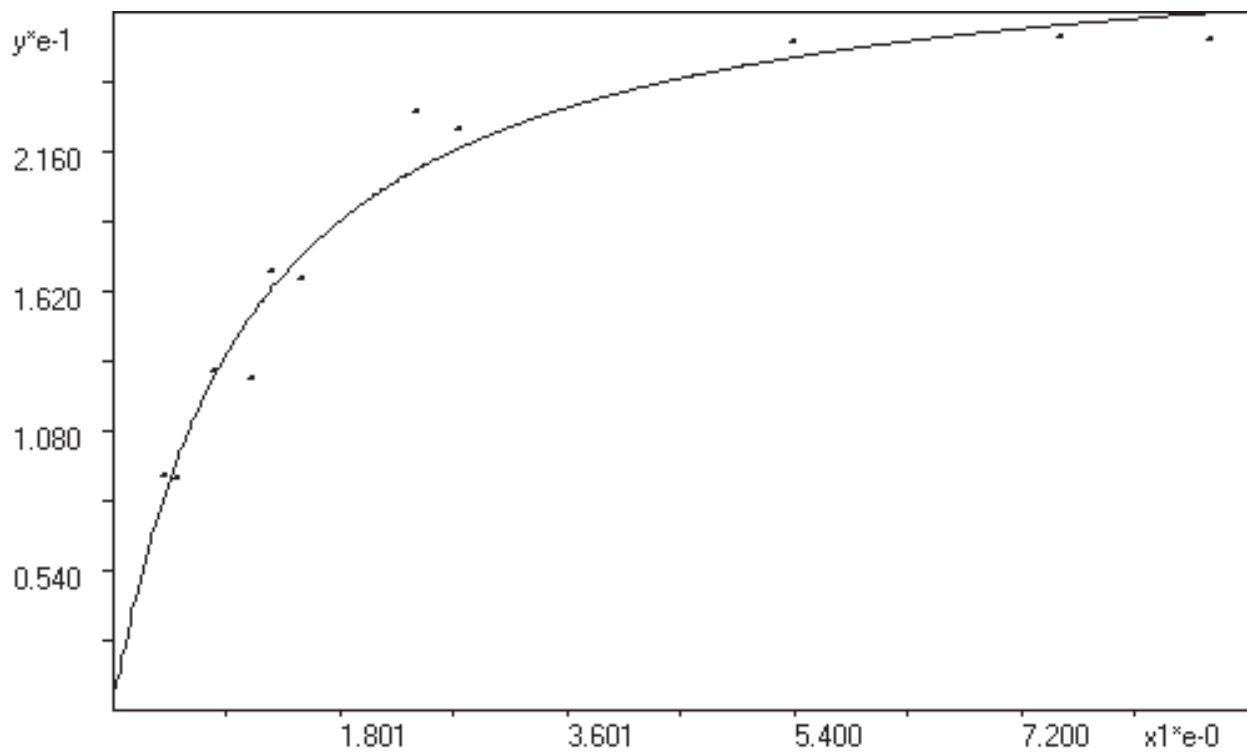
Примітка. МКОС – міські каналізаційні очисні споруди.

**Результати токсикологічних досліджень дії розчинних у воді важких металів на організм людей і тварин**

Показник	Токсична характеристика дії важких металів
Алюміній	Має невелику токсичну дію. Більшість його розчинних у воді органічних сполук можуть проявляти шкідливу дію на людину і теплокровних тварин через питну воду.
Берилій	При підвищеному вмісті у воді виявляє гостру і кумулятивну дію.
Залізо	Сполуки заліза для людей і теплокровних тварин при попаданні всередину малотоксичні.
Марганець	Для водних організмів він малотоксичний. Більш токсичний хлорид марганцю.
Мідь	Смертельна доза для людини складає 10 г/кг, доза 60 – 100 мк/кг викликає тошноту, рвоту, гастроентерит.
Молібден	При високих концентраціях шкідливий. З цим пов'язане, частково, захворювання подагрою. При надлишку молібдену порушується обмін речовин.
Миш'як	Сполуки відрізняються значною токсичністю для людини при тривалому надходженні в організм, небезпечною є концентрація 0,05 мг/л. Миш'як здатний до кумуляції в організмі, його відносять до канцерогенних речовин.
Свинець	Являється синергістом і збільшує токсичність інших металів, при концентрації 0,042 – 1,0 мг/л спостерігались випадки хронічного отруєння людей.
Селен	Відрізняється високою токсичністю для людей і теплокровних тварин, він здатний акумулюватись в організмі. Мінімальна смертельна доза для людини – 2 – 4 мг/кг маси. При дії на шкіру викликає дерматит і опік. Селен токсичний для теплокровних тварин при концентраціях в питній воді 0,05 мг/л.
Стронцій	При надходженні в організм у великих дозах виявляє загальнотоксичну дію, головним чином як нервовий і м'язовий яд. Нешкідливою вважається концентрація стронцію 2,8 мг/л.
Цинк	Малотоксичний. Нешкідливою вважається концентрація цинку 11,2 – 26,6 мг/л.
Хром	Сполуки хрому виявляють на організм загальнотоксичну, дратівну, кумулятивну, алергічну, канцерогенну і мутагенну дію.
Нікель	Сполуки нікелю малотоксичні. Смертельна доза для теплокровних – 34 мг/кг маси. Нікель здатний визвати алергічні реакції, всмоктуватися шкірою і виявляти загальнотоксичну дію.

