

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ІВАНО-ФРАНКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
НАФТИ І ГАЗУ

*Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису*

ЗАСІДКО ІРИНА БОГДАНІВНА

УДК 628.1.033:628.336

ДИСЕРТАЦІЯ

**ЗМЕНШЕННЯ ТЕХНОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ ПРИ ОЧИЩЕННІ
СТІЧНИХ ВОД ТА УТИЛІЗАЦІЇ ОСАДУ**

21.06.01 – Екологічна безпека

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Зи/0. /І.Б. Засідко

*Ця праширинка ідентична
Ця секретар А.С. Архипова*

Науковий керівник
Полутренко Мирослава Степанівна
доктор технічних наук, професор

Івано-Франківськ

Підпис(и)	2021	<i>І.М. Полутренко</i>
посвідчую		
Учений секретар ІОНТ		<i>В. Прохорук</i>
« 24 листопада 2021 р.		

АНОТАЦІЯ

Засідко І.Б. «Зменшення техногенного навантаження при очищенні стічних вод та утилізації осаду». – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – Екологічна безпека. – Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу Міністерства освіти і науки України, Івано-Франківськ, 2021.

В дисертаційній роботі для зменшення техногенного навантаження на довкілля наведена інтегрована технологія очищення стічних вод комунальних підприємств від важких металів, що включає очищення стічних вод та утилізацію осаду.

Обґрунтовано, що найбільш ефективним з точки зору ступеня очистки стічних вод від іонів важких металів є сорбційний метод із застосуванням природного цеоліту Сокирницького родовища. При дослідженні сорбції іонів купруму та мангану встановлено високу адсорбційну здатність цеоліту в діапазоні їх концентрацій $0,05 \text{ мг/дм}^3$ - 10 мг/дм^3 . Проведено порівняння адсорбційної здатності двох сорбентів – цеоліту і антрациту та встановлено вищу сорбційну здатність цеоліту. Визначено оптимальні режимні параметри процесу сорбції.

Проведено ідентифікацію експериментальних даних для теоретичних моделей, що використовуються для системи вода-твердий сорбент. Встановлено, що процес сорбційного вилучення купруму та мангану описується моделями Ленгмюра на основі теорії мономолекулярної адсорбції.

Проведено порівняння сорбційної здатності двох сорбентів – цеоліту і антрациту та визначено оптимальні режимні параметри процесу сорбції іонів купруму і мангану. Встановлено, що сорбційна здатність цеоліту є вищою в порівнянні з сорбційною здатністю антрациту, найефективніше сорбція іонів купруму і мангану проходить в кислому середовищі при температурі 20°C з цеолітом, а антрацитом - при температурі 10°C .

Описано методику одержання біосорбенту на основі осаду стічних вод – піролізом ОСВ при температурі 600°C . Досліджено кількісний та якісний склад

біосорбенту, визначено питому площу поверхні біосорбенту з використанням аналізатора Quantachrome Autosorb NOVA 2200e за методом низькотемпературної адсорбції. Експериментально доведено високу адсорбційну здатність біосорбенту – з розчинів концентрацій $0,05 \text{ мг/дм}^3$, $0,1 \text{ мг/дм}^3$, $1,0 \text{ мг/дм}^3$ біосорбент поглинає 100 % іонів купруму та 42 %, 49 % та 24,9 % іонів мангану відповідно заданих концентрацій.

Розроблено математичну модель економіко-екологічної системи комунальних підприємств з використанням апарату лінійних та нелінійних систем звичайних диференціальних рівнянь на основі методів Рунге-Кутта, що дозволить вивчити взаємозв'язок динаміки вкладення коштів на проведення заходів по контролю екологічної ситуації регіону та результатів цього вкладання. Встановлено, що потенційно можливим є оптимізаційний процес мінімізації коштів при максимальному ефекті від їх вкладання.

В роботі розроблено та запропоновано для впровадження рецептуру керамічної композиції для виготовлення цегли повнотілої рядової, в склад якої входять осади стічних вод як модифікуюча добавка, отримана спалюванням осадів стічних вод при температурі 400°C .

Проведені випробування дослідних зразків отриманої цегли на Івано-Франківському ПАТ «Будівельні матеріали» підтвердили теоретичні та експериментальні показники.

Ключові слова: важкі метали, осади стічних вод, адсорбція, цеоліт, біосорбент, питома адсорбційна здатність, утилізація

ABSTRACT

Zasidko I.B. Reduction of Anthropogenic Load During Wastewater Treatment and Sludge Disposal. - Qualifying scientific work. Manuscript. Thesis for the scientific degree of Candidate of Technical Sciences specializing in 21.06.01 - Ecological Safety. - Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas of Ministry of Education and Science of Ukraine, Ivano-Frankivsk, 2021.

The thesis is aimed at reduction of anthropogenic load on the environment and we present the integrated technology of municipal wastewater treatment from heavy metals, which includes wastewater treatment and sludge disposal.

We have substantiated that the most effective from the point of view of the degree of wastewater treatment from heavy metal ions is the sorption method of wastewater treatment using natural zeolite of the Sokyrnytsia deposit. When studying the sorption of copper and manganese ions, a high adsorption capacity of zeolite was found in the range of their concentrations (0.05 mg/dm^3 - 10 mg/dm^3). We have compared the adsorption capacity of two sorbents - zeolite and anthracite, and established that zeolite had higher sorption capacity. We also determined the optimal mode parameters of the sorption process.

There was carried out the identification of experimental data for theoretical models used for the system water-solid sorbent. It has been established that the process of sorption extraction of copper and manganese was described by Langmuir models based on the theory of monomolecular adsorption.

We have described the method of obtaining the biosorbent by pyrolysis of wastewater sediments and experimentally proved its high adsorption capacity.

We have compared the sorption capacity of two sorbents - zeolite and anthracite, and determined the optimal regime parameters of the sorption process of copper and manganese ions. It was found that the sorption capacity of zeolite is higher as compared to the sorption capacity of anthracite, the most effective sorption of copper and manganese ions takes place in an acidic environment at a temperature of 20°C with zeolite, and anthracite - at a temperature of 10°C .

We describe the method of obtaining a wastewater sediments based biosorbent — using pyrolysis of wastewater sediments at a temperature of 600°C . We studied the quantitative and qualitative composition of biosorbent, determined the specific surface area of biosorbent using a Quantachrome Autosorb NOVA 2200e analyzer by the method of low-temperature adsorption. The high adsorption capacity of the biosorbent has been experimentally proven - from solutions of concentrations of 0.05 mg/dm^3 ,

0.1 mg/dm³, 1.0 mg/dm³ the biosorbent absorbs 100% of copper ions and 42%, 49% and 24.9% of manganese ions as per given concentrations respectively.

We have elaborated a mathematical model of the economic-ecological system of public utility companies using linear and nonlinear systems of ordinary differential equations based on Runge-Kutta methods, which will make it possible to study the correlation between the dynamics of investment into the environmental situation controlling measures in the region and the results of this investment. Our work established that the optimization process of minimizing funds with the maximum investment effect is potentially possible.

In the work, we develop and propose for implementation a formulation of a ceramic composition for the manufacture of solid bricks, which includes wastewater sediments as a modifying additive obtained by burning wastewater sediments at a temperature of 400°C.

In the thesis, we develop and present for implementation the recipe of a ceramic composition for production of solid bricks which includes wastewater sediments. Testing of prototypes of the obtained bricks at Ivano-Frankivsk PJSC “Construction Materials” confirmed the theoretical and experimental parameters.

Key words: heavy metals, wastewater sediments, adsorption, zeolite, biosorbent, specific adsorption capacity, disposal

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ Патенти

1 Патент на корисну модель UA 117022; МПК C04B 33/04 (2006.01), C04B 33/16 (2006.01). Керамічна композиція для виготовлення цегли повнотілої рядової/ Мандрик О.М., Полутренко М.С., **Засідко І.Б.** – № 117022; заявл. 03.01.2017; опубл. 12.06.2017, Бюл. № 11. *Особистий внесок – розроблення складу керамічної композиції для виготовлення цегли повнотілої рядової та отримання дослідних зразків.*

Статті у науково-метричних виданнях України

2 **Zasidko I.** Complex technology of sewage purification from heavy-metal ions by natural adsorbents and utilization of sewage sludge / M.Polutrenko, O.Mandryk, Y.Stakhmych, N.Petroshchuk // JEE Journal of Ecological Engineering. – 2019. – Vol. 20, No. 5, pp. 209-216 (індексується в базі Scopus). *Особистий внесок – дослідження розподілу цеоліту за фракціями, визначення залишкової концентрації іонів купруму та мангану після їх адсорбції цеолітом.*

Статті в наукових зарубіжних виданнях

3 **Zasidko I.** Study of adsorption capacity of zeolite for natural and waste water purification from heavy-metal ions / M.Polutrenko, O.Mandryk // «Jntes» Journal of new technologies in environmental science. – 2017. – No. 3, pp. 131-139. *Особистий внесок – дослідження оптимальних режимних параметрів процесу сорбції важких металів цеолітом (рН середовища, температура та час).*

Статті в наукових фахових виданнях України

4 **Засідко І.Б.** Рівняння Ленгмюра в дослідженнях адсорбції цеолітом іонів купруму та мангану / І.Б. Засідко, М.С. Полутренко, О.М. Мандрик // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки» Луцького національного технічного університету, Луцьк, 2017. – № 60. – С.117-121. *Особистий внесок – визначення питомої адсорбційної здатності цеоліту, побудова ізотерм адсорбції та розрахунок їх рівнянь.*

5 **Засідко І.Б.** Використання осадів стічних вод як структуроутворюючого компоненту у виробництві цегли / І.Б. Засідко, М.С. Полутренко, О.М. Мандрик // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки» Луцького національного технічного університету, Луцьк, 2018. – № 61. – С.48-51. *Особистий внесок – встановлення можливості використання ОСВ як структуроутворюючого компоненту при виробництві цегли.*

6 **Засідко І.Б.** Дослідження цеоліту для очищення природних і стічних вод комунальних підприємств / І.Б. Засідко, М.С. Полутренко, О.М. Мандрик // «Науковий вісник» Національного лісотехнічного університету України, Львів, 2017. – № 27(5), С.63-66. *Особистий внесок – дослідження впливу розміру зерен*

сорбенту та концентрації іонів купруму та мангану на адсорбційну здатність цеоліту.

7 Засідко І.Б. Осади стічних вод як вторинна сировина у виробництві цегли / І.Б. Засідко, М.С. Полутренко, О.М. Мандрик // «Вісник» Технічні науки Національного університету водного господарства та природокористування, Рівне, 2017. – № 3(79) , С.104-113. *Особистий внесок – дослідження характеристик цегли повнотілої рядової після введення модифікуючої добавки.*

8 Засідко І.Б. Використання цеоліту і антрациту для очищення природних та стічних вод від іонів важких металів / І.Б. Засідко, М.С. Полутренко, О.М. Мандрик // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки» Луцького національного технічного університету, Луцьк, 2019. – №65, С.80-86. *Особистий внесок – проведення порівняльного аналізу питомої адсорбційної здатності купруму і мангану цеолітом та антрацитом.*

Тези та матеріали наукових конференцій

9 Засідко І.Б. Використання цеоліту для очищення природних та стічних вод / М.С. Полутренко, О.М. Мандрик, І.Б. Засідко // Міжнародна науково-практична конференція «ЕКОГЕОФОРУМ-2017. Актуальні проблеми та інновації», Івано-Франківський національний технічний університет нафти та газу, Івано-Франківськ, 2017. – С.27-28. *Особистий внесок – дослідження можливості використання цеоліту для очищення стічних вод від іонів купруму та мангану.*

10 Засідко І.Б. Утилізація осадів міських стічних вод / І.Б. Засідко, М.С. Полутренко, О.М. Мандрик // III Міжнародна науково-технічна конференція водопостачання і водовідведення: проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг, м. Львів, 2019. – С.148-149. *Особистий внесок – проведення порівняльної характеристики дослідних зразків цегли та зразків приготуваних за технологічних регламентом підприємства.*

11 Засідко І.Б. Технологія перетворення нафтошлему і шламів водоочищення/ М.Богословець, Л.Челядин, І.Засідко // III Міжнародна науково-технічна конференція водопостачання і водовідведення: проектування,

будівництво, експлуатація, моніторинг, м. Львів, 2019. – С.233-234. *Особистий внесок – створення сировинної суміші на основі нафтошлему.*

12 **Засідко І.Б.** Зменшення техногенного навантаження при очищенні стічних вод / І.Б. Засідко, М.С. Полутренко, О.М. Мандрик // IV Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих науковців «Актуальні проблеми сучасної хімії» м. Миколаїв, 2020. – С.33-34. *Особистий внесок – дослідження адсорбційних властивостей антрациту.*

13 **Засідко І.Б.** Математична модель економіко-екологічних систем підприємств / І.Б. Засідко, М.С. Полутренко, О.М. Мандрик // VI Міжнародний конгрес «Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування», м. Львів, 2020. – С.40. *Особистий внесок – дослідження взаємозв'язку динаміки вкладення коштів на проведення заходів по контролю екологічної ситуації регіону та результатів цього вкладення за методом Рунге-Кутта.*

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень	12
ВСТУП	13
РОЗДІЛ 1 СУЧАСНИЙ СТАН ЩОДО ПРОБЛЕМИ СОРБЦІЙНОГО ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ТА СПОСОБИ УТИЛІЗАЦІЇ ОСАДУ	19
1.1 Екологічні проблеми забруднення стічних вод важкими металами, зокрема в Івано-Франківській області	19
1.2 Класичні та сучасні методи очищення стічних вод від важких металів	24
1.3 Основні фактори впливу на ефективність сорбційного очищення стічних вод від важких металів	29
1.4 Сорбція іонів важких металів природним цеолітом	34
1.5 Екологічні аспекти утилізації осадів стічних вод	40
1.6 Сучасні методи утилізації осадів стічних вод	42
1.7 Екологізація економіки – характерна риса інноваційного розвитку	45
Висновки до першого розділу	46
РОЗДІЛ 2 ОБ’ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	48
2.1 Методика експериментальних досліджень	48
2.2 Вплив купруму та мангану на водні екосистеми	50
2.3 Методики визначення адсорбційної ємності сорбентів щодо купруму та мангану в статичних умовах	53
2.3.1 Методика проведення фракційного аналізу природного цеоліту	53
2.3.2 Методика приготування стандартних розчинів	54
2.3.3 Методика визначення рН досліджуваних розчинів	54
2.3.4 Методика визначення іонів купруму у розчині	55
2.3.5 Методика визначення іонів мангану у розчині	60
2.3.6 Методика визначення ізотерми адсорбції щодо іонів купруму та мангану	67

2.3.7 Методика визначення адсорбційної здатності сорбентів щодо купруму та мангану в статичних умовах	68
2.3.8 Експериментальний процес дослідження динаміки сорбції іонів купруму та мангану	69
2.4 Методи отримання модифікуючої добавки, біосорбенту та визначення їх характеристик	70
Висновки до другого розділу	73
РОЗДІЛ 3 ВСТАНОВЛЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ СОРЕБЦІЇ ІОНІВ КУПРУМУ ТА МАНГАНУ ПРИРОДНИМ ЦЕОЛІТОМ ТА БІОСОРЕБЕНТОМ	74
3.1 Експериментальні дослідження кінетики сорбції іонів купруму та мангану	74
3.1.1 Фракційний склад цеоліту	74
3.1.2 Визначення адсорбційної здатності цеоліту	75
3.1.3 Визначення динаміки адсорбційної здатності цеоліту	78
3.1.4 Визначення ізотерм адсорбції цеолітом іонів купруму та мангану	80
3.1.5 Визначення адсорбційної здатності антрациту по відношенню до іонів купруму та мангану	90
3.1.6 Вплив рН середовища на сорбцію цеолітом і антрацитом іонів купруму та мангану	94
3.1.7 Вплив температури середовища на сорбцію цеолітом і антрацитом іонів купруму та мангану	95
3.1.8 Визначення сорбційної здатності біосорбенту	97
3.1.9 Визначення сорбційної здатності цеоліту та біосорбенту по відношенню до зворотних (стічних) вод КП «Івано-Франківськводокотехпром»	99
Висновки до третього розділу	101
РОЗДІЛ 4 МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЕКОНОМІКО-ЕКОЛОГІЧНОЇ СИСТЕМИ КОМУНАЛЬНИХ ПІДПРИЄМСТВ	103

4.1 Ідентифікація параметрів сорбційного очищення цеолітом стічних вод	103
4.2 Теоретична модель економіко-екологічної системи на основі звичайних диференціальних рівнянь	108
4.3 Чисельний метод реалізації моделі економіко-екологічної системи на основі методів Рунге-Кутта	114
4.3.1 Обґрунтування економічної доцільності використання біосорбенту	127
Висновки до четвертого розділу	129
РОЗДІЛ 5 УТИЛІЗАЦІЯ ОСАДІВ СТІЧНИХ ВОД	131
5.1 Дослідження можливості утилізації осадів стічних вод у виробництві цегли	131
5.2 Характеристика сировини для виготовлення цегли повнотілої рядової	133
5.3 Характеристика ОСВ як структуроутворюючого компоненту при виготовлення цегли повнотілої рядової	135
5.4 Отримання зразків будівельної кераміки з ОСВ	136
5.5 Визначення фізико-механічних характеристик зразків цегли повнотілої рядової	138
5.6 Використання продуктів термічного піролізу ОСВ в якості біосорбенту	143
5.7 Конструктивна схема та опис роботи установки для одержання біосорбенту з осадів стічних вод	148
Висновки до п'ятого розділу	154
ВИСНОВКИ	155
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	157
ДОДАТКИ	179

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

Скорочення

ВМ – важкі метали

ОСВ – осади стічних вод

ГДК – гранично допустима концентрація

Умовні позначення

a – питома адсорбційна здатність, мг/г

pH – водневий показник, од. pH

t – температура, $^{\circ}C$

C_0 – початкова концентрація іонів в розчині, мг/дм³

C – залишкова концентрація іонів в розчині після контакту з адсорбентом, мг/дм³

V - об'єм розчину, дм³

m - наважка цеоліту, г

ВСТУП

Актуальність роботи. Однією з із надзвичайно важливих проблем в комплексі питань захисту довкілля є проблема забруднення природних вод важкими металами, які є небезпечними, токсичними забруднювачами з кумулятивною дією. Вміст важких металів у природних водах призводить до їх накопичення у різних органах і тканинах гідробіонтів, деякі важкі метали здатні передаватися по трофічних ланцюгах навіть до людини. У водоймах, які знаходяться під сильним антропогенним пресом, відбувається зниження видового різноманіття водних екосистем, зміна їх структури. Однією з причин забруднення природних вод важкими металами є скид у водні об'єкти недостатньо-очищених промислових і комунально-побутових стічних вод. Попадаючи із стічними водами комунальних підприємств у водні об'єкти, вони вступають у взаємодію з компонентами водного середовища і становлять загрозу для питного та рибогосподарського водопостачання. Крім того, важкі метали із недостатньо очищених стічних вод переходять в осади, що утворюються на каналізаційних очисних спорудах, кількість і накопичення їх з року в рік зростає. Утилізація осадів стічних вод стає неможливою через високий вміст у них важких металів.

Тому, проблема очищення природних і стічних вод від важких металів є актуальною. Очистивши зворотні води від важких металів, ми отримуємо і чисті річки, і осади стічних вод, які зможуть утилізуватися.

Для цього широко використовуються адсорбенти різної хімічної структури. Однак, багато адсорбентів мають високу вартість, тому актуальним є пошук адсорбентів, які є доступними, недорогими та забезпечують високу ступінь очищення води. Одним із них є природний сорбент – цеоліт, який завдяки пористій структурі має високу адсорбційну здатність.

Аналіз літературних джерел показує, що дослідження в основному стосуються загальних закономірностей процесу адсорбції. Комплексне вирішення питання очистки стічних вод та утилізації осадів мало висвітлене. Тому, актуальним є дослідження статички та динаміки поглинання окремих компонентів

природним цеолітом структури клиноптилоліту на прикладі сполук купруму та мангану та розробка схеми утилізації осадів стічних вод.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота відповідає науковим напрямкам кафедр Інституту природничих наук і туризму Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу і виконувалась відповідно до науково-дослідницьких тематик та календарних планів тем:

РК 0120U102284, 2020 рік «Оцінка впливу на довкілля будівництва мікро ГЕС на р. Білий Потік в межах с. Ділове Рахівського району Закарпатської області», Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, м. Івано-Франківськ.

NCN 2014/15/B/ST10/03862, 2015-2020 роки «Rekonstrukcja i prognoza reakcji systemu rzecznoego zmienionego przez górnictwo rud Zn-Pb na zakończenie eksploatacji», Інститут охорони природи Польської академії наук, м. Краків.

Мета та завдання досліджень

Метою роботи є підвищення рівня екологічної безпеки гідроекосистем шляхом зменшення техногенного навантаження при очищенні стічних вод та утилізації осадів.

Для досягнення поставленої мети планувалося вирішення таких завдань:

- провести аналіз сучасного стану очищення стічних вод та обґрунтувати необхідність вибору природних сорбентів;
- провести експериментальні дослідження адсорбційних властивостей природних сорбентів та визначити оптимальні режимні параметри проведення процесу адсорбційного очищення в умовах роботи очисних споруд комунальних підприємств;
- ідентифікувати експериментальні дані теоретичним моделям процесів адсорбції;
- дослідити можливість одержання біосорбенту піролізом ОСВ комунальних підприємств та провести порівняльний аналіз питомої адсорбційної здатності біосорбенту та цеоліту для іонів купруму та мангану, а також дослідити

можливість використання ОСВ в якості модифікуючої добавки для керамічних виробів;

- провести математичне моделювання економіко-екологічної системи комунальних підприємств з метою оптимізації управлінських рішень по зменшенню екологічних ризиків при одночасному рості економічних показників.

Об'єкт досліджень – очищення стічних вод від важких металів та утилізація осадів стічних вод.

Предмет дослідження – процеси адсорбції важких металів із стічних вод природними сорбентами та утилізації осадів стічних вод.

Методи дослідження. Теоретичні аспекти роботи базуються на розробках та висновках відомих вчених в галузі адсорбції – Мальованого М.С., Гумницького Я.М., Сакалової Г.В., Василечко В.О., Василінич Т. М., Петрус Р., Одноріг З.С. та інших вчених. Під час проведення експериментальних досліджень для визначення показників якісного стану вод та вмісту в них важких металів, складу та властивостей осадів стічних вод були використані методи фотометричного, рентгенфлуоресцентного, атомно-абсорбційного, гравіметричного аналізів та рН-метрії. Обробка експериментальних даних виконана із застосуванням комп'ютерної програми MS Excel, математичне моделювання економіко-екологічної системи доведене до чисельної реалізації у вигляді програмних комплексів за методами Рунге-Кутта.

Наукова новизна отриманих результатів:

- вперше експериментально встановлено оптимальні режимні параметри сорбційного очищення цеолітом стічних вод комунальних підприємств від іонів купруму та мангану, визначено час сорбції, отримано залежності по впливу рН середовища та температури на ефективність сорбції;

- вперше отримано біосорбент на основі осадів стічних вод та проведено порівняльний аналіз питомої адсорбційної здатності біосорбенту та цеоліту для іонів купруму та мангану;

- вперше встановлено взаємозв'язок динаміки вкладення коштів на проведення заходів по контролю екологічної ситуації регіону та результатів цього

вкладення на основі математичного моделювання економіко-екологічних систем з використанням апарату лінійних та нелінійних систем звичайних диференціальних рівнянь методом Рунге-Кутта;

- отримав подальший розвиток аналіз адсорбційних властивостей природного цеоліту стосовно важких металів на основі ідентифікації експериментальних даних теоретичним моделям процесів адсорбції, що дозволило розрахувати рівняння ізотерм адсорбції цеолітом іонів купруму та мангану для визначення питомої адсорбційної здатності в діапазоні концентрацій цих іонів $0,05 \text{ мг/дм}^3 - 10 \text{ мг/дм}^3$.

Практичне значення одержаних результатів. Аналіз експериментальних та дослідних випробувань дав змогу розробити оптимальний режим сорбційного очищення цеолітом стічних вод комунальних підприємств від іонів купруму та мангану.

Термічним піролізом осадів стічних вод отримано біосорбент та встановлено його ефективність для очищення стічних вод комунальних підприємств від іонів купруму та мангану.

Розроблено та запропоновано для впровадження рецептуру керамічної композиції, в склад якої входять ОСВ, для виготовлення цегли повнотілої рядової (патент UA 117022). Результати проведених випробувань дослідних зразків отриманої цегли на Івано-Франківському ПАТ «Будівельні матеріали» (акт від 14.07.2016) підтвердили теоретичні та експериментальні показники.

Наукові та практичні результати дисертаційної роботи впроваджено у навчальний процес підготовки фахівців за спеціальностями 101 – «Екологія» та 183 – «Технології захисту навколишнього середовища» при вивченні дисциплін «Екологічна безпека», «Моніторинг довкілля», «Нормування антропогенного навантаження на природне середовище», що викладаються кафедрою екології Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу (акт від 23.11.2020).

Особистий внесок здобувача. Здобувачем проведено аналіз літератури за темою досліджень, а саме: проблеми забруднення стічних вод важкими металами,

відомі технології очищення стічних вод від важких металів, проблеми утворення, накопичення і утилізації побутових стоків. Адаптовано відомі методики до умов проведення лабораторних досліджень і дослідних випробувань. Здобувачем досліджено сорбційне очищення стічних вод комунальних підприємств цеолітом та антрацитом від іонів купруму і мангану. Встановлено оптимальні режимні параметри сорбційного очищення, а саме вплив температури та рН середовища. Здобувачем отримано біосорбент на основі осадів стічних вод та проведено порівняльну характеристику питомої адсорбційної здатності біосорбенту та цеоліту. Також здобувачем проведено математичне моделювання економіко-екологічних систем для встановлення взаємозв'язку динаміки вкладення коштів на проведення заходів по контролю екологічної ситуації регіону та результатів цього вкладення.

Обговорення, аналіз та узагальнення результатів досліджень проведені з науковим керівником д.т.н. М.С. Полутренко.

Апробація матеріалів дисертації. Основні наукові та практичні результати роботи доповідалися і обговорювалися на міжнародній науково-практичній конференції «ЕКОГЕОФОРУМ-2017», Актуальні проблеми та інновації», м. Івано-Франківськ, 2017 р.; на III Міжнародній науково-технічній конференції водопостачання і водовідведення: проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг, м. Львів, 23-25.10.2019 р.; на IV Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих науковців «Актуальні проблеми сучасної хімії» м. Миколаїв, 2020; на VI Міжнародному конгресі «Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування», м. Львів, 23-25.09.2020 р.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 13 наукових праць: з них 5 статей – у наукових фахових виданнях, 1 стаття – у виданні, що входить у наукометричну базу Scopus, 1 стаття в спеціалізованому зарубіжному виданні, 5 тез доповідей у збірниках праць конференцій, 1 патент України на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації

Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, списку використаних джерел, 9 додатків. Загальний обсяг роботи становить 187 сторінок. Дисертаційна робота містить 44 рисунки та 35 таблиць по тексту. Список використаних джерел у кількості 203 найменувань на 21 сторінці. Додатки розміщені на 9 сторінках.

1 СУЧАСНИЙ СТАН ЩОДО ПРОБЛЕМИ СОРБЦІЙНОГО ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ТА СПОСОБИ УТИЛІЗАЦІЇ ОСАДУ

1.1 Екологічні проблеми забруднення стічних вод важкими металами, зокрема в Івано-Франківській області

Питання раціонального використання, збереження та відтворення водних ресурсів є основним в галузі водної політики нашої держави. В системі управління водними ресурсами впроваджено басейновий принцип, спостереження за станом поверхневих вод проводиться відповідно до вимог Водної Рамкової Директиви ЄС, метою яких є досягнення доброго екологічного та доброго хімічного стану поверхневих вод. Проте, як свідчать статистичні дані, ситуація з водопостачанням та водовідведенням в Україні є доволі напруженою і як наслідок – поверхневі води забруднюються.

Система водопровідно-каналізаційного господарства на даний час перебуває у кризовому стані. Загальними недоліками існуючих систем водопостачання України є амортизаційна зношеність та застарілість. Стан трубопроводів катастрофічний – витoki в мережі досягають 30–50 %. Технічний стан водопроводів створює постійну загрозу або призводить до погіршення якості питної води за фізико-хімічними і бактеріологічними показниками під час її транспортування. Окрім того, у багатьох населених пунктах країни взагалі немає централізованого водовідведення, а близько 40 % існуючих очисних споруд сьогодні потребують оновлення або вдосконалення і їх неефективна робота, в результаті якої підприємства-водокористувачі скидають у водні об'єкти неочищені та недостатньо очищені стічні води є основними загрозами для гідроекосистем та населення [1].

За даними Міністерства екології та природних ресурсів України у 2014 році у природні водні об'єкти скинуто стічних, шахтно-кар'єрних та колекторно-дренажних вод 6587 млн. м³, з них:

- без очищення - 175 млн. м³, що становить 2,75 % від загальної кількості;
- недостатньо очищених - 748 млн. м³, що становить 11,77 % від загальної кількості;

- нормативно чистих без очищення - 4015 млн. м³;

- нормативно очищених - 1416 млн. м³ [2].

У 2015 році скинуто стічних вод 5343 млн. м³, в тому числі:

- недостатньо очищених - 691 млн. м³, що становить 12,93 % від загальної кількості;

- нормативно чистих без очищення – 3079 млн. м³;

- нормативно очищених – 1380 млн. м³; [3].

Загальний об'єм скидів недостатньо очищених стічних вод хоча і зменшився у 2015 році, проте є значним і призводить до забруднення водних об'єктів.

Недосконалість технологічних процесів підприємств, економія коштів на здійснення комплексних заходів щодо розвитку систем очистки є причиною забруднення важкими металами поверхневих вод [4].

Найбільш небезпечним є забруднення складовими мінеральних добрив, пестицидами і гербіцидами, нафтопродуктами, але особливу небезпеку становить надходження важких металів у водні екосистеми. Важкі метали у водному середовищі можуть перебувати у вигляді колоїдів, суспензій та розчинів [5]. В концентраціях, що перевищують ГДК вони негативно впливають на гідрологічний режим водних об'єктів, накопичуються у гідробіонтах, гідрофітах та донних відкладах.

У воді важкі метали протягом тривалого періоду знаходяться в іонній формі, яка є найбільш небезпечною. В результаті реакцій сорбції і десорбції їх кількість може зрости за рахунок переходу металів із донних відкладів у розчин. Вони вступають у взаємодію з компонентами водного середовища і утворюють гідратовані іони, оксигідрати і з часом переходять у найпоширенішу форму існування – комплекси з неорганічними та органічними сполуками. Внаслідок цих процесів важкі метали сконцентровуються в 30-100 разів. В цих металокомплексів

проникність через клітинні мембрани організмів краща, внаслідок чого виникає реальна загроза для питного та рибогосподарського водопостачання [6-11]. Так, порушення механізму поглинання, утримання та виведення купруму з організму може викликати цироз печінки. Зафіксовані гострі отруєння людей при вживанні купруму з питною водою в концентрації 0,14 мг/кг [12].

Ці метали є токсичними для більшості безхребетних, навіть у порівняно малих концентраціях вони токсично впливають на водні організми, особливо на рибу, внаслідок їх біоаккумуляції в органах і тканинах. Наприклад, окуні гинуть через 24-40 годин при концентрації купруму у воді 0,25 мг/дм³, а при концентрації 2 мг/дм³ – через 1,5-5 годин, ікра форелі гине за концентрації 0,5 мг/дм³. Отруєння солями мангану характеризується зміною поведінки риби, викликаючи важкі зміни в нервовій системі, нирках та органах кровообігу. Ракоподібні (дафнії і циклопи) гинуть за концентрації мангану 1 мг/дм³ [13,14].

Відповідно до діючого в законодавстві України узагальненого переліку гранично-допустимих концентрацій (ГДК) і орієнтовно безпечних рівнів впливу шкідливих речовин для води рибогосподарських водойм, гранично-допустима концентрація іонів купруму становить 0,001 мг/дм³, для мангану – 0,01 мг/дм³ [15].

Скиди стічних вод з вмістом іонів важких металів, які перевищують допустимі норми, за останні два століття збільшилися настільки, що перевищили їх природне надходження.

Вміст сполук важких металів перевищував рівень рибогосподарських нормативів у багатьох водних об'єктах (в одиницях ГДК) [2]:

- за середньорічними концентраціями по всьому каскаду Дніпровських водосховищ вміст важких металів становив: мангану – 4-13 ГДК, купруму – 2-26 ГДК;
- максимальна концентрація сполук мангану у пунктах Дніпровського водосховища становила 9-25 ГДК;
- у Кременчуцькому водосховищі максимальна концентрація сполук купруму становила 68 ГДК [2];

Важливими є спостереження за вмістом важких металів у транскордонних річках. В пункті спостереження на р. Дунай встановлена висока забрудненість води сполуками мангану та купруму. Максимальні концентрації сполук мангану в р. Дунай були зафіксовані на рівні 10-29 ГДК у районі міст Рені та Вилкове. Перевищення ГДК за сполуками купруму в 14-50 разів встановлено у пунктах Рені, Ізмаїл та Вилкове, а максимальна разова концентрація іонів купруму дорівнює 50 ГДК і була зафіксована в районі нижче м. Рені. Високі концентрації іонів купруму зафіксовані у притоках річки Дунай, річках Тиса, Латориця та Уж та рівні 14-18 ГДК [3].

В Івано-Франківській області екологічну ситуацію, незважаючи на зменшення антропогенного навантаження на природне середовище, не можна вважати задовільною.

На території області розміщено понад 500 промислових підприємств хімічної, енергетичної, нафтогазовидобувної та деревообробної галузей. Функціонують 134 очисні споруди, 30 великих полігонів складування твердих побутових відходів, хвостосховища і полігони промислових відходів ВАТ «Оріана», золошлаковідвали Бурштинської ТЕС. Ці об'єкти обумовлюють значне техногенне навантаження на всі компоненти природного середовища. Існує ймовірність забруднення водних об'єктів, адже водокористувачами часто скидаються у поверхневі водні об'єкти області недостатньо очищені та неочищені стічні води. Так, у 2014 році в річки скинуто 73,72 млн.м³ стічних вод, з них:

- 0,525 млн. м³ недостатньо очищених стічних вод;
- 0,033 млн. м³ неочищених стічних вод [16].

З недостатньо очищеними стічними водами у водні об'єкти попадають токсичні речовини, забруднення металами становить 10 %.

У 2015 році ситуація не покращилася. Загальний об'єм скиду зменшився до 58,26 млн м³, а кількість недостатньо очищених стічних вод зростає:

- 0,619 млн. м³ недостатньо очищених стічних вод;
- 0,030 млн. м³ неочищених стічних вод.

Критична ситуація щодо належної очистки стічних вод склалася у містах Косів, Снятин, Городенка, Галич, Болехів, смт. Брошнів, Лисець, с. Товмачик [17]. Найбільша частка забруднень в Івано-Франківській області припадає на підприємства житлово-комунальної галузі. Наприклад, за даними звітності 2ТП-водгосп (річна) по водокористуванню, що здійснюється Дністровським басейновим управлінням водних ресурсів, недостатньо-очищені води скидає КП «Тлумачводоканал», КП «Косівміськводосервіс», ЖКП «Техносервіс». В 2015 році в річку Бистриця комунальними підприємствами скинуто 171 кг купруму, в річку Ворона – 72 кг мангану, що призводить до забруднення водойм [17]. Найбільшим комунальним підприємством в області є КП «Івано-Франківськводоекотехпром», стічні води якого скидаються в річку Бистриця. З аналізу звітності 2ТП-водгосп (річна) по скидах забруднюючих речовин отримані наступні результати: в річку Бистриця в 2019 році КП «Івано-Франківськводоекотехпром» скинуто 14 кг хром, 400 кг цинку, 89 кг купруму та 5558 кг заліза. Присутність цих металів підтверджено результатами досліджень, проведених автором в лабораторії БУВР річки Тиса (додаток А). Результати досліджень наведені в таблиці 1.1 та порівнюються до ГДК ОБРВ, оскільки дозволом на спецводокористування не встановлено гранично допустимі скиди по вмісту металів для цього підприємства. Концентрація іонів купруму після біологічної очистки перевищує ГДК ОБРВ в 46 разів, концентрація іонів мангану – в 3 рази, іонів цинку – в 2 рази. Звичайно, враховується здатність річки до самоочищення, але важкі метали накопичуються в донних відкладах, частина їх переходить в осади стічних вод і таким чином виникає загроза для рибогосподарського та питного водоспоживання.

Крім того, при дослідженні на договірних умовах Дністровським БУВР підземних вод, що використовуються для питного водоспоживання в Богородчанському районі Івано-Франківської області зафіксовано концентрації мангану, що перевищують ГДК в 10 разів.

Таблиця 1.1 – Хімічний склад стічних вод
КП «Івано-Франківськводокотехпром»

Показники складу стічних вод	Концентрація, мг/дм ³			Гранично допустима концентрація, ГДК ОБРВ, мг/дм ³
	Вхід на очисні споруди	Вхід на очисні споруди шламів	Після повної біологічної очистки	
Купрум	1,128	1,500	0,046	0,001
Манган	0,680	1,400	0,031	0,01
Хром	0,900	3,600	0,0005	0,001
Цинк	1,000	2,400	0,020	0,01
Залізо	1,500	2,800	0,202	0,005

Отже, скид недостатньо очищених стічних вод з вмістом важких металів призводить до забруднення водних об'єктів, накопичення важких металів у донних відкладах і в подальшому до зміни життєвих функцій прісноводних гідробіонтів.

1.2 Класичні та сучасні методи очищення стічних вод від важких металів

Вагомий внесок в розв'язання проблем очищення стічних вод від іонів важких металів внесли вітчизняні та зарубіжні вчені Мальований М.С., Гумницький Я.М., Сакалова Г.В., Василечко В.О., Petrus R., Warchol J, Cundy C.S., Rero E. В Україні існує багато методів очищення стічних вод від важких металів, їх узагальнення представлені на рис.1.1, найпоширеніші з них реагентні, електрохімічні, біологічні та адсорбційні [18].

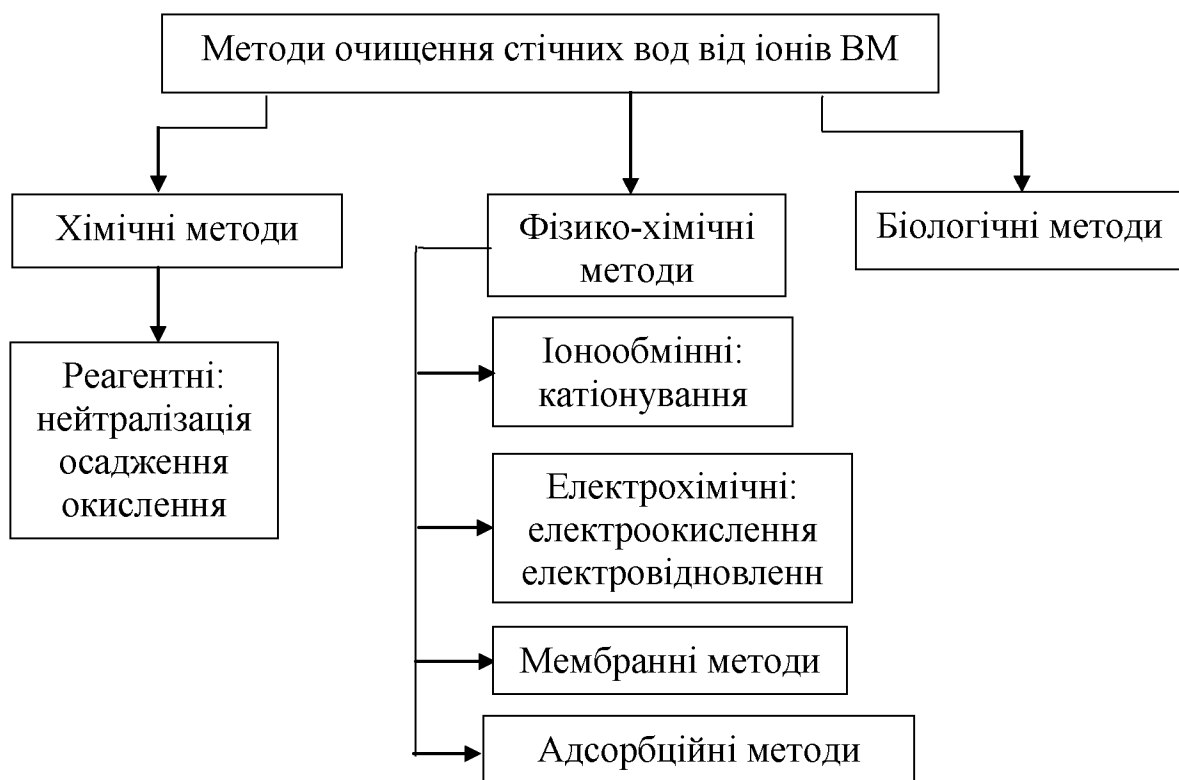


Рисунок – 1.1 Методи очищення стічних вод від іонів важких металів

Серед хімічних методів в Україні найбільш поширений реагентний метод очищення стічних вод від важких металів. Основою даного методу є реакція між токсичною речовиною і реагентами, що вводяться, в результаті якої токсичні речовини можна виділити зі стічних вод у вигляді осаду.

Реагентний метод включає:

- нейтралізацію основ і кислот;
- осадження забруднюючих речовин;
- окислення і відновлення домішок [19, 20, 21].

Якщо стічні води мають кислотний характер, то їх нейтралізують основними реагентами: кальцій гідроксидом $\text{Ca}(\text{OH})_2$, натрій гідроксидом NaOH , кальцій карбонатом CaCO_3 , натрій карбонатом Na_2CO_3 , магній оксидом MgO або магній карбонатом MgCO_3 , розчином амоній гідроксиду NH_4OH . Іони купруму, цинку, кадмію, нікелю, кобальту, плюмбуму, можуть знаходитись тільки у кислому середовищі, тому їх можна знешкодити шляхом введення у забруднене середовище кальцій гідроксиду. При цьому необхідно дотримуватися певних

інтервалів рН, оскільки при рН 12-13 гідроксиди деяких металів можуть розчинятися [22, 23]. Найчастіше проводять нейтралізацію стоків гідроксидом кальцію. Реакція проходить за схемою:



За допомогою окисно-відновних реакцій можна перетворити шкідливі речовини в нешкідливі або в сполуки, що легко виводяться з розчину. Як окисник використовують хлор, озон, натрій гіпохлорит [24-26].

Якщо стічні води містять легко відновлювані домішки, то їх можна відокремити методом відновлення. Відновник служить водень, гідразин, алюміній, сульфур(IV) оксид.

До переваг реагентного методу можна віднести:

- низьку чутливість до початкового складу забруднень;
- низьку вартість реагентів;
- широкий діапазон концентрацій іонів важких металів;
- відносну простоту в експлуатації;

Основними недоліками реагентного методу є:

- використання великої кількості хімічних реагентів;
- труднощі в автоматизації дозування реагентів, необхідних для знешкодження стічних вод, режимі подачі та витраті відпрацьованих вод, що подається на нейтралізацію;

- високий солевміст очищеної води: утворюються шлами, що містять гідроксиди і карбонати важких металів та значну кількість солей кальцію і щороку їх кількість в Україні досягає 12,5 тис. т [22, 27].

Крім того, у шлами переходить тільки 75 % важких металів, що не дозволяє скидати очищені стічні води у водойми рибогосподарського призначення без доочистки на іонообмінних фільтрах [28].

Іонообмінний метод очищення стічних вод від іонів важких металів має значне застосування. Для очищення стічних вод найчастіше використовують катіонування, де шкідливі катіони стічних вод обмінюються на нешкідливі іони іоніту [29-31].

Переваги іонообмінних методів полягають в наступному:

- висока ступінь очищення стоків;
- продукти регенерації отримують у вигляді чистих солей металів, придатних для повторного використання у виробництві;
- практично безвідходна технологія очищення.

Головними недоліками іонообмінних методів є:

- утворення вторинних стоків після регенерації;
- необхідність знешкодження вторинних стоків;
- висока витрата реагентів.

Електрохімічні методи застосовують для очищення стічних вод, що містять домішки солей, утворених іонами важких металів [32-34]. В основі процесу очищення є реакції окислення і відновлення токсичних сполук в нетоксичні під дією електричного струму.

Серед електрохімічних методів виділяють електроокислення, електровідновлення та електродіаліз.

При електроокисленні і електровідновленні стічні вод пропускають через електролізер з нерозчинними електродами. При цьому іони металів або окислюються на аноді, або відновлюються на катоді. Іони купруму можна відновити до металів на катоді з високою розвиненою поверхнею, наприклад:



Проте, ефективність цього методу залежить від сольового складу стічних вод, складу електроліту, що додається, температури та ряду інших факторів [35-37].

При електродіалізі відбувається переміщення іонів крізь мембрану до якої підведений електричний струм. Цей метод відрізняється від звичайного електролізу тим, що між електродами влаштовують напівпроникні перегородки (мембрани), які виконують роль сит. Розміри вхідних пор мембран не пропускають частинки більших розмірів та пропускають крізь себе іони розчинених сполук. Внаслідок того, що рух іонів є упорядкованим, тому катіони

накопичуються в катодному відділенні, а аноди – в анодному. Із утворених концентрованих розчинів регенерують важкі метали, а також цінні речовини [38].

Електролітичне вилучення металів із розчинів широко використовують у кольоровій металургії, а в галузі очищення стічних вод його можна застосовувати для вилучення металів із осадів після їх хімічного осадження. Безпосереднє вилучення металів із стічних вод, як правило, є економічно не вигідним через низькі концентрації металів і великий об'єм води [39]. Найбільш ефективні електрохімічні методи при великих концентраціях забруднень.

Перевагами електрохімічних методів очищення стічних вод є:

- висока продуктивність і ефективність;
- можливість повної автоматизації технологічного процесу;
- вилучення зі стоків багатьох цінних елементів;
- не збільшують сольовий склад очищених стічних вод.

До істотних недоліків електрохімічних методів належать:

- енергоємність процесу;
- висока собівартість очищення;
- складність технологічних схем;
- метод не завжди дозволяє провести глибоке очищення [30].

Технологія очищення стічних вод мембранним методом є реальною альтернативою традиційним методам очищення і широко застосовується для очищення, розділення та концентрування технологічних розчинів. Найчастіше для видалення іонів важких металів застосовують полісульфонамідні мембрани. Використання мембранних процесів дозволяє створити економічно високоефективні і маловідходні технології, проводити глибоке очищення стічних вод із високим ступенем очищення [40, 41].

Останнім часом значне поширення одержали біологічні методи вилучення іонів важких металів, що ґрунтуються на властивостях мікроорганізмів акумулювати або сорбувати іони важких металів.

Механізм процесу полягає в здатності мікроорганізмів розкласти неорганічні та органічні речовини, що забруднюють стічні води до H_2O та CO_2 . Проте цей метод має недоліки:

- висококонцентровані стічні води перед очищенням потрібно розбавляти, що призводить до збільшення об'єму стоків;
- необхідне дотримання технологічних умов процесу для збереження мікроорганізмів в необхідному стані;
- значних матеріальних витрат на поновлення мікроорганізмів [42].

Одним із найпоширеніших способів біологічного очищення стічних вод є окиснення, що проводиться в аеротенках за допомогою активного мулу [43]. Відомо, що поруч з ефективним видаленням різноманітних органічних сполук, активний мул може також вилучати з водних середовищ сполуки важких металів.

1.3 Основні фактори впливу на ефективність сорбційного очищення стічних вод від важких металів

Найбільш ефективним з точки зору ступеня очистки стічних вод від іонів важких металів та перспективним з економічної точки зору є використання сорбційних методів очистки стічних вод.

Сорбцією називають нерівноважний процес поглинання твердими тілами або рідинами газів, парів або розчинених речовин. Адсорбція є частковим випадком сорбції – процес поглинання газів або рідин поверхневим шаром твердого тіла. У нашому випадку проходить процес поглинання розчинених речовин твердим тілом і відбувається зміна концентрації речовин на межі поділу фаз рідина-тверде тіло.

Речовина, що адсорбується, називається адсорбатом, а рідина чи тверде тіло, що адсорбує їх – адсорбентом.

Швидкість перенесення речовини, що поглинається, з потоку рідини в пористу структуру адсорбента залежить від стадій:

- зовнішньої конвективної дифузії – підведення речовини з потоку до частинок адсорбента;
- внутрішньої дифузії – переміщення молекул адсорбтиву всередині каналів і пор адсорбенту;
- адсорбції – процес міжмолекулярної взаємодії адсорбтиву з поверхнею адсорбенту [44].

Сорбція із розчинів на твердому сорбенті – складний процес, що визначається силами взаємодії між молекулами розчиненої речовини і адсорбентом, взаємодією розчинника і адсорбента та взаємодією розчинника і розчиненої речовини. Молекули адсорбату, наближаючись до поверхні розділу фаз, потрапляють під дію сил притягання з боку цієї поверхні. При зіткненні з нею притягування врівноважується відштовхуванням. У такий спосіб поверхня адсорбенту покривається тонким шаром молекул адсорбату.

Для характеристики адсорбції застосовують два терміни:

- сила адсорбції – міцність зв'язку молекул адсорбату з поверхнею адсорбенту;
- величина адсорбції - питому адсорбційну здатність, маса речовини, яка поглинається одиницею маси адсорбента ($\text{мг/г}_{\text{адс}}$) [45].

Хоча ці величини можуть значно змінюватися в різних системах, проте в процесі сорбції можна виділити основні механізми:

- фізичну адсорбцію, при якій молекули адсорбату зберігають свою індивідуальність і при цьому можлива регенерація сорбента;
- хемосорбцію, при якій молекули адсорбату утворюють хімічну сполуку з адсорбентом і адсорбтив не підлягає регенерації;
- іонний процес, що супроводжується обміном катіонів або аніонів сорбента з катіонами або аніонами з розчину [45, 46].

Величина адсорбції залежить від природи адсорбенту і адсорбату, від питомої поверхні адсорбенту та діаметру його пор, концентрації адсорбату в об'ємі, фізичних параметрів процесу – температури та середовища, в якому проходить адсорбція.

Адсорбенти повинні відповідати таким основним вимогам:

- забезпечувати найбільшу поглинальну здатність;
- проявляти високу селективність, тобто здатність вибіркового вилучення цільового компоненту, не поглинаючи інших;
- забезпечувати високу механічну міцність, що дозволяє проводити багаторазову регенерацію адсорбенту;
- бути недорогими і доступними, легко піддаватися регенерації.

Рушійною силою процесу адсорбції є різниця концентрацій адсорбтиву в рідині та рівноважної концентрації речовини на поверхні адсорбенту.

При адсорбції виділяється деяка кількість тепла, тобто процес адсорбції є екзотермічним, однак теплота адсорбції невелика й істотно не впливає на процес в цілому, однак сам процес адсорбції залежить від температури. При нагріванні вода, що входить до складу цеолітів порівняно легко видаляється без порушення кристалічної структури мінералів і зневоднені цеоліти можуть адсорбувати молекули речовин, розмір молекул яких менший розміру каналів «вхідних вікон» [47-49].

Отже, для розрахунків процесу адсорбції, необхідно встановити закономірності зміни рівноважних концентрацій речовини залежно від усіх наведених факторів – фізико-хімічних властивостей адсорбенту та адсорбату та фізичних параметрів процесу.

Найважливішим в процесі адсорбції є підбір сорбенту. Це питання вирішується шляхом техніко-економічного аналізу можливих варіантів із врахуванням ціни сорбенту, його адсорбційної ємності відносно забруднювача, характеристики очисного обладнання.

Значну увагу в цьому напрямі вчені приділяють застосуванню природних сорбентів: вугілля, глинистих матеріалів, природних цеолітів оскільки вони мають високу адсорбційну здатність, є дешевими і їх запаси в Україні є значними, а також застосуванню синтетичних цеолітів [50-54].

Сорбенти на основі антрациту та інших різновидів активного вугілля поділяються за способом виробництва на подрібнені, гранульовані і порошкові.

Порошкові сорбенти мають найбільшу площу адсорбції, однак гранульовані і подрібнені служать набагато довше.

Прикладом глинистих матеріалів, що використовуються як адсорбенти є бентоніти і глауконіти.

Бентоніти – тонкодисперсні, високопластичні гірські породи, що мають адсорбційні властивості і великі їх кількості є в Черкаському родовищі. В склад цих порід входять смектитові мінерали – монтморилоніт, бейделіт, нонтроніт. Високі адсорбційні властивості обумовлені їх структурою. Кристалічна решітка бентонітів складається із шарів, рисунок 1.2.

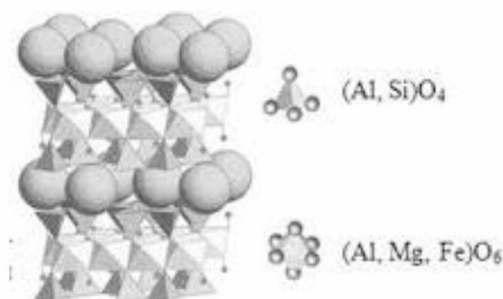


Рисунок 1.2 – Кристалічна решітка бентоніту

Елементарна комірка має три шари, крайні з яких тетраедричні, в складі яких є алюміній і кремній, між ними знаходиться октаедричний шар, що складається з алюмінію і заліза. Між шарами розміщені обмінні катіони: Ca^{2+} , Na^+ , K^+ .

Завдяки такій будові бентонітові глини мають високу ємність поглинання катіонів важких металів. Ємність поглинання катіонів важких металів для фракції 0,5-1 мм становить 1821 мг-екв/100г [55-57].

Досліджено та доведено ефективність сорбційного вилучення іонів купруму(II) з води глинами Черкаського родовища [58].

Глауконіти – мінерали з шаровою структурою класу силікатів, значні запаси глауконіту є у Хмельницькій області: Адамівське родовище – це природні піски, що містять 50%-70% глауконіту. В основі кристалічної решітки лежить іонна

чотирьохвалентна група SiO_4 , яка утворює тетраедри. Це мінерал класу силікатів, структура яких зумовлена поєднанням стрічок у один безперервний шар, рисунок 1.3.

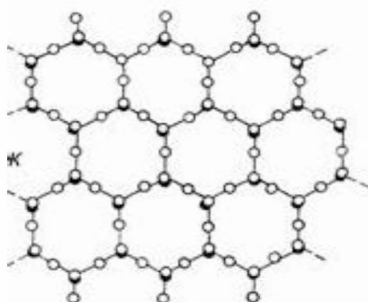


Рисунок 1.3 – Кристалічна решітка глауконіту

Глауконіт має високу ємність катіонного обміну та ємність моношару. Використання глауконіту в якості сорбента дозволяє очистити стічні води від важких металів – іонів нікелю, хрому, плюмбуму та феруму. [59-64].

В якості сорбентів використовують і синтетичні цеолітові матеріали. Для формування цеолітових тіл заданої форми використовують речовини, що забезпечують належні формувальні властивості маси: аморфний SiO_2 , гідроксид алюмінію та каолінові глини. Вміст глинистої зв'язки в цеолітових гранулах більше 40 % підвищує їх сорбційні властивості, особливо у випадку сорбції із рідинних середовищ [65,66].

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 $8-9 \text{ \AA}$ [67].

Проте, особливу увагу вчених привертають природні цеоліти, каркасні алюмосилікатні мінерали вулканічного походження. Система каналів і капілярів молекулярного розміру, що є в кристалах цеолітів, обумовлює здатність розділяти суміші речовин з молекулами різних розмірів та вибірково очищати молекулярні системи.

1.4 Сорбція іонів важких металів природним цеолітом

Природні цеоліти відносяться до групи алюмосилікатів і утворюють білі, іноді безбарвні та прозорі, рідше – червонуваті, коричневі та зеленкуваті кристали будь-яких кристалографічних сингоній [68, 69].

За відносним вмістом Si та Al (відношенням Si/Al) алюмосилікатні цеоліти поділяються на три групи [68, 70,71]:

- висококремнієві – фер’єрит, клиноптилоліт, морденіт, гейландит;
- проміжні – філіпсит, офретит, фожазит, шабазит;
- високоалюмінієві – толесоніт, натроліт, скалезит, лизоліт, гонардит.

Зі зростанням частки алюмінію в цеолітному каркасі збільшується об’ємна ємність [72].

Основні характеристики цеолітів:

- твердість 5–5,5 (за мінералогічною шкалою); густина 1,9–2,8 г/см³ ;
- межа міцності при стисканні 8–15 МПа;
- питома теплоємність 0,83–1 кДж/(кг·К);
- теплопровідність — 0,14 Вт/(м·ч·К);
- цеоліти нерозчинні у воді, кислотах, лугах та органічних розчинниках;
- цеоліти термостійкі в межах температур до 500 °С [73].

Природний цеоліт Сокирницького родовища – це мікропористий каркасний алюмосилікатний мінерал у внутрішньо кристалічному просторі якого розміщені обмінні катіони лужних і лужноземельних металів та молекули води. Основою цеоліту Сокирницького родовища є клиноптилоліт, він є мікропористими алюмосилікатними мінералом, питома поверхня його, визначена за водою, становить 59 м²/г і він проявляє найбільшу термостійкість [72-76].

Основними структурними елементами кристалічної решітки цеолітів є тетраедри (SiO₄) та (AlO₄), з’єднані між собою атомами кисню.

Структура клиноптилоліту шарувата. В шарі кожен іон кисню зв’язаний з іоном кремнію чи алюмінію у співвідношенні Al + Si : O = 1: 2, а шари зв’язані між собою достатньо віддаленими кількома зв’язками і містять відкриті кільця з

тетраедрів (SiO_4), (AlO_4) великі порожнини між якими з'єднані каналцями. Кільця складаються у стоси, формуючи кристалічну структуру, яка не руйнується навіть при надвисокому тиску, не може бути змінена хімічно, за винятком надзвичайно їдких або кислих умов, щоб її зруйнувати необхідна температура при якій плавиться скло [68,77-79].

В кристалах цеоліту є система каналів та капілярів молекулярного розміру завдяки чому вони очищають різні молекулярні системи, [67, 80], рисунки 1.4, 1.5.

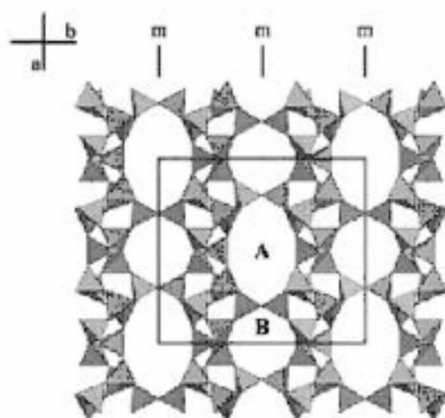


Рисунок 1.4 – Кристалічна решітка клиноптилоліту [80]

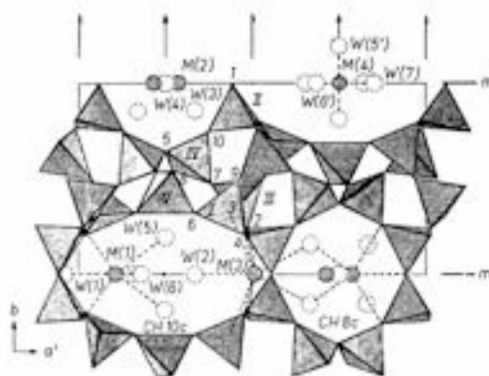


Рисунок 1.5 – Структура клиноптилоліту [80]

На рисунках 1.4 та 1.5 показано зв'язок тетраедрів $[(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4]$ в структурі цеоліту групи клиноптилоліту в проекції на площину ab . Атоми Al і Si знаходяться в центрах тетраедрів, атоми O – в їх вершинах. Прямокутник – елементарна комірка структури. Переріз каналів A рівний $0,6 \times 0,4$ нм, B – $0,4 \times 0,4$ нм. Символ m означає площину симетрії.

За даними рентгеноструктурного і нейтроно-дифракційного аналізу в каналах крім води знаходяться іони Na, K, Ca, Mg (рис.2, збільшення в 100 млн). Клиноптилоліт можна представити як кристалічний алюмосилікатний аніон, заряд якого компенсується катіонами натрію, калію, кальцію та магнію.

Адсорбція речовини цеолітами відбувається через канали або входи-вікна, які мають розміри 0,3-1 нм [81]. Кількість молекул цеолітної води, а також види та кількість інших молекул, які можуть бути адсорбовані, визначаються об'ємом вільного внутрішньо-кристалічного простору, який становить 0,34 від загального об'єму цеоліту. Проникнути через ці канали всередину цеоліту можуть тільки молекули, величина яких менша діаметра каналу. Це обумовлює можливість застосування цеолітів як молекулярних сит та здатність розділяти суміші речовин з молекулами різних розмірів і вибірково очищати різні молекулярні системи [67].

За літературними даними цеоліт Сокирницького родовища має наступні характеристики:

- загальна формула цеоліту:



де M – лужний або лужноземельний метал, n – ступінь його окиснення [68].

- хімічна формула цеоліту:



- мінеральний склад цеоліту:

клиноптилоліт – 60-90 %

кварц і польовий шпат – 6-7 %

глинисті мінерали – 2-6 %

плагіоклаз – до 2 % [82].

- хімічний склад цеоліту:

склад катіонів: $K+Na > Ca+Mg$

мольне відношення $SiO_2/Al_2O_3 - 9.2$

границя термостабільності – $800^0 C$ [82].

- формула складу клиноптилоліту:

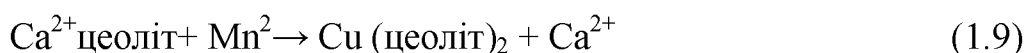
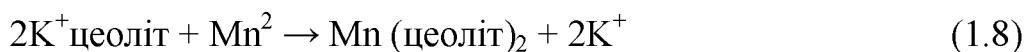
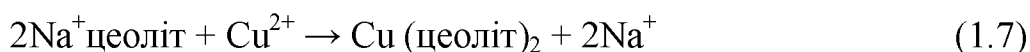


- оксидний склад цеоліту Сокирницького родовища (таблиця 1).

Таблиця 1.2 – Склад цеоліту [83]

Оксид	Вміст, %	Оксид	Вміст, %
SiO ₂	71,5	MnO	0,19
Al ₂ O ₃	13,1	K ₂ O	2,96
Fe ₂ O ₃	0,9	Na ₂ O	2,41
FeO	0,55	P ₂ O ₅	0,033
CaO	2,1	TiO ₂	0,14
MgO	1,07	SO ₃	0,10

Механізм та кінетику сорбції важких металів на природному цеоліті можна охарактеризувати як іонний процес. За структурою та складом цеоліти – це алюмосилікати, що містять оксиди лужних та лужноземельних металів, тобто в складі цеоліту є катіони натрію, калію, магнію, кальцію, що слабо зв'язані з елементами основної структури. Тому ці катіони замінюються катіонами з розчину, зокрема катіонами важких металів - купруму та мангану, які мають сорбційну здатність більшу за лужні та лужноземельні метали. Проходить реакція іонного обміну: заміщення катіонів Na⁺ та K⁺ на катіони Cu²⁺ та Mn²⁺, що дає можливість застосовувати його для видалення цих іонів зі стічних та природних вод [83-86]:



В цьому процесі можна виділити основні стадії:

- конвективний масообмін (масовіддача): транспорт компонентів (Cu, Mn) з рідинного середовища до зовнішньої поверхні зерен цеоліту за рахунок конвективного перенесення маси;

- молекулярна дифузія: дифузія сконцентрованих на зовнішній поверхні цеоліту катіонів Cu²⁺ і Mn²⁺ всередину зерен цеоліту;

- реакція обміну між катіонами Cu^{2+} і Mn^{2+} та лужними і лужноземельними металами;
- внутрішня дифузія вивільнених іонів лужних та лужноземельних елементів (протионів) всередині зерен цеоліту до зовнішньої поверхні та концентрування їх на зовнішній поверхні;
- конвективне масоперенесення протионів із зовнішньої поверхні в об'єм розчину [87].

Сорбційна здатність цеоліту є високою і дослідженню властивостей цеоліту вченими приділена значна увага. В багатьох роботах досліджувалися максимальні кількості речовин, що можуть поглинутися цеолітом за даних умов. Сорбційна здатність розглядалася як залежність концентрації поглинутої речовини твердим сорбентом a [мг/г адс] від концентрації цієї речовини у розчині [мг/дм³]. Для опису цієї залежності використовуються рівняння Фрейндліха, Ленгмюра, Редліх-Петерсона і Сіпс або модель Марчевського – Яроніса чи Дубініна – Радушкевича. За моделлю Фрейндліха вважається, що адсорбція відбувається на гетерогенній поверхні, а теплота адсорбції розподіляється нерівномірно. У той час як модель Ленгмюра допускає, що адсорбція відбувається на однорідних активних ділянках на поверхні адсорбенту [66,67, 88-96].

Значний внесок у вирішенні проблеми очищення стічних вод від іонів важких металів внесли вчені: Мальований М.С., Гумницький Я.М., Сакалова Г.В., Одноріг З.С., Василечко В.О., Пляцук Л.Д., Kuliyeva T.Z., Petrus R, Співак В.В., Demirbas A. та інші.

Літературним оглядом встановлено багато експериментальних даних щодо визначення адсорбційної здатності природних сорбентів та сорбції ними важких металів.

Вивчалася поглинання клиноптилолітом рідкоземельних елементів-тербію, скандію, церію, самарію, поглинання плюмбуму і мангану, сорбцію іонів купруму, плюмбуму, нікелю, хрому і кадмію на різних сорбентах [97-106].

Досліджувалася сорбція хрому:

- статична активність із застосуванням клиноптилоліту дорівнювала 3,5 мг/г [107].

- статична активність із застосуванням закарпатського морденіту становила 2,4 мг/г [108].

Досліджувалася адсорбція кадмію природним клиноптилолітом, кислотномодифікованим клиноптилолітом та морденітом:

- статична активність при температурі 140⁰С та рН середовища 5,6 із застосуванням природного клиноптилоліту становила 1,25 мг/г [109];

- статична активність при нормальних умовах із застосуванням кислотномодифікованого клиноптилоліту становила 7,41 мг/г [110];

- статична активність при температурі 150⁰С та рН середовища 5,3 із застосуванням морденіту становила 3,3 мг/г [111];

Досліджувалася сорбція купруму:

- статична активність при температурі 140⁰С та рН середовища 7,1 із застосуванням природного клиноптилоліту становила 0,73 мг/г [112].

- статична активність при температурі 150⁰С та рН середовища 6,5 із застосуванням морденіту становила 1,02 мг/г [113];

Досліджувалася сорбція цеолітом іонів купруму в присутності іонів хрому і такі дослідження проводилися з розчинів концентрацій 0,01г/дм³ - 20 г/дм³ [114].

Досліджувалася сорбція мангану на закарпатському клиноптилоліті, статична активність визначалася в діапазоні температур 50⁰С-180⁰С та становила 0,58мг/г [115].

У всіх наведених вище роботах досліджувалася статична активність сорбентів по відношенню до металів за високих температур та при різних рН середовища. Автором роботи запропоновано розглянути проблему очищення стічних вод та їх осадів комплексно. Дослідити сорбцію важких металів із стічних вод цеолітом в реальних умовах роботи очисних споруд комунальних підприємств - при температурах, характерних даному регіону та діапазоні концентрацій модельних розчинів, які спостерігаються при роботі очисних споруд комунальних підприємств, дослідити і встановити оптимальні режимні параметри

сорбції та дослідити можливість використання в якості сорбенту для іонів купруму та мангану осадів стічних вод після їх термічного піролізу.

1.5 Екологічні аспекти утилізації осадів стічних вод

Скид підприємствами-водокористувачами недостатньо очищених стічних вод є причиною забруднення важкими металами не тільки природних вод, але і осадів стічних вод – суспензій, що виділяються з стічних вод в процесі їх механічного, біологічного та фізико-хімічного очищення.

Ця проблема з кожним роком набуває особливої актуальності та вимагає нагального розв'язання, оскільки кількість осадів невинно зростає, а зберігання ОСВ на території очисних споруд перетворює їх в джерело бактеріальної і токсикологічної небезпеки. При фільтрації в ґрунт забруднюються ґрунтові води, а в результаті випаровування з мулових майданчиків забруднюється атмосферне повітря. Довготривалий процес зберігання осадів може привести до значного забруднення поверхневих та підземних вод, ґрунтів та атмосферного повітря.

Загальна кількість ОСВ в Україні орієнтовно в 2015 році перевищила 5 млрд. т, до яких щорічно додається ще 3 млн. т нових осадів і більша частина їх знаходяться на територіях підприємств. Для зберігання такої кількості осадів із господарського обороту вилучено більше 30 тис. га землі і з кожним роком ця територія збільшується і за даними літературних джерел потреба в мулових майданчиках для розміщення осадів складає 120 гектарів у рік [116,117].

Накопичення ОСВ та збільшення територій для їх зберігання є проблемою і для Івано-Франківської області. За технологічними регламентами роботи станцій аерації встановлено, що в Івано-Франківську на очисних спорудах КП «Івано-Франківськводокотехпром» є 13 мулових майданчиків, загальною площею 17400 м², на які щодобово поступає 49 т зневодненого осаду, в м. Коломия на очисних спорудах КП «Коломияводоканал» є 6 мулових майданчиків загальною площею 7000 м², на які щодобово поступає біля 10 т

осаду, в м. Калуш на мулові майданчики ТОВ «Карпатнафтохім» щодобово перекачується після переробки господарсько-побутових стоків біля 15 т осаду.

В цілому на мулових майданчиках області зберігається понад 40 тис. т осаду стічних вод і ці майданчики займають площу біля 35 тис. м², заповнені вони більше допустимої норми і тільки незначна частина їх утилізується.

Одними з найнебезпечніших токсикантів, що входять в склад осадів стічних вод, є важкі метали, концентрація яких при тривалому зберіганні осадів на мулових майданчиках збільшується. Автором роботи проведено дослідження осадів стічних вод на вміст металів в лабораторії БУВР річки Тиса (додаток Б). Результатами досліджень підтверджено присутність дев'яти металів (табл.1.3), а вміст міді перевищує граничнодопустимі значення.

Таблиця 1.3 – Вміст важких металів в ОСВ

Назва показника, одиниці вимірювання	Проба сирого осаду	Проба осаду з мулового майданчика	ГДК
Масова частка важких металів , мг/кг			
Купрум	2,65	3,5	3,0
Манган	26	26,7	60,0
Залізо	219	285,5	не нормується
Кадмій	0,50	0,70	3,0
Кобальт	0,91	1,14	5,0
Нікель	1,00	1,25	4,0
Свинець	1,70	2,45	6,0
Цинк	10,8	11,2	23,0
Хром	2,90	4,10	6,0

У сирому осаді вміст металів менший. Аналіз хімічного складу осадів вказує на те, що проходить вимиванням хімічних сполук із верхнього шару та їх накопиченням у нижньому шарі. Причиною цього є метеорологічні умовами і біохімічні процеси.

Проблемою детоксикації осадів стічних вод та їх утилізації займалися багато вчених і фахівців: Ребиндер П. А., Любарський В. М., Пантелят Г. С., Дрозд Г. Я., Пляцук Л. Д., Гіроль А.М., Вербовський О.В. і інші.

З публікацій відомо, що в основному зв'язування важких металів проводять шляхом обробки осадів сірчаною кислотою з подальшим розділенням твердої і рідкої фаз, змішуванням рідкої фази з нейтралізуючим агентом. Проте, спосіб із застосування кислотних реагентів потребує спеціального корозійностійкого обладнання. Нейтралізація отриманої кислотної пульпи за допомогою лужних реагентів спричиняє процес сорбції частково переведених у рухомий стан оксидів важких металів. Таким чином, не забезпечується отримання екологічно безпечного продукту [118].

Для зв'язування металів можна використовувати гумінові речовини, які мають високу сорбційну здатність стосовно важких металів, при цьому утворюються міцних гумінових комплексів металів [119].

Також зв'язування важких металів у стійкій сульфідній фракції може проводитись за допомогою відходів хімічної промисловості – фосфогіпсу [120].

1.6 Сучасні методи утилізації осадів стічних вод

Ще декілька десятиліть тому було зроблено тільки перші кроки по очищенню стічних вод, осад скидався у відкриті водойми. Так, на початку 90-х років у Великобританії та США осад скидали в океан. Ця практика припинилась лише тоді, коли були введені в дію жорсткі норми щодо забруднення навколишнього середовища [121].