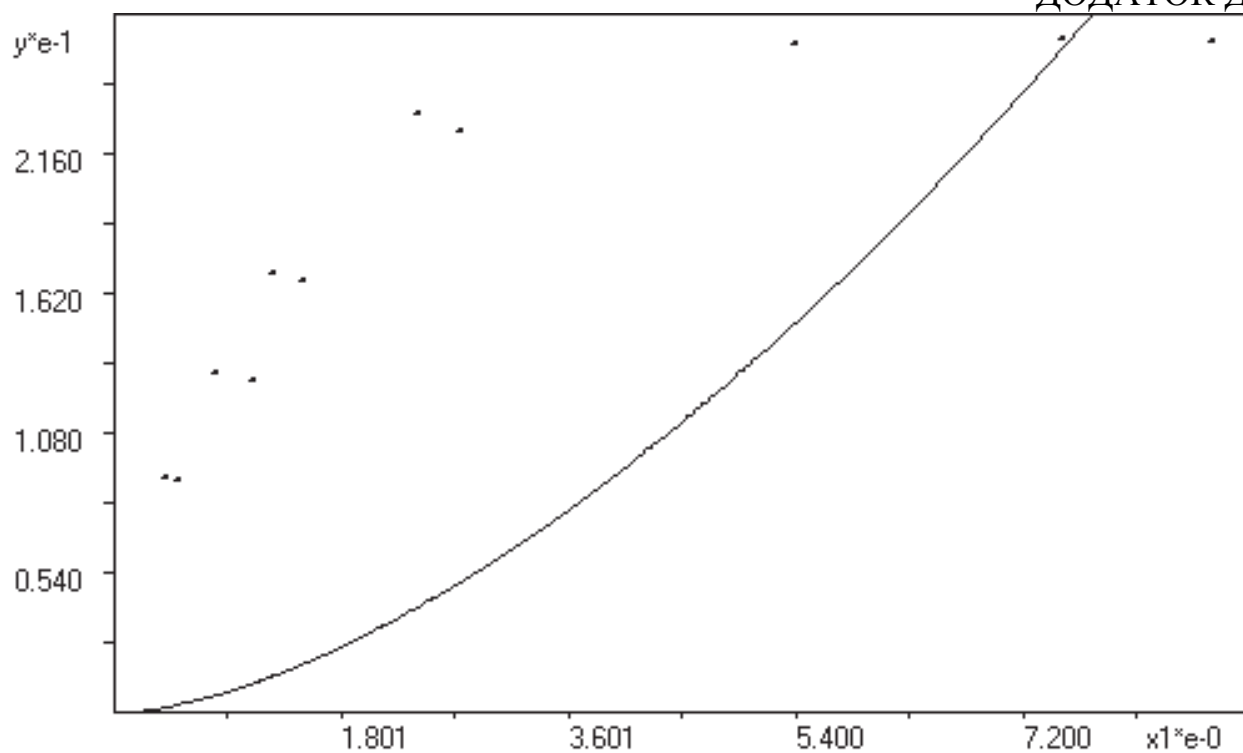


Модель Ленгмюра

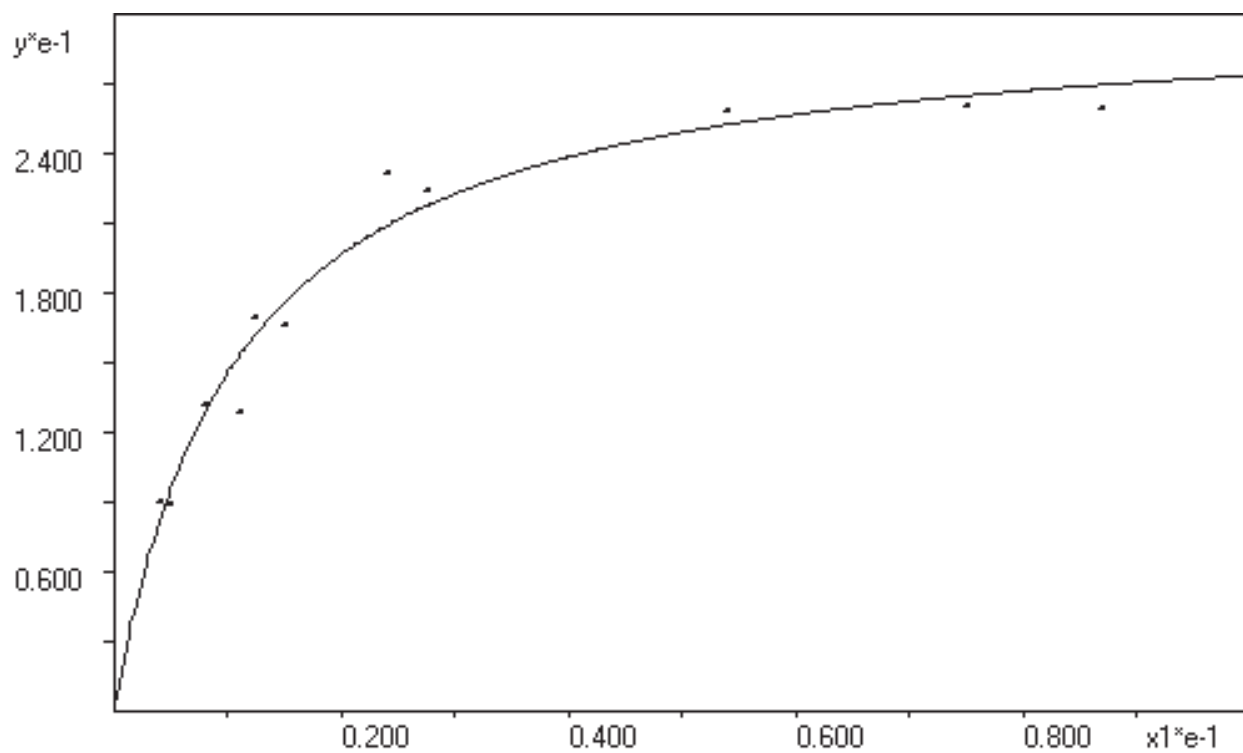


Модель бі-Ленгмюра

Ідентифікація експериментальних даних адсорбції іонів амонію на палигорській кілі теоретичним моделям