Тепер же утилізація осадів стічних вод є різноплановим процесом і постійно вдосконалюється. Існує декілька напрямів утилізації осадів стічних вод – в сільському господарстві в якості добрив, для одержання біогазу, в будівництві доріг та для виробництва цегли.

Одним з найбільш розповсюджених варіантів утилізації осадів є їх використання в сільському господарстві з метою збільшення родючості ґрунтів.

Так, у європейських країнах 35-40 % від загальної кількості утворених осадів використовується у якості добрив. Грунтовий шлях утилізації осадів стічних вод у світовій практиці та в Україні є найбільш пріоритетним, але в Україні з 6-12 % всіх утворених осадів, які можуть бути використані вторинно, у сільському господарстві застосовуються не більше третини [122-124]. Осади стічних вод як сировинну суміш можна змішувати із золою ТЕС, нафтошламами, іншими техногенними і природними компонентами та після грануляції використовувати в аграрному секторі [125].

Вже багато років в країнах Європи та Америки практикують технологію обробки органічних відходів в так званих біогазових установках, основою яких є метантенк. На сьогодні в Європі зосереджено 44 % світової кількості біогазових установок, в Північній Америці - 14% . За біогазовою технологією при бродінні 1 м^3 осаду можна отримати 10-18 м^3 біогазу. За теплотворною здатністю 1 м^3 біогазу може замінити 0,83 кг коксу, 0,785 л бензину. Крім того, з 1 м^3 газу можна отримати 1,61 кВт·год енергії [126-128].

Використання технології анаеробного перетворення осадів стічних вод та інших органічних відходів для одержання біогазу входять до національних енергетичних програм більшості країни світу – США, Англії, Канади, Японії, Австрії, Франції, Італії, Швеції, Фінляндії, Індії, Китаю, Бразилії [129]. На даний час в Україні на очисних спорудах міст тільки в Харкові, Одесі, Кривому Розі та Києві є установки для отримання біогазу з осадів.

Згідно з Директивою 99/31/ЄС щодо захоронення відходів та Директивою 2008/98/ЄС про відходи, вважається недоцільним складувати на полігонах відходи, калорійність яких перевищує 6 МДж/кг. Висушені осади стічних вод мають калорійність близько 14,5 МДж/кг, тому доцільніше їх використовувати як альтернативне паливо. Саме тому розробляються методики термічної утилізації цих відходів [130-132].

Ще один поширений та перспективний метод утилізації осадів стічних вод – це їх застосування в якості наповнювача в асфальтобетон або в підстиляючий шар дорожнього покриття. При приготуванні асфальтобетонної суміші мінеральний

порошок замінюють наповнювачем з висушеного осаду стічних вод. В якості наповнювача для бетону використовують штучний камінь, отриманий при змішуванні подрібненого осаду і глини, обпалюванні суміші в роторній печі та формуванні кульок [133, 134].

Одним із можливих напрямів утилізації ОСВ є їх використання у виробництві будівельних матеріалів, зокрема у виробництві цегли. В даний час для вирішення екологічних проблем, пов'язаних із забрудненням навколишнього середовища відходами промислового виробництва, станцій аерації, ТЕС, в склад шихти для отримання цегли вводять золу і шлаки теплових електростанцій, металургійні шлаки, відходи гірничодобувних галузей промисловості, вуглезбагачувальних фабрик та осади станцій аерації [135,136].

Також осади стічних вод використовують в якості інтенсифікатора плавлення та вигоряючої добавки у виробництві цегли. Відома керамічна маса для отримання цегли легковажної, що містить 50-70 мас. % бейделітової глини та 50-30 мас. % осаду-відходу, що випадає в процесі реагентної обробки стічних вод [137].

Для виготовлення керамічної плитки різного призначення в шихтовий склад керамічної маси вводять осади стічних вод гальванічного виробництва 5-20 %, подрібнені скляний бій 15,0-33,0 %, осад абразивних стоків 15,0-30,0 %, плитковий бій 5,0-10,0% і пластифікуючу добавку 0,5-1,0 % [138].

Отже, існує багато наукових розробок і пропозицій по утилізації осадів стічних вод, проте найбільш поширеним методом є їх використання в сільському господарстві. Проте, при внесенні осадів у ґрунт з вмістом важких металів в концентраціях, що перевищують встановлені норми, відбувається сорбція важких металів та їх акумуляція в ґрунтах. Це призводить до порушення реакцій метаболізму, іонного обміну, комплексоутворення в системі ґрунт-рослина. Важкі метали можуть переходити в рухому форму і стати доступними для рослин. Під впливом важких металів змінюються структурні взаємозв'язки між властивостями ґрунтів, розвивається ерозія ґрунтів [139-143]. Тому наявність в осадах важких

металів обмежує їх використання в якості добрив, необхідно розширити сферу застосування осадів і розробити нові композиції та методи утилізації.

1.7 Екологізація економіки – характерна риса інноваційного розвитку

Рациональне використання природних ресурсів, пом'якшення наслідків надзвичайних ситуацій природного і техногенного характеру та якісне прогнозування процесів, що впливають на екологічну ситуацію все більшою мірою стають важливими факторами національної безпеки держави. Дослідження свідчать, що саме взаємодія природних і соціальних чинників стала визначальною в негативному антропогенному впливі на довкілля України. Відповідно до цього, забезпечення екологічної безпеки залишається основним способом розв'язання екологічних проблем і можливе при таких взаємопов'язаних умовах:

- досягнення екологічної безпеки вимагає модернізації економіки, що є запорукою стабільного та безпечного економічного зростання;
- збереження природи сприяє не лише подоланню екологічних проблем, а й розвитку науково-технологічного потенціалу.

Важливим засобом усунення негативних впливів на довкілля стає моделювання економіко-екологічних проблем оцінки техногенного впливу на довкілля, що допомагає вирішити завдання – яким чином шляхом виділення коштів на зменшення екологічних ризиків добитись покращання екологічних показників регіону при одночасному рості економічних показників.

Математичним моделювання економіко-екологічних проблем оцінки техногенного впливу на довкілля та його зменшенням займалися вітчизняні та зарубіжні вчені – А.Б. Горстко, М. Красса, С.В. Дорошина, І. М. Ляшенко, О. В. Рюміна, Д. Меддоуз, О. М. Кобзарь, М. Месарович, Дж. Форрестер. Окремі аспекти управління екологічною безпекою в контексті антропогенного навантаження на довкілля досліджувалися у працях О. Ф. Балацького та Є. В. Хлобистова [144-147].

Узагальнюючи їх дослідження та висновки, можна сказати, що при розробці математичних моделей опису економіко-екологічних систем мають бути враховані:

- з одного боку, обмеження на максимальні обсяги використання природних ресурсів, з іншого – максимально допустимі обсяги викидів та скидів шкідливих речовин у довкілля;
- моделі повинні враховувати економічну вартість негативного впливу на зовнішнє середовище та соціальні ефекти;
- екологічність технології, що включає в себе норми витрат природних ресурсів, питомі викиди шкідливих речовин і очікувані величини можливих екологічних ризиків;
- можливості технології з переробки відходів виробництва; очищення повітря, водних та земельних ресурсів;
- можливості технології моніторингу, прогнозування та попередження катастроф, що мінімізують імовірність випадкових забруднень довкілля внаслідок аварій;
- значення швидкості або періоду відновлення природних ресурсів.

Висновки до розділу 1

1 Дослідженнями літературних джерел встановлено значне перевищення гранично-допустимих концентрацій по вмісту іонів купруму і мангану у багатьох річках України, максимальну завантаженість осадами стічних вод мулових майданчиків та низький рівень утилізації осадів.

2 Дослідженнями автора встановлено перевищення гранично-допустимих концентрацій по вмісту іонів купруму і мангану в стічних водах комунального підприємства «Івано-Франківськводокотехпром» та перевищення гранично-допустимих концентрацій по вмісту іонів купруму в осадах стічних вод.

Таким чином, підтверджено, що надзвичайно важливими проблеми в комплексі питань захисту довкілля є проблема очищення стічних вод від важких металів та утилізації осадів стічних вод. Ці проблеми з кожним роком набувають

особливої актуальності та вимагають нагального розв'язання, оскільки забруднення водних об'єктів та зберігання ОСВ на території очисних споруд створює загрозу для водних екосистем та населення. Саме, виходячи з оцінки стану поверхневих вод в Україні та з аналізу осадів стічних вод КП «Івано-Франківськводокотехпром» необхідно провести дослідження по очищенню стічних вод від іонів купруму та мангану. Як метод очищення обрано сорбційний, в якості сорбенту – цеоліт Сокирницького родовища, оскільки цей сорбент має високу адсорбційну здатність, низьку вартість, запаси його в Україні є великі.

Основні результати літературного огляду відображені в публікаціях [98,125, 162, 164, 175].

2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Методика експериментальних досліджень

В результаті огляду літератури, наведеному в розділі I, встановлено, що є декілька методів очистки стічних вод від важких металів та утилізації ОСВ, проте перспективними є дослідження адсорбційного методу з метою подальшої їх утилізації.

Методика проведення досліджень передбачає розробку схеми досліджень, проведення експериментів з необхідною точністю в оптимальних умовах, обробку результатів вимірювань та їх аналіз для прийняття рішень. Схема експериментальних досліджень представлена на рисунку 2.1 і передбачає наступні етапи:

- визначення вмісту важких металів в стічних водах та осадах стічних вод;
- вибір природних сорбентів для очищення стічних вод та необхідних умов сорбції;
- дослідження ефективності сорбції іонів купруму та мангану сорбентами
- отримання біосорбенту для очищення стічних вод та перевірка умов сорбції;
- узагальнення експериментальних даних для встановлення можливості утилізації ОСВ у виробництво цегли.

Об'єктом дослідження роботи є очищення стічних вод від важких металів та утилізація осадів стічних вод.

Предмет дослідження – процеси адсорбції важких металів зі стічних вод природними сорбентами та утилізація осадів стічних вод.

Зокрема, проводиться дослідження адсорбція іонів купруму та мангану із стічних вод цеолітом Сокирницького родовища, розробкою якого займається ДП Закарпатський цеолітовий завод, антрацитом Донецького басейну та

біосорбентом, отриманим піролізом ОСВ, а також визначення можливості подальшої утилізації осадів.



Рисунок 2.1 – Схема теоретичних і експериментальних досліджень

Реалізація теоретичних і експериментальних досліджень об'єкта і предмета досліджень за побудованою схемою дасть можливість:

- підібрати ефективний сорбент для очищення стічних вод;
- досягти необхідного ступеня очищення побутових стоків від іонів важких металів;
- знизити вміст важких металів та очистити від них ОСВ;

- утилізувати ОСВ і знизити техногенне навантаження на навколишнє середовище.

2.2 Вплив купруму та мангану на водні екосистеми

Забруднення важкими металами природних вод та значний їх вміст у осадах стічних вод обумовлений неефективною роботою очисних споруд комунальних підприємств. Скид підприємствами-водокористувачами недостатньо очищених зворотних (стічних) призводить до накопичення токсикантів у гідробіонтах, гідрофітах та донних відкладах

Важкі метали у воді утворюють квазірівноважні дисперсні системи, вони вступають у взаємодію з компонентами водного середовища і утворюють гідратовані іони, оксигідрати, а за рахунок утворення комплексних неорганічних та органічних сполук сконцентровуються в 30-100 разів внаслідок чого виникає реальна загроза для питного та рибогосподарського водопостачання [148].

В окремих річках Прикарпаття, що протікають в промислових зонах, спостерігається значний, хоч і в межах ГДК, вміст купруму, а підземній воді – значний вміст мангану.

Основним джерелом надходження купруму та мангану в природні води є стічні води підприємств хімічної промисловості, шахтні води. Крім того, купрум може з'являтися в результаті корозії мідних трубопроводів й інших споруд системи водопостачання, а манган надходить в процесі розкладання тваринних і рослинних організмів, особливо синьо-зелених діатомових водоростей та вищих водних рослин. У підземних водах вміст цих металів обумовлений взаємодією води з гірськими породами, що їх містять.

У природних водах найчастіше зустрічаються сполуки Cu(II) та Mn(II), а зі сполук Cu(I) найпоширенішими є важкорозчинні у воді Cu_2O , Cu_2S , $CuCl$. Сполуки Mn(III) у високих концентраціях можуть перебувати в розчиненому стані тільки в присутності сильних комплексоутворювачів, Mn (VII) в природних водах не зустрічається.

Істотне значення в міграції металів мають процеси комплексоутворення з неорганічними і органічними лігандами. При наявності у водному середовищі лігандів, поряд з рівновагою дисоціації гідроксидів, проходить утворення різних комплексних сполук, що перебувають у рівновазі з акваіонами металів.

Купрум і манган в допустимих дозах є важливими елементами і для людей і для всіх рослин і тварин. Мідь бере участь у кровотворенні, імунних реакціях, потрібна для перетворення заліза організму в гемоглобін. У крові більшості молюсків і членистоногих купрум використовується замість заліза для транспортування кисню. І хоча купрум відноситься до другої групи токсичності, не має кумулятивних властивостей і є малотоксичним для людини, проте надлишкове надходження купруму в організм веде до відкладення її в тканинах і розвитку бронхіальної астми, захворювання нирок, захворювання печінки, а також до інтоксикації організму [149].

Манган необхідний для утворення кісток, для метаболізму глюкози та ліпідів, впливає на ріст людини, входить до складу ферментних систем, які виконують окисно-відновні реакції внутрішньоклітинного обміну. Проте, його надлишок в організмі людини викликає ураження нервових клітин, нирок, органів кровотворення, призводить до інтоксикації організму та органічних змін [149].

Результатами дослідження стічних вод та осадів стічних вод КП «Івано-Франківськводокотехпром», що проводилися автором та наведені в пунктах 1.1 та 1.4 розділу 1 зафіксовано і купрум і манган: концентрація купруму у стічних водах, що поступають на очистку рівна $1,128 \text{ мг/дм}^3$, мангану – $0,680 \text{ мг/дм}^3$, в пробах осадів з мулових майданчиків концентрація іонів купруму рівна $3,5 \text{ мг/кг}$ осаду, концентрація іонів мангану в пробах з мулових майданчиків – $26,7 \text{ мг/кг}$ осаду.

Дослідження автором проводились атомно-абсорбційним методом на спектрометрі ААС Contr AA 300 з полумєневим атомізатором.

Атомно-абсорбційний метод дослідження базується на властивості вільних атомів поглинати резонансне випромінювання з певною довжиною хвиль, яка притаманна кожному елементу.

В основі принципу роботи спектрометра є атомізація досліджуваної проби, вимірювання оптичної густини атомної пари з подальшим визначенням масової концентрації визначуваних елементів з допомогою градуювальних графіків. Суть методу полягає в тому, що для кількісного визначення використовується здатність атомізованих, тобто звільнених від хімічних зв'язків елементів, селективно поглинати у вузькому діапазоні довжини хвиль емісію збуджених атомів тих самих елементів. Звільнення елементів від хімічних зв'язків, дисоціація, досягається вприскуванням розчину елемента, що аналізується, в полум'я, де іони металу переходять у стан атомної пари.

Механізм атомізації розчину зразка складається з декількох ступенів. Розпилювач перетворює розчин в аерозоль, який подається на пальник і вприскується в полум'я. В полум'ї краплі повинні висохнути, залишок — розплавитись і випаритись, а всі сполуки — дисоціювати до вільних атомів.

Перед визначенням кожного елемента будували градуювальний графік.

Градуювальні розчини готували із стандартних зразків розчинів іонів металів. Проведення вимірювань і розрахунків здійснювали з використанням програми AAS-SPECTR. Статистичну обробку результатів проводили в програмі MS EXCEL.

Дослідження проб води проводили за відповідними методиками, що включали наступні етапи:

- проби води фільтрували через сухий складчастий фільтр «синя стрічка»;
- підкислювали проби нітратною кислотою до рН 2;
- здійснювали вимірювання концентрації іонів металів з одночасним проведенням холостого дослідження.

Для приготування витяжки металів з повітряно-сухих зразків осадів був використаний амонійно-ацетатний буферний розчин з рН рівним 4,8.

Визначення вмісту важких металів в ОСВ проводили за відповідними методиками наступним чином:

- пробу висушеного ОСВ масою 10 г поміщали в конічну колбу місткістю 150 см³, доливали 50 см³ ацетатно-амонійного буферного розчину з рН = 4,8;

- суспензію струшували на ротаторі 1 годину ;
- витяжки фільтрували через сухий складчастий фільтр «біла стрічка», уникаючи переносу осаду на фільтр;
- здійснювали вимірювання концентрації іонів металів в екстракті;
- одночасно проводили холостий аналіз, включаючи усі його стадії.

В отриманому фільтраті визначали елементи атомно-абсорбційним методом.

Приготування ацетатно-амонійного буферного розчину з рН = 4,8:

- в мірну колбу місткістю 1дм³ розчину поміщали 77 г ацетату амонію та 50 см³ льодяної оцтової кислоти, доводили дистильованою водою до мітки. Перемішували та визначали рН розчину, регулюючи реакцію середовища оцтовою кислотою або розчином гідроксиду амонію [150, 151].

2.3 Методики визначення адсорбційної ємності сорбентів щодо купруму та мангану в статичних умовах

2.3.1 Методика проведення фракційного аналізу природного цеоліту

Для досліджень використовували цеоліт природної фракції з розмірами зерен 0,125 мм-1 мм. Наважка цеоліту становила 500 г.

Процес розділення проводили на ситах з отворами діаметром 1 мм, 0,5 мм, 0,125 мм та отримали 4 фракції:

- 1 фракція – діаметр зерен менше 0,125 мм
- 2 фракція – діаметр зерен від 0,125 мм до 0,5 мм
- 3 фракція – діаметр зерен від 0,5 мм до 1 мм
- 4 фракція діаметр зерен більше 1 мм.

2.3.2 Методика приготування стандартних розчинів

Приготування стандартних розчинів проводили із застосуванням державних стандартних зразків складу розчину іонів купруму ДСЗУ 022.47-94 та складу розчину іонів мангану ДСЗУ 022.45-96. ДСЗУ виготовлені у вигляді розчину нітрату купруму та мангану в розчині нітратної кислоти. Атестоване значення ДСЗУ – 1,00мг/см³.

Розрахунки для приготування розчинів необхідних концентрацій проводили виходячи із закону еквівалентів [152].

$$C_1V_1=C_2V_2 \quad (2.1),$$

де C_1 і C_2 – концентрації розчинів;

V_1 і V_2 – об'єми розчинів.

Розчини готували починаючи з найвищої концентрації з наступним розведенням.

2.3.3 Методика визначення рН досліджуваних розчинів

Визначення рН досліджуваних розчинів проводили електрометричним методом, що базується на вимірюванні електрорушійної сили електрометричної комірки, яка складається з вимірювального розчину, скляного вимірювального електроду і електроду порівняння.

Скляний електрод виготовлений зі сплавів силікатів лужних та лужноземельних металів, що у водному розчині гідролізують. На межі поділу фаз скло-розчин іони лужних металів обмінюються на іони гідрогену з розчину та проходять реакції, які визначають потенціал скляного електроду стосовно розчину. Всередині скляного електроду міститься контактний срібний провід, покритий тонким шаром хлориду аргентуму та опущений у стандартний 0,1н розчин хлоридної кислоти. Різниця потенціалів, яка виникає на скляній мембрані є функцією різниці концентрації іонів гідрогену в стандартному і досліджуваному розчині. Потенціал скляного електроду порівнюють з потенціалом стандартного

хлорсрібного електрода порівняння.

В якості вимірювального приладу використовували аналізатор іонів АІ-23 (Україна) зі скляним електродом ЕС-10601.

Діапазон вимірювань рН – від 0 до 14.

Границі допустимої абсолютної похибки при вимірюванні рН $\pm 0,02$. Градування приладу проводили за температури 20°C з використанням стандарт-титрів для рН-метрії, виготовлених відповідно ДСТУ ГОСТ 8.135:2009:

- розчину калію фталієвокислого кислого 0,05 М, рН=4,00;
- розчину калію фосфорнокислого однозаміщеного 0,025 М, рН=6,86;
- розчину натрію тетраборнокислого 0,01 М, рН =9,18.

Для визначення рН розчину необхідно електрод промити дистильованою водою та пробую води, занурити його у досліджувану воду, перемішати розчин, зняти покази значення рН у стані спокою. Після закінчення промити електрод дистильованою водою [153].

2.3.4 Методика визначення іонів купруму у розчині

Визначення концентрації іонів купруму та мангану проводили з допомогою фотоелектричного фотометра КФК-3-01, який призначений для вимірювання коефіцієнтів пропускання, оптичної густини прозорих рідинних розчинів та швидкості її зміни і для визначення концентрації розчинів. В основі роботи приладу закладений принцип порівняння потоку випромінювання, що пройшов через «холосту пробу» по відношенню до потоку випромінювання, що пройшов через досліджуваний розчин.

Прилад відрізняється малою похибкою виміру і високим спектральним розділенням. Застосування дифракційних ґрат і мікропроцесорної системи забезпечує широкий і безперервний спектральний діапазон.

Технічні характеристики:

- діапазон довжин хвиль – 315-990 нм;
- діапазон вимірювання: коефіцієнт пропускання – 0,1-100 %;

- оптична густина – 3-0 D;
- концентрація – 0,001-9999 од. кон;
- основна абсолютна похибка установлення довжини хвилі – не більше 3 нм;
- основна абсолютна похибка фотометра при вимірюванні коефіцієнта пропускання – $\pm 0,5 \%$;
- середнє квадратичне відхилення випадкової складової основної абсолютної похибки фотометра – не більше 0,15 %.

Для визначення іонів купруму використовували методику екстракційно-фотометричного визначення з діетилдітіокарбаматом плюмбуму в поверхневих і стічних водах [154]. Цей метод включає взаємодію розчину купруму з діетилдітіокарбаматом плюмбуму у середовищі тетрахлорметану з утворенням жовто-коричневого діетилдітіокарбамату купруму, розчиненого у шарі органічного розчинника та вимірювання світлопоглинання, пропорційного концентрації купруму при довжині хвилі $\lambda = 430$ нм у кюветах з товщиною шару 50 мм і застосовується для визначення іонів купруму в діапазоні 0,02- 0,06 мг/дм³.

Для проведення вимірювань за методикою готували такі розчини:

- розчин сульфатної кислоти (1:1): змішують рівні об'єми концентрованої сульфатної кислоти та дистильованої води;
- розчин сульфатної кислоти (1:3): один об'єм концентрованої сульфатної кислоти додають з перемішуванням до 3 об'ємів дистильованої води;
- розчин натрій гіпохлориту: 30 г натрій гіпохлориту розчиняли в 1 дм³ води;
- 6М розчин хлоридної кислоти: у мірну колбу, об'ємом 1 дм³ наливають 300 см³ дистильованої води, додають 495 см³ концентрованої хлоридної кислоти, перемішують і доводять дистильованою водою до позначки;
- розчин хлоридної кислоти (1:1): змішували рівні об'єми концентрованої хлоридної кислоти та дистильованої води;
- розчин діетилдітіокарбамату плюмбуму у тетрахлорметані: у ділильну воронку місткістю 500 см³ вміщували 50-100 см³ бідистилляту, додають 0,1 г

плюмбум ацетату, перемішували до розчинення і вносять 0,1 г діетилдітіокарбамату натрію у бідистиляті. Діетилдітіокарбамат плюмбуму утворює білий осад. Доливають 250 см³ тетрахлорметану та збовтували. Водяний шар виливали. Органічний шар фільтрували через сухий паперовий фільтр у мірну колбу об'ємом 500 см³. Доводили об'єм тетрахлорметаном до позначки.

- розчин купрум сульфату, основний розчин, 0,3930 г сульфату міді 5-водної розчиняли у невеликому об'ємі води у 500 см³ мірній колбі, додавали 1 см³ сульфатної кислоти (1:5) і доводили дистильованою водою до позначки.

1 см³ розчину містить 0,2 мг купруму;

- розчин купрум сульфату, робочий розчин (I): 250 см³ основного розчину вливали у мірну колбу місткістю 1 дм³ і доводять дистильованою водою до позначки. Або 5 см³ стандартного зразка поміщали в мірну колбу об'ємом 100 см³ і доводять до позначки дистильованою водою.

1 см³ розчину містить 0,05 мг купруму;

- розчин купрум сульфату, робочий розчин (II): 10 см³ робочого розчину (I) поміщають у мірну колбу об'ємом 500 см³ і бідистильованою водою доводили до позначки. 1 см³ розчину містить 0,001 мг міді.

Для побудови градуовального графіка піпеткою відбирали 0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 см³ робочого розчину (II), доводили кожен розчин до 100 см³ бідистильованою водою та обробляли, як при аналізі проби. Кожний розчин містить відповідно 0; 0,0002; 0,0005; 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,006 мг купруму у пробі.

Оптичну густину вимірювали при довжині хвилі 430 нм у кюветах з товщиною шару 50 мм, порівнюючи з дистильованою водою. Графіки будували у координатах: по осі абсцис вміст купруму – по осі ординат оптична густина розчину і за методом найменших квадратів розраховували параметри лінійних градуовальних характеристик (додаток В). Графік представлений на рис.2.2, значення коефіцієнта кореляції 0,9989 дозволяє з ймовірністю 99 % стверджувати про коректність лінійної залежності, що дозволяє використовувати його для визначення вмісту купруму в досліджуваних розчинах.

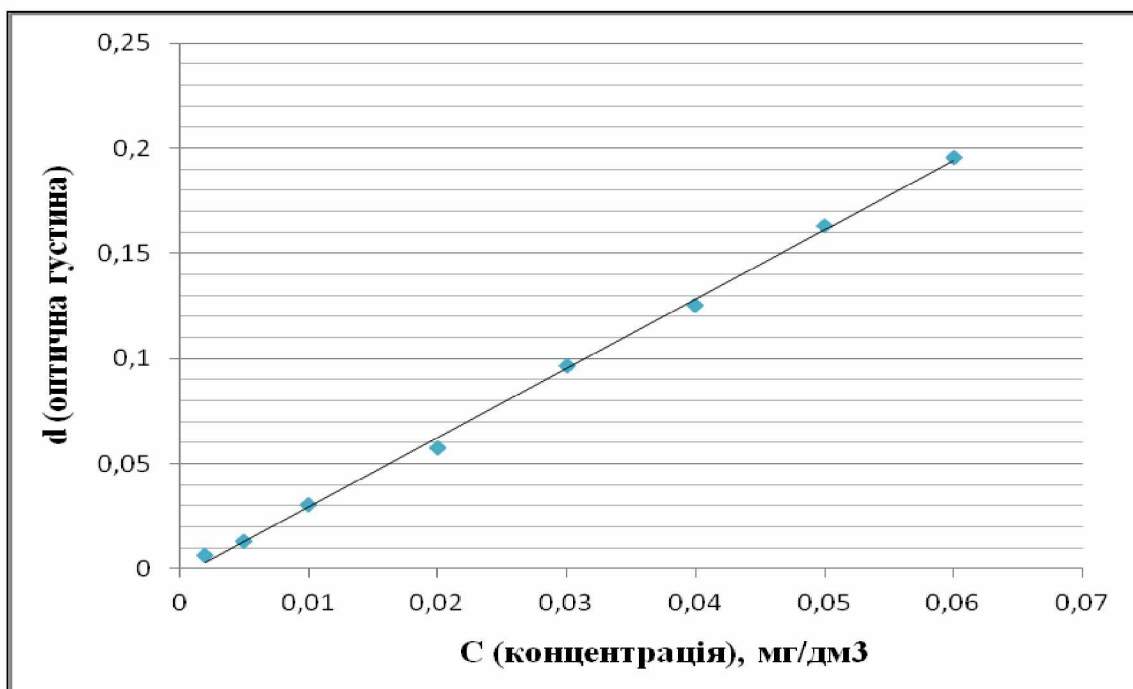


Рисунок 2.2 – Градувальний графік визначення іонів купруму

Для проведення досліджень поміщали по 100 см³ проби у дві ділильні воронки об'ємом 200 см³, додавали по 5 крапель хлоридної кислоти (1:1) і піпеткою додають по 5 см³ розчину діетилдітіокарбамату плюмбуму у тетрахлорметані. Суміш збовтували 2 хвилини.

Після розділення шарів у кювети зливали органічний шар, закривали кришкою і відразу вимірювали світлопоглинання при довжині хвилі $\lambda = 430$ нм, використовуючи кювети з товщиною шару 50 мм у порівнянні з дистильованою водою. Світлопоглинання холостого розчину віднімають.

За градувальним графіком встановлювали середнє значення двох паралельних визначень.

Вміст купруму(II) C, мг/дм³ обчислювали за формулою

$$C = m1000/V \quad (2.2),$$

де m - середнє значення двох визначень по градувальному графіку, мг;

V - об'єм аналізованої проби, см³.

Контроль відтворюваності результатів визначень купруму проводили по розбіжності двох визначень в робочій пробі, за умови виконання визначень двома

операторами.

Рішення про задовільність відтворюваності приймали у випадку додержання умови :

$$|C_1 - C_2| \leq D, D = 2,77 \sigma (\Delta^0) [154] \quad (2.3),$$

де C_1, C_2 – концентрація купруму, отримана двома операторами, мг/дм³;

D – норматив оперативного контролю відтворюваності.

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

C – концентрація купруму у робочій пробі води:

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

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

Рішення про задовільність похибки результату приймалися за умови дотримання співвідношення:

$$\sqrt{(C'' - C - q)^2 + (r C - C')^2} \leq K [154] \quad (2.4),$$

де K – норматив оперативного контролю похибки, розрахований за формулою :

$$K = \Delta_C + 3,31 \sigma (\Delta^0) [154] \quad (2.5)$$

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

Таблиця 2.1 – Значення D та K у деяких точках діапазону [154]

Вміст купруму (II), мг/дм ³	D , мг/дм ³	K , мг/дм ³
0,02	0,004	0,008
0,03	0,006	0,011
0,05	0,007	0,016
0,08	0,0014	0,03

Для визначення іонів купруму з розчинів концентрацій 0,06 мг/дм³ – 10 мг/дм³ застосовували методику йодометричного визначення [84]. В основі визначення лежить реакція:



Для зменшення витрати КІ до розчину купруму (II) додають суміш КІ + КСН. При цьому протікає реакція:



Реакції протікають за методом заміщення, кількість титранту Na₂S₂O₃ еквівалентна кількості I₂, а отже і кількості Cu²⁺.

Для проведення аналізу в колбу з аналізованим розчином Cu²⁺ додавали 10 см³ 1М розчину H₂SO₄, 10 см³ суміші КІ + КСН і титрували розчином натрій тіосульфату до переходу жовто-коричневого забарвлення в солом'яно-жовте. Потім додавали 5 см³ розчину крохмалю, який забарвлює аналізований розчин у синій колір і продовжували титрувати до переходу синього забарвлення в бузкове, спричинене кольором осаду CuSCN. Записували об'єм натрій тіосульфату, витраченого на титрування, і розраховували кількість купруму (II) в розчині з врахуванням молекулярної маси купруму M(Cu²⁺) = 63,54 г/моль [84].

$$X = V_T \cdot N_T \cdot k_T \cdot 63.54 \cdot 1000 / V_{\text{пр}} \quad (2.8),$$

де V_T – об'єм розчину натрій тіосульфату, витрачений на титрування, см³;

N_T – нормальність розчину натрій тіосульфату;

k_T – поправочний коефіцієнт для приведення концентрації до 0,02 N;

63.54 – еквівалент купруму;

V_{пр} – об'єм проби, взятий для титрування, см³.

2.3.5 Методика визначення іонів мангану у розчині

Метод базується на окисленні мангану (II) до перманганат-іону. Окислення проводять у азотнокислому середовищі амонію персульфату в присутності іонів аргентуму як каталізатора. Розчин при цьому набуває рожевого забарвлення [155].

Фотоколориметричним методом вимірюють оптичну густину забарвленого розчину. Оптимальним для вимірювання оптичної густини є використання довжини хвилі $\lambda = 540$ нм. Вимірюванню мангану заважає хром (VI) своїм забарвленням, у його присутності вимірювання оптичної густини для мангану проводять при довжині хвилі $\lambda = 535$ нм. Діапазон вимірювань масових концентрацій мангану становить від $0,005$ мг/дм³ до 20 мг/дм³

За градуовальною характеристикою визначають масову концентрацію мангану в аліквоті проби.

Розрахунковим методом встановлюють масову концентрацію мангану у вихідній пробі.

Для проведення вимірювань готують наступні розчини:

- розчин аргентум нітрату з молярною концентрацією $0,1$ моль/дм³: наважку аргентум нітрату масою $(17,0 \pm 0,1)$ г розчиняючи в 1 дм³ дистильованої води.

- розчин натрій нітрату з масовою часткою 5% : наважку натрій нітрату масою $(5,0 \pm 0,1)$ г розчиняють у воді дистильованій за мірній колбі місткістю 100 см³ і доводять об'єм розчину до позначки такою ж водою.

- вихідний основний розчин мангану з масовою концентрацією 200 мг/дм³: піпеткою відбирають 5 см³ ДСЗУ 022.46-96, поміщають у мірну колбу місткістю 250 см³ і доводять об'єм розчину до позначки водою дистильованою.

- стандартний розчину з масовою концентрацією мангану 10 мг/дм³: піпеткою відбирають 25 см³ основного розчину, поміщають у мірну колбу місткістю 500 см³ і доводять об'єм розчину до позначки водою дистильованою.

Для приготування всіх розчинів використовують дистильовану воду, що не містить органічних речовин. Для цього у круглодонну колбу вміщують 2 дм³ води дистильованої, циліндром додають 20 см³ кислоти нітратної концентрованої, наважку амонію персульфату масою $(2,0 \pm 0,1)$ г, піпеткою 4 см³ розчину аргентум нітрату. Кип'ятять 10 хвилин. Розчин охолоджують.

Для визначення вмісту мангану в досліджуваних розчинах та для побудови градуовальної характеристики 100 см³ розчину поміщають у термостійкий стакан, закривають годинниковим склом і випарюють на електроплитці досуха.

Сухий залишок змочують послідовно 5 см³ сульфатної кислоти та 5 см³ нітратної кислоти концентрованої і знову випарюють досуха.

Стакан охолоджують, додають піпеткою 10 см³ гарячої дистильованої води, розчин підкислюють нітратною кислотою концентрованою до рН 2-3, фільтрують у стакан через фільтр «синя стрічка». Фільтр з осадом промивають водою дистильованою, поки об'єм фільтрату не буде складати приблизно 40 см³.

Піпеткою до фільтрату додають 1 см³ ортофосфатної кислоти концентрованої, нагрівають до кипіння, додають наважку персульфату амонію масою близько 0,1 г і рівномірно кип'ятять, не допускаючи розбрикування розчину, протягом 10 хвилин. Після цього додають 2-3 краплі розчину нітрату срібла, наважку амонію персульфату масою близько 0,1 г і кип'ятять ще 2 хвилини до появи рожевого забарвлення.

Розчин примусово охолоджують, переносять у мірну колбу місткістю 50 см³, об'єм розчину доводять до позначки водою дистильованою. Холосту пробу готують у такий же спосіб, але без додавання стандартного розчину мангану.

Для побудови градуовальної характеристики готували серію розчинів. У мірну колбу місткістю 100 см³ піпеткою відміряли необхідний об'єм стандартного розчину з масовою концентрацією мангану 10 мг/дм³, об'єм розчину доводять до позначки водою дистильованою.

Для побудови градуовальної характеристики готували серію з п'яти градуовальних розчинів масовою концентрацією 0,05, 0,1, 0,15, 0,20, 0,25, 0,40, 0,60, 0,80, 1,0 мг/дм³, відбираючи в мірні колби об'єми стандартного розчину - 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 4,0, 6,0, 8,0, 10,0 см³. Розчини кількісно переносили у термостійкі стакани, закривали годинниковим склом і далі проводили всі етапи для визначення мангану, як вказано вище. Для кожного значення масової концентрації готували серію розчинів.

Оптичну густину градуовальних розчинів вимірювали відразу після завершення процедури їх приготування за допомогою фотоелектроколориметра, використовуючи кювети з товщиною шару 100 мм для концентрацій

0,05 - 0,25 мг/дм³ та кювети з товщиною шару 50 мм для концентрацій 0,25 - 1,0 мг/дм³.

Оптичну густину холостої проби віднімали від оптичної густини градуювальних розчинів.

Графіки будували у координатах: по осі абсцис вміст мангану – оптична густина розчину по осі ординат і за методом найменших квадратів розраховували параметри лінійних градуювальних характеристик (додатки Г, Д). Графік представлений на рис.2.3 побудований для розчинів з концентрацією мангану 0,05-0,25 мг/дм³, значення коефіцієнта кореляції 0,9987 дозволяє з ймовірністю 99 % стверджувати про коректність лінійної залежності, що дозволяє використовувати його для визначення вмісту мангану в досліджуваних розчинах.

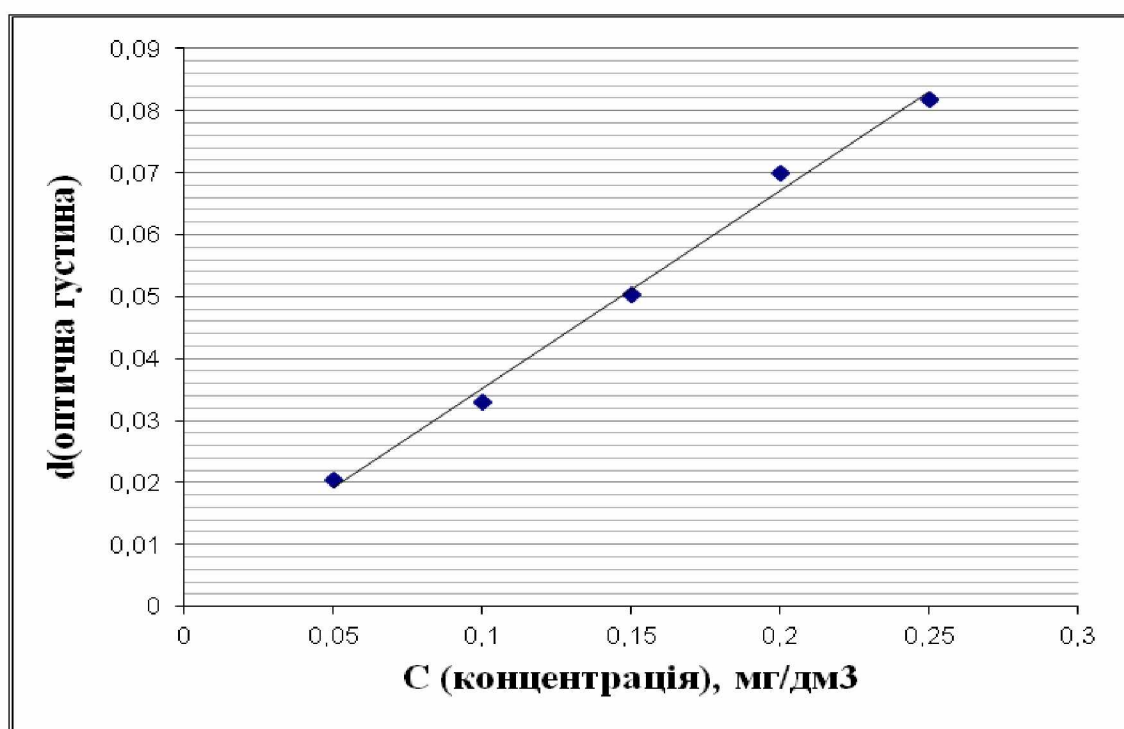


Рисунок 2.3 – Градуювальний графік визначення вмісту мангану для концентрацій 0,05-0,25 мг/дм³

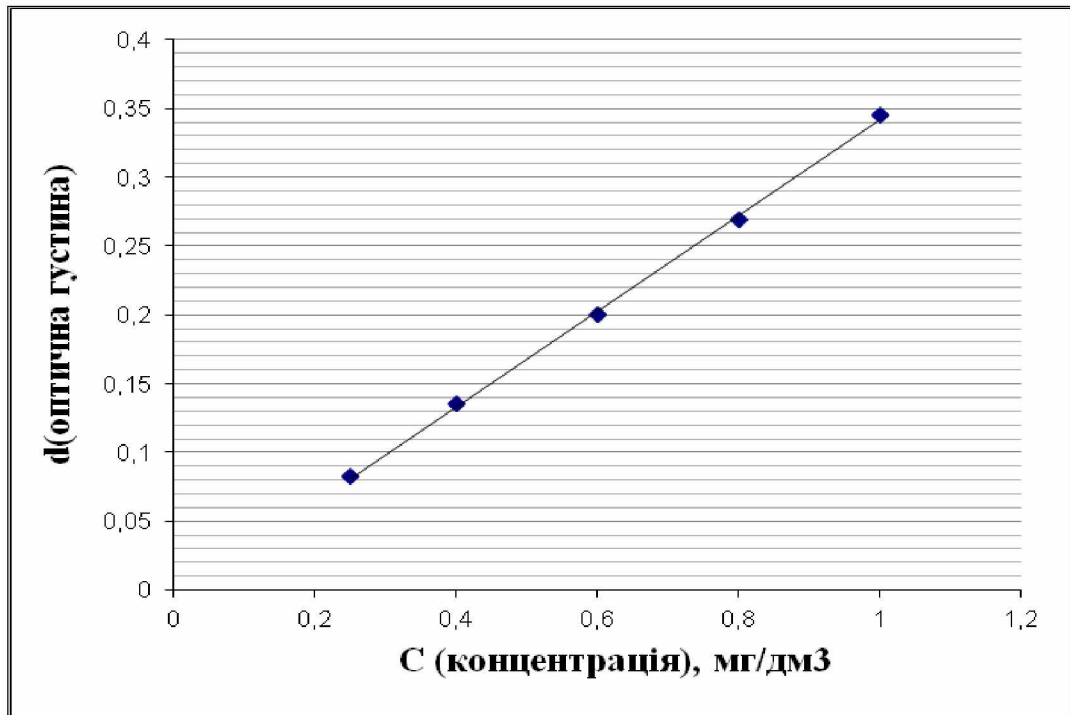


Рисунок 2.4 – Градувальний графік визначення вмісту мангану для концентрацій 0,25-1,0 мг/дм³

Графік представлений на рис.2.4 побудований для розчинів з концентрацією мангану 0,25-1,0 мг/дм³, значення коефіцієнта кореляції 0,9998 дозволяє з ймовірністю 99 % стверджувати про коректність лінійної залежності, що дозволяє використовувати його для визначення вмісту мангану в

Результат одиничного вимірювання масової концентрації мангану у вихідній пробі, C_i , мг/дм³ знаходять за формулою:

$$C_i = \frac{C_{гр(i)} \cdot 100}{V} \quad (2.9),$$

де $C_{гр(i)}$ - масова концентрація мангану у розчині, знайдена за допомогою попередньо розрахованих параметрів градувальної характеристики, мг/дм³;

V – об'єм аліквоти проби, взятий для аналізу, см³;

100 – об'єм мірної колби, яку використовують при встановленні параметрів градувальної характеристики, см³;

Результати вимірювання масової концентрації мангану у вихідній пробі розраховують за формулою (1) як середнє арифметичне результатів двох

паралельних одиничних вимірювань C_1, C_2 [155]:

$$C = \frac{C_1 + C_2}{2} \quad (2.10)$$

відносна розбіжність між якими при довірчій ймовірності 0,95 не перевищує значення нормативу оперативного контролю збіжності, $d_{3\sigma}$, % [155]:

$$\frac{2|C_1 - C_2|}{C_1 + C_2} \leq 0,01 \cdot d_{3\sigma} \quad (2.11)$$

Значення нормативу оперативного контролю збіжності для довірчої ймовірності $P = 0,95$ становлять:

- для діапазону масових концентрацій мангану від 0,005 до 0,05 мг/дм³ включно 80 %;
- для діапазону масових концентрацій мангану від 0,05 до 0,5 мг/дм³ включно 35 %;
- для діапазону масових концентрацій мангану від 0,5 до 20 мг/дм³ включно 5 %.

Похибку результатів вимірювань мангану контролювали за допомогою оперативного контролю відтворюваності

Контроль відтворюваності вимірювань проводять за розходженням результатів двох повторних одиничних вимірювань масової концентрації марганцю у робочій пробі, C_1 і C_2 , виконаних різними виконавцями.

Рішення про задовільність відтворюваності приймають, якщо виконується вимога [155]:

$$\frac{2|C_1 - C_2|}{C_1 + C_2} \leq 0,01 \cdot d_B \quad (2.12)$$

де d_B - норматив оперативного контролю відтворюваності, %.

Норматив оперативного контролю відтворюваності вимірювань складає:

- для діапазону масових концентрацій мангану від 0,005 до 0,05 мг/дм³ включно – 90 %;

- для діапазону масових концентрацій мангану понад 0,05 до 0,5 мг/дм³ включно – 35 %;

- для діапазону масових концентрацій мангану понад 0,5 до 20 мг/дм³ включно – 5 %.

Контроль похибки вимірювань проводять за результатами вимірювання масової концентрації мангану у трьох контрольних зразках, отриманих з однієї проби води [155], а саме:

C - у пробі води, що аналізується, мг/дм³;

C^* - у пробі води, що аналізується, розведеної у r разів (r повинно становити не менше, ніж 1,5), мг/дм³;

C^{**} - у пробі води, що аналізується, із введеною добавкою стандартного розчину виготовленого із ДСЗУ 022.46-96, C_q , мг/дм³, що має складати 50-150 % від масової концентрації мангану у пробі води, що аналізується, мг/дм³.

Рішення про задовільну похибку результатів вимірювань приймають за умови [155]:

$$\sqrt{(C^{**} - C - C_q)^2 + (r \cdot C^* - C)^2} \leq 0,01 \cdot K \cdot C \quad (2.13),$$

де K – норматив оперативного контролю похибки, %.

Норматив оперативного контролю похибки вимірювань, K , складає:

- для діапазону масових концентрацій мангану від 0,005 до 0,05 мг/дм³ включно – 110 %;

- для діапазону масових концентрацій мангану понад 0,05 до 0,5 мг/дм³ включно – 57 %;

- для діапазону масових концентрацій мангану понад 0,5 до 20 мг/дм³ включно – 15 % [155].

2.3.6 Методика визначення ізотерми адсорбції щодо іонів купруму та мангану

Визначення адсорбційної здатності цеоліту проводили на приготовлених із стандартних зразків розчинах Cu^{2+} та Mn^{2+} концентрації 0,05 мг/дм³, 0,1 мг/дм³, 1,0 мг/дм³, 5,0 мг/дм³ та 10,0 мг/дм³ оскільки такі значення концентрацій є найбільш характерними для природних та стічних вод регіону та максимальними із зафіксованих, відповідно до бази даних обласного управління охорони навколишнього природного середовища.

Дослідження адсорбційної здатності цеоліту проводили при температурі $20 \pm 1^{\circ} \text{C}$ за статичних умов.

Як відомо з літературних джерел, процес адсорбції ефективно проходить при низькотемпературному режимі [156,157]. Тому дослідження проводили при температурі 20°C за статичних умов за методикою: у конічні колби поміщали по 1 г сорбенту і 250 см³ розчину з іонами Cu^{2+} та Mn^{2+} .

Отримані розчини перемішували протягом 1 хвилини, закривали та поміщали в термостат на 2 доби при температурі $20 \pm 0,5$. Процес перемішування повторювали через кожних 12 годин.

Через 48 годин від початку досліду розчини фільтрували через беззольний фільтр «синя стрічка» та проводили вимірювання залишкової концентрації досліджуваного іона фотоелектричним фотометром КФК-3-01. При зміні концентрації іонів купруму чи іонів мангану на поверхні розділу фаз тверде тіло - розчин важливим є визначення питомої адсорбційної здатності цеоліту, тобто маси речовини, яка поглинається одиницею маси адсорбенту. Значення цього показника залежить від концентрації адсорбованої речовини біля поверхні адсорбенту, загальної площі цієї поверхні, фізичних та хімічних властивостей адсорбованої речовини і адсорбенту, температурних умов [156].

Для визначення ізотерми адсорбції щодо іонів купруму та мангану встановлена залежність кількості адсорбованої речовини від концентрації при

постійній температурі. Для цього розрахована питома адсорбційну здатність а (мг/г_{адс}). Розрахунки проводили за формулою [45]:

$$a = \frac{[(C_0) - C]}{m} \times W \quad (2.14),$$

де C_0 - початкова концентрація іонів Cu^{2+} та Mn^{2+} в розчині, мг/дм³;
 C – концентрація іонів Cu^{2+} та Mn^{2+} в розчині після контакту з сорбентом, мг/дм³;
 W - об'єм розчину, дм³;
 m - наважка сорбенту, г.

2.3.7 Методика визначення адсорбційної здатності сорбентів щодо купруму та мангану в статичних умовах

Для визначення адсорбційної здатності сорбентів готували із стандартних зразків розчини Cu^{2+} та Mn^{2+} концентрації 0,05 мг/дм³, 0,1 мг/дм³, 1,0 мг/дм³, 5,0 мг/дм³ та 10,0 мг/дм³.

Розчини готували починаючи з найвищих концентрації з наступним розведенням, табл.2.2. Для приготування 2 л основного розчину концентрації 10,0 мг/дм³ в мірну колбу поміщали 20 мл стандартного зразка, в 1 см³ якого знаходиться 1,0 мг купруму чи мангану. З цього розчину готували для досліджень розчини 5,0 мг/дм³, 1,0 мг/дм³, 0,1 мг/дм³, 0,05 мг/дм³: піпеткою набирали 500 см³, 100 см³, 10 см³, 5 см³ в мірні колбу на 1 дм³.

Вміст кожної з проб доводився дистильованою водою до мітки, отримали концентрації 5,0 мг/дм³, 1,0 мг/дм³, 0,1 мг/дм³ та 0,05 мг/дм³.

Таблиця 2.2 – Приготування модульних розчинів

Основний розчин, мг/дм ³	Об'єм основного розчину для розведення, см ³	Концентрація отриманого розчину, мг/дм ³	Наважка сорбенту, г
10	500	5	1
	100	1	1
	10	0,1	1
	5	0,05	1

Подальші дослідження проводили за методиками, вказаними в пп 2.3.4 та 2.3.5, відбираючи для визначень залишкових концентрацій іонів купруму та мангану по 100 см^3 проби.

2.3.8 Експериментальний процес дослідження динаміки сорбції іонів купруму та мангану

Для встановлення динаміки сорбції в часі проводили дослідження з розчинами купруму та мангану концентрації $0,05 \text{ мг/дм}^3$, $0,1 \text{ мг/дм}^3$ та $1,0 \text{ мг/дм}^3$, додаючи в розчин 1 г адсорбенту. Досліджуваний розчин з сорбентом перемішували і проводили визначення залишкової концентрації іонів купруму та мангану через $1, 2, 4, 6, 24$ та 48 годин. Під час досліджень проби зберігали в термостаті при температурі $20 \pm 1^{\circ} \text{ C}$.

Перемішування розчинів проводили протягом 1 хвилини на магнітній мішалці ММ-5, призначеній для перемішування і підігріву неагресивних і агресивних водних розчинів. В основі роботи мішалки закладений принцип передачі руху від магніту, що обертається до магнітного стержня за допомогою магнітного поля. Магнітний стержень герметично покритий тефлоновою оболонкою для запобігання корозії і хімічній реакції з розчинами. Швидкість обертання магнітного стержня регульована і становила 400 об/хв . Конструкція мішалки забезпечувала перемішування при температурі $20 \pm 1^{\circ} \text{ C}$. Експериментальний процес дослідження динаміки сорбції іонів купруму і мангану на магнітній мішалці представлено на рис. 2.5.



Рисунок 2.5 – Експериментальний процес дослідження динаміки сорбції іонів купруму і мангану на магнітній мішалці

2.4 Методи отримання модифікуючої добавки, біосорбенту та визначення їх характеристик

Модифікуючу добавку отримували з осадів стічних вод в муфельній печі. Для цього свіжовідібрані осади поміщалися у фарфорову чашку та висушувалися у сушильній шафі до відносної вологості 30 %, а потім спалювалися при температурі 400⁰С в муфельній печі.

Для отримання біосорбенту відбиралися свіжі осади стічних вод масою 50 г. Відібрані зразки поміщалися у фарфорову чашку та висушувалися у сушильній шафі до відносної вологості 30 %. Підготовлений висушений осад поміщали у реактор піролізу. Герметично закритий реактор поміщався в спеціально обладнану муфельну піч та нагрівався до температури 600⁰С. Під час нагріву здійснювався постійний контроль тиску та температури в реакторі. Тиск вимірювався завдяки манометру, що кріпився до газовивідної трубки реактора.

Температура замірялася за допомогою вбудованої в муфельну піч термопари. Час піролізу складав 2 години, отриманий біосорбент зображено на рис.2.7

Пристрій для піролізу представлений на рис. 2.6.



Рисунок 2.6 – Пристрій для отримання біосорбенту



Рисунок 2.7 – Біосорбент, отриманий термічним піролізом

Процес піролізу повністю знешкоджує важкі метали за рахунок переведення їх сполук у нелеткі і водонерозчинні форми. Піролізу піддаються всі токсичні складові ОСВ, тому викиди в атмосферу не містять шкідливих домішок.

Температурний діапазон забезпечує оптимальні умови для такого переходу, причому підвищення температури недоцільно з точки зору утворення летких фаз оксидів металів, а при зменшенні температури не відбувається розкладання органічних сполук, небезпечних з екологічної точки зору.

Після закінчення процесу піролізу визначалася питома площа поверхні, біосорбенту, що утворилася.

Аналіз питомої площі поверхні азоту здійснювався за допомогою аналізатора Quantachrome Autosorb NOVA 2200e за методом низькотемпературної адсорбції. У його основі лежить вимірювання питомої поверхні об'ємним сорбційним методом. Так, якщо помістити порошкоподібні пористі матеріали у замкнену посудину, яка заповнена газом з певним тиском, то матеріал почне адсорбувати газ. При цьому його маса буде зростати, а тиск газу відповідно падати. Через якийсь проміжок часу тиск та маса перестануть змінюватися. При відомих масах та об'ємах посудини і досліджуваної речовини, а також зміною тиску за рівнянням для ідеальних газів можна розрахувати кількість газу, що адсорбувався. Найбільше поширення наразі має адсорбція азоту при температурі його кипіння 77 К. Для визначення питомої поверхні дослідного зразка ($S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$) визначається ємність моношару газу, що адсорбувався на поверхні даного матеріалу товщиною в одну молекулу.

Кількісний та якісний склад модифікуючої добавки і біосорбенту дослідили на приладі EXPERT 3L. Прилад визначає масові частки хімічних елементів у зразках довільної форми і невідомого складу без зміни калібрування і повторного настроювання.

В основі роботи приладу є метод енергодисперсного рентгенофлуоресцентного аналізу речовин, який дає можливість визначити склад шару речовин об'єкта, що аналізується товщиною від 10 мкм до 1 мм в залежності від щільності і складу шару.

Принцип роботи приладу базується на аналізі спектрів флуоресценції. Атоми досліджуваних речовин під впливом іонізуючого високоенергетичного випромінювання переходять в збуджений стан і електрони близькі до ядра атома виходять зі своїх орбіталей, при цьому електрони з вищих енергетичних орбіталей займають їх місце, виділяючи при цьому фотони – характерне флуоресцентне випромінювання, тобто відбувається емісія випромінювання з меншою енергією за поглинуту.

За допомогою детекторів реєструють спектр флуоресценції і за положенням максимумів у спектрі випромінювання можна провести якісний елементний аналіз, а за їх величиною з допомогою стандартних зразків, дослідити кількісний вміст [83].

Висновки до розділу 2

1 Представлена схема експериментальних досліджень, вказані об'єкти досліджень та предмет досліджень.

2 Обґрунтовано необхідність очищення стічних вод від іонів купруму та мангану, враховуючи токсикологічні характеристики та гранично-допустимі концентрації цих іонів в природних водах.

3 Вибрано та описано методики експериментальних досліджень - визначення фракційного складу цеоліту, приготування стандартних розчинів, визначення рН розчинів, визначення іонів купруму та мангану, визначення питомої адсорбційної здатності природного цеоліту щодо купруму та мангану.

4 Розроблено методику одержання модифікуючої добавки та біосорбенту термічним піролізом осадів стічних вод та описано методику визначення його питомої площі поверхні.

Матеріали 2 розділу висвітлено у роботах автора [162, 164, 165, 174, 175].

3 ВСТАНОВЛЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ СОРБЦІЇ ІОНІВ КУПРУМУ ТА МАНГАНУ ПРИРОДНИМ ЦЕОЛІТОМ ТА БІОСОРБЕНТОМ

3.1 Експериментальні дослідження кінетики сорбції іонів купруму та мангану

3.1.1 Фракційний склад цеоліту

Природний цеоліт Сокирницького родовища – це суміш твердих частинок різних розмірів. Ефективність його використання в якості сорбента залежить від питомої поверхні та від ємності і різний діаметр частинок по різному впливатиме на статичні та кінетичні дослідження і встановлювати їх закономірності. Для встановлення кількісного складу кожної фракції були проведені гранулометричні дослідження методом розсіювання [158, 159].

Для досліджень використовували цеоліт природної фракції з розмірами зерен 0,125 мм-1 мм. Процес розділення проводили на ситах з отворами діаметром 1 мм, 0,5 мм, 0,125 мм та отримали 4 фракції: 1 фракція – $d_z < 0,125$ мм, 2 фракція – d_z від 0,125 мм до 0,5 мм, 3 фракція – d_z від 0,5 мм до 1 мм і четверта фракція діаметр зерен > 1 мм.

Наважка цеоліту становила 500 г. Після розсіювання отримано такі значення маси цеоліту:

- $d_z > 1$ мм – 10,33 г;
- d_z 0,5 мм - 1 мм – 22,75 г;
- d_z 0,125 мм - 0,5 мм – 286 г;
- $d_z < 0,125$ мм – 180,92.

Для побудови діаграми розподілу цеоліту за фракціями знаходимо співвідношення $M_{\text{фр}}/M$:

- d_z цеоліту $< 0,125$ мм: $(180,92:500) = 0,362$
- d_z цеоліту 0,125 мм - 0,5мм: $(286:500) = 0,572$

- дз цеоліту 0,5 мм - 1мм: $(22,75:500) = 0,045$

- дз цеоліту > 1 мм: $(10,33:500) = 0,021$

У відсотковому співвідношенні маса цеоліту з розміром зерен менше 0,125 мм становить $(180,98:500) \times 100 = 36,2\%$, маса цеоліту з розміром зерен від 0,125 мм до 0,5 мм - $(286:500) \times 100 = 57,2\%$, маса цеоліту з розміром зерен від 0,5 мм до 1 мм - $(22,75:500) \times 100 = 4,5\%$, маса цеоліту з розміром зерен більше 1 мм – $(10,33:500) \times 100 = 2,1\%$ [158,160,161].

За отриманими даними будемо діаграму розподілу цеоліту за фракціями, рис.3.1.

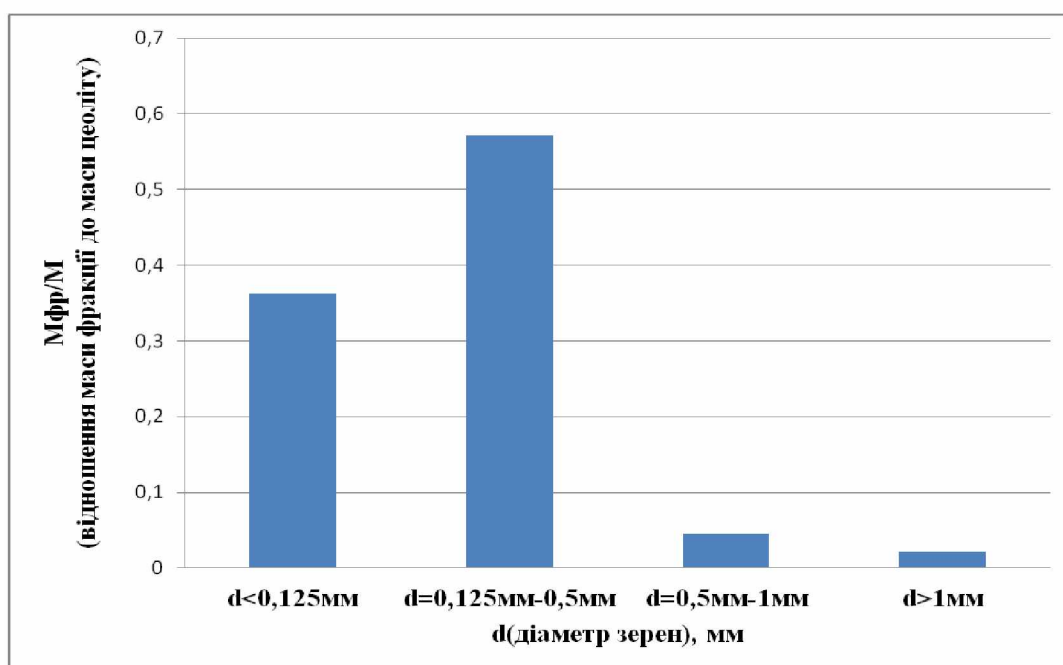


Рисунок 3.1 – Діаграма розподілу цеоліту за фракціями

Отримані результати вказують на те, що основою цеоліту є фракція з діаметром зерен від 0,125 мм до 0,5 мм.

3.1.2 Визначення адсорбційної здатності цеоліту

Визначення адсорбційної здатності цеоліту проводили на приготовлених із стандартних зразків розчинах Cu^{2+} та Mn^{2+} концентрацій $0,05 \text{ мг/дм}^3$,

0,1 мг/дм³, 1,0 мг/дм³, 5,0 мг/дм³ та 10,0 мг/дм³ відповідно до методик, описаних в розділі II пп 2.3.4 та 2.3.5.

Вибір концентрацій модельних розчинів обґрунтований наступним чином. Найнижчу концентрацію для досліджень взято 0,05 мг/дм³, оскільки очисні споруди КП «Івано-Франківськводокотехпром» саме до такої концентрації очищають стічні води, концентрації 0,1 мг/дм³ і 1,0 мг/дм³ є граничнодопустимими для іонів мангану та купруму відповідно до Санітарних правил і Норм охорони поверхневих вод від забруднення для комунально-побутової категорії зворотних вод. Високі ж концентрації розглядалися як можливі теоретично і досліджувалися з метою ймовірної кризової ситуації.

З приготовленими розчинами проведено дослідження ефективності сорбції зернами цеоліту різного діаметру, використовуючи для кожного дослідження 1 г сорбенту. Об'єм досліджуваних розчинів становив 250 см³.

Також, крім визначення залишкових концентрацій іонів купруму та мангану було заміряно рН вихідного розчину та рН фільтратів, яке для розчину з іонами купруму становило 3,05 та 3,43, а для іонів мангану – 2,98 та 3,27.

Дані досліджень представлені в таблицях 3.1-3.2.

Такі ж досліді проводилися і з 2 г сорбенту. Встановлено, що використання 2 г сорбенту недоцільно, так як в досліджуваних розчинах утворюється незначна муть, яка заважає визначенню залишкової концентрації іонів купруму та мангану і тому всі досліді проводилися з 1 г адсорбенту. Фракції цеоліту з діаметром зерен менше 0,125 мм також не використовувалась для досліджень, оскільки розчини після додавання зерен цієї фракції були мутними та не освітлювалися.

Аналіз даних таблиць 3.1 та 3.2 підтверджує, що зерна цеоліту розміром від 0,125 мм до 0,5 мм найефективніше адсорбують іони купруму та мангану і для подальших досліджень використовували саме цю фракцію цеоліту.

Таблиця 3.1 – Сорбція цеолітом іонів купруму в залежності від діаметру зерен цеоліту за 48 годин

№ п/п	Концентрація іонів Cu^{2+} у вихідному розчині, мг/дм^3	Залишкова концентрація іонів Cu^{2+} в розчині, мг/дм^3			
		цеоліт всіх фракцій	діаметр зерен цеоліту 0,125-0,5 мм	діаметр зерен цеоліту 0,5-1 мм	діаметр зерен більше 1 мм
1	0,05	0	0	0	0
2	0,1	0	0	0	0
3	1,0	0,093	0,025	0,22	0,36
4	5,0	2,69	2,54	2,73	2,91
5	10,0	7,37	7,24	7,42	7,59

Аналіз отриманих даних підтверджує, що 1 г цеоліту з діаметром зерен 0,125-0,5 мм за 48 годин повністю адсорбує іони купруму з розчинів концентрацій 0,05 мг/дм^3 та 0,1 мг/дм^3 . Концентрація іонів купруму 1,0 мг/дм^3 через 48 годин зменшилася на 97,5 %, концентрація 5,0 мг/дм^3 зменшилася на 49,2 %, а концентрація 10,0 мг/дм^3 зменшилася на 27,6 %.

Таблиця 3.2 – Сорбція цеолітом іонів мангану в залежності від діаметру зерен цеоліту за 48 годин

№ п/п	Концентрація іонів Mn^{2+} у вихідному розчині, мг/дм^3	Залишкова концентрація іонів Mn^{2+} в розчині, мг/дм^3			
		цеоліт всіх фракцій	діаметр зерен цеоліту 0,125-0,5 мм	діаметр зерен цеоліту 0,5-1 мм	діаметр зерен більше 1 мм
1	0,05	0	0	0	0
2	0,1	0	0	0	0
3	1,0	0,56	0,41	0,71	0,79
4	5,0	3,70	3,58	3,79	3,88
5	10,0	8,54	8,38	8,63	8,75

Аналіз даних, отриманих при проведенні дослідів з адсорбцією іонів мангану підтверджує, що 1 г цеоліту з діаметром зерен 0,125-0,5 мм за 48 годин повністю адсорбує іони Mn^{2+} з розчинів концентрацій 0,05 мг/дм^3 та 0,1 мг/дм^3 . Концентрація іонів мангану 1,0 мг/дм^3 за 48 годин зменшилася на

59 %, концентрація $5,0 \text{ мг/дм}^3$ зменшилася на 28,4 %, а концентрація $10,0 \text{ мг/дм}^3$ зменшилася на 16,2 % [162].

Порівняльний аналіз даних з таблиць 3.1 і 3.2 вказує на те, що більш ефективним є використання цеоліту для адсорбції іонів купруму. Очевидно, що поглинання іонів важких металів зростає з ростом атомної маси та зменшенням радіуса іона. Так, атомна маса іонів купруму рівна $63,546 \text{ а.о.м.}$, радіус іона 72 пм , атомна маса іонів мангану – $54,93855 \text{ а.о.м.}$, радіус іона 80 пм [163], тобто в іонів купруму більша атомна маса і менший радіус і саме тому вони легше адсорбуються цеолітом.

3.1.3 Визначення динаміки адсорбційної здатності цеоліту

Для встановлення динаміки адсорбції в часі проводили дослідження з розчинами купруму та мангану концентрації $0,05 \text{ мг/дм}^3$, $0,1 \text{ мг/дм}^3$ та 1 мг/дм^3 , додаючи в розчин 1 г адсорбенту з діаметром зерен $0,125 \text{ мм} - 0,5 \text{ мм}$.

Досліджуваний розчин з адсорбентом перемішували і проводили визначення залишкової концентрації іонів купруму та мангану через 1, 2, 4, 6, 24 та 48 годин. Мінімальний час дослідження сорбції становив 1 годину, оскільки такий термін необхідний для освітлення розчину і проведення правильного процесу фільтрування розчинів [164]. Результати досліджень наведені в таблицях 3.3, 3.4.

Таблиця 3.3 – Сорбція цеолітом іонів купруму та мангану з розчинів концентрації $0,05 \text{ мг/дм}^3$, $0,1 \text{ мг/дм}^3$ за одну годину

Іони металів	Концентрація іонів у вихідних розчинах, мг/дм^3	Залишкова концентрація іонів, мг/дм^3
Cu^{2+}	0,05	0,0
	0,1	0,0
Mn^{2+}	0,05	0,0
	0,1	0,0

При визначення залишкової концентрації іонів через 1 годину з розчинів концентрації $0,05 \text{ мг/дм}^3$, $0,1 \text{ мг/дм}^3$ встановлено, що іони купруму та мангану протягом години повністю адсорбуються цеолітом.

Зменшення часу сорбції неможливе, оскільки розчин з цеолітом після перемішування освітлюється за одну годину і тільки тоді його можна використовувати для визначень залишкової концентрації іонів купруму та мангану.

Таблиця 3.4 – Динаміка сорбції цеолітом іонів купруму та мангану з розчину концентрації $1,0 \text{ мг/дм}^3$

№ дослідів	Час адсорбції іонів Cu^{2+} та Mn^{2+} , год	Залишкова концентрація іонів Cu^{2+} , мг/дм^3	Ступінь сорбції іонів Cu^{2+} , S, %	Залишкова концентрація іонів Mn^{2+} , мг/дм^3	Ступінь сорбції іонів Mn^{2+} , S, %
1	1	0,310	69,0	0,990	1,0
2	2	0,290	71,0	0,990	1,0
3	4	0,275	72,5	0,980	2,0
4	6	0,260	74,0	0,802	19,8
5	24	0,200	80,0	0,650	35,0
6	48	0,025	97,5	0,410	59,0

За отриманими даними будуюмо графік залежності ступеня сорбції іонів купруму та мангану від часу їх адсорбції цеолітом, $s = f(t)$, рис.3.2.

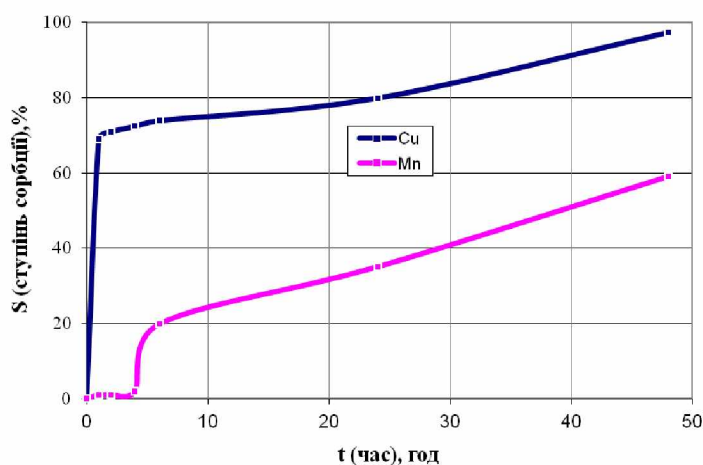


Рисунок 3.2 – Динаміка сорбції іонів купруму та мангану цеолітом з розчину концентрації $1,0 \text{ мг/дм}^3$

Результати досліджень вказують, що сорбція – це поступовий процес, який найактивніше проходить в першу годину, коли сорбується 69 % іонів Cu^{2+} , а через 48 годин – 97,5 % іонів Cu^{2+} , тобто цеоліт адсорбує майже всі іони купруму.

Аналіз отриманих даних показує, що сорбція іонів мангану проходить важче. В перші дві години концентрація іонів не змінюється, через 24 години сорбується тільки 35 % іонів мангану, а через 48 годин – всього 59 %.

Таким чином, встановлена можливість використання цеоліту Сокирницького родовища для очищення природних та стічних вод від іонів купруму та мангану. Оптимальним часом адсорбції для розчинів низьких концентрації є одна година, протягом якої цеолітом повністю адсорбуються іони купруму та мангану. Адсорбція іонів з більш концентрованих розчинів проходить за 48 годин, при чому іони мангану адсорбуються важче, ніж іони купруму [165].

3.1.4 Визначення ізотерм адсорбції цеолітом іонів купруму та мангану

При зміні концентрації іонів купруму чи іонів мангану на поверхні розділу фаз тверде тіло - розчин важливим є визначення питомої адсорбційної здатності цеоліту, тобто маси речовини, яка поглинається одиницею маси адсорбенту. Значення цього показника залежить від концентрації адсорбованої речовини біля поверхні адсорбенту, загальної площі цієї поверхні, фізичних та хімічних властивостей адсорбованої речовини і адсорбенту, температурних умов [45].

З цих умов найбільш важливим для отримання позитивного результату є те, що основною характеристикою цеоліту є катіонообмінні властивості та висока ємність, тобто відношення сумарного об'єму пор до загального об'єму адсорбенту, його питома поверхня, визначена за водою, становить $59 \text{ м}^2/\text{г}$ [166].

Дослідження адсорбції цеолітом іонів купруму та мангану проводили за статистичних умов при температурі $20 \pm 1^\circ \text{C}$.

Питому адсорбційну здатність a ($\text{мг}/\text{г}_{\text{адс}}$) розраховували за формулою, наведеною в розділі II п.2.3.6 № 2.14 [45].