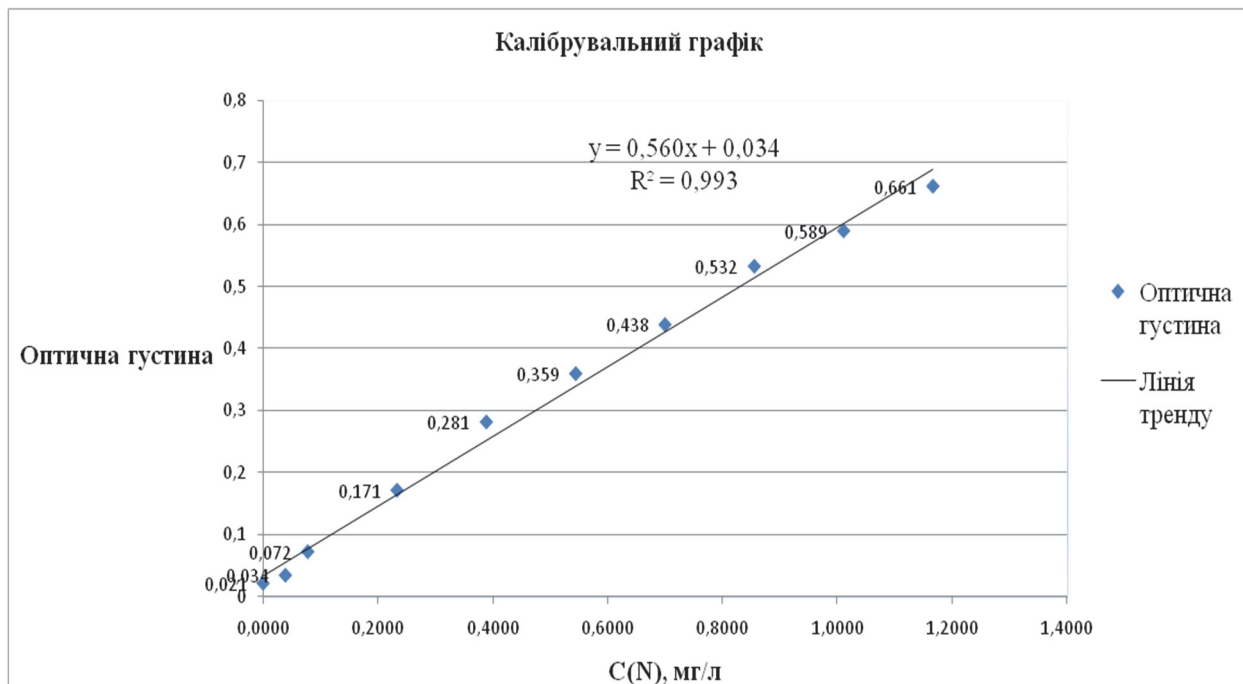
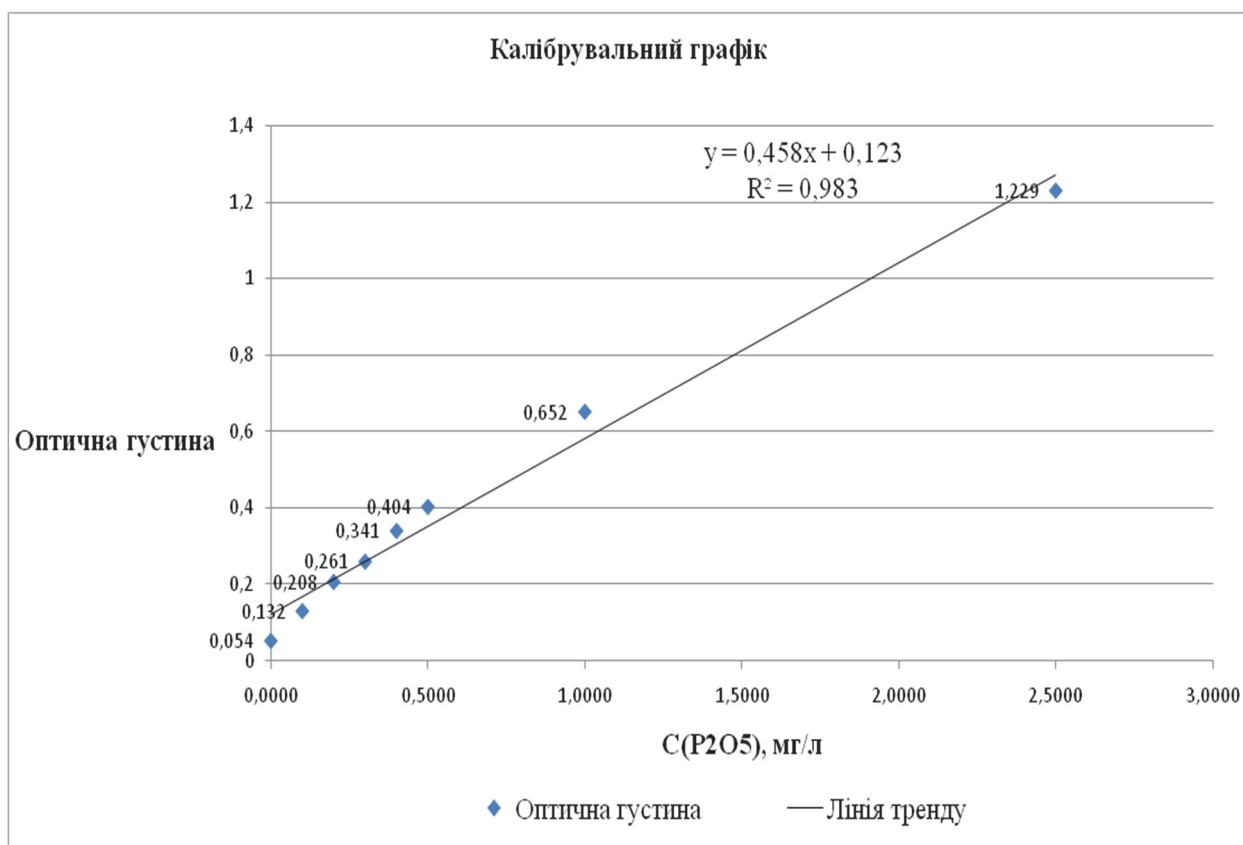


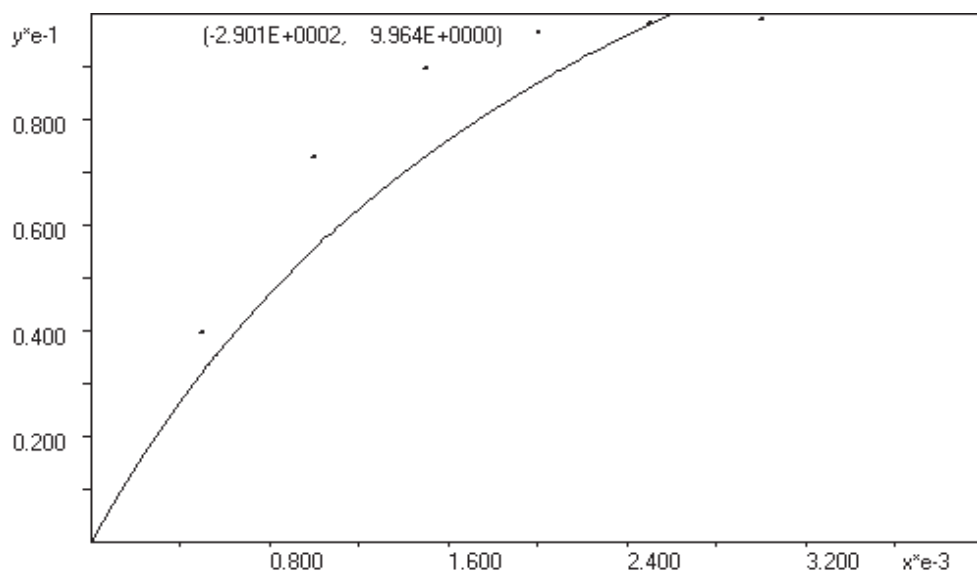
Модель Фрейндліха



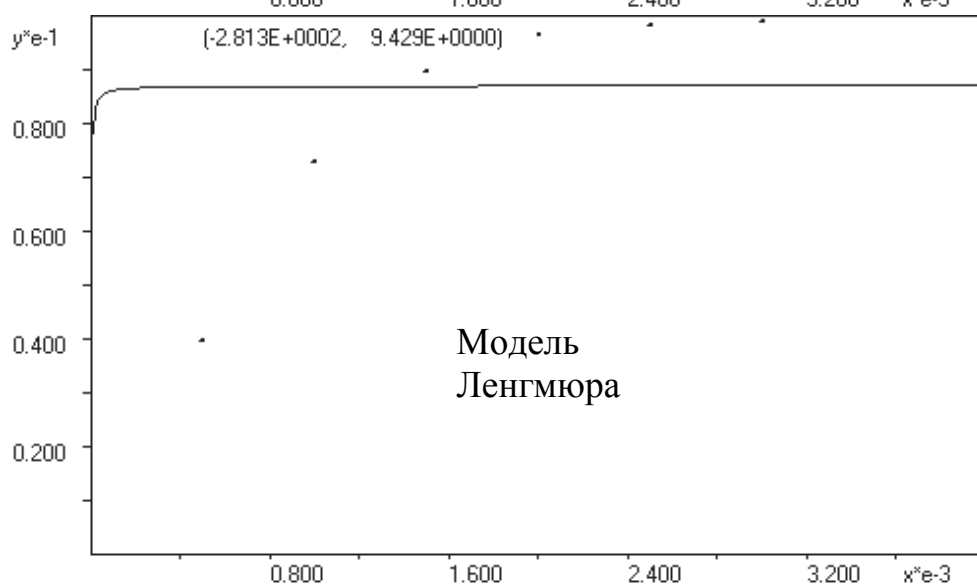
Модель Нікольського

Ідентифікація експериментальних даних адсорбції іонів амонію на палигорській ті теоретичним моделям

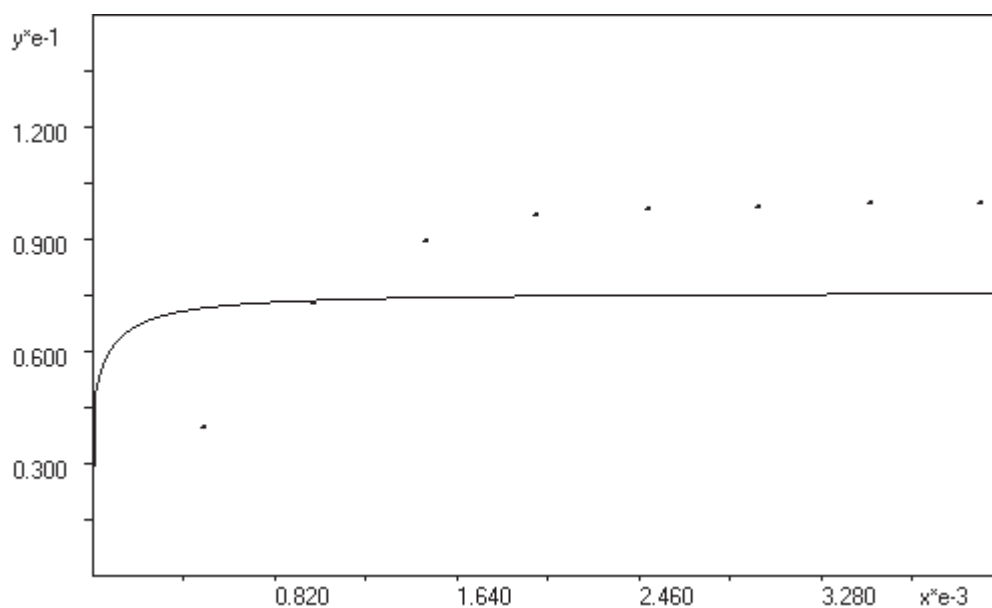
Калібрувальний графік для визначення вмісту  $\text{NH}_4^+$ Калібрувальний графік для визначення  $\text{PO}_4^{3+}$  в перерахунку на  $\text{P}_2\text{O}_5$



Модель  
Ленгмюра

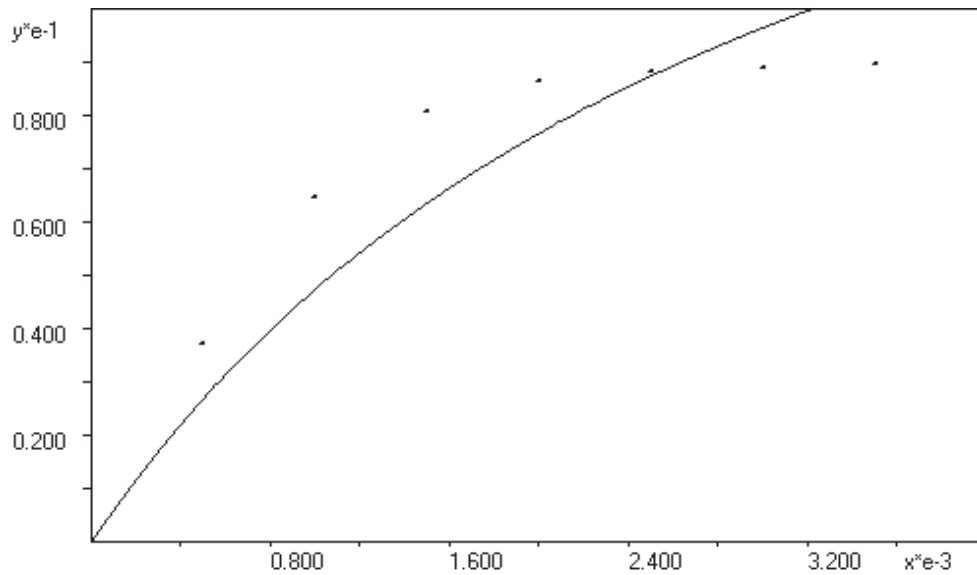
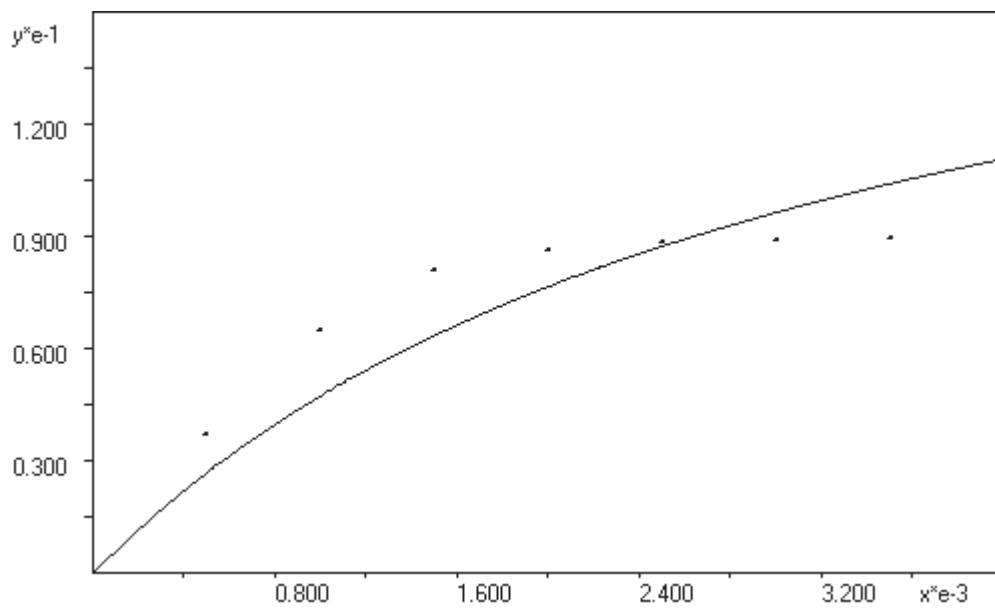
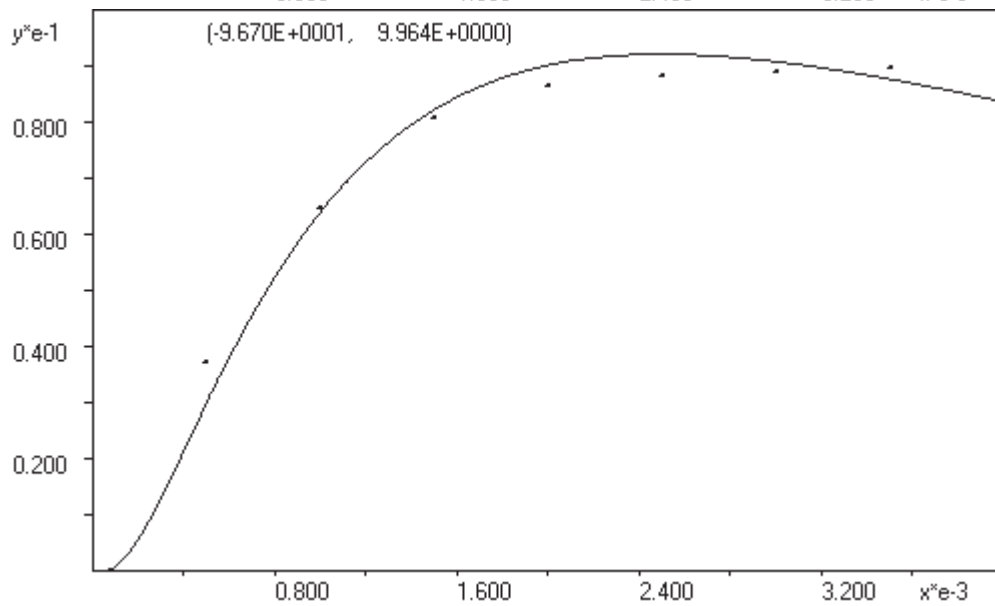