Розрахунки питомої адсорбційної здатності цеоліту для розчинів іонів Cu^{2+} концентрації $0,05 \text{ мг/дм}^3$, $0,1 \text{ мг/дм}^3$, 1 мг/дм^3 , 5 мг/дм^3 та 10 мг/дм^3 :

$$a_1 = \frac{0,05 - 0}{1} \times 0,250 = 0,0125$$

$$a_2 = \frac{0,1 - 0}{1} \times 0,250 = 0,0250$$

$$a_3 = \frac{1,0 - 0,025}{1} \times 0,250 = 0,243$$

$$a_4 = \frac{5,0 - 2,54}{1} \times 0,250 = 0,615$$

$$a_5 = \frac{10,0 - 7,24}{1} \times 0,250 = 0,690$$

За отриманими результатами побудована ізотерма адсорбції, крива залежності кількості адсорбованої речовини від концентрації за постійної температури, $a = f(c)$, рис.3.3.

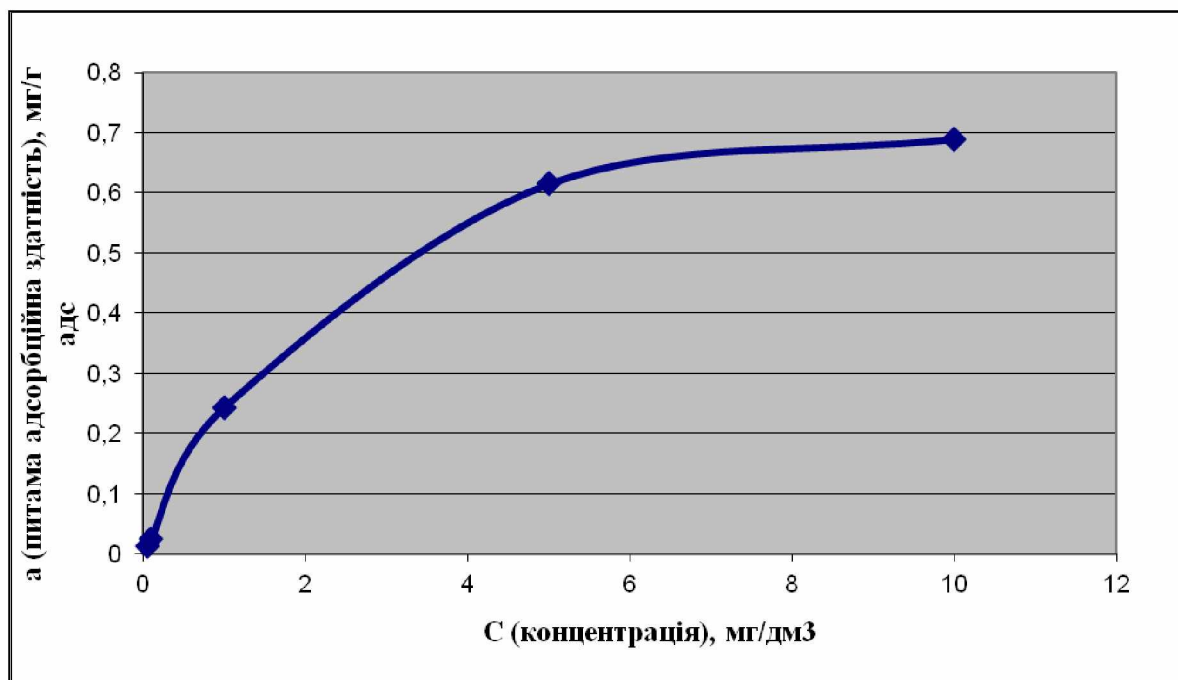


Рисунок 3.3 – Ізотерма адсорбції цеолітом іонів купруму

Розрахунки питомої адсорбційної здатності цеоліту для розчинів іонів Mn^{2+} концентрації $0,05 \text{ мг/дм}^3$, $0,1 \text{ мг/дм}^3$, $1,0 \text{ мг/дм}^3$, $5,0 \text{ мг/дм}^3$ та $10,0 \text{ мг/дм}^3$:

$$a_1 = \frac{0.05 - 0}{1} \times 0.250 = 0.0125$$

$$a_2 = \frac{0.1 - 0}{1} \times 0.250 = 0.0250$$

$$a_3 = \frac{1.0 - 0.41}{1} \times 0.250 = 0.1475$$

$$a_4 = \frac{5.0 - 3.58}{1} \times 0.250 = 0.355$$

$$a_5 = \frac{10.0 - 8.38}{1} \times 0.250 = 0.405$$

За отриманими результатами побудована ізотерма адсорбції, крива залежності кількості адсорбованої речовини від концентрації за постійної температури, $a = f(c)$, рис.3.4

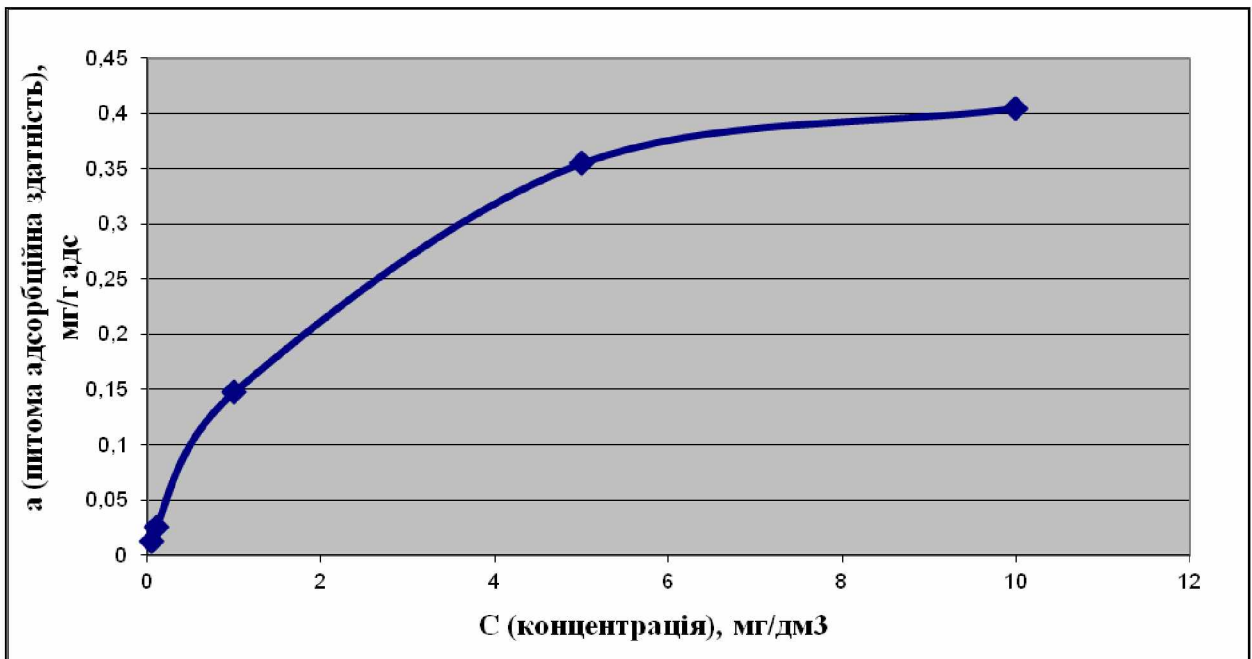


Рисунок 3. 4 – Ізотерма адсорбції цеолітом іонів мангану

Для визначення питомої адсорбційної здатності зерен цеоліту різного діаметру проводимо розрахунки та побудову ізотерми адсорбції для кожної фракції, рис.3.5, 3.6.

Значення цього показника для розчинів концентрації $0,05 \text{ мг/дм}^3$ та $0,1 \text{ мг/дм}^3$ у всіх фракціях однакове і рівне $0,0125$ і $0,0250$, оскільки іони купруму і мангану адсорбуються повністю зернами цеоліту всіх фракцій.

Розрахунки питомої адсорбційної здатності цеоліту для розчинів іонів Cu^{2+} концентрації $1,0 \text{ мг/дм}^3$, $5,0 \text{ мг/дм}^3$ та $10,0 \text{ мг/дм}^3$:

1- вихідний сорбент

$$a_3 = \frac{1.0 - 0.093}{1} \times 0.250 = 0.227$$

$$a_4 = \frac{5.0 - 2.69}{1} \times 0.250 = 0.5775$$

$$a_5 = \frac{10.0 - 7.37}{1} \times 0.250 = 0.6575$$

2- зерна цеоліту діаметром 0,5-1 мм:

$$a_3 = \frac{1.0 - 0.22}{1} \times 0.250 = 0.195$$

$$a_4 = \frac{5.0 - 2.73}{1} \times 0.250 = 0.5675$$

$$a_5 = \frac{10.0 - 7.42}{1} \times 0.250 = 0.645$$

3- зерна цеоліту діаметром більше 1 мм:

$$a_3 = \frac{1.0 - 0.36}{1} \times 0.250 = 0.160$$

$$a_4 = \frac{5.0 - 2.91}{1} \times 0.250 = 0.5225$$

$$a_5 = \frac{10.0 - 7.59}{1} \times 0.250 = 0.603$$

Розрахунки питомої адсорбційної здатності цеоліту для розчинів іонів Mn^{2+} концентрації $1,0 \text{ мг/дм}^3$ та $5,0 \text{ мг/дм}^3$:

1-вихідний сорбент

$$a_3 = \frac{1 - 0.56}{1} \times 0.250 = 0.11$$

$$a_4 = \frac{5.0 - 3.70}{1} \times 0.250 = 0.325$$

$$a_5 = \frac{10.0 - 8.54}{1} \times 0.250 = 0.365$$

2- зерна цеоліту діаметром 0,5-1 мм:

$$a_3 = \frac{1.0 - 0.71}{1} \times 0.250 = 0.0725$$

$$a_4 = \frac{5.0 - 3.79}{1} \times 0.250 = 0.3025$$

$$a_5 = \frac{10.0 - 8.63}{1} \times 0.250 = 0.343$$

3- зерна цеоліту діаметром більше 1 мм:

$$a_3 = \frac{1.0 - 0.79}{1} \times 0.250 = 0.0525$$

$$a_4 = \frac{5.0 - 3.88}{1} \times 0.250 = 0.280$$

$$a_5 = \frac{10.0 - 8.75}{1} \times 0.250 = 0.313$$

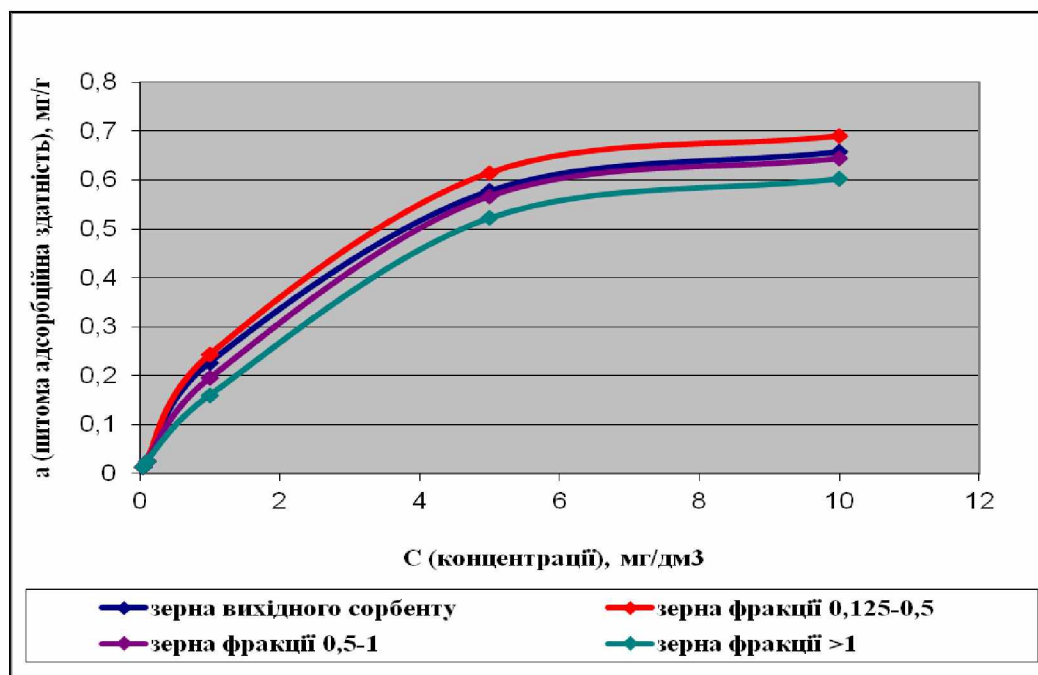


Рисунок 3.5 – Залежність адсорбції іонів Cu^{2+} цеолітом від розмірів його зерен

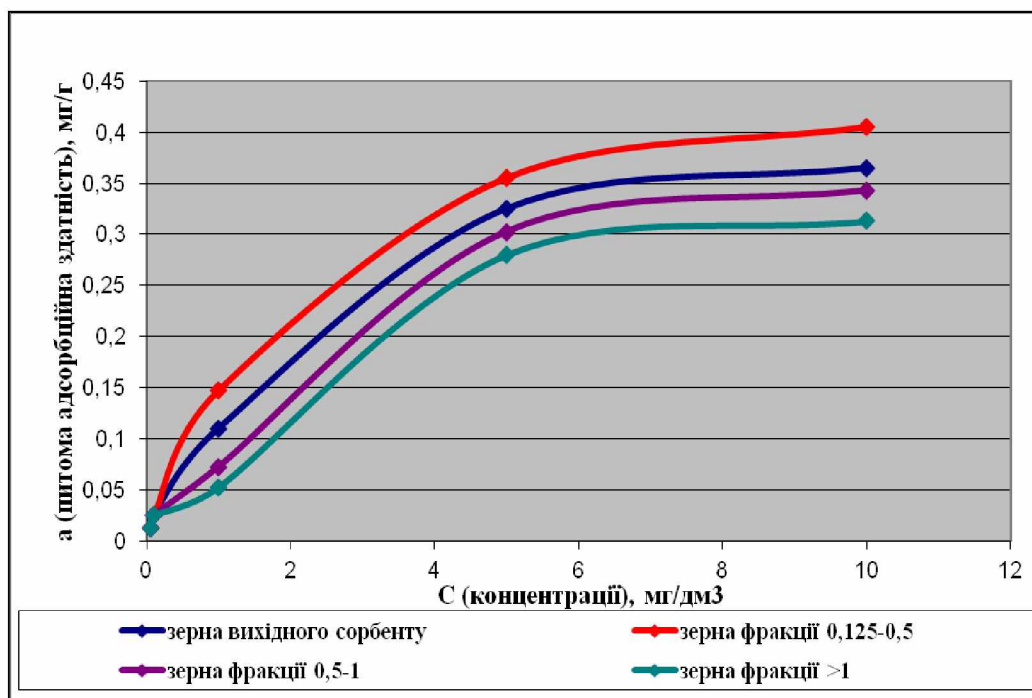


Рисунок 3.6 – Залежність адсорбції іонів Mn^{2+} цеолітом від розмірів його зерен

Отримані залежності підтверджують високу селективність цеоліту по відношенню до іонів купруму і значну селективність щодо іонів мангану. Аналіз сорбційної ємності цеоліту по відношенню до іонів купруму та мангану в залежностей від розміру його зерен вказує на те, що найбільш ефективною є фракція зерен розміром 0,125-0,5 мм.

Ізотерми адсорбції як для Cu^{2+} так і для Mn^{2+} мають досить круту форму і це свідчить про те, що цеоліт має розвинену систему мікропор та ультрамікропор. У мікропористих адсорбентів спостерігається так званий ефект «сита», який полягає в тому, що адсорбуватися в мікропорах можуть тільки ті молекули, розмір яких менший або рівний радіусу пор [167].

Пологість лінії свідчить про те, що ізотерма належить перехідно-пористому або макропористому сорбенту [168].

В інтервалі концентрацій 0,05 мг/дм³- 1,0 мг/дм³ сорбція проходить досить активно, про що свідчить зміна рН середовища в лужну сторону у зв'язку з наявністю у розчині обмінних катіонів, деякі обмінні катіони частково утворили комплексні сполуки з іонами Cu^{2+} та Mn^{2+} .

В інтервалі концентрацій $5,0 \text{ мг/дм}^3$ – $10,0 \text{ мг/дм}^3$ сорбція знижується, очевидно частина обмінних іонів перебуває у стані рівноваги з іонами Na^+ і K^+ , що перейшли у розчин.

Перенесення речовин в структурі, яка пронизана системою порожнин, в певній мірі залежить від їхньої форми та розміру. Хоча теоретично клиноптилоліт має однорідну структуру пористого простору, проте на практиці трапляються випадки, коли система порожнин розміщена хаотично. Процес іонного обміну ускладнюється ще й наявністю домішок у складі цеоліту. Іноді їх кількість може становити 30 % [169].

Адсорбція на мікропористих адсорбентах також відрізняється рядом характерних тільки для неї особливостей:

- розміри мікропор співмірні з розмірами молекул;
- молекули адсорбуються вздовж пори і взаємодіють між собою;
- молекули кожного з шарів мають безпосередній контакт зі стінками пори.

Якщо розміри пори і молекули є співмірні, то спостерігається різке збільшення адсорбції в області низьких концентрацій. Селективність мікропористих адсорбентів є високою, завдяки тому, що майже всі молекули адсорбату безпосередньо взаємодіють з поверхнею адсорбенту [170].

За формою отримана ізотерма адсорбції відноситься до ізотерм I типу відповідно до класифікації Брунауера, Демінга, Демінга і Теллера і описується теорією мономолекулярної адсорбції Ленгмюра [171- 174]:

- адсорбція має локалізований характер, тобто, молекули адсорбату (речовини) не можуть рухатися по поверхні, оскільки зв'язані з молекулами адсорбенту силами фізичної природи;

- адсорбція відбувається не на всій поверхні, а тільки на активних (адсорбційних) центрах. Кожний активний центр утримує тільки одну адсорбовану молекулу, тому на поверхні адсорбенту утворюється мономолекулярний шар адсорбату;

- адсорбційний процес перебуває в динамічній рівновазі зі зворотним процесом (десорбцією). Встановлення адсорбційної рівноваги – це результат

притягання молекул адсорбату до адсорбенту та теплового руху молекул. Коли швидкість адсорбції та десорбції зрівняється настає стан динамічної рівноваги;

- мономолекулярна адсорбція відбувається за рахунок фізичної адсорбції при невеликих тисках і температурах, а також внаслідок хемосорбції [171].

Ізотерми адсорбції іонів Cu^{2+} та Mn^{2+} вказують на те, що проходить процес перерозподілу компонентів системи між поверхневим шаром та об'ємною фазою. При цьому відбувається концентрування розчиненої речовини на межі поділу фаз. Рушійною силою у компонентів між об'ємом і поверхневим шаром є вирівнювання їх хімічних потенціалів в об'ємі та у поверхневому шарі.

Оскільки іонів купруму та мангану в області низьких концентрацій поглинаються цеолітом повністю, то значить у цьому випадку іони металів зв'язуються з адсорбентом міцними хімічними зв'язками, внаслідок чого адсорбовані молекули втрачають рухливість, тобто проходить хемосорбція.

Керуючись загальними принципами утворення комплексних сполук [163] та відповідно до структури цеоліту можна передбачити утворення комплексних солей $\text{M}_2(\text{Cu}(\text{SO}_4)_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{M}_2(\text{Mn}(\text{SO}_4)_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, де M_2 – лужні метали (Na, K), які присутні в структурі клиноптилоліту.

Отримана ізотерма адсорбції описується рівнянням Ленгмюра [45]:

$$a^* = a_{\infty} \times \frac{bC}{1 + bC} \quad (3.1)$$

a_{∞} - гранична кількість поглинутої речовини адсорбентом, мг/г_{адс};

a - кількість поглинутої речовини адсорбентом мг/г_{адс};

b - константа;

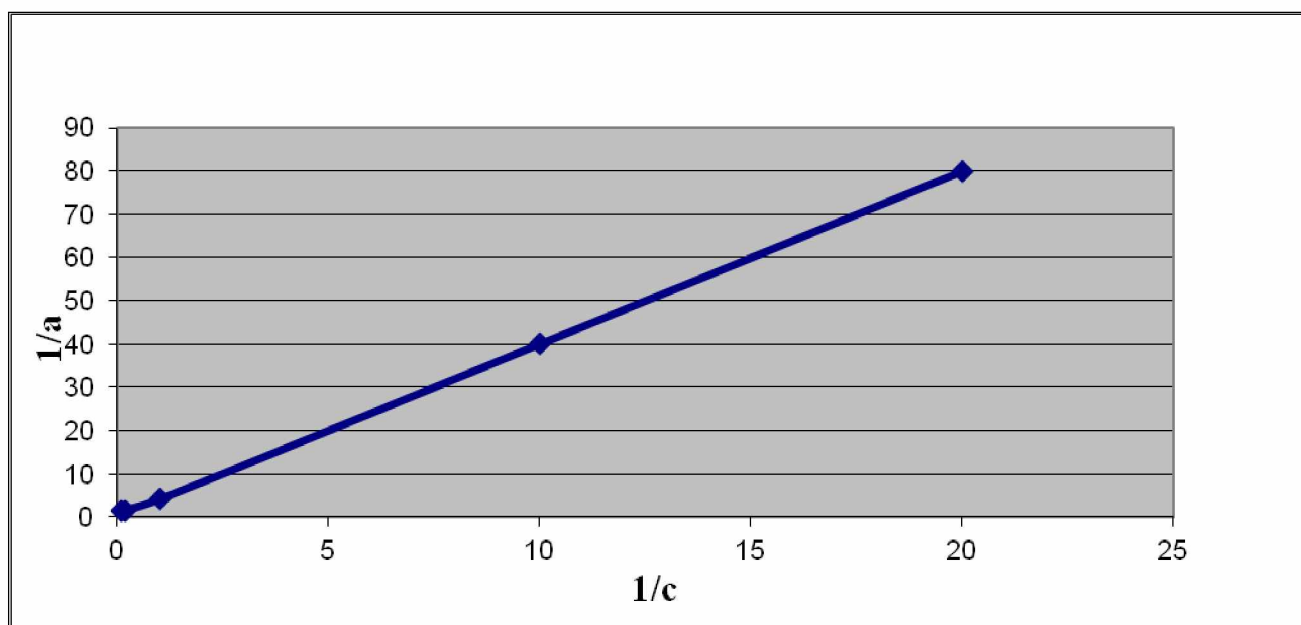
C - концентрація забруднюючої речовини, мг/дм³.

Для знаходження константи b використаємо лінійну форму рівняння Ленгмюра:

$$\frac{1}{a^*} = \frac{1}{a_{\infty} \times b} \times \frac{1}{C} + \frac{1}{a_{\infty}} \quad (3.2)$$

і побудуємо графічну залежність у координатах $\frac{1}{a^*} = f\left(\frac{1}{C}\right)$, що дають можливість

визначити a_{∞} та описати ізотерму адсорбції рівнянням Ленгмюра.



Вихідні дані для побудови залежності $\frac{1}{a} = f\left(\frac{1}{c}\right)$ для іонів купруму

$$\frac{1}{a_1} = \frac{1}{0.0125} = 80$$

$$\frac{1}{c_1} = \frac{1}{0.05} = 20$$

$$\frac{1}{a_2} = \frac{1}{0.0250} = 40$$

$$\frac{1}{c_2} = \frac{1}{0.1} = 10$$

$$\frac{1}{a_3} = \frac{1}{0.245} = 4.1$$

$$\frac{1}{c_3} = \frac{1}{1} = 1$$

$$\frac{1}{a_4} = \frac{1}{0.615} = 1.626$$

$$\frac{1}{c_4} = \frac{1}{5} = 0.2$$

$$\frac{1}{a_5} = \frac{1}{0.690} = 1.449$$

$$\frac{1}{c_5} = \frac{1}{10} = 0.1$$

Будуємо графік залежності $\frac{1}{a} = f\left(\frac{1}{c}\right)$

Рисунок 3.7 – Лінійна форма ізотерм адсорбції Ленгмюра для іонів Cu^{2+}

Пряма перетинає вісь у в точці 1,4492

З ізотерми адсорбції Cu^{2+} визначаємо a_{∞}

$$\frac{1}{a_{\infty}} = \frac{1}{0.690} = 1.4492 \quad a_{\infty} = 0.690 \text{ МГ/Г}_{\text{адс}}$$

$$\text{tgc} = \frac{22}{58} = 0.3793 \quad b = \frac{1}{0.690} \times 0.3793 = 0.5497$$

Рівняння ізотерми адсорбції для іонів Cu^{2+} :

$$a = 0.690 \times \frac{0.5497 c}{1 + 0.5497 c} \quad (3.3)$$

Побудова графічної залежності $\frac{1}{a} = f\left(\frac{1}{c}\right)$ для іонів Mn^{2+}

$$\frac{1}{a_1} = 80 \qquad \frac{1}{c_1} = \frac{1}{0.05} = 20$$

$$\frac{1}{a_2} = 40 \qquad \frac{1}{c_2} = \frac{1}{0.1} = 10$$

$$\frac{1}{a_3} = \frac{1}{0.1475} = 6.78 \qquad \frac{1}{c_3} = \frac{1}{1} = 1$$

$$\frac{1}{a_4} = \frac{1}{0.355} = 2.8 \qquad \frac{1}{c_4} = \frac{1}{5} = 0.2$$

$$\frac{1}{a_5} = \frac{1}{0.405} = 2.469 \qquad \frac{1}{c_5} = \frac{1}{10} = 0.1$$

Будуємо графік залежності $\frac{1}{a} = f\left(\frac{1}{c}\right)$

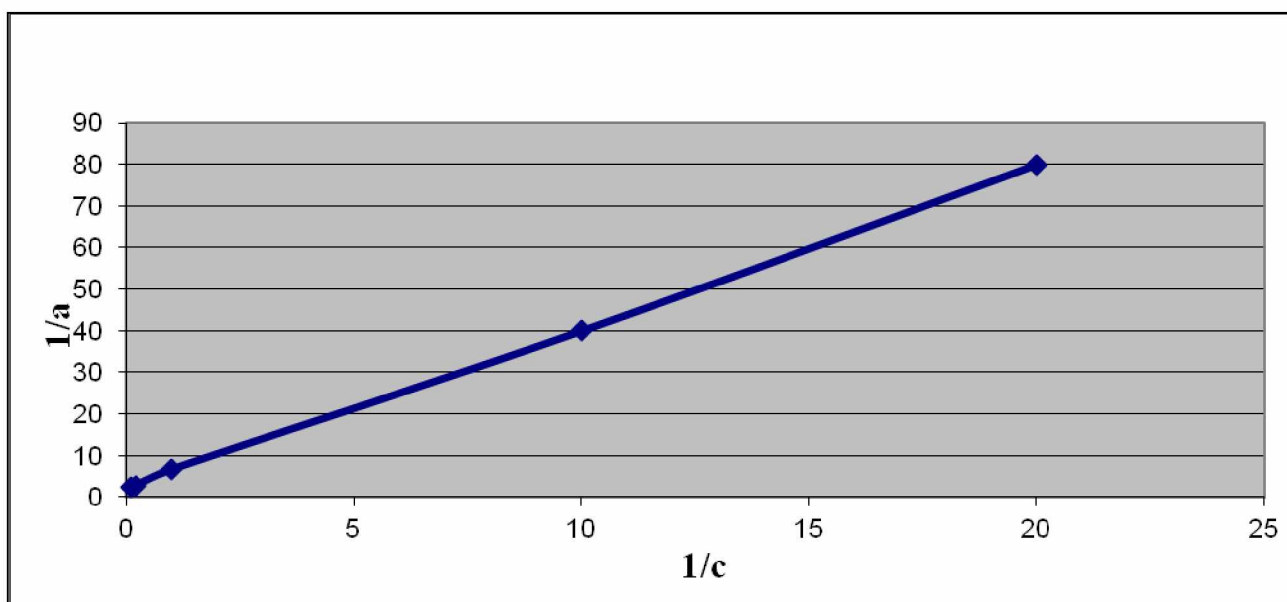


Рисунок 3.8 – Лінійна форма ізотерм адсорбції Ленгмюра для іонів Mn^{2+}

Пряма перетинає вісь у в точці 2,47

З допомогою ізотерми адсорбції Mn^{2+} визначаємо a_∞ :

$$\frac{1}{a_{\infty}} = \frac{1}{0.405} = 2.47 \quad a_{\infty} = 0.405 \text{ МГ/Г}_{\text{адс}}$$

$$\text{tgc} = \frac{18}{56} = 0.3214 \quad b = \frac{1}{0.405} \times 0.3214 = 0.7935$$

Рівняння ізотерми адсорбції для іонів Mn^{2+} :

$$a = 0.405 \times \frac{0.7935 \cdot c}{1 + 0.7935 \cdot c} \quad (3.4)$$

Отже, на основі проведених експериментальних досліджень автором було отримано рівняння ізотерм адсорбції іонів купруму та мангану, що дозволяє визначити питому адсорбційну здатність цеоліту в діапазоні концентрацій цих іонів $0,05 \text{ мг/дм}^3 - 10 \text{ мг/дм}^3$.

3.1.5 Визначення адсорбційної здатності антрациту по відношенню до іонів купруму та мангану

З природних сорбентів в різних галузях застосовується антрацит. Для дослідження адсорбційної здатності антрациту по відношенню до іонів купруму та мангану використовували ту ж методику, що і для цеоліту, описану в розділі II п.2.2.5. Досліди проводили при температурі $20 \pm 1^{\circ} \text{ С}$ за статичних умов. Результати досліджень представлені в таблиці 3.5 та 3.6.

Таблиця 3.5 – Сорбція антрацитом іонів купруму

№ досліджу	Концентрація іонів Cu^{2+} у вихідному розчині, мг/дм^3	Залишкова концентрація іонів Cu^{2+} , мг/дм^3	Ступінь сорбції (поглинання), S, %
1	0,05	0,018	64,0
2	0,1	0,040	60,0
3	1,0	0,37	63,0
4	5,0	2,98	40,4
5	10,0	7,67	23,3

Аналіз даних з таблиці 8 вказує на те, що антрацит за 48 годин адсорбує 64 %, 60 % та 63 % іонів купруму з розчинів концентрації 0,05 мг/дм³, 0,1 мг/дм³ та 1,0 мг/дм³, з розчинів великих концентрацій іони купруму сорбуються важче і ступінь сорбції знижується.

Порівняльний аналіз ступеня сорбції іонів купруму цеолітом і антрацитом підтверджує більшу ефективність адсорбції цеолітом особливо з розчинів малих концентрацій. Дані представлені в табл.3.6.

Таблиця 3.6 – Порівняльний аналіз ступенів сорбції іонів купруму цеолітом та антрацитом

№ досліджу	Концентрація іонів Cu^{2+} у вихідному розчині, мг/дм ³	Ступінь сорбції цеолітом, S,%	Ступінь сорбції антрацитом, S,%
1	0,05	100	64,0
2	0,1	100	60,0
3	1,0	97,5	63,0
4	5,0	49,2	40,4
5	10,0	27,6	23,3

Таблиця 3.7 – Сорбція антрацитом іонів мангану

№ досліджу	Концентрація іонів Mn^{2+} у вихідному розчині, мг/дм ³	Залишкова концентрація іонів Mn^{2+} , мг/дм ³	Ступінь сорбції (поглинання), S,%
1	0,05	0,022	56
2	0,1	0,047	53
3	1,0	0,50	50
4	5,0	3,7	26
5	10,0	8,66	13,4

Аналіз даних з таблиці 10 вказує на те, що антрацит за 48 годин адсорбує тільки 56 %, 53 % та 50 % іонів мангану з розчинів концентрації $0,05 \text{ мг/дм}^3$, $0,1 \text{ мг/дм}^3$ та $1,0 \text{ мг/дм}^3$, для розчинів великих концентрацій ступінь сорбції знижується.

Проведено порівняльний аналіз ступеня сорбції іонів мангану цеолітом та антрацитом. Дані представлені в табл.3.8.

Таблиця 3.8 – Порівняльний аналіз ступенів сорбції іонів мангану цеолітом та антрацитом

№ дослідю	Концентрація іонів Mn^{2+} у вихідному розчині, мг/дм^3	Ступінь сорбції цеолітом, S,%	Ступінь сорбції антрацитом, S,%
1	0,05	100	56
2	0,1	100	53
3	1,0	59	50
4	5,0	28,4	26
5	10,0	16,2	13,4

Порівняльний аналіз адсорбції іонів мангану цеолітом та антрацитом в одних і тих же умовах вказує на те, що цеолітом адсорбується більша частина цих іонів. Аналіз ступеня сорбції іонів купруму та мангану цеолітом і антрацитом підтверджує більшу ефективність сорбції цеолітом, особливо з розчинів малих концентрацій, рис.3.9, 3.10.

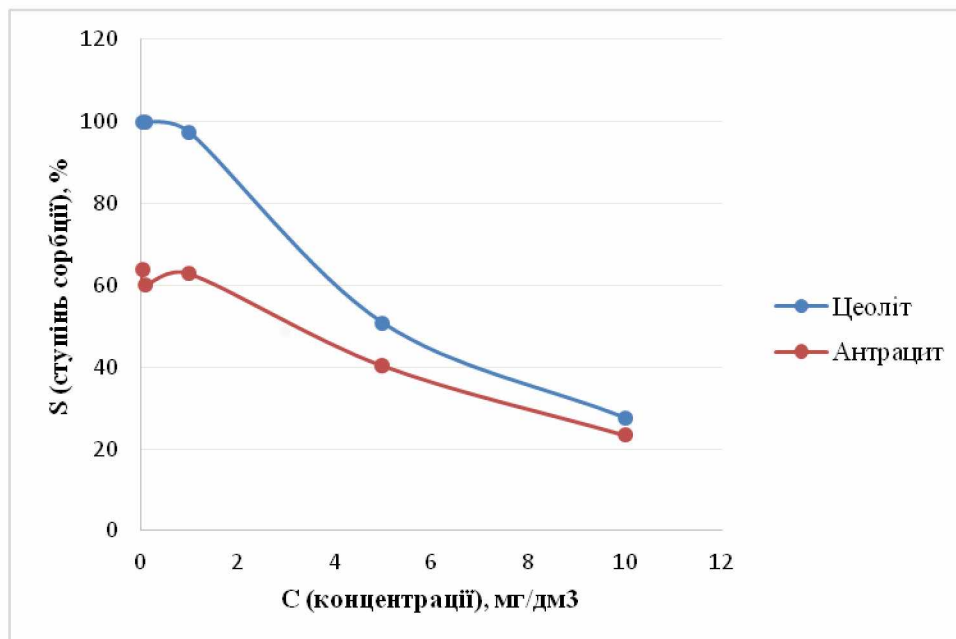


Рисунок 3.9 – Порівняння ступеня сорбції іонів купруму цеолітом і антрацитом

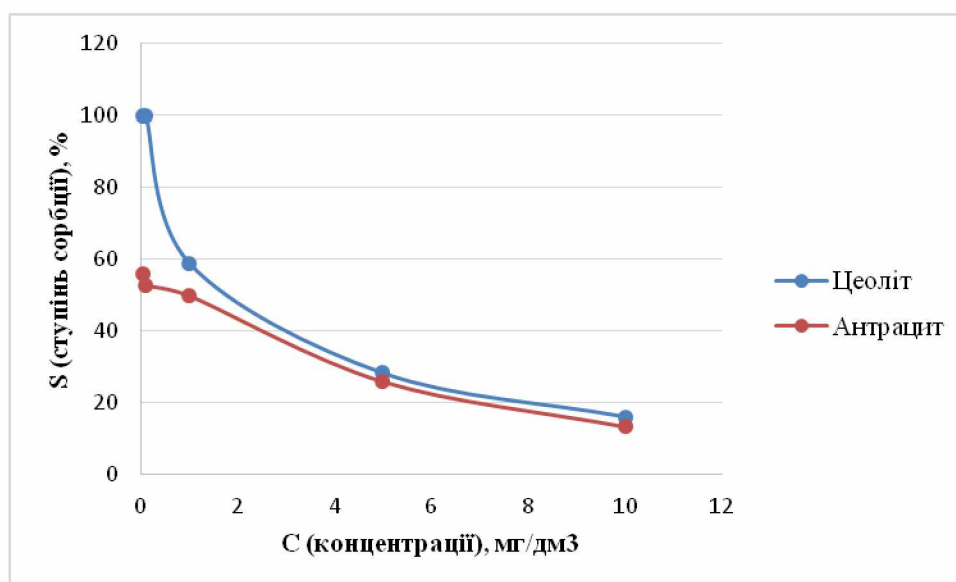


Рисунок 3.10 – Порівняння ступеня сорбції іонів мангану цеолітом і антрацитом

В області малих концентрацій (0,05 - 0,1) мг/дм³ ступінь сорбції іонів Cu²⁺ та Mn²⁺ для цеоліту становить 100 %, для антрациту тільки 64 % - 60 % для іонів Cu²⁺ та 56 % - 53 % при сорбції іонів Mn²⁺. Для концентрацій іонів 1,0 мг/дм³ – 10,0 мг/дм³ ступінь сорбції іонів цеолітом вищий в 1,5 – 1,2 рази для іонів купруму та в 1,2- 1,1 рази для іонів мангану [175].