Модель  
Редліха -  
Петерсена



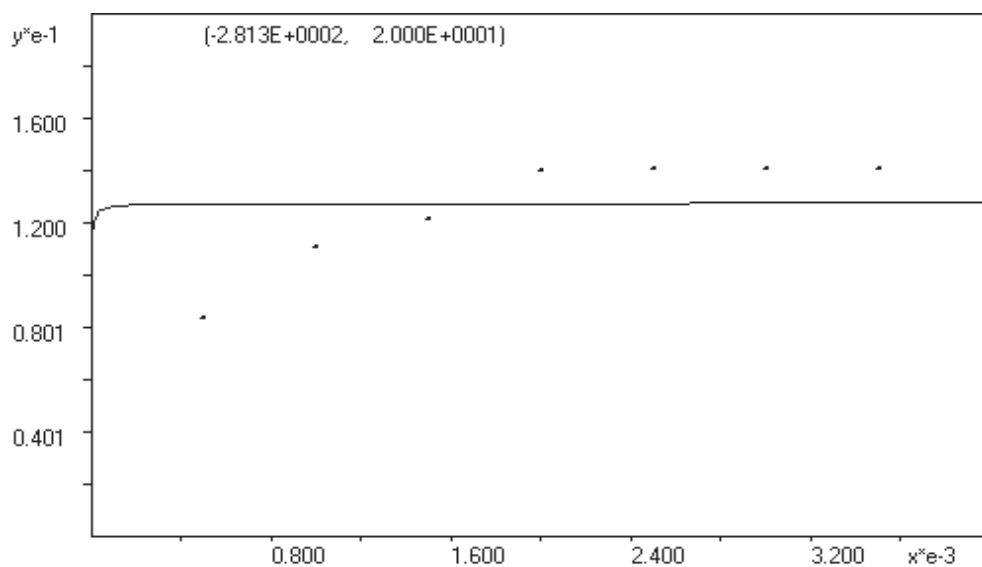
Модель бі-  
Ленгмюра

Ідентифікація експериментальних даних адсорбції іонів хрому на бентоніті  
теоретичним моделям

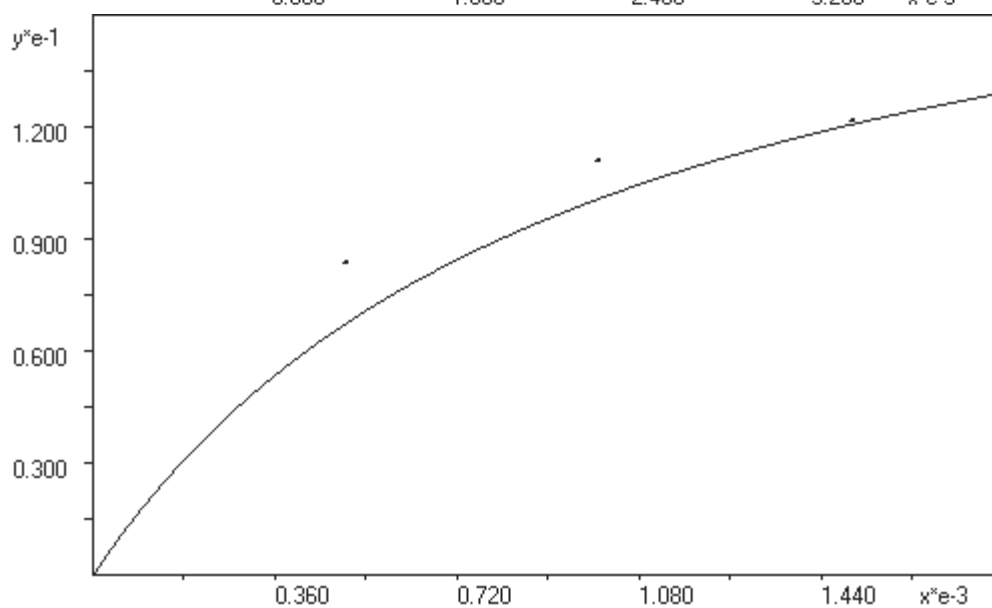
Модель  
ЛенгмюраМодель  
Редліха -  
ПетерсенаМодель  
Дубініна-  
Радушкевича

Ідентифікація експериментальних даних адсорбції іонів нікелю на бентоніті  
теоретичним моделям

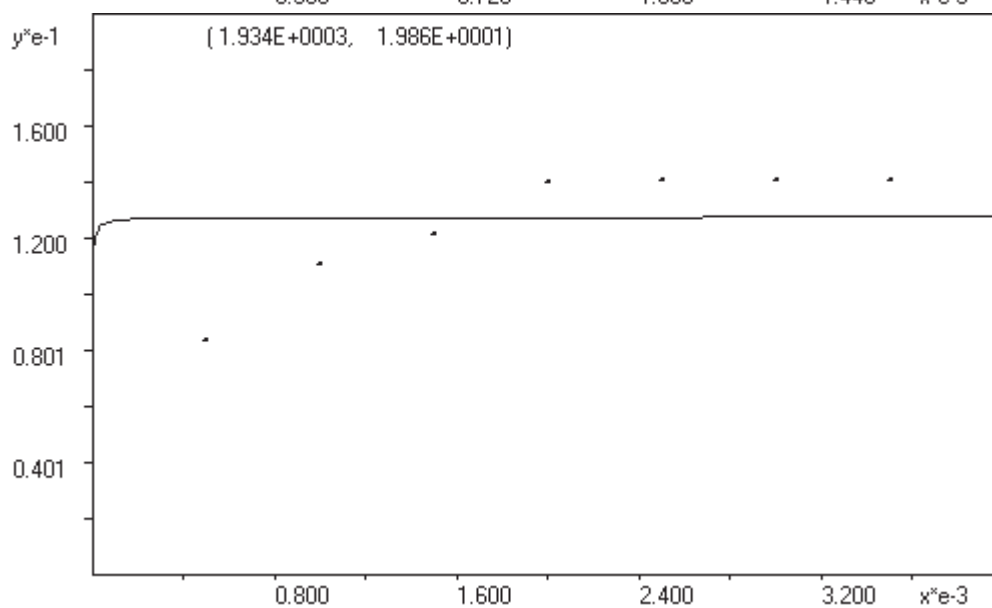




Модель  
Ленгмюра



Модель  
Редліха -  
Петерсена



Модель  
Радке -  
Праузнїца

Ідентифікація експериментальних даних адсорбції іонів цинку на бентоніті  
теоретичним моделям

1

Затверджую»  
Перший заступник Генерального  
директора ТзОВ «Інститут  
гірничохімічної промисловості»



Гелетій Г.М.

26 січня 2016 року

### АКТ

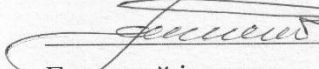
передачі матеріалів дисертаційної роботи Сакалової Г.В. щодо інтегрованої технології очищення стоків шляхом адсорбції іонів амонію природними дисперсними сорбентами з подальшим їх осадженням для використання їх при проектуванні серійної промислової установки очищення стоків виробництва комплексних мінеральних добрив від іонів амонію із застосуванням як адсорбента природних дисперсних сорбентів із продуктивністю установки 80 м<sup>3</sup>/добу.

Цим актом стверджується, що Сакаловою Г.В. передано у ТзОВ «ГРХІМПРОМ» результати її дисертаційної роботи щодо інтегрованої технології очищення стоків шляхом адсорбції іонів амонію природними дисперсними сорбентами з подальшим їх осадженням. Матеріали дисертації будуть використані для розроблення вихідних даних на проектування серійної промислової установки очищення виробничих стоків від іонів амонію із застосуванням як адсорбента природних дисперсних сорбентів. Продуктивність установки буде складати 80 м<sup>3</sup>/добу, початкова концентрація іонів амонію в стоках складає 6 - 9 мг/л за азотом. Згідно проведених розрахунків внаслідок впровадження технології вдасться досягти планових показників - вміст іонів амонію в очищених стоках - 0,1 мг/л. Очікуваний економічний ефект від впровадження установки, розрахований відділом кошторисів ТзОВ «ГРХІМПРОМ» складе 384 тис.грн в рік.

Від ТзОВ «ГРХІМПРОМ»

Перший заступник

Генерального директора

 Гелетій Г.М.

Головний інженер

 Ковалишин В.В.

Від Національного університету  
«Львівська політехніка»

Зав.кафедри ЕЗЦ, д.т.н., проф.

 Мальований М.С.

Докторант

 Сакалова Г.В.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Генеральний директор

Миколаївського шкіряного

Підприємства ТОВ «ТОМІГ»

Тегза О.Ю.

2013 року



## АКТ

**Проведення виробничих випробувань технології очищення стоків від важких металів адсорбцією природними дисперсними сорбентами з подальшим їх флокуляційним осадженням**

Ми, що підписалися нижче, Сакалова Г.В., доцент кафедри хімії Вінницького державного педагогічного університету імені М.Коцюбинського, Мальований М.С., завідувач кафедри прикладної екології та збалансованого природокористування НУ «Львівська політехніка, Братущак А.О. - співшукач кафедри прикладної екології та збалансованого природокористування НУ «Львівська політехніка, Арват Т.І., технолог ТОВ «Томіг» та Попович М.М., головний бухгалтер ТОВ «Томіг», склали акт у тому, що за період з 18.02.2013 по 28.02.2013 р. проведено виробничі випробування розробленої у НУ «Львівська політехніка» технології очищення стоків від важких металів адсорбцією природними дисперсними сорбентами з подальшим їх флокуляційним осадженням.

Обробку стічної води, що надходила з дубильного та нейтралізаційного цеху здійснювали за новою технологією на технологічному обладнанні підприємства, добовий об'єм очищеної води 1550м<sup>3</sup>. При цьому процес очищення стічної води проводили по стадійно, шляхом осадження осаду кальцій гідроксидом, та подальшим адсорбційним доочищенням після стадії реагентного очищення. Адсорбційне очищення здійснюють шляхом постійного переміщення забрудненої води з бентонітом вповодж 6 годин, та дозуванням ППА по закінченні перемішування. Витрати бентоніту становлять 5÷8 г/л, витрати 2%-го розчину ППА 2мл/л.

Початковий вміст іонів хрому становив г/л, залишковий вміст іонів хрому після реагентного очищення у воді становив 20÷50мг/л, а після стадії доочищення 0,5мг/л.

Для швидкого осадження осаду на стадії реагентного очищення подавали синтетичний флокулянт – використовували ППА, який надалі використовують для доочищення, відповідно сумарні витрати поліакриламід становили 1г/л. Технічна вода необхідна для приготування розчинів поліакриламід та гідроксиду кальцію.

Таблиця 1

Вартість сировини та матеріалів

Найменування сировини, матеріалів, енергоносіїв	Одиниці виміру	Ціна за одиницю, грн. в цінах на 2013р.	Норми витрат на очищення 1т стічної води
Природний мінерал бентоніт	кг	0,89	10
Вапно негашене	кг	0,76	5,55
Поліакриламід	кг	0,36	1
Вода технічна	м <sup>3</sup>	5,0	5

Вартість сировини для очищення 1т стічної води становить:

$$B = 10 \cdot 0,89 + 5,55 \cdot 0,76 + 1 \cdot 0,36 + 5 \cdot 5 = 38,44 \text{ грн.}$$

При продукуванні підприємством 1550 м<sup>3</sup> хромовмісних стічних вод на добу (максимальна потужність підприємства), річні витрати на матеріали становлять:

$$B_{\text{річ}} = 38,44 \cdot 1,55 \cdot 365 = 21747 \text{ грн.}$$

Вартість додаткових матеріалів (фільтра, індикатори і тд.) приймаємо як 10% від вартості основних матеріалів:

$$B_{\text{річ д.м.}} = 21747 \cdot 0,1 = 2174,7 \text{ грн.}$$

Відпрацьований бентоніт можливо реалізувати. Наближені втрати сорбенту 5÷10%, за вартість відпрацьованого сорбенту приймаємо вартість модифікованої глини без врахуванням транспортних витрат 840 грн/т:

$$B_{\text{бент відпр.}} = 0,009 \cdot 840 \cdot 1,55 \cdot 365 = 4277 \text{ грн.}$$

Вартість сировини і матеріалів за виключенням реалізованих відходів становить:

$$B_{\text{сир., мат.}} = 21747 + 2174,7 - 4277 = 19644,7 \text{ грн.}$$

Запропонована технологія потребує використання типового технологічного обладнання і відрізняється від традиційної лише необхідністю встановлення 2 –х емностей з мішалкою (для приготування розчину ППА, для адсорбційного доочищення) і барабанної сушарки замість електрокоагулятора – флотатора горизонтального типу, на якому здійснюють доочищення води від сполук хрому.

Таблиця 2

Вартість основного обладнання

Обладнання	Кількість	Ціна, грн.	Вартість, грн.
Мірні баки	5	5040	25 200
Реактор з мішалкою	2	26000	52 000
Лопатева мішалка	2	18000	36 000
Барабанна сушарка	1	105000	105 000
Вакуум-фільтр	1	85 700	85 700
Транспортер	1	5000	5 000
Бункер	2	1250	2 500
Технічні терези	1	3500	3 500
Сита	1	3500	3 500
Всього:	-	-	318400

Зведена калькуляція випуску продукції представлена в таблиці 3.

Таблиця 3

Калькуляція на випуск продукції

Виробничі фонди			
Основні фонди		Оборотні засоби (витрати за рік)	
Будівлі (Н <sub>Л</sub> =5%)	500 000 грн.	Заробітна плата	50 000 грн.
Обладнання (Н <sub>Л</sub> =15%)	318 400 грн.	Сировина і матеріали	19644,7 грн.
Ліцензії (Н <sub>Л</sub> =10%)	50 000 грн.	Електроенергія	27 872 грн.
Амортизація (за рік)	33 585 грн.		