3.1.6 Вплив рН середовища на сорбцію цеолітом і антрацитом іонів купруму та мангану

Вплив рН середовища на здатність цеоліту і антрациту поглинати іони купруму та мангану проводили на розчинах з концентрацією цих іонів 1,0 мг/дм³. Для цього заміряли рН вихідного розчину, що містить 1 г сорбентів і 250 см³ розчину з іонами Cu²⁺ та Mn²⁺ та рН цього розчину після фільтрації через 48 годин контакту з цеолітом і залишкову концентрацію іонів Cu²⁺ та Mn²⁺.

Такі дослідження проводили при рН 3,05, рН 7,0 та рН 10,4 для іонів купруму та при рН 3,0 рН 7,0 та рН 10,1 для іонів мангану використовуючи для підлужнення 1н розчин NaOH.

Після контакту з цеолітом рН фільтратів для розчину з іонами купруму збільшилося в лужну сторону з 3,05 та становило 3,43, а для іонів мангану збільшилося з 2,98 та становило 3,27. Результати визначення залишкової концентрації іонів купруму та мангану наведені в таблиці 3.9.

Таблиця 3.9 – Вплив рН середовища на сорбцію цеолітом та антрацитом іонів купруму та мангану з розчинів концентрацією 1,0 мг/дм³

№ до-сліду	Іони важких металів	рН розчинів	Залишкова концентрація іонів при сорбції цеолітом, мг/дм ³	Ступінь сорбції іонів цеолітом, %	Залишкова концентрація іонів при сорбції антрацитом, мг/дм ³	Ступінь сорбції іонів антрацитом %
1	Cu ²⁺	3,05	0,025	97,5	0,37	63
2		7,0	1,0	0	1,0	0
3		10,4	1,0	0	1,0	0
4	Mn ²⁺	2,98	0,41	59	0,50	50
5		7,0	1,0	0	1,0	0
6		10,1	1,0	0	1,0	0

Аналіз даних табл. 3.9 показує, що за статичних умов цеоліт і антрацит найефективніше адсорбують іони Cu²⁺ та Mn²⁺ у кислому середовищі, але за тих

самих умов цеолітом адсорбується більша кількість іонів. В кислому середовищі акваіони Me^{2+} можуть ефективно обмінюватись з рухливими катіонами адсорбента. Зі збільшенням рН частка іонних гідросокомплексів збільшується, іони металів у формі $\text{Me}(\text{OH})^{(n-1)+}$ мають значно більший радіус гідратованого іона і, як наслідок, недостатньо ефективно проникають у пори сорбента. Це призводить до сповільнення внутрішньо-дифузійної стадії процесу адсорбції. У нейтральному та лужному середовищі, з появою гідроксильних форм, адсорбція Cu^{2+} та Mn^{2+} відсутня.

Аналізуючи ступінь сорбції цеолітом та антрацитом іонів купруму і мангану в кислому середовищі можна стверджувати, що цеоліт є ефективнішим адсорбентом.

Таким чином, встановлено, що за статичних умов іони важких металів адсорбуються у формі акваіонів Cu^{2+} та Mn^{2+} , вирішальний вплив на їх адсорбцію має активна реакція середовища рН, оскільки частка цих іонів максимальна у кислому середовищі.

3.1.7 Вплив температури середовища на сорбцію цеолітом і антрацитом іонів купруму та мангану

Адсорбція належить до числа складних масообмінних процесів. При цьому, температура середовища є важливим чинником, який впливає на сорбцію з водних розчинів.

Відомо, що адсорбція – екзотермічний процес і його протіканню мало б сприяти зниження температури, адже з ростом температури такі процеси погіршуються. Однак, при сорбції іонів, розміри яких близькі до ефективних розмірів пор сорбентів, проникнення цих іонів в пори залежить від їх кінетичної енергії [176]. Крім того, для кожної температури існує свій стан рівноваги між адсорбцією і десорбцією. Вплив температури на фізичну адсорбцію цілком узгоджується з принципом Ле-Шательє - Брауна, оскільки десорбція як процес, зворотний адсорбції, супроводжується поглинанням тепла.

Завданням досліджень є встановлення оптимальної температури адсорбції цеолітом іонів купруму та мангану.

Визначення впливу температури на здатність сорбентів поглинати іони купруму та іони мангану проводили на розчинах з концентрацією цих іонів 1,0 мг/дм³. Для цього стакани, що містять по 250 см³ досліджуваних розчинів з іонами Cu²⁺ та Mn²⁺ та 1 г сорбенту поміщали в термостат і витримували 48 годин при температурі 2⁰ С, 10⁰ С, 20⁰ С, 30⁰ С. Кожні 12 годин розчини перемішували. Через 48 годин визначили залишкову концентрацію іонів купруму та мангану.

Таблиця 3.10 – Вплив температури середовища на сорбцію цеолітом та антрацитом іонів купруму і мангану

Концентрація іонів у вихідному розчині, мг/дм ³		Залишкова концентрація іонів в розчині, мг/дм ³							
		Сорбція цеолітом				Сорбція антрацитом			
		Температура, ⁰ С							
		2	10	20	30	2	10	20	30
Cu ²⁺	1,0	0,270	0,029	0,025	0,045	0,54	0,35	0,37	0,42
Mn ²⁺	1,0	1,0	0,57	0,41	0,70	1,0	0,48	0,50	0,56

Аналіз даних з таблиці 3.10 вказує, що сорбція цеолітом іонів купруму та мангану є максимальною при температурі 20⁰С. Вміст іонів купруму концентрації 1,0 мг/дм³ при 20⁰С зменшився на 97,5 %, вміст іонів мангану – на 59 %.

Сорбція антрацитом найефективніше проходить при температурі 10⁰С. Вміст іонів купруму концентрації 1,0 мг/дм³ при 10⁰С зменшився на 65 %, вміст іонів мангану – на 52 %.

Таблиця 3.11 – Ступінь сорбції цеолітом та антрацитом іонів купруму і мангану при різних температурах

№ п/п	Концентрація іонів у вихідному розчині, мг/дм ³		Ступінь сорбції, %							
			Сорбція цеолітом				Сорбція антрацитом			
			Температура, °С							
			2	10	20	30	2	10	20	30
1	Cu ²⁺	1,0	73	97,1	97,5	95,5	46	65	63	58
2	Mn ²⁺	1,0	0,0	43	59	30	0,0	52	50	44

Варто зазначити, що при використанні цеоліту ступінь сорбції іонів Cu²⁺ та Mn²⁺ в 1,5 – 1,1 рази більша, ніж при використанні антрациту.

Порівнюючи дані по сорбції іонів при різних температурах, бачимо, що вплив температури на процес адсорбції є неоднозначним. Хоча процесу сорбції мало б сприяти зниження температури, проте в нашому випадку встановлено, що за статичних умов іони Cu²⁺ та Mn²⁺ цеолітом найефективніше сорбуються цеолітом при температурі 20⁰ С, а антрацитом – при температурі 10⁰ С.

Це пояснюється фізико-хімічними властивостями сорбату та особливостями структури адсорбента, очевидно кінетична енергія сорбату при температурі 20⁰ С збільшується, в'язкість зменшується, що забезпечує ефективніше проникнення іонів в пори адсорбента.

3.1.8 Визначення сорбційної здатності біосорбенту

Аналізуючи якісний та кількісний склад біосорбенту автором дисертації розглянуто питання про можливість його використання для очищення стічних вод від іонів важких металів, а саме від іонів купруму та мангану. Дослідження проводили як і для цеоліту, на приготовлених із стандартних зразків розчинах Cu²⁺ та Mn²⁺. Сорбцію іонів купруму та мангану біосорбентом перевіряли з розчинів концентрації 0,05 мг/дм³, 0,1 мг/дм³, 1,0 мг/дм³, тобто гранично допустимих, за статичних умов відповідно до методики, описаної в розділі 2

п.2.2.5. Дослідження проводилися з біосорбентом, отриманим автором термічним піролізом при температурі 600⁰С. Отримані результати представлені в табл.3.12.

Таблиця 3.12 – Сорбція іонів купруму та мангану біосорбентом, отриманим піролізом ОСВ

№ досліджу	Вихідна концентрація Cu ²⁺ , Mn ²⁺ , мг/дм ³	Залишкова концентрація іонів, мг/дм ³	
		Cu ²⁺	Mn ²⁺
1	0,05	0,0	0,029
2	0,1	0,0	0,051
4	1,0	0,0	0,751

Аналіз даних з таблиці 3.12 показує, що сорбція іонів купруму проходить дуже ефективно. Так, 1 г біосорбенту, отриманого шляхом піролізу за 48 годин повністю адсорбує іони купруму з розчинів концентрацій 0,05 мг/дм³, 0,1 мг/дм³ та 1,0 мг/дм³.

Концентрація іонів мангану зменшилася на 42 %, 49 % та 24,9 % відповідно заданих значень.

Проведено розрахунки питомої адсорбційної здатності біосорбенту за формулою, наведеною в розділі 2 п.2.3.6 № 2.14. Здійснено порівняльний аналіз питомої адсорбційної здатності біосорбенту та цеоліту. Дані наведені в табл.3.13.

Таблиця 3.13 – Питома адсорбційна здатність цеоліту та біосорбенту, отриманого піролізом ОСВ

№ п/п	Концентрація іонів Cu ²⁺ , Mn ²⁺ у вихідному розчині, мг/дм ³	Питома адсорбційна здатність, мг/Г _{адс}			
		Цеоліт		Біосорбент	
		Cu ²⁺	Mn ²⁺	Cu ²⁺	Mn ²⁺
1	0,05	0,0125	0,0125	0,0125	0,0053
2	0,1	0,0250	0,0250	0,0250	0,0123
3	1,0	0,2430	0,1475	0,2500	0,0623

Порівняльний аналіз адсорбційної здатності цеоліту та біосорбенту, отриманого піролізом, показує вищу, ніж в цеоліту адсорбційну здатність. Іони купруму з розчинів концентрацій $0,05 \text{ мг/дм}^3$ та $0,1 \text{ мг/дм}^3$ однаково добре поглинаються, а от при концентрації $1,0 \text{ мг/дм}^3$ питома адсорбційна здатність вища в біосорбенту на 2,8 %. Іони купруму з розчинів заданих концентрацій повністю поглинаються біосорбентом.

Адсорбційна здатність біосорбенту для іонів мангану нижча у 2,3 рази, ніж в цеоліту, тобто сорбція проходить незначно.

Таким чином, порівнюючи сорбцію іонів важких металів цеолітом та біосорбентом, робимо висновок, що біосорбент в порівнянні з цеолітом проявляє більшу ефективність по відношенню до іонів купруму та меншу по відношенню до іонів мангану.

3.1.9 Визначення сорбційної здатності цеоліту та біосорбенту по відношенню до зворотних (стічних) вод КП «Івано-Франківськводокотехпром»

Для визначення сорбції цеолітом іонів Cu^{2+} та Mn^{2+} на станції аерації КП «Івано-Франківськводокотехпром» 04.03.2016 відібрані проби зворотних (стічних) вод. Проведено їх дослідження: встановлена концентрація показників, що контролюються до контакту з цеолітом та через 48 годин після контакту. Визначення адсорбційної здатності цеоліту проводили за методикою, описаною в розділі 2 п. 2.2.5. Дані досліджень представлені в табл. 3.14 і підтверджують сорбцію цеолітом іонів купруму та мангану (додаток Е). Також підтверджено механізм сорбції – іони кальцію з клиноптилоліту переходять в розчин, вміст кальцію в розчині збільшується, їх місце в структурі сорбенту займають іони купруму та мангану.

Таблиця 3.14 – Вплив цеоліту на склад зворотних (стічних) вод КП «Івано-Франківськводокотехпром»

Показники складу зворотних (стічних) вод, що контролюються	До контакту з цеолітом, мг/дм ³	Після контакту з цеолітом, мг/дм ³
pH, од pH	6,81	7,75
Амоній солевий, мг/дм ³	0,23	0,03
Кальцій, мг/дм ³	49	58
Магній, мг/дм ³	12	10
Залізо загальне, мг/дм ³	0,19	0,08
Купрум, мг/дм ³	0,034	0,0
Манган, мг/дм ³	0,021	0,0

Лабораторії КП «Івано-Франківськводокотехпром» запропоновано провести дослідження проб стічних вод на предмет сорбції іонів купруму та мангану використовуючи цеоліт і біосорбент, отриманий термічним піролізом осадів стічних вод. Пробу відбирали 20.10.2017 на станції аерації і аналіз підтвердив ефективність очистки стічних вод від іонів важких металів (додаток Ж). Результати наведені в табл. 3.15.

Таблиця 3.15 – Дослідження стічних вод лабораторією КП «Івано-Франківськводокотехпром»

№ з/п	Іони важких металів	Концентрація іонів у стічних водах, що поступають на очистку, мг/дм ³	Концентрація іонів після біологічної очистки, мг/дм ³	Концентрація іонів після контакту з цеолітом, мг/дм ³	Концентрація іонів після контакту з біосорбентом мг/дм ³
1	Cu ²⁺	0,900	0,038	0,000	0,000
2	Mn ²⁺	0,600	0,027	0,000	0,000

Аналізуючи дані таблиць 3.9 та 3.15 можна зробити висновок, що цеоліт найефективніше адсорбує іони купруму та мангану з модульних розчинів концентрації 1,0 мг/дм³ в кислому середовищі.

Проте дослідженням реальних стічних вод КП «Івано-Франківськводокотехпром», вміст іонів купруму і мангану в яких незначний та становить $0,034 \text{ мг/дм}^3$ та $0,021 \text{ мг/дм}^3$ відповідно, підтверджено сорбцію цих металів як цеолітом так і біосорбертом при рН 6.81. Це спонукало провести додаткові дослідження впливу рН середовища на сорбцію іонів купруму та мангану з концентрацією $1,0 \text{ мг/дм}^3$ при рН середовища 6,8. Дані дослідження наведені в таблиці 3.16. Дані дослідження впливу рН середовища на сорбцію іонів купруму та мангану з концентрацією $1,0 \text{ мг/дм}^3$ представлені в таблиці 3.16 та свідчать про те, що їх сорбція при рН 6,8 хоч і незначно, але все таки проходить і ступінь сорбції цеолітом та біосорбентом для іонів купруму становить 20%, для іонів мангану 10%.

Таблиця 3.16 – Дослідження впливу рН середовища на сорбцію іонів Cu^{2+} та Mn^{2+} з розчинів концентрації $1,0 \text{ мг/дм}^3$

№ досліджу	Іони важких металів	рН розчинів	Залишкова концентрація іонів при сорбції цеолітом, мг/дм^3	Ступінь сорбції іонів цеолітом, %	Залишкова концентрація іонів при сорбції біосорбентом, мг/дм^3	Ступінь сорбції іонів біосорбентом %
1	Cu^{2+}	6,8	0,8	20	0,85	20
2	Mn^{2+}	6,8	0,9	10	0,9	10

Висновки до розділу 3

1 Досліджено фракційний склад цеоліту та встановлено, що основною фракцією цеоліту є фракція з діаметром зерен $0,125\text{мм}-0,5 \text{ мм}$, яка і використовувалась у всіх дослідженнях.

2 Встановлена можливість використання цеоліту Сокирницького родовища для очищення стічних вод комунальних підприємств від іонів купруму та мангану.

3 З'ясовано, що в області малих концентрацій ($0,05 - 0,1 \text{ мг/дм}^3$) за 48 годин цеоліт повністю сорбує іони купруму та мангану незалежно від розміру зерен

сорбенту. Зі збільшенням концентрації іонів у розчині, ефективність сорбції знижується. Ідентифіковано два процеси, які відбуваються під час контакту цеоліту з водним розчином іонів купруму та мангану: хемосорбція при концентраціях іонів важких металів у розчині $0,05 \text{ мг/дм}^3$, $0,1 \text{ мг/дм}^3$, $1,0 \text{ мг/дм}^3$ та іонний обмін з лужними та лужноземельними металами у розчині $5,0 \text{ мг/дм}^3$ - $10,0 \text{ мг/дм}^3$.

4 Експериментально встановлено, що ефективність сорбції цеолітом іонів купруму є значно вищою порівняно з іонами мангану. Встановлено, що сорбційна здатність цеоліту є вищою в порівнянні з сорбційною здатністю антрациту.

5 Досліджено вплив рН розчину на ефективність сорбції іонів купруму і мангану цеолітом та антрацитом. Встановлено, що найефективніше сорбція іонів купруму і мангану проходить в кислому середовищі.

6 Досліджено вплив температури на ефективність адсорбції іонів купруму і мангану. Встановлено, що сорбція цеолітом іонів купруму та мангану найефективніше проходить при температурі 20°C , антрацитом при температурі 10°C .

7 Встановлено характер кривих ізотерм; ізотерми S-подібного вигляду, що належить до ізотерми I типу. Такий вигляд ізотерми свідчить про те, що після утворення мономолекулярного адсорбційного шару адсорбція продовжується.

8 Встановлено зміну значення рН вихідного розчину на $0,38$ одиниць в лужну область для іонів купруму та на $0,29$ одиниць для іонів мангану, що пов'язано із переходом в розчин лужних та лужноземельних металів.

9 Отримано шляхом піролізу біосорбент та експериментально встановлено, що біосорбент з розчинів концентрацій $0,05 \text{ мг/дм}^3$, $0,1 \text{ мг/дм}^3$, $1,0 \text{ мг/дм}^3$ поглинає 100% іонів купруму.

10 Встановлено, що очищення стічних вод комунальних підприємств цеолітом чи біосорбентом приведе до зниження техногенного навантаження на водні екосистеми.

Матеріали 3 розділу висвітлено у роботах автора [162, 164, 165, 174, 175].

4 МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЕКОНОМІКО-ЕКОЛОГІЧНОЇ СИСТЕМИ КОМУНАЛЬНИХ ПІДПРИЄМСТВ

4.1 Ідентифікація параметрів сорбційного очищення цеолітом стічних вод

Для підтвердження оптимальних режимних параметрів сорбційного очищення цеолітом іонів купруму та мангану були узагальнені дані досліджень з розділу 3 пунктів 3.1.1, 3.1.4, 3.1.6 і 3.1.7 та проведені додаткові визначення залишкової концентрації іонів купруму та мангану при зміні температур в діапазоні 2⁰ С- 30⁰ С, при рН середовища від 3,05 до 10,4 для іонів купруму та від 3,0 до 10,1 для іонів мангану. Дослідження проведені для фракції цеоліту з розмірами зерен 0,125-0,5 мм.

Питома адсорбційна здатність розрахована для найбільш ефективного варіанту, при температурі 20⁰ С, рН 3,05 для іонів купруму та при 20⁰ С, рН 2,98 для іонів мангану. Дані представлені в таблицях 4.1, 4.2, 4.3 та 4.4.

Таблиця 4.1 – Залишкова концентрація іонів купруму при їх сорбції цеолітом в залежності від температури 2⁰С - 15⁰С за 48 годин

а, мг/г	С, мг/дм ³	Залишкова концентрація іонів Cu ²⁺ в розчині при зміні температури, мг/дм ³					
		2 ⁰ С	5 ⁰ С	7 ⁰ С	10 ⁰ С	12 ⁰ С	15 ⁰ С
0,122	0,50	0,132	0,115	0,110	0,107	0,10	0,080
0,243	1,0	0,270	0,134	0,120	0,029	0,028	0,026
0,3035	1,5	0,380	0,371	0,359	0,311	0,302	0,298
0,3585	2,0	0,670	0,658	0,649	0,621	0,609	0,563
0,412	2,5	0,968	0,962	0,951	0,925	0,924	0,917
0,450	3,0	1,34	1,28	1,24	1,17	1,16	1,14
0,470	3,5	1,89	1,83	1,79	1,77	1,72	1,68
0,525	4,0	2,21	2,20	2,11	2,06	1,97	1,97
0,580	4,5	2,38	2,36	2,29	2,27	2,26	2,23
0,615	5,0	3,43	3,02	2,91	2,79	2,70	2,60

Таблиця 4.2 – Залишкова концентрація іонів купруму при їх сорбції цеолітом в залежності від температури 17⁰С - 30⁰С за 48 годин

а, мг/г	С, мг/дм ³	Залишкова концентрація іонів Cu ²⁺ в розчині при зміні температури, мг/дм ³					
		17 ⁰ С	20 ⁰ С	22 ⁰ С	25 ⁰ С	27 ⁰ С	30 ⁰ С
0,122	0,50	0,067	0,012	0,018	0,029	0,034	0,039
0,243	1,0	0,026	0,025	0,030	0,037	0,041	0,045
0,3035	1,5	0,294	0,286	0,290	0,296	0,304	0,311
0,3585	2,0	0,594	0,566	0,561	0,569	0,573	0,588
0,412	2,5	0,901	0,852	0,883	0,895	0,907	0,932
0,450	3,0	1,23	1,20	1,21	1,24	1,27	1,30
0,470	3,5	1,67	1,62	1,64	1,67	1,69	1,76
0,525	4,0	1,94	1,90	1,93	1,98	2,10	2,14
0,580	4,5	2,19	2,18	2,20	2,21	2,25	2,28
0,615	5,0	2,59	2,54	2,63	2,74	2,82	2,90

Таблиця 4.3 – Залишкова концентрація іонів купруму при їх сорбції цеолітом в залежності від рН середовища за 48 годин

а, мг/г	С, мг/дм ³	Залишкова концентрація іонів Cu ²⁺ в розчині при зміні рН середовища, мг/дм ³			
		рН 3,05	рН 7,0	рН 10,4	фр 0,125-0,5 мм
0,122	0,50	0,012	0,42	0,5	0,012
0,243	1,0	0,025	1,0	1,0	0,025
0,3035	1,5	0,286	1,5	1,5	0,286
0,3585	2,0	0,566	2,0	2,0	0,566
0,412	2,5	0,852	2,5	2,5	0,852
0,450	3,0	1,20	3,0	3,0	1,20
0,470	3,5	1,62	3,5	3,5	1,62
0,525	4,0	1,90	4,0	4,0	1,90
0,580	4,5	2,18	4,5	4,5	2,18
0,615	5,0	2,54	5,0	5,0	2,54

Таблиця 4.4 – Залишкова концентрація іонів мангану при їх сорбції цеолітом в залежності від температури 2⁰С - 15⁰С за 48 годин

а, мг/г	С, мг/дм ³	Залишкова концентрація іонів Mn ²⁺ в розчині при зміні температури, мг/дм ³					
		2 ⁰ С	5 ⁰ С	7 ⁰ С	10 ⁰ С	12 ⁰ С	15 ⁰ С
0,0575	0,50	0,49	0,43	0,39	0,35	0,33	0,30
0,1475	1,0	1,0	0,93	0,71	0,57	0,51	0,49
0,2025	1,5	1,4	1,33	1,21	1,04	0,96	0,88
0,2475	2,0	1,8	1,21	1,17	1,16	1,13	1,10
0,265	2,5	2,40	2,18	1,86	1,64	1,58	1,49
0,280	3,0	2,77	2,61	2,32	2,14	2,04	1,99
0,300	3,5	3,34	3,01	2,86	2,59	2,41	2,28
0,330	4,0	3,90	3,61	3,46	3,10	2,98	2,83
0,3525	4,5	4,4	4,12	3,81	3,66	3,46	3,29
0,3550	5,0	4,9	4,7	4,3	3,92	3,85	3,71

Таблиця 4.5 – Залишкова концентрація іонів мангану при їх сорбції цеолітом в залежності від температури 17⁰С - 30⁰С за 48 годин

а, мг/г	С, мг/дм ³	Залишкова концентрація іонів Mn ²⁺ в розчині при зміні температури, мг/дм ³					
		17 ⁰ С	20 ⁰ С	22 ⁰ С	25 ⁰ С	27 ⁰ С	30 ⁰ С
0,0575	0,50	0,29	0,20	0,31	0,39	0,44	0,47
0,1475	1,0	0,46	0,41	0,50	0,55	0,64	0,70
0,2025	1,5	0,76	0,69	0,79	0,89	0,96	1,1
0,2475	2,0	1,09	1,01	1,04	1,06	1,10	1,47
0,265	2,5	1,48	1,44	1,46	1,54	1,76	2,0
0,280	3,0	1,94	1,88	1,90	1,98	2,24	2,37
0,300	3,5	2,36	2,30	2,38	2,53	2,87	2,88
0,330	4,0	2,86	2,68	2,79	2,88	2,90	3,0
0,3525	4,5	3,17	3,09	3,11	3,24	3,42	3,67
0,3550	5,0	3,65	3,58	3,63	3,79	3,85	3,99

Таблиця 4.6 – Залишкова концентрація іонів мангану при їх сорбції цеолітом в залежності від рН середовища за 48 годин

а, мг/г	С, мг/дм ³	Залишкова концентрація іонів Mn ²⁺ в розчині при зміні рН середовища, мг/дм ³			
		рН 3,0	рН 7,0	рН 10,1	фр 0,125-0,5
0,0575	0,50	0,20	0,47	0,50	0,20
0,1475	1,0	0,41	1,0	1,0	0,41
0,2025	1,5	0,69	1,48	1,5	0,69
0,2475	2,0	1,01	1,92	2,0	1,01
0,265	2,5	1,44	2,5	2,5	1,44
0,280	3,0	1,88	2,95	3,0	1,88
0,300	3,5	2,30	3,44	3,5	2,30
0,330	4,0	2,68	3,96	4,0	2,68
0,3525	4,5	3,09	4,47	4,5	3,09
0,355	5,0	3,58	4,92	5,0	3,58

Діаграми, зображені на рисунках 4.1, 4.2, підтвердили ефективність процесу очистки стічних вод комунальних підприємств саме при встановлених оптимальних режимних параметрах сорбції цеолітом іонів важких металів – це температурний режим 20⁰С; рН середовища: для іонів купруму 3,05 та для іонів мангану 2,98; фракційний склад від 0,125-0,5 мм. На рисунках червоними лініями позначено найефективніше проходження сорбції, а саме відсутність заломів та спостерігається лінійна залежність. Також представлена шкала відсоткового відношення сорбційного очищення, де 100 % ступінь сорбції іонів купруму та мангану спостерігається в малих концентраціях і позначено синім кольором, із збільшенням концентрацій іонів важких металів в розчинах зменшується ступінь сорбції і на діаграмах це позначено світло-синім (100-80%) фіолетовим (80-50%), голубим (50-30%), зеленим (30-10%), жовтим (10-1%), оранжевим (1-0%) та червоним (0%) кольорами.

Шкала
ступеня сорбції
цеолітом іонів
купруму 1-100 %

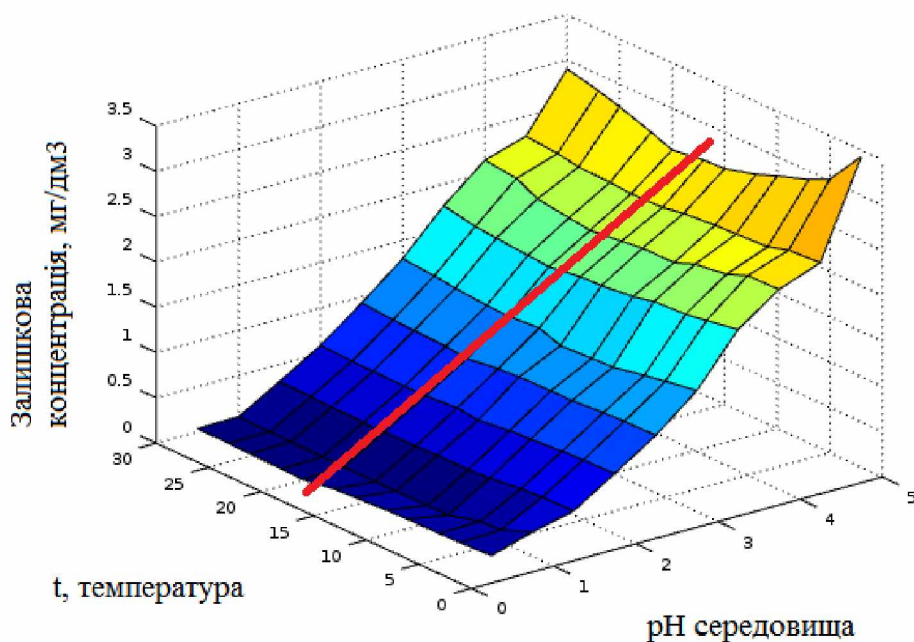
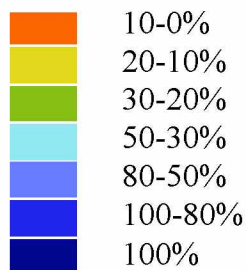


Рисунок 4.1 – Режимні параметри сорбційного очищення стічних вод цеолітом від іонів Cu^{2+}

Шкала ступеня
сорбції цеолітом іонів
мангану 1-100 %

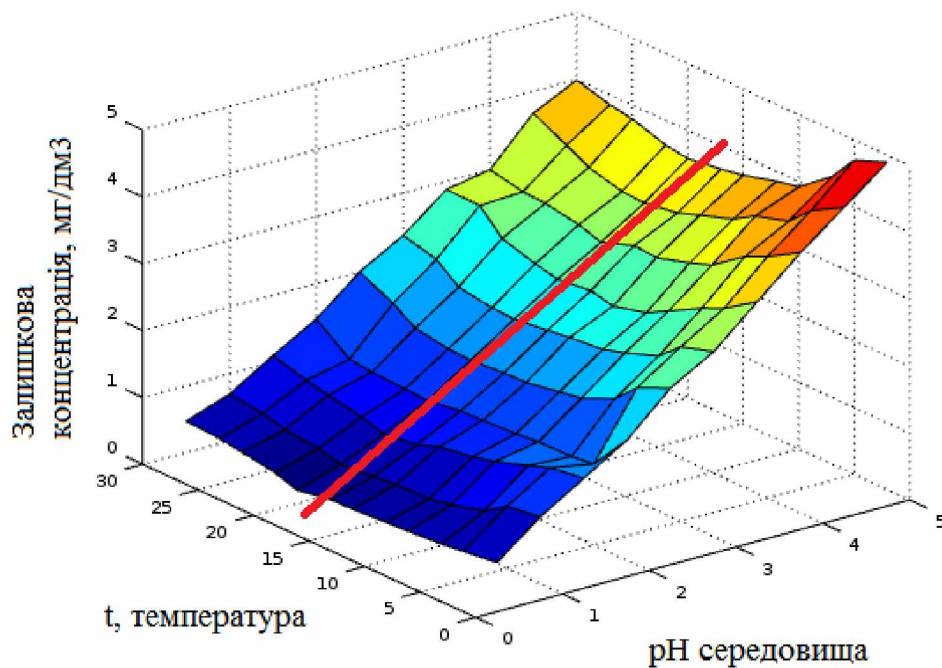
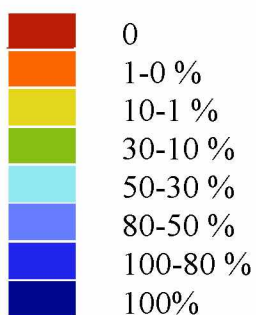


Рисунок 4.2 – Режимні параметри сорбційного очищення стічних вод цеолітом від іонів Mn^{2+}

4.2 Теоретична модель економіко-екологічної системи на основі звичайних диференціальних рівнянь

Проблеми екологічного характеру тісно пов'язані з інтенсивністю економічного розвитку регіонів – як правило, наявність шкідливих виробництв обумовлює, з одного боку, негативний вплив на навколишнє середовище, якість життя населення, а, з іншого боку, сприяє росту економічних показників, надходженню коштів у бюджету різного призначення. Виникає задача оптимізації за наявності додаткових, часто суперечливих умов – яким чином шляхом виділення коштів на зменшення екологічних ризиків добитись покращання екологічних показників регіону при одночасному рості економічних показників.

На основі статистичної інформації про екологічний стан регіону, рівень негативних впливів від шкідливих технологій виробництва та економічні показники підприємств регіону необхідно встановити взаємозв'язки між цими показниками, змодельовати їх динаміку та визначити параметри відповідних моделей з метою одержання оптимальних з точки зору наведених вище факторів показників функціонування системи «рівень виробництва – екологічні ризики – кошти на їх подолання». При цьому можуть бути використані методи математичного моделювання на основі апарату звичайних диференціальних рівнянь.

Моделювання економіко-екологічних систем проводиться з використанням апарату лінійних та нелінійних систем звичайних диференціальних рівнянь. Базовою моделлю, розвитком якої можуть трактуватись подані нижче результати, є створена в 1925 році Альфредом Лоткою та Віто Вольтерра модель «хижак – жертва» [177]. Основна система рівнянь цієї моделі записується у вигляді:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = k_1 x(t) - g_1 x(t) y(t) \\ \frac{dy}{dt} = -k_2 y(t) + g_2 x(t) y(t) \end{cases} \quad (4.1),$$

$$x(0) = x_0, y(0) = y_0$$

де $x(t)$ - чисельність популяції жертви, $y(t)$ - чисельність популяції хижака, $k_i, g_i, i = 1, 2$ - коефіцієнти моделі, детальний зміст яких подано в роботі [177].

Моделі економічних систем різного характеру розглянуто в роботах [177-191]. Пропоноване дослідження стосується побудови та дослідження моделі економіко-екологічних систем і її практичної реалізації та дослідження.

Модель розглядає ситуацію, для опису якої введено функції $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$, які мають наступний зміст:

- $x(t)$ – кошти, що виділяються на проведення заходів по контролю екологічної ситуації. У нашому випадку це кошти, що виділяються на проведення екологічних заходів по охороні навколишнього середовища, а саме отримання біосорбенту термічним піролізом ОСВ для очищення стічних вод від купруму та мангану. Ці кошти в реальній ситуації не будуть значними, адже управлінням екології та природних ресурсів Івано-Франківської ОДА закуплена піролізна установка «Мюллер» (Франція) для спалювання твердих, рідких і пастоподібних відходів, яка відповідає європейським вимогам та буде розміщена в Коломийському районі. Отже, комунальним підприємствам потрібні будуть кошти тільки на транспортування ОСВ, а отриманий біосорбент буде використовуватися для очищення стічних вод від купруму та мангану та продажу.

- $y(t)$ – матеріальні збитки від негативних впливів на навколишнє середовище регіону від виробничої діяльності. В нашому випадку матеріальні збитки спричинені забрудненням гідросфери, атмосфери, літосфери стічними водами та ОСВ і є загрозою для рибогосподарського та питного водоспоживання. Також, враховуючи те, що на мулових площадках Івано-Франківської області знаходиться 40 000 т осадів стічних вод і область є в зоні постійних паводкових ризиків та аналізуючи паводок 2008 року, коли осаді стічних вод були змиті паводком з мулових площадок в річку, то матеріальні збитки можуть бути значними.

- $z(t)$ – грошовий еквівалент, який характеризує рівень промислового виробництва. Запропоновано виробництво біосорбенту та його продаж підприємствам.

При побудові математичної моделі записується система диференціальних рівнянь, яка описує яким чином змінюються відповідні змінні за одиницю часу в допущенні про характер взаємозв'язку між величинами. В результаті одержується наступна система звичайних диференціальних рівнянь, що зв'язує змінні $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = K_1x(A - x) - K_2y + K_3z \\ \frac{dy}{dt} = K_4x(A - x) + K_5(B - y)y + K_6z \\ \frac{dz}{dt} = K_7x - K_8y \end{cases} \quad (4.2)$$

з відповідними початковими умовами, які характеризують початкові значення функцій $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$:

$$x(0) = x_0; y(0) = y_0; z(0) = z \quad (4.3)$$

Зміст кожного з рівнянь може бути охарактеризований наступним чином:

І рівняння: кошти, що виділяються на екологічні заходи залежать від:

- перший доданок: власне ці кошти, які доцільно виділяти до величини A , якщо ефекту немає – треба змінювати тактику екологічних заходів;

- другий доданок: об'єм цих коштів залежить від рівня негативних екологічних впливів – чим визначені впливи більші, тим більше коштів вимагається на їх усунення;

- третій доданок: об'єм цих коштів залежить від об'єму промислового виробництва.

II рівняння:

- перший доданок: негативні впливи на навколишнє середовище обернено пропорційні кількості коштів, що вкладаються в природоохоронну діяльність;
- другий доданок: негативні впливи пропорційні рівню негативних впливів до деякого значення B ;
- третій доданок: негативні впливи пропорційні рівню економічного (промислового) виробництва.

III рівняння:

Рівень промислового виробництва (модельно) залежить від кількості коштів, що виділяються на природоохоронні заходи (перший доданок) та обернено пропорційні рівню негативних впливів (другий доданок).

Система типу (4.1) є певним розширенням відомої моделі типу «хижак – жертва». Запропоновано алгоритми знаходження коефіцієнтів системи (4.1) методом експертних оцінок, причому при моделюванні системи (4.1) встановлено додаткові умови на її коефіцієнтів з точки зору одержання асимптотично стійких розв'язків. Введення складових в систему (4.1) дозволяє одержати розв'язки, які точніше відображають суть явищ та процесів, що моделюються.

Для практичного використання запропонованої моделі, необхідно визначити концепцію визначення коефіцієнтів K_i . Можна використати один із варіантів методу експертних оцінок, який полягає в наступному [188, 189]: група експертів у кількості N спеціалістів досліджують наступне питання: в якій мірі пов'язані між собою величини $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$ через коефіцієнти K_i ($i=1, \dots, 8$). Кожен із експертів заповнює таблицю, в якій для кожного з коефіцієнтів K_i виставляє оцінку від U_{min} до U_{max} . В результаті для кожного коефіцієнта K_i одержується сума балів:

$$U_i = \sum_{j=1}^N U_{ij}, \quad (4.4),$$

де, U_{ij} – оцінка, яку коефіцієнту K_i виставив j -й експерт.

Вказана інформація може бути використана при встановленні величин K_i :

$$K_i = \frac{U_i}{\sum_{s=1}^8 U_s}, \quad (4.5)$$

при цьому $0 \leq K_i \leq 1$, проте, в окремих випадках практичне використання з метою забезпечення стійкості розрахунків та наглядного подання результатів величини K_i можуть бути обчислені за формулою:

$$K_i = \frac{U_i}{\sum_{s=1}^8 U_s}, \quad i = 1, \dots, 8. \quad (4.6)$$

Для створення моделі з метою оцінки екологічних ризиків і матеріальних збитків від негативного впливу важких металів на навколишнє середовище регіону внаслідок виробничої діяльності комунальних підприємств та підтвердження економічної доцільності впровадження процесу очищення стічних вод біосорбентом обрано трьох спеціалістів, які методом експертних оцінок встановлюють взаємозв'язок між функціями $x(t)$, $y(t)$, $z(t)$, тобто метою аналізу є підтвердження або заперечення зв'язку: вклад коштів у виробництво біосорбенту – зменшення екологічних ризиків та негативних впливів на навколишнє середовище – ріст грошового еквіваленту підприємства (прибуток, економія). Коефіцієнти, встановлені експертами, та відображають наступні впливи на навколишнє середовище:

- K_1 – забруднення підземних вод;
- K_2 – ризик для питного водопостачання;
- K_3 – забруднення поверхневих вод;
- K_4 – завантаженість мулових площадок;
- K_5 – вплив паводків в регіоні;
- K_6 – забруднення атмосферного повітря;
- K_7 – забруднення ґрунтів;

K_8 – ризик для рибосподарських потреб.

Значення функцій в залежності від коефіцієнтів доведені до чисельної реалізації у вигляді програмних комплексів за методами Рунге-Кутта [192]. Оптимальний варіант математичної моделі відображений на рисунку 4.8.

Величина A та B , що входять в систему (2) визначаються в певному масштабі принаймі до того часу, поки за результатами статистичних даних не будуть отримані їх реальні значення. В окремих випадках вибір коефіцієнтів може бути здійснений емпірично, без використання умов $0 \leq K_i \leq 1$ або умови рівності суми всіх K_i одиниці.

При виборі коефіцієнтів моделі для перевірки неупередженості експертів використовується критерій Кенделла [189, 191], який полягає в наступному: нехай N – число коефіцієнтів моделі, які підлягають визначенню, M – число залучених експертів, R_{ij} – ранг i -ого коефіцієнта на думку j -ого експерта, D_i – сума рангів i -ого коефіцієнта у всіх експертів, W – коефіцієнт конкордації Кенделла,

$$W = \frac{12}{M^2(N^2-1)} \sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2, \quad (4.7)$$

$$D_i = \sum_{j=1}^M R_{ij}, \quad (4.8)$$

$$\bar{D} = \frac{M(N+1)}{2}, \quad (4.9)$$

Якщо $W > 0,75$, $0 \leq W \leq 1$, вважається що думка експертів (4.4)-(4.6) є об'єктивною, неупередженою та такою, що відповідає особливостям модельованого явища.

4.3 Чисельний метод реалізації моделі економіко-екологічної системи на основі методів Рунге-Кутта

При реалізації вказаних моделей використовувався наступний підхід: на першому кроці всі вказані моделі вибирались лінійними, проводились відповідні розрахунки та аналіз одержаних результатів.

Якщо виникали сумніви у відповідності цих результатів характеристикам реальних систем, то у відповідні системи вносились нові нелінійні члени, які описують рівень взаємодії відповідних факторів. Коли якісна поведінка розв'язків задовольняла дослідника створювались методики практичної оцінки коефіцієнтів систем з урахуванням результатів їх статистичних досліджень, реальних даних про характеристики їх функціонування.

При отриманні модельних розв'язків, які відповідають певним економічним вимогам та екологічним стандартам формулюються рекомендації стосовно оптимізації досліджуваних систем за необхідними критеріями, які відповідають за стійку роботу відповідних систем із виконанням покладених на них функцій. Всі моделі доведені до чисельної реалізації у вигляді програмних комплексів за методами Рунге-Кутта, які дозволяють проводити широкий клас розрахунків з метою оцінки динаміки розвитку процесів в залежності від відповідних коефіцієнтів моделі [188].

Вводиться за змінною t рівномірна сітка з кроком $\tau > 0$, тобто розглядається множина точок (вузлів)

$$\omega_\tau = \{t_n = n\tau, n = 0, 1, 2, \dots\} \quad (4.10)$$

Через $u_n = u(t_n)$ позначається наближений розв'язок системи (4.2), який є сітковою векторною функцією $u(t) = (x(t), y(t), z(t))$, визначеною у вузлах ω_τ :

Явний m -етапний метод Рунге-Кутта полягає в наступному. Нехай розв'язок $u_n = u(t_n)$ вже відомий. Задамо числові коефіцієнти a_i, b_{ij}, σ_i , $i = 2, 3, \dots, m, j = 1, 2, \dots, m - 1$, та послідовно обчислимо

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= f(t_n, u_n), \\ k_2 &= f(t_n + a_2 \tau, u_n + b_{21} \tau k_1), \\ k_3 &= f(t_n + a_3 \tau, u_n + b_{31} \tau k_1 + b_{32} \tau k_2), \\ &\dots \dots \dots \dots \dots \\ k_m &= f(t_n + a_m \tau, u_n + b_{m1} \tau k_1 + b_{m2} \tau k_2 + \dots + b_{m, m-1} \tau k_{m-1}). \end{aligned} \right\} \quad (4.11)$$

Потім з формули

$$\frac{u_{n+1} - u_n}{\tau} = \sum_{i=1}^m \sigma_i k_i \quad (4.12)$$

знаходиться нове значення $u_{n+1} = u(t_{n+1})$. Шляхом підбору коефіцієнтів через розв'язання систем нелінійних алгебраїчних рівнянь відносно a_i, b_{ij}, σ_i , $i = 2, 3, \dots, m, j = 1, 2, \dots, m - 1$, вдається побудувати методи практично будь-якого порядку точності, в пропонованій роботі використовується 4 порядок точності.

Результати розрахунків значень функцій $x(t); y(t); z(t)$ при різних значеннях коефіцієнтів K_i представлено на рисунках 4.3-4.13 та визначено співвідношення вкладення коштів на першому етапі, поступовому їх збільшенні та максимальному вкладенні.

$$t_0 := 0 \quad t_1 := 15$$

Given

$$\frac{d}{dt}x(t) = 0.1x(t) \cdot (10 - x(t)) - 0.3y(t) + 0.4z(t) \quad x(t_0) = 6$$

$$\frac{d}{dt}y(t) = 0.1(10 - x(t)) \cdot x(t) + 0.3y(t) \cdot (5 - y(t)) + 0.3z(t) \quad y(t_0) = 3$$

$$\frac{d}{dt}z(t) = 0.4x(t) - 0.3y(t) \quad z(t_0) = 2$$

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} := \text{Odesolve} \left[\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, t, t_1 \right]$$

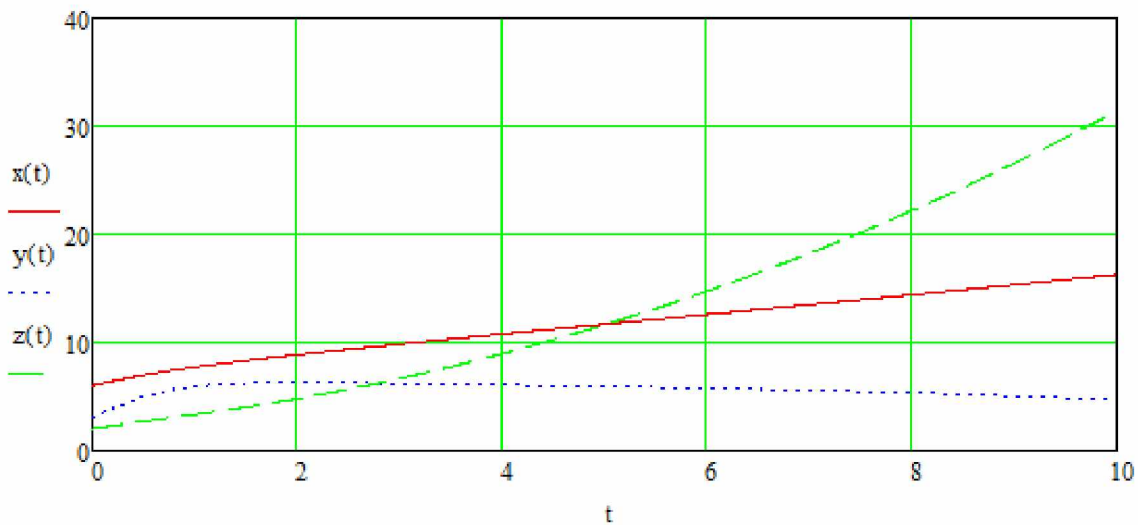


Рисунок 4.3 - Розрахунок функцій $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$ при значеннях коефіцієнтів K_i рівних 0,1; 0,3; 0,4; 0,1; 0,3; 0,3; 0,4; 0,3

На рисунку 4.3 приведено результати розрахунків значень функцій $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$ при значеннях $K_1=0,1$; $K_2=0,3$; $K_3=0,4$; $K_4=0,1$; $K_5=0,3$; $K_6=0,3$; $K_7=0,4$; $K_8=0,3$. При таких значеннях коефіцієнтів функції рівні – $x(t)=6$; $y(t)=3$; $z(t)=2$. При незначному вкладенні коштів на першому етапі, поступовому їх збільшенні та максимальних вкладеннях на останньому етапі $x(t)$ фіксується і поступовий ріст $z(t)$ – грошового еквіваленту, який характеризує рівень промислового виробництва при спаданні $y(t)$ – матеріальних збитків від негативних впливів на навколишнє середовище регіону від виробничої діяльності, проте матеріальні збитки від негативних впливів на навколишнє середовище не ліквідовані.

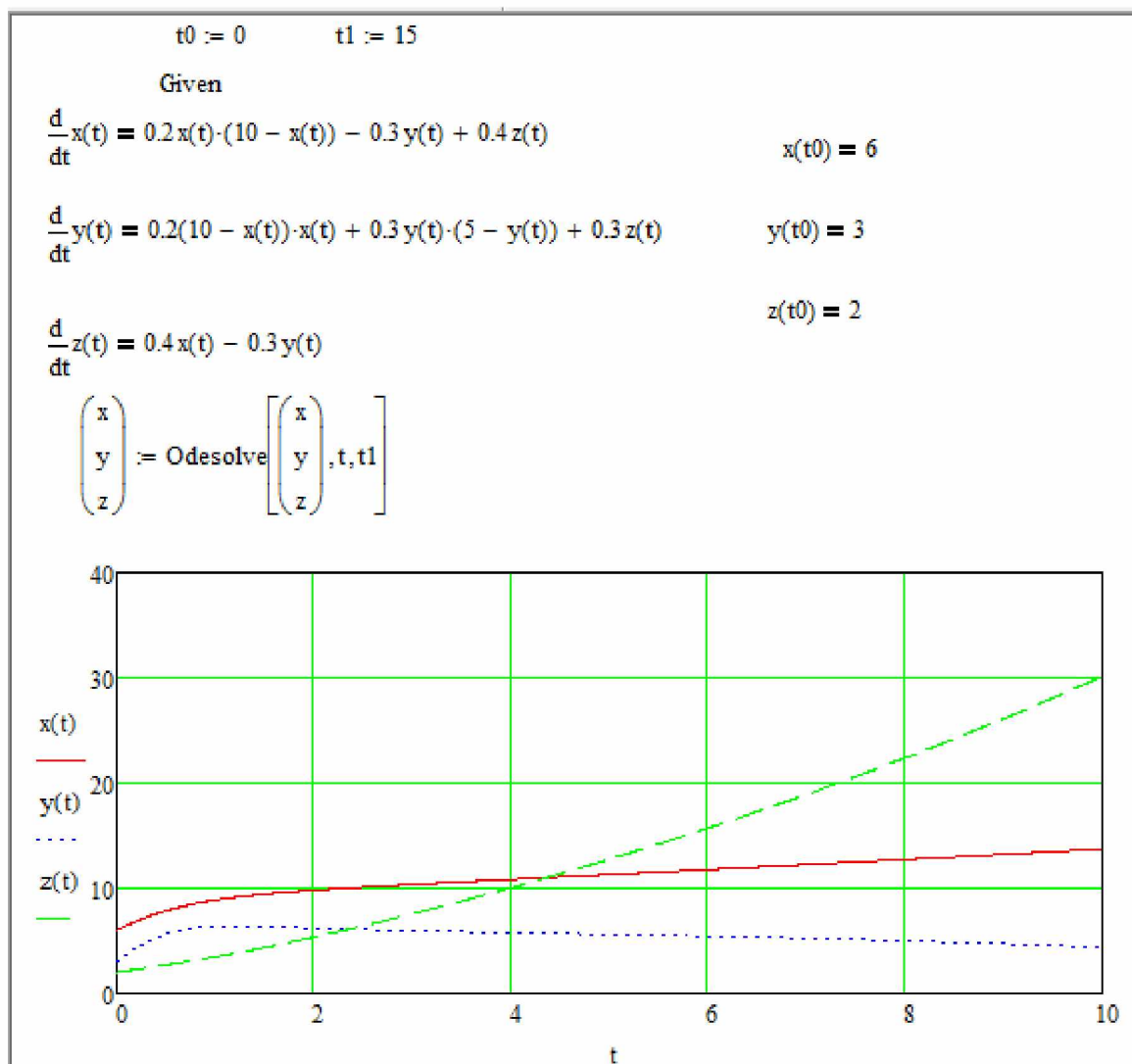


Рисунок 4.4 - Розрахунок функцій $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$ при значеннях коефіцієнтів K_i рівних 0,2; 0,3; 0,4; 0,2; 0,3; 0,3; 0,4; 0,3

На рисунку 4.4 приведено результати розрахунків значень функцій $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$ при значеннях $K_1=0,2$; $K_2=0,3$; $K_3=0,4$; $K_4=0,2$; $K_5=0,3$; $K_6=0,3$; $K_7=0,4$; $K_8=0,3$. При таких значеннях коефіцієнтів функції рівні – $x(t)=6$; $y(t)=3$; $z(t)=2$. При вкладенні коштів $x(t)$, але розмір яких нижчий необхідного, фіксується ріст $z(t)$ – грошового еквіваленту, який характеризує рівень промислового виробництва і є дещо нижчим, ніж на рисунку 4.1, при спаданні $y(t)$ – матеріальних збитків від негативних впливів на навколишнє середовище регіону від виробничої діяльності, ліквідації матеріальних збитків від негативних впливів на навколишнє середовище не досягнуто.

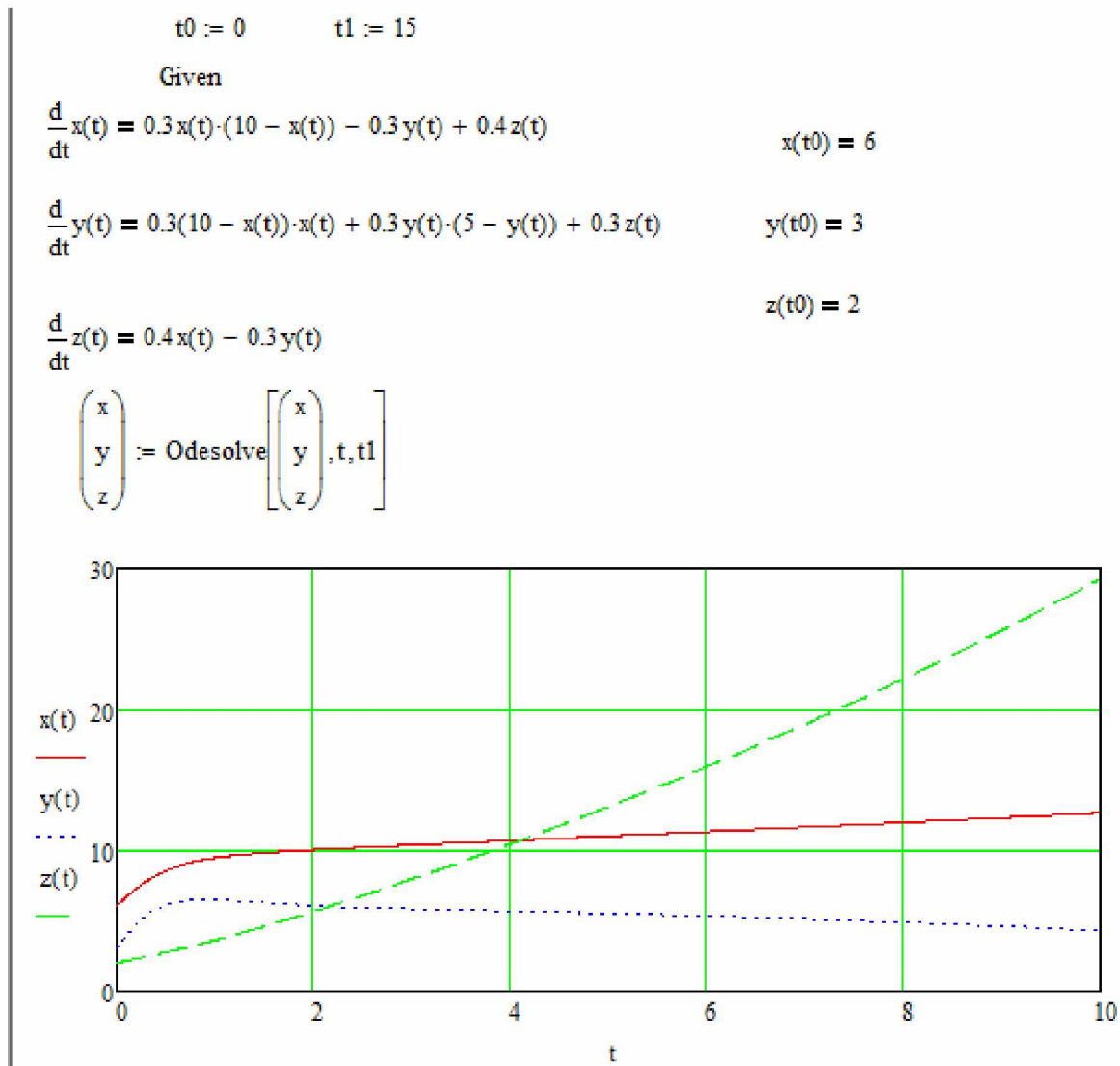


Рисунок 4.5 - Розрахунок функцій $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$ при значеннях коефіцієнтів K_i рівних 0,3; 0,3; 0,4; 0,3; 0,3; 0,3; 0,4; 0,3

На рисунку 4.5 приведено результати розрахунків значень функцій $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$ при значеннях $K_1=0,3$; $K_2=0,3$; $K_3=0,4$; $K_4=0,3$; $K_5=0,3$; $K_6=0,3$; $K_7=0,4$; $K_8=0,3$. При таких значеннях коефіцієнтів функції рівні – $x(t)=6$; $y(t)=3$; $z(t)=2$. При поступовому вкладенні коштів $x(t)$ фіксується ріст $z(t)$ – грошового еквіваленту, який характеризує рівень промислового виробництва дещо нижчий, ніж на рисунках 4.1 та 4.2, при спаданні $y(t)$ – матеріальних збитків від негативних впливів на навколишнє середовище регіону від виробничої діяльності, ліквідації матеріальних збитків від негативних впливів на навколишнє середовище не досягнуто.

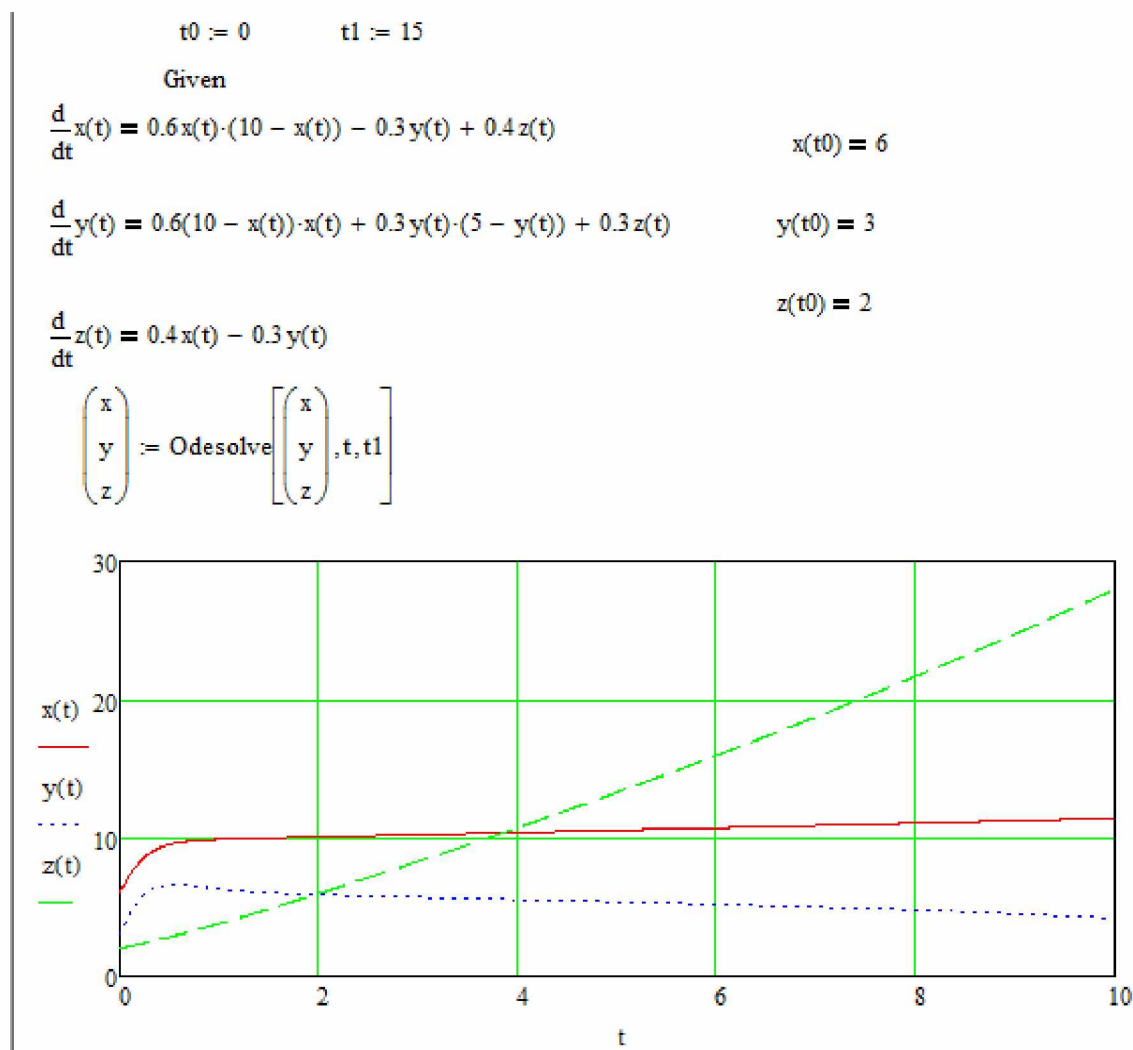


Рисунок 4.6 - Розрахунок функцій $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$ при значеннях коефіцієнтів K_i рівних 0,6; 0,3; 0,4; 0,6; 0,3; 0,3; 0,4; 0,3

На рисунку 4.6 приведено результати розрахунків значень функцій $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$ при значеннях $K_1=0,6$; $K_2=0,3$; $K_3=0,4$; $K_4=0,6$; $K_5=0,3$; $K_6=0,3$; $K_7=0,4$; $K_8=0,3$. При таких значеннях коефіцієнтів функції рівні – $x(t)=6$; $y(t)=3$; $z(t)=2$. При поступовому та меншому від необхідного вкладенні коштів $x(t)$ фіксується ріст $z(t)$ – грошового еквіваленту, який характеризує рівень промислового виробництва дещо нижчий, ніж на рисунках 4.1 - 4.3 при незначному спаданні $y(t)$ – матеріальних збитків від негативних впливів на навколишнє середовище регіону від виробничої діяльності.

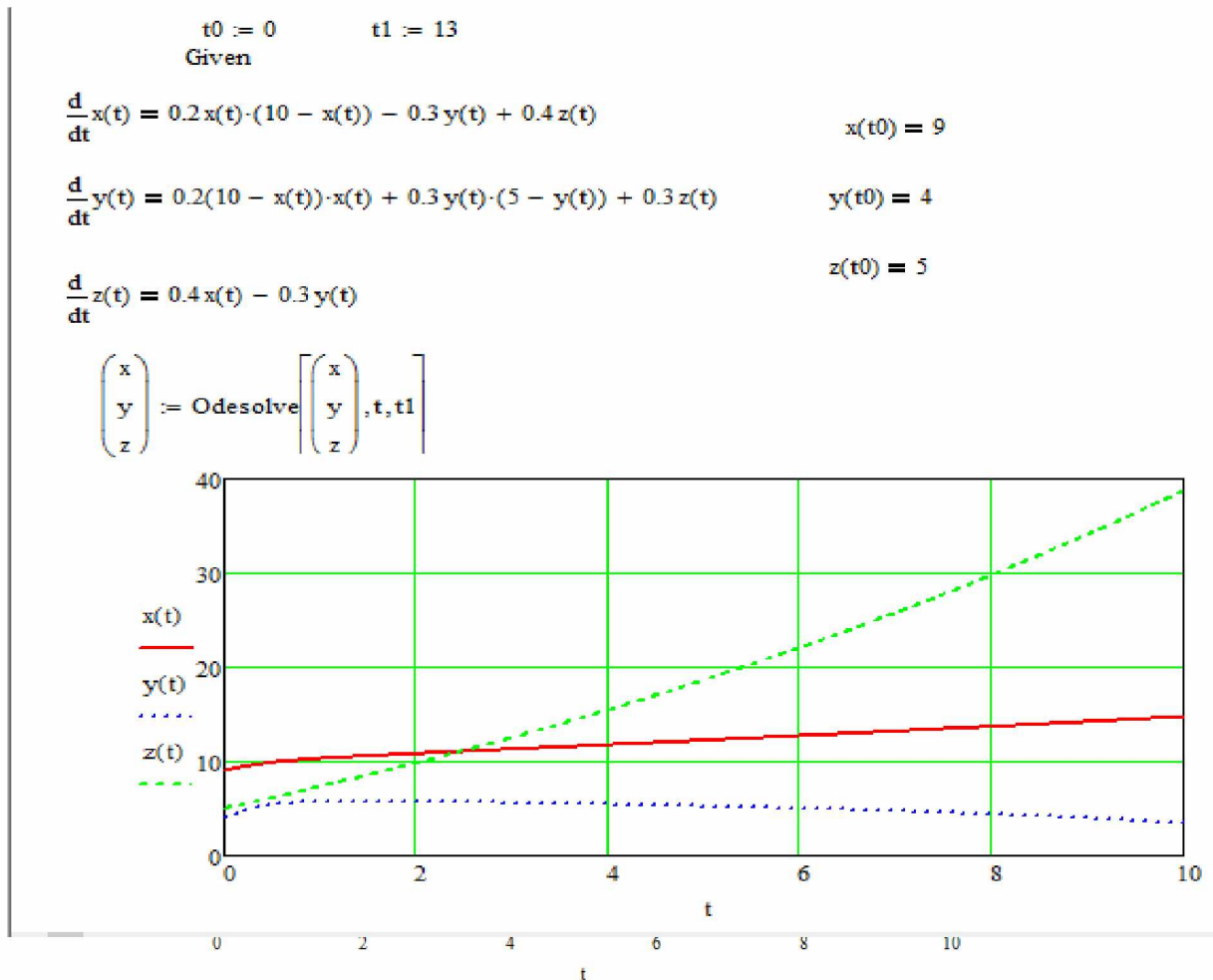


Рисунок 4.7 – Розрахунок функцій $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$ при значеннях коефіцієнтів K_i рівних 0,2; 0,2; 0,4; 0,2; 0,3; 0,3; 0,4; 0,3

На рисунку 4.7 приведено результати розрахунків значень функцій $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$ при значеннях $K_1=0,2$; $K_2=0,2$; $K_3=0,4$; $K_4=0,2$; $K_5=0,3$; $K_6=0,3$; $K_7=0,4$; $K_8=0,3$. При таких значеннях коефіцієнтів функції рівні – $x(t)=9$; $y(t)=4$; $z(t)=5$. При збільшенні вкладення коштів $x(t)$ на другому етапі фіксується ріст $z(t)$ – грошового еквіваленту, який характеризує рівень промислового виробництва вищий в порівнянні з рисунками 4.1-4.4 проте $y(t)$ – матеріальні збитки від негативних впливів на навколишнє середовище регіону від виробничої діяльності не зведені до мінімальних.

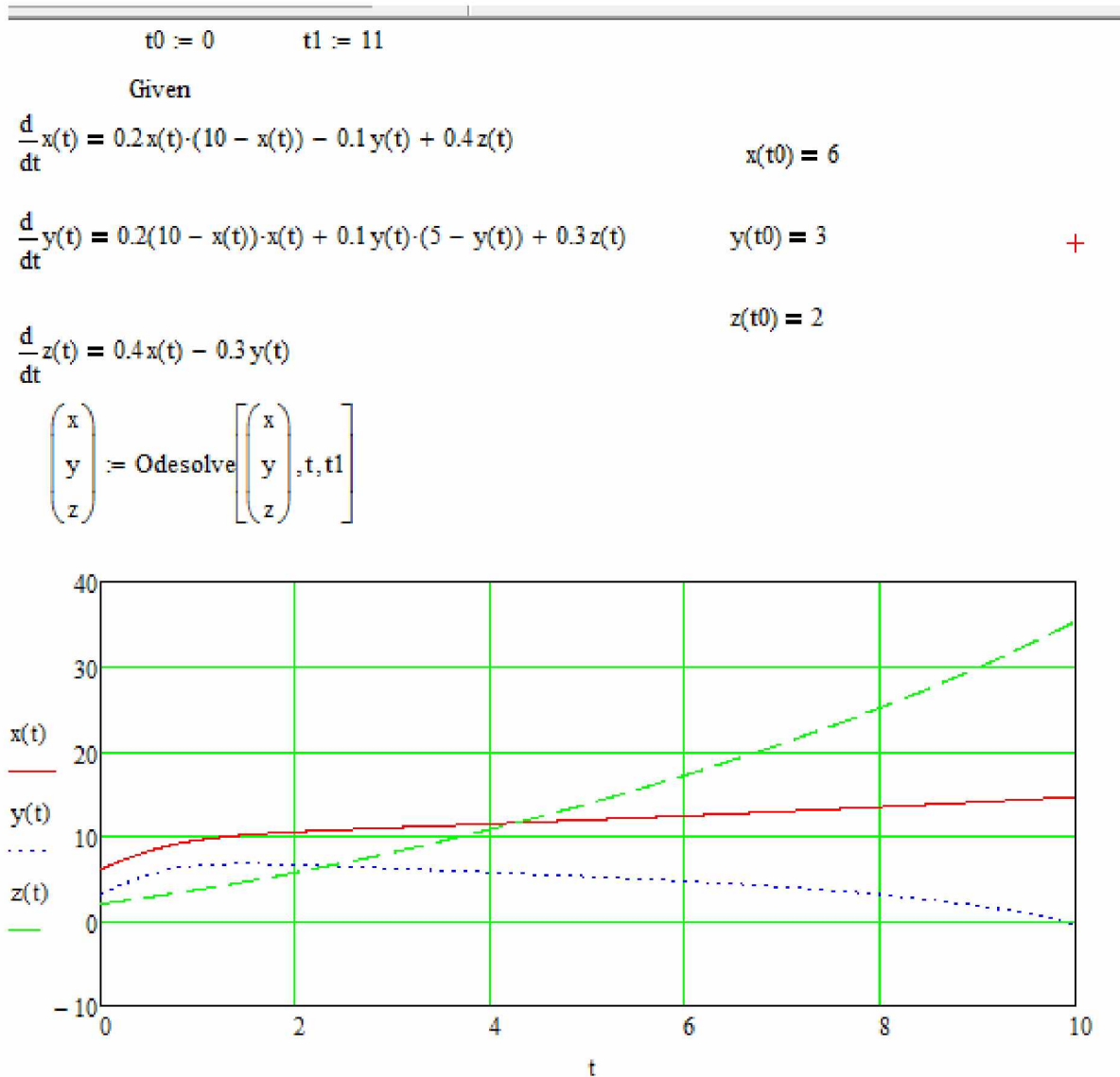


Рисунок 4.8 - Розрахунок функцій $x(t)$, $y(t)$, $z(t)$ при значеннях коефіцієнтів K_i рівних 0,2; 0,1; 0,4; 0,2; 0,1; 0,3; 0,4; 0,3

На рисунку 4.8 приведено результати розрахунків значень функцій $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$ при значеннях $K_1=0,2$; $K_2=0,1$; $K_3=0,4$; $K_4=0,2$; $K_5=0,1$; $K_6=0,3$; $K_7=0,4$; $K_8=0,3$. При таких значеннях коефіцієнтів функції рівні – $x(t)=6$; $y(t)=3$; $z(t)=2$. При вкладенні коштів $x(t)$ у виробництво біосорбенту фіксується найбільший ріст $z(t)$ – грошового еквіваленту (прибуток від його збуту) та повна ліквідація матеріальних збитків від негативних впливів на навколишнє середовище регіону від виробничої діяльності (забруднення стічних вод важкими металами та накопичення ОСВ).