Виробнича річна собівартість очищення:

$$C_{\text{зв}} = 33 585 + 50 000 + 19644,7 + 27 872 = 131 101,7 \text{ грн/рік.}$$

Підприємство використовує стічні води, окремо відокремлені з дубильного та нейтралізаційного цеху, після очищення для повторного використання. Очищення цієї води передбачає реагентне осадження та подальше доочищення води не

електрокоагулятори – флотаторі горизонтального типу. Виробнича річна собівартість такого очищення у 2012 році склала 163 200 грн. Очікувана економія від реалізації запропонованої технології складе:

$$E = C - C_{2012} = 163\,200 - 131\,101,7 = 32\,098,3 \text{ грн/рік.}$$

Капіталовкладення на реалізацію нової технології:

$$K = 2 \cdot 5\,040 + 2 \cdot 18\,000 = 46\,080 \text{ грн.}$$

Рентабельність технології:

$$P = (E/C) \cdot 100\% = (32\,098,3/131\,101,7) \cdot 100\% = 24,5 \%$$

Термін повернення капіталовкладень:

$$T_{\text{пов}} = K/E = 46\,080 / 32\,098,3 = 1,5 \text{ роки.}$$

Коефіцієнт економічної ефективності:

$$E_f = E/K = 32\,098,3 / 46\,080 = 0,67.$$

Основні техніко-економічні розрахунки вказують, що запропонована технологія має задовільний показник рентабельності та дозволить підприємству окупити капіталовкладення на впровадження нової технології за півтора року. Загальна економія, з врахуванням величини відведеного екологічного збитку складе 79 359,3 грн.

ПРЕДСТАВНИКИ ТОВ «ТОМІГ»

Технолог

Арват Т.І.

Головний бухгалтер

Попович М.М.

ПРЕДСТАВНИКИ НУ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

Завідувач кафедри прикладної екології та  
збалансованого природокористування

Мальований М.С.

Співшукач кафедри прикладної екології та  
збалансованого природокористування

Братушак А.О.

ПРЕДСТАВНИКИ ВДПУ ІМЕНІ М.КОЦЮБІНСЬКОГО

Доцент кафедри хімії

Сакалова Г.В.

**Розрахунок відведеного екологічного збитку внаслідок впровадження технології очищення стічної води від іонів хрому(III) адсорбцією природними дисперсними сорбентами**

Діюча технологія підприємства передбачає доочищення стічної води до вмісту іонів хрому 5мг/л, тобто перевищення значення ГДК у 10 разів. Запропонована технологія дозволяє виділення забруднюючої речовини до 98%, залишковий вміст іонів хрому становитиме 0,4±0,5 мг/л, тобто не перевищує нормативні значення.

Збиток від викидів забруднюючих домішок у водогосподарську ділянку підприємством розраховується за формулою:

$$Y = 80 \cdot K_e \cdot M,$$

де  $Y$  – збиток від викидів забруднюючих домішок у водогосподарську ділянку підприємством, ум.грн./рік; 80 – середній питомий збиток, грн./ум.т;  $K_e$  – коефіцієнт екологічної ситуації (для річки Дніпро складає 1,2);  $M$  – приведена маса річного викиду домішок, ум.т/рік.

Приведена маса річного викиду домішок розраховується за формулою:

$$M = \sum_{i=1}^N A_i \cdot M_{\phi i},$$

Де  $M$  – приведена маса річного викиду домішок, ум.т/рік;  $A_i$  – відносна небезпека  $i$ -го забруднюючого компонента, ум.т/т.;  $M_{\phi i}$  – фактична маса річного викиду, т/рік.

Фактична маса річного викиду розраховується за формулою:

$$M_{\phi i} = C_i \cdot Q,$$

де  $C_i$  – концентрація домішки у суміші, г/м<sup>3</sup>;  $Q$  – витрата стічних вод, м<sup>3</sup>/рік.

$$M_{\phi Cr} = 5 \cdot 155 \cdot 365 \cdot 0,001 = 273,5 \text{ т}$$

В розрахунку враховуємо, що 90% очищеної води використовується повторно, отже у водний об'єкт потрапляють лише технологічні втрати.

Відносна небезпека  $i$ -го забруднюючого компонента розраховується за формулою:

$$A_i = 1/\Gamma ДК_i.$$

$$\Gamma ДК_{Cr(III)} = 0,5 \text{ мг/дм}^3; \quad A_{Cr} = 1/0,5 = 2$$

Визначаємо приведену масу річного викиду хрому, ум.т/рік:

$$M1 = 273,5 \cdot 2 = 547$$

$$M2 = 27,35 \cdot 2 = 54,7$$

Розраховуємо збиток від викидів забруднюючих домішок у водогосподарську ділянку

а) за діючою технологією:

$$y1 = 80 \cdot 1,2 \cdot 547 = 52\,512 \text{ грн/рік};$$

б) за запропонованою технологією:

$$y2 = 80 \cdot 1,2 \cdot 54,7 = 5\,251 \text{ грн/рік}.$$

Розрахунок попереджених збитків:

$$y_{Cr} = y1 - y2,$$

$$y_{Cr} = 52\,512 - 5\,251 = 47\,261 \text{ грн/рік}.$$

Отже, попереджені екологічні збитки від впровадження запропонованої технології очищення стічних вод від на підприємствах електрохімічної промисловості складають 47 261 . грн/рік. Загалом, враховуючи економію на вихідних реагентах та матеріалах (в порівнянні з діючою технологією очищення стічних вод від іонів хрому) та утилізацію шламів відпрацьованого сорбенту, запропонована технологія є економічно та екологічно доцільною.

$$E_{\text{загальна}} = 32\,098,3 + 47\,261 = 79\,359,3 \text{ (грн)}.$$

Технолог ТОВ «ТОМІГ»

Головний бухгалтер ТОВ «ТОМІГ»



*[Handwritten signature]*

Арват Т.І.

*[Handwritten signature]*  
Попович М.М.

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Директор Державного підприємства  
"Сумський державний науково-  
дослідний інститут мінеральних  
добрих та пігментів"

  
к.т.н. С.В. Вакал  
2016 р.

**А К Т**

передачі результатів наукових досліджень Сакалової Г.В. та Тулайдана Ю.Ю.

Ми, які нижче підписалися: від Національного університету «Львівська політехніка» - завідувачий кафедрою екології та збалансованого природокористування д.т.н., проф. Мальований М.С., докторант Сакалова Г.В. та аспірант Тулайдан Ю.Ю., від Державного підприємства "Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів": заступник директора з впровадження НДР, к.т.н. Максименко Б.О., начальник відділу фізико-хімічних методів контролю Карпенко Т.В. підтверджуємо, що результати дисертаційної роботи Сакалової Г.В. щодо інтегрованої технології очищення стічних вод від іонів амонію шляхом попереднього концентрування сорбентами із подальшим хімічним осадженням солей амонію передані для впровадження у виробництво на Державному підприємстві "Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів".

На основі аналізу отриманих матеріалів встановлено:

1. Отримані Сакаловою Г.В. теоретичні та експериментальні залежності свідчать, що катіоніт КУ-2-8 можна рекомендувати для використання з метою концентрування амонію за високого молярного відношення амонію до іонів твердості, тоді як для стоків з низьким значенням цього відношення краще застосовувати природний цеоліт. Регенерацію природного цеоліту варто здійснювати розчином NaCl без коректування рН.



2. В результаті аналізу одночасного вилучення іонів амонійного азоту та фосфат-іонів з концентрату іонного обмінувстановлено, що найбільш оптимальними умовами процесу реагентного осадження амонійного азоту за початкової концентрації  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  – 550 мг/л є рН 9 та стехіометричне співвідношення  $\text{Mg}^{2+} : \text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} = 1,5:1 :1$ . При цьому ефективність осадження складає:  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  – 93,4%,  $\text{PO}_4^{3-}$  – 98,4%.

3. Технологічна схема інтегрованої технології очищення стічних вод від іонів амонію може бути застосована для отримання із регенерату комплексного мінерального добрива.

4. Результати дисертаційних робіт Сакалової Г.В. та Тулайдана Ю.Ю. будуть застосовані Державним підприємством "Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів" для виготовлення дослідно-промислових партій комплексного мінерального добрива.

**Від Державного підприємства "Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів"**

Заступник директора з впровадження  
НДР, к.т.н.

Максименко Б.О.

Начальник відділу фізико-хімічних  
методів контролю

Карпенко Т.В.

**Від Національного університету «Львівська політехніка»**

Зав. кафедрою прикладної екології та  
збалансованого природокористування  
д.т.н., проф.

Мальований М.С.

Докторант, к.т.н.

Сакалова Г.В.

Аспірант

Тулайдан Ю.Ю.

**«ЗАТВЕРДЖУЮ»**Директор Науково-виробничої фірми  
«РЕАГЕНТ»

Гуглич М.І.

22 квітня 2015 року

## АКТ

апробації технології очищення стоків від іонів амонію на установці виробництва комплексних мінеральних добрив Науково – виробничої фірми «Реагент» шляхом адсорбції його цеолітом на тимчасовій технологічній схемі

Ми, комісія у складі:

Барбарич М.С. – начальник технічного відділу ТЗОВ «Науково-виробнича фірма «Реагент»;

Мальований М.С. – д.т.н., професор НУ «Львівська політехніка»;

Сакалова Г.В. – к.т.н., доцент Вінницького державного педагогічного університету імені Михайла Коцюбинського.

стверджуємо, що протягом 20- 22 квітня 2015 р. на установці виробництва комплексних мінеральних добрив НВФ "Реагент", яка розміщена у м.Новий Розділ Львівської області, проведена апробація технології очищення стоків від іонів амонію шляхом адсорбції забруднювача цеолітами Сокирницького родовища (Закарпаття) на тимчасовій технологічній схемі.

Під час пробного пуску установки очищення із технологічної установки поступали стоки і закачувалась у ємність - збірник. Загальна кількість зібраних стоків склала 2,5 м<sup>3</sup>, концентрація іонів амонію у стоках – 7 мг/л за азотом. Для очищення стоків від іонів амонію вони насосом подавались в апарат з мішалкою робочий об'єм якого складав 2 м<sup>3</sup>. Температура стоків у збірнику склала 16°C. Із бункера шнековим живильником в апарат з мішалкою подавався цеоліт із

124

розрахунку  $7 \text{ кг/м}^3$  стоків. Загальна кількість цеоліту склала 14 кг. Після подачі цеоліту вмикалась мішалка в реакторі і проводилось перемішування пульпи на протязі 30 хвилин. Після цього із розчину відбиралась проба, яка аналізувалась на вміст іонів амонію. В результаті аналізу встановлено, що вміст іонів амонію в очищених стоках складав  $0,1 \text{ мг/л}$ , що дозволило направити пульпу насосом на друк-фільтр, звідки відфільтрована вода направлялась в систему оборотного водопостачання, а відпрацьований сорбент заскладовувався.

На основі даних апробації технології комісія робить висновок, що технологія очищення стоків від іонів амонію природним цеолітом дозволяє досягти необхідного ступеня очищення і може бути рекомендована до промислового впровадження.

Члени комісії:

\_\_\_\_\_ Барбарич М.С.

\_\_\_\_\_ Мальований М.С.

\_\_\_\_\_ Сакалова Г.В.



02146

УКРАЇНА

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»**

вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, тел. (330-32) 237-49-93, 258-27-58, факс: (380-32) 258-26-80  
 ел. пошта: [coffice@p.edu.ua](mailto:coffice@p.edu.ua), інтернет: [www.lp.edu.ua](http://www.lp.edu.ua)

*11.07.2016 № 67-01-1328*

на № \_\_\_\_\_

До спеціалізованої вченої ради  
 Д 20.052.05  
 Івано-Франкізького  
 Національного технічного  
 університету нафти і газу

**ДОВІДКА**

про використання у навчальному процесі  
 Національного університету «Львівська політехніка»  
 результатів досліджень та розробок, одержаних  
 при виконанні дисертаційної роботи  
 Сакалової Галини Володимирівни

Основні положення та результати дисертаційного дослідження Сакалової Галини Володимирівни на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека, впроваджені у навчальний процес Національного університету «Львівська політехніка» та застосовуються при викладанні дисципліни «Технології та устаткування для очищення промислових стічних вод» на кафедрі екології та збалансоване природокористування Національного університету «Львівська політехніка» для студентів спеціальності 8.04010601 «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування». Зокрема, у навчальному процесі використовується аналіз процесу очищення стічних вод реагентними методами (Розділ 7, Тема «Реагентне очищення стічних вод») та технологічні аспекти очищення стічних вод шляхом адсорбції забруднень природними дисперсними сорбентами (Розділ 8. «Адсорбційне очищення стічних вод»).

Проректор з науково-педагогічної роботи  
 Національного університету  
 «Львівська політехніка»,  
 доц.

Давидчак О.Р.



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
**ВІННИЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**  
 імені Михайла Коцюбинського

вул. Острозького, 32, м. Вінниця, 21100, Україна, тел. (0432) 26-52-20, факс (0432) 26-33-02, E-mail: info@vspu.net код ЄДРПОУ 02125094

28.04.16 № 06/17  
 на № \_\_\_\_\_

До спеціалізованої вченої ради  
 Д 20.052.05 Івано-Франківського  
 національного технічного  
 університету нафти і газу

**ДОВІДКА**

про використання у навчальному процесі  
 Вінницького державного педагогічного університету  
 імені Михайла Коцюбинського результатів досліджень та розробок,  
 одержаних при виконанні дисертаційної роботи  
 Сакалової Галини Володимирівни

Основні положення і результати дисертаційного дослідження Сакалової Галини Володимирівни на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук зі спеціальності 21.06.01 – *Екологічна безпека* впроваджені в навчальний процес Вінницького державного педагогічного університету імені Михайла Коцюбинського. Викладачі кафедри хімії та методики навчання хімії використовують результати дисертаційного дослідження Сакалової Г.В. при викладанні хімічних дисциплін для студентів спеціальностей 6.040101 Хімія\* та 7.04010101 Хімія\*. Зокрема, під час вивчення навчальної дисципліни «Хімія і технологія очищення води» у навчальному процесі використовують опис технології очищення поверхневих вод від нафтопродуктів із застосуванням гідрофобізованих сорбентів, технологій очищення стічних вод, забруднених нафтопродуктами, іонами амонію й іонами важких металів з використанням природних глинистих сорбентів.

Проректор з наукової роботи



проф. Руснак І.Є.

Громов  
 (0432) 61-80-72

ВІННИЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
 ІМЕНІ МИХАЙЛА КОЦЮБІНСЬКОГО  
 ВУЛ. ОСТРОЗЬКОГО, 32, М. ВІННИЦЯ, 21100, УКРАЇНА  
 ТЕЛ. (0432) 26-52-20, ФАКС (0432) 26-33-02, E-MAIL: INFO@VSPU.NET  
 КОД ЄДРПОУ 02125094