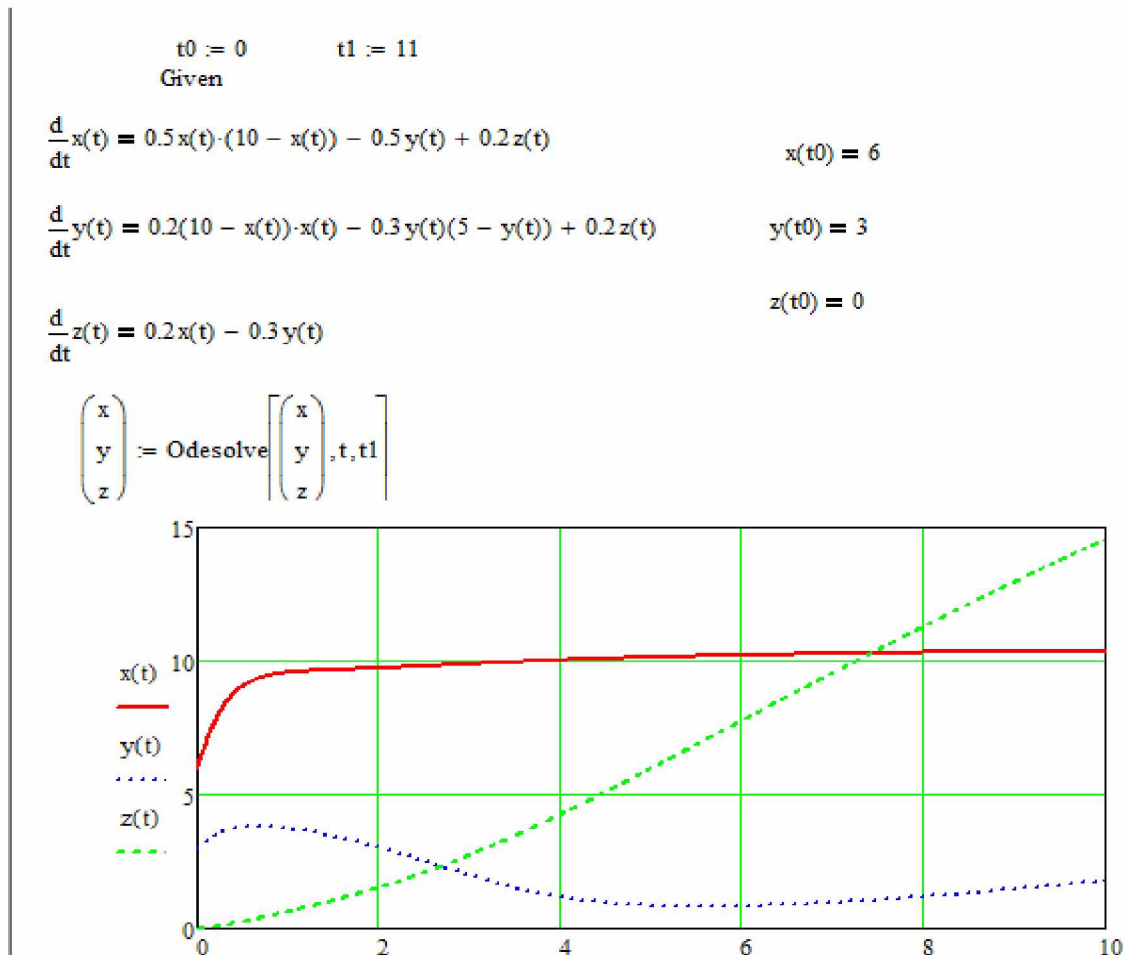


Рисунок 4.9 - Розрахунок функцій $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$ при значеннях коефіцієнтів K_i рівних 0,5; 0,5; 0,2; 0,2; 0,3; 0,2; 0,2; 0,3

На рисунку 4.9 приведено результати розрахунків значень функцій $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$ при значеннях $K_1=0,5$; $K_2=0,5$; $K_3=0,2$; $K_4=0,2$; $K_5=0,3$; $K_6=0,2$; $K_7=0,2$; $K_8=0,3$. При таких значеннях коефіцієнтів функції рівні – $x(t)=6$; $y(t)=3$; $z(t)=0$. При меншому від необхідного вкладенні коштів $x(t)$ фіксується незначний ріст $z(t)$ – грошового еквіваленту, який характеризує рівень промислового виробництва і при цьому $y(t)$ – матеріальні збитки від негативних впливів на навколишнє середовище регіону від виробничої діяльності в певний період часу збільшуються.

$$t_0 := 0 \quad t_1 := 13$$

Given

$$\frac{d}{dt}x(t) = 0.2x(t) \cdot (10 - x(t)) - 0.3y(t) + 0.4z(t) \quad x(t_0) = 8$$

$$\frac{d}{dt}y(t) = 0.2(10 - x(t)) \cdot x(t) + 0.3y(t) \cdot (5 - y(t)) + 0.3z(t) \quad y(t_0) = 6$$

$$\frac{d}{dt}z(t) = 0.4x(t) - 0.3y(t) \quad z(t_0) = 4$$

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} := \text{Odesolve} \left[\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, t, t_1 \right]$$

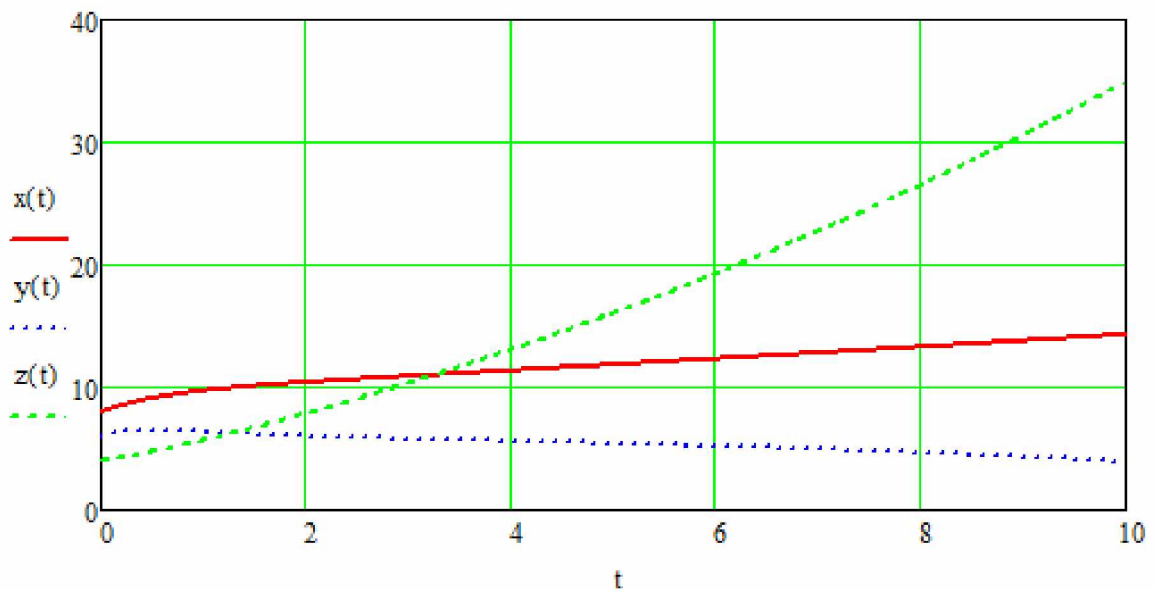


Рисунок 4.10 - Розрахунок функцій $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$ при значеннях коефіцієнтів K_i рівних 0,2; 0,3; 0,4; 0,2; 0,3; 0,3; 0,4; 0,3

На рисунку 4.10 приведено результати розрахунків значень функцій $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$ при значеннях $K_1=0,2$; $K_2=0,3$; $K_3=0,4$; $K_4=0,2$; $K_5=0,3$; $K_6=0,3$; $K_7=0,4$; $K_8=0,3$. При таких значеннях коефіцієнтів функції рівні – $x(t)=8$; $y(t)=6$; $z(t)=4$. При початковому вкладенні коштів $x(t)$, рівних коштам, приведених на рисунку 4.6 але на наступних етапах розширенні в часі їх вкладення, фіксується ріст $z(t)$ – грошового еквіваленту, який характеризує рівень промислового виробництва, проте $y(t)$ – матеріальні збитки від негативних впливів на навколишнє середовище регіону від виробничої діяльності не є мінімальними.

$$\begin{aligned}
 & t_0 := 0 \quad t_1 := 13 \\
 & \text{Given} \\
 & \frac{d}{dt}x(t) = 0.2x(t) \cdot (10 - x(t)) - 0.3y(t) + 0.4z(t) \quad x(t_0) = 8 \\
 & \frac{d}{dt}y(t) = 0.2(10 - x(t)) \cdot x(t) + 0.3y(t) \cdot (5 - y(t)) + 0.3z(t) \quad y(t_0) = 6 \\
 & \frac{d}{dt}z(t) = 0.4x(t) - 0.3y(t) \quad z(t_0) = 4 \\
 & \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} := \text{Odesolve} \left[\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, t, t_1 \right]
 \end{aligned}$$

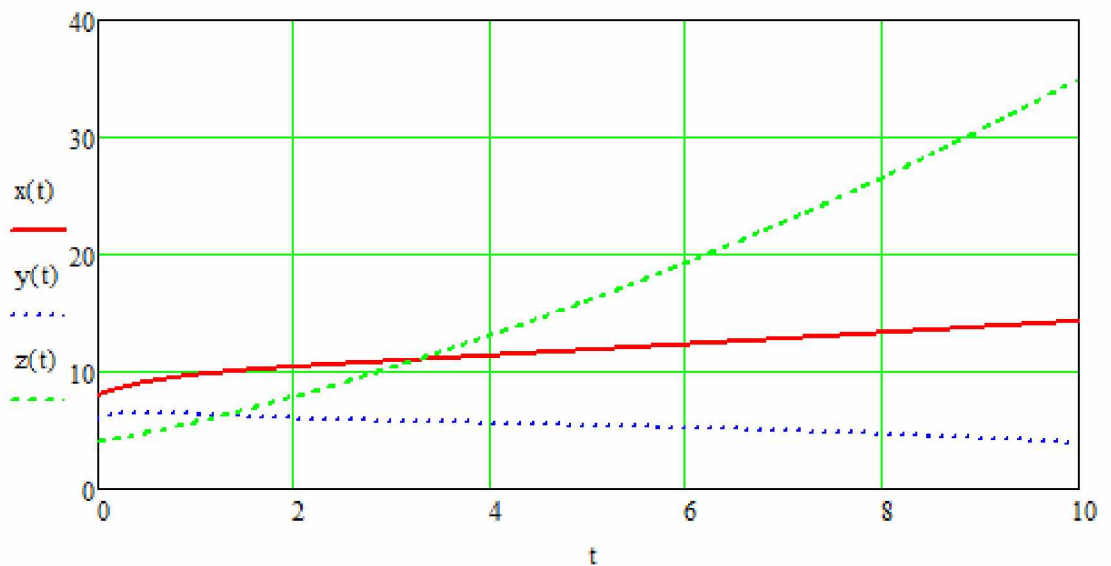


Рисунок 4.11 - Розрахунок функцій $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$ при значеннях коефіцієнтів K_i рівних 0,2; 0,3; 0,4; 0,2; 0,3; 0,3; 0,4; 0,3

На рисунку 4.11 приведено результати розрахунків значень функцій $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$ при значеннях $K_1=0,2$; $K_2=0,3$; $K_3=0,4$; $K_4=0,2$; $K_5=0,3$; $K_6=0,3$; $K_7=0,4$; $K_8=0,3$. При таких значеннях коефіцієнтів функції рівні – $x(t)=9$; $y(t)=4$; $z(t)=5$. При максимальному збільшенні вкладення коштів на останньому етапі $x(t)$ фіксується ріст $z(t)$ – грошового еквіваленту, який характеризує рівень промислового виробництва дещо вищий тільки в порівнянні з рисунком 4.2 та нижчий, ніж на рисунках 4.2, 4.3 та 4.4, проте спадання $y(t)$ – матеріальних збитків від негативних впливів на навколишнє середовище регіону від виробничої діяльності не зведене до мінімального.

$$\begin{aligned}
 & t_0 := 0 \quad t_1 := 13 \\
 & \text{Given} \\
 & \frac{d}{dt}x(t) = 0.2x(t) \cdot (10 - x(t)) - 0.3y(t) + 0.4z(t) \quad x(t_0) = 2 \\
 & \frac{d}{dt}y(t) = 0.2(10 - x(t)) \cdot x(t) + 0.3y(t) \cdot (5 - y(t)) + 0.3z(t) \quad y(t_0) = 4 \\
 & \frac{d}{dt}z(t) = 0.4x(t) - 0.3y(t) \quad z(t_0) = 3 \\
 & \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} := \text{Odesolve} \left[\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, t, t_1 \right]
 \end{aligned}$$

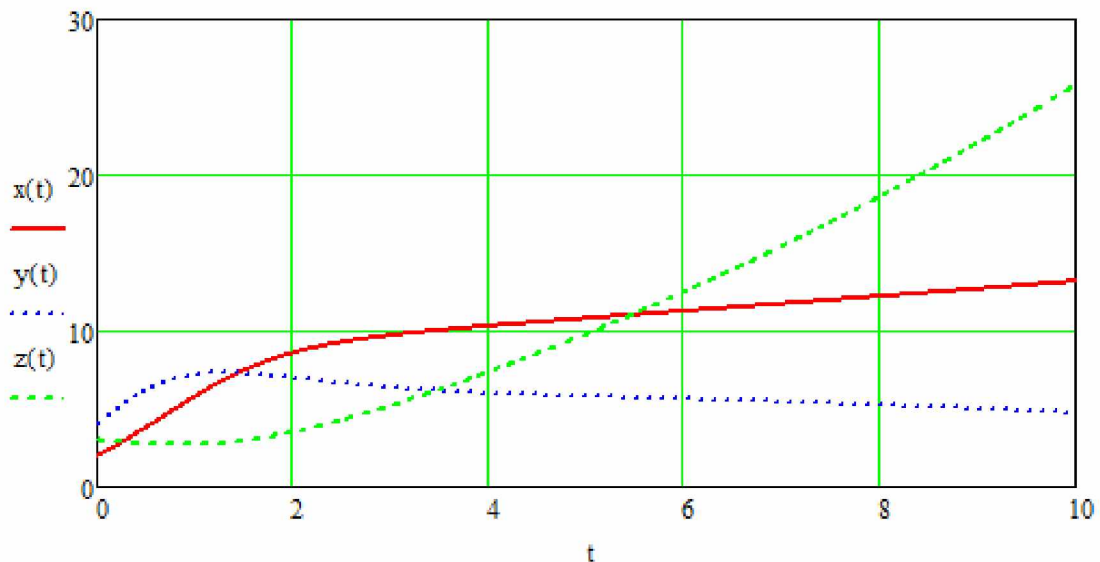


Рисунок 4.12 - Розрахунок функцій $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$ при значеннях коефіцієнтів K_i рівних 0,2; 0,3; 0,4; 0,2; 0,3; 0,3; 0,4; 0,3

На рисунку 4.12 приведено результати розрахунків значень функцій $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$ при значеннях $K_1=0,2$; $K_2=0,3$; $K_3=0,4$; $K_4=0,2$; $K_5=0,3$; $K_6=0,3$; $K_7=0,4$; $K_8=0,3$. При таких значеннях коефіцієнтів функції рівні – $x(t)=2$; $y(t)=4$; $z(t)=3$. При поступовому збільшенні вкладених коштів $x(t)$ починаючи з третього етапу фіксується незначний ріст $z(t)$ – грошового еквіваленту, який характеризує рівень промислового виробництва проте $y(t)$ – матеріальні збитки від негативних впливів на навколишнє середовище регіону від виробничої діяльності високі.

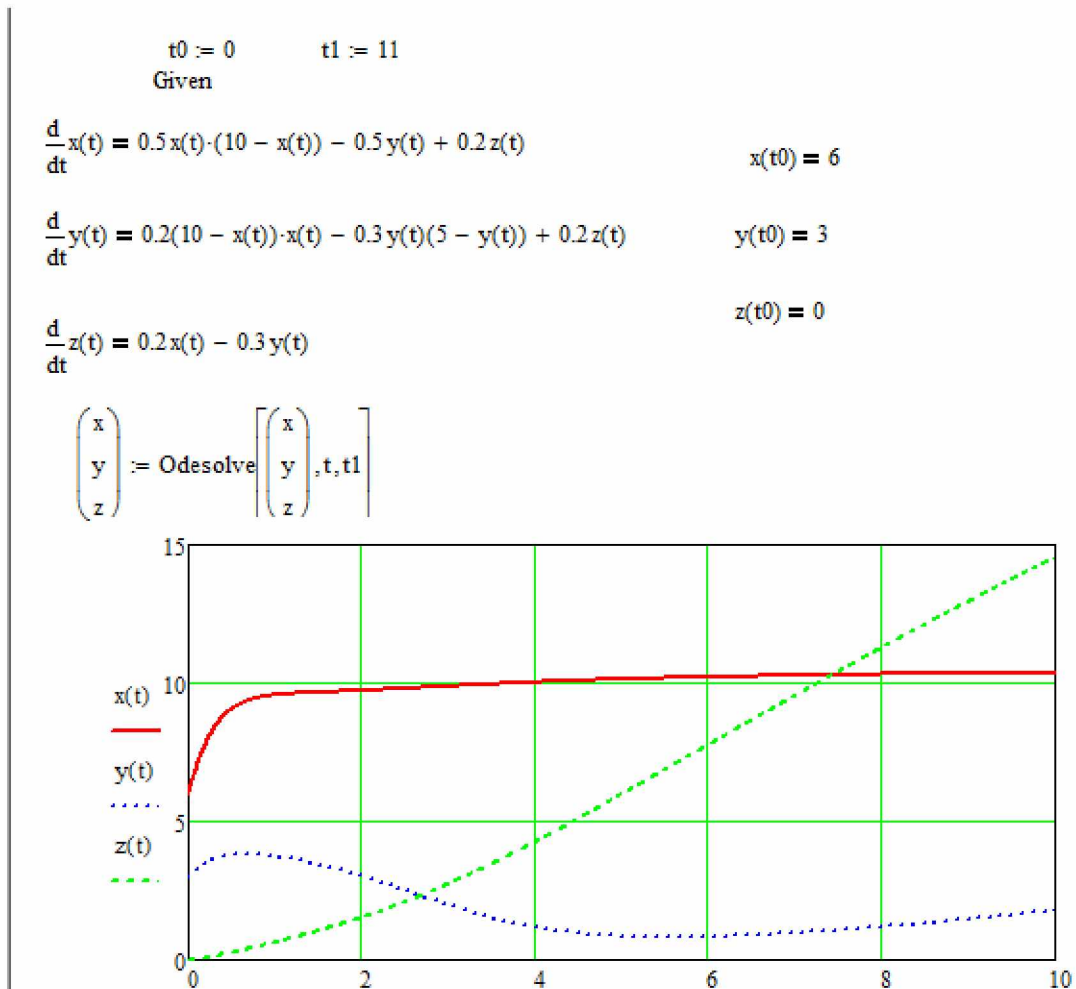


Рисунок 4.13 - Розрахунок функцій $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$ при значеннях коефіцієнтів K_i рівних 0,5; 0,5; 0,2; 0,2; 0,3; 0,2; 0,2; 0,3

На рисунку 4.13 приведено результати розрахунків значень функцій $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$ при значеннях $K_1=0,5$; $K_2=0,5$; $K_3=0,2$; $K_4=0,2$; $K_5=0,3$; $K_6=0,2$; $K_7=0,2$; $K_8=0,3$. При таких значеннях коефіцієнтів функції рівні – $x(t)=6$; $y(t)=3$; $z(t)=0$. При незначному вкладенні коштів $x(t)$ фіксується ріст $z(t)$ – грошового еквіваленту, який характеризує рівень промислового виробництва, проте $y(t)$ – матеріальні збитки від негативних впливів на навколишнє середовище регіону від виробничої діяльності не зведені до мінімальних.

Таким чином, за результатами розрахунків функцій $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$ при різних значеннях коефіцієнтів K_i , зображених на рисунках 4.3-4.13, встановлено, що проведене моделювання дозволяє одержати картину розподілу величин функцій $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$, яка відповідає цілям моделювання – фіксується ріст $z(t)$ – грошового еквіваленту, який характеризує рівень промислового виробництва при спаданні $y(t)$ – матеріальних збитків від негативних впливів на навколишнє середовище регіону від виробничої діяльності при значеннях. При цьому вивчається динаміка вкладання $x(t)$ – коштів, що виділяються на проведення заходів по контролю екологічної ситуації та оцінюється результати цього вкладання. Потенційно можливим є оптимізаційний процес мінімізації коштів при максимальному ефекті від їх вкладання. Встановлено, що при значеннях коефіцієнтів $K_1=0,2$; $K_2=0,1$; $K_3=0,4$; $K_4=0,2$; $K_5=0,1$; $K_6=0,3$; $K_7=0,4$; $K_8=0,3$ функції рівні $x(t)=6$; $y(t)=3$; $z(t)=2$. І цей варіант є оптимальним. При вкладенні коштів $x(t)$ у виробництво біосорбенту фіксується найбільший ріст $z(t)$ – грошового еквіваленту (прибуток від його збуту) та повна ліквідація матеріальних збитків від негативних впливів на навколишнє середовище регіону від виробничої діяльності (забруднення стічних вод важкими металами та накопичення ОСВ).

4.3.1 Обґрунтування економічної доцільності використання біосорбенту

Обґрунтування економічної доцільності використання біосорбенту проведено для КП «Івано-Франківськводокотехпром».

На мулових площадках КП «Івано-Франківськводокотехпром» зберігається орієнтовно 10800 т осаду стічних вод. Піроліз ОСВ КП «Івано-Франківськводокотехпром» буде проводитись на аналогічній установці «Мюллер» (Франція), придбаній управлінням екології та природних ресурсів Івано-Франківської ОДА, вартість якої 2 200 000 грн

При термічному піролізі ОСВ втрати становлять 20 % від маси осадів:

$$10800 \cdot 0.2 = 2160 \text{ т.}$$

Отримуємо 8640 т біосорбенту.

Витрати на транспортування ОСВ до м. Коломия становлять:

$(23,5 * 140 * 15 : 100) * 1440 = 710\ 640$ грн, де

23.5 грн – вартість 1л дизпалива, розхід пального 15л/100км, Mercedes-Benz 814D грузопідйомність 6 т;

140 км – середня відстань до м. Коломия по Івано-Франківській в обох напрямках;

1440 – кількість поїздок для перевезення всієї кількості осадів.

По відношенню до ринкової ціни цеоліту, яка становить 2200 грн/т, прибуток від продажу біосорбенту теоретично буде складати:
 $(8640 * 2200) - 710\ 640 - 2\ 200\ 000 = 16\ 097\ 360$ грн.

Звичайно цей прибуток теоретичний, бо ще необхідно врахувати витрати електроенергії на піроліз осадів, крім того, пропонуємо біосорбент гранулювати і тільки після цього використовувати для очищення стічних вод. Хоча всі ці розрахунки орієнтовні і потребують додаткових досліджень, проте, навіть з врахуванням цих об'єктивних причин стає очевидним факт ефективності використання біосорбенту.

Також у випадку введення в технологічний процес очистки стічних вод від купруму та мангану біосорбентом КП «Івано-Франківськводокотехпром» зможе зекономити кошти, які можуть бути направлені на реконструкцію чи вдосконалення роботи очисних споруд. Адже, згідно статті 245.1 Податкового кодексу України, підприємства сплачують екологічний податок за скиди забруднюючих речовин у водні об'єкти. Розмір плати встановлено в залежності від категорії стічних вод. Якщо стічні води є нормативно очищеними, то розмір плати рівний тарифу і різний для різних забруднюючих речовин. Наприклад, на даний час за скид 1000 кг забруднюючих речовин, які нормуються дозволом на спеціальне водокористування тариф становить:

- за скид азоту амонійного – 1610,48 грн., БСК₅ – 644,6 грн.;
- завислих речовин – 46,19 грн., нафтопродуктів – 9474,05 грн.,
- нітратів – 138,57 грн., нітритів – 7909,77 грн.;
- сульфатів – 46,19 грн.; фосфатів – 1287,18 грн., хлоридів – 46,19 грн.

Для забруднюючих речовин, гранично-допустимий скид яких не встановлений дозволом на спецводокористування, тариф за 1000 кг становить: для забруднюючих речовини з концентрацією до 0,001 мг/л (включно) – 168743,5 грн., понад 0,001- 0,1 мг/л (включно) – 122347,23 грн., понад 0,1-1 мг/л (включно) – 21092,69 грн., понад 1-10 мг/л (включно) – 2146,63 грн., понад 10 мг/л – 429,72 грн.

Аналіз стічних вод КП «Івано-Франківсьководоекотехпром» підтверджує зниження концентрації азоту амонійного при використанні цеоліту, що підтверджено роботами вчених та дослідженнями автора. Концентрація купруму та мангану після біологічної очистки стічних вод КП «Івано-Франківсьководоекотехпром» рівна 0,046 мг/дм³ та 0,031 мг/дм³ і підприємство за скид 1000 кг цих речовин мало б заплатити 122347,23 грн.

Якщо ж стічні води недостатньо очищені, то тариф збільшується в 10 разів, а на даний момент на розгляді у Верховній Раді України знаходиться законопроект про збільшення тарифів за скиди забруднюючих речовин у 100 разів. Тож, впровадження методу очистки стічних вод біосорбентом приведе до значної економії коштів.

Таким чином буде досягнута основна мета – вклад коштів-виробництво біосорбенту-зменшення екологічних ризиків.

Висновки до розділу 4

1 За допомогою побудованих діаграм в програмному забезпеченні Microsoft Office в Актау підтверджено ефективність процесу очистки стічних вод комунальних підприємств саме при встановлених оптимальних режимних параметрах сорбції цеолітом іонів важких металів: фракція цеоліту 0,125-0,5 мм; рН – для іонів Cu^{2+} – 3,05, для іонів Mn^{2+} – 2,98; t – 20 °С.

2 Встановлено, що використання методів математичного моделювання з використанням апарату звичайних диференціальних рівнянь дозволяє одержати картину розподілу величин функцій $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$ при коефіцієнтах $K_1=0,2$; $K_2=0,1$; $K_3=0,4$; $K_4=0,2$; $K_5=0,1$; $K_6=0,3$; $K_7=0,4$; $K_8=0,3$. При таких

значеннях коефіцієнтів функції рівні – $x(t)=6$; $y(t)=3$; $z(t)=2$. При вкладенні коштів $x(t)$ у виробництво біосорбенту фіксується найбільший ріст $z(t)$ – грошового еквіваленту (прибуток від його збуту) та повна ліквідація матеріальних збитків $y(t)$ від негативних впливів на навколишнє середовище регіону від виробничої діяльності (забруднення стічних вод важкими металами та накопичення ОСВ).

Матеріали 4 розділу висвітлено у роботах автора [162, 164, 192].

5 УТИЛІЗАЦІЯ ОСАДІВ СТІЧНИХ ВОД

5.1 Дослідження можливості утилізації осадів стічних вод у виробництві цегли

Аналіз сучасного стану природних ресурсів і навколишнього середовища змушує виділяти наявні екологічні ризики та найважливіші проблеми захисту довкілля, однією з яких і надзвичайно важливою є проблема знешкодження та утилізації осадів стічних вод, що утворюються на міських очисних спорудах.

З огляду літературних джерел, наведених в 1 розділі та експериментальних досліджень, наведених в 3 розділі дисертаційної роботи стає очевидним, що зниження концентрації важких металів в осадах стічних вод може бути досягнуте за рахунок заходів із запобігання їхнього попадання в міську каналізаційну мережу та заходів, спрямованих на очищення стічних вод від іонів важких металів.

Основною причиною та проблемою забруднень осадів стічних вод важкими металами є те, що на очисні споруди поступають стічні води різного виду та з різних джерел, які не проходять попередньої очистки і важкі метали накопичуються в осадах. Саме через токсичність такі осадки не можуть утилізуватися, вони накопичуються на мулових майданчиках, де сушка осадів неефективна та перетворюють їх на екологічно небезпечну зону.

В даний час використовуються прогресивні методи очистки стічних вод від іонів важких металів. Застосування ж природних сорбентів забезпечить їх очистку та безпечну утилізацію осадів стічних вод і таким чином дасть можливість знизити техногенне навантаження на екосистемні компоненти довкілля, що створюється в результаті накопичення та складування осадів стічних вод. Проте, питання утилізації осадів стічних вод, накопичених на мулових майданчиках досі вивчено недостатньо, тому проблема залишається і весь час поглиблюється. Необхідною умовою утилізації осадів стічних вод є відсутність у них важких металів. Одним із заходів перетворення осадів в розряд екологічно чистих є

використання прогресивних методів очистки стічних вод природними сорбентами, зокрема сорбційне очищення стічних вод цеолітом та біосорбентом, описане в розділі 3 дисертаційної роботи. Для тих же осадів, що десятиліттями зберігаються на мулових майданчиках, необхідно розширити сферу утилізації, розробити нові ефективні методів утилізації осадів стічних вод, тобто необхідна комплексна технологія очищення стічних вод та утилізації осаду [193].

Існуючі методи утилізації ОСВ у виробництво цегли, описані в п.1.5 розділу 1 мають суттєвий недолік – цегла, отримана таким способом має високу щільність, що погіршує її якісні характеристики та обмежує можливості застосування.

Автором проведено дослідження з метою встановлення можливості використання осадів стічних вод у виробництві цегли повнотілої рядової та покращення її якісних показників – підвищення пористості, зниження щільності та теплопровідності при збереженні необхідної міцності. Для цього в осаді стічних вод вводили модифікуючу добавку, отриману за методом, описаним в п.2.4 розділу 2, кількісний та якісний склад якої дослідили на приладі EXPERT 3L.

Запропоновано склад керамічної композиції для виготовлення цегли повнотілої рядової, що включає помірно пластичну жовту глину та середньо пластичну сіру глину, яка відрізняється тим, що додатково містить модифікуючу добавку, отриману в результаті спалювання осадів стічних вод при наступному співвідношенні компонентів, масові відсотки: шихта: жовта глина – 65, сіра глина – 35, модифікуюча добавка на основі ОСВ в кількості 5 % від маси цегли [194]. Введення добавки забезпечить збільшення пористості цегли, зниження щільності та зменшення її теплопровідності.

5.2 Характеристика сировини для виготовлення цегли повнотілої рядової

Для отримання якісної цегли необхідна сировина з відповідним вмістом елементів. Жовта та сіра глина з кар'єру в с. Загвіздя Івано-Франківської області є помірно пластичною та середньо пластичною і за своїм складом відповідають вимогам технологічного процесу виробництва цегли.

Підготовка глини для виробництва цегли відбувається таким чином. Глина викладається до бетонованих ям, вирівнюється, заливається водою і відстоюється 3-4 доби. Після цього матеріал подається на підприємство для механічної обробки.

В процесі обробки з глини відділяється каміння, вона добре перемішується і поступає в стрічковий прес. Далі цеглу нарізають і відправляють її в камеру для сушіння. Для сушіння цегли використовують тепло відпрацьованої пари. Після сушіння цегла поступає в кільцеву або тунельну піч, де здійснюється її випалення.

Характеристика сировини підприємства Івано-Франківське ПАТ «Будівельні матеріали» представлена в табл. 5.1 [195].

Таблиця 5.1 – Характеристика сировини

Жовта глина		Сіра глина	
Оксид	Вміст, %	Оксид	Вміст, %
SiO ₂	73,80	SiO ₂	72,24
Al ₂ O ₃	15,65	Al ₂ O ₃	14,37
Fe ₂ O ₃	6,25	Fe ₂ O ₃	10,12
CaO	5,10	CaO	7,53
MgO	2,76	MgO	4,03
K ₂ O	2,92	K ₂ O	3,03
Na ₂ O	1,84	Na ₂ O	2,22
TiO ₂	0,91	TiO ₂	0,91
SO ₃	1,94	SO ₃	0,96

Дуже важливою характеристикою глини є вміст у ній глинозему Al₂O₃ та кремнезему SiO₂. Глинозем є тугоплавким мінералом (тем.пл. 2044⁰С),

кремнезем має склоутворюючі або точніше каркасноутворюючі властивості (темп.пл. 1714°C). В глинах частина кремнезему знаходиться у зв'язаному вигляді в глиноутворюючих мінералах і в незв'язаному вигляді як домішка. Кальцій міститься у вигляді карбонатів і сульфатів, а магній – у вигляді доломіту, загальна їх кількість не перевищує 10 %. Сполуки кальцію і магнію переважно негативно впливають на міцність керамічних виробів і якщо їх вміст більше 20 %, то глина не використовується без відповідної обробки. Найбільший вплив мають оксиди заліза, які знаходяться у вигляді оксиду Fe_2O_3 і гідроксиду $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Вони покращують спікання виробів та надають їм забарвлення. Сірка присутня в глинах у різних сполуках, її вміст незначний і не має негативного впливу на якість стінових керамічних виробів.

Для досліджень використовували ще один вид глини – аргіліт. Аргіліт - це гірська порода, що вміщує значну частину глинистих порід і може використовуватися як основна сировина або паливна домішка при виробництві будівельних матеріалів, зокрема цегли. По мінеральному і хімічному складу аргіліт дуже схожий з глинами, але відрізняються від них більшою твердістю і нездатністю розмокати у воді.

З погляду випалу глина представляє собою суміш легкоплавких та тугоплавких мінералів. При випалі легкоплавкі мінерали зв'язують і частково розчиняють тугоплавкі мінерали.

Структура і міцність цегли після випалу визначається процентним співвідношенням цих мінералів, температурою і тривалістю випалу. В процесі випалу легкоплавкі мінерали утворюють склоподібну фазу, а тугоплавкі – кристалічну фазу. З підвищенням температури все більше тугоплавких мінералів переходить у розплав і зростає вміст склофази, підвищується морозостійкість і знижується міцність цегли.

При збільшенні тривалості випалу зростає процес дифузії між склоподібною і кристалічною структурою. У місцях дифузії виникає велика механічна напруга, оскільки коефіцієнт термічного розширення тугоплавких мінералів перевищує цей коефіцієнт легкоплавких мінералів, що і приводить до зниження міцності

цегли. Після випалу частка склоподібної фази має складати не більше 8 %-10 % і тому температурний режим та тривалість випалу підбирається так, щоб забезпечити максимальну міцність цегли [196].

5.3 Характеристика ОСВ як структуроутворюючого компоненту при виготовлення цегли повнотілої рядової

ОСВ – це полідисперсна багатокомпонентна система, яка складається переважно з трьох фаз, твердої, рідкої і газоподібної. Перед введенням в керамічну масу ОСВ спалювали в муфельній печі при температурі 400⁰С. Процес отримання модифікуючої добавки описаний в п.2.4 розділу 2.

Кількісний та якісний склад спалених ОСВ аналізували рентген-флуоресцентним методом на приладі EXPERT 3L. Дані представлені в таблиці 5.2. Оксиди металів використовували як мінеральний наповнювач в якості модифікуючої добавки в складі керамічної композиції.

Таблиця 5.2 – Склад модифікуючої добавки, отриманої спалюванням ОСВ, температура – 400⁰С

Оксид	Вміст , %	Оксид	Вміст , %
SiO ₂	46,264	MnO ₂	0,176
Al ₂ O ₃	8,042	K ₂ O	3,424
Fe ₂ O ₃	7,616	P ₂ O ₅	6,377
CaO	16,004	TiO ₂	1,254
MgO	2,003	SO ₃	9,222
CuO	0,067	ZnO	0,233
Cr ₂ O ₃	0,217	-	-

Особливість модифікуючої добавки на основі ОСВ полягає в тому, що завдяки вмісту органічних і неорганічних компонентів вони є універсальним структуроутворювачем. Хімічний склад ОСВ теж дуже важливий для технологічного процесу виробництва цегли. В склад модифікуючої добавки входять оксиди алюмінію та заліза в кількості 8,042 % та 7,616 % відповідно вони

покращують процеси спікання глини, оксид кальцію, вміст якого рівний 16,004 %, буде використовуватися в якості інтенсифікатора спікання, адже він є сильним плавнем внаслідок утворення з Al_2O_3 і SiO_2 порівняно легкоплавких сполук [197].

Мікроелементи в модифікуючій добавці впливають на баланс внутрішніх сил в процесі формування структури цегли і змінюючи степінь гідратації обмінних іонів у глині вони змінюють вміст різних категорій води і мікроструктуру цеглини-сирця. Домішки важких металів виконують роль гетерогенних кристалізаторів, сприяють кристалізації розплаву.

Модифікуюча добавка, отримана на основі ОСВ, після введення в глину поступово і повільно вбирає вологу з глини, не збільшуючи концентрацію дисперсної фази, прискорює структуроутворення і коагуляційні процеси в глині, сприяє більш рівномірній сушці по всьому об'єму цегли і значить сприяє зменшенню напружень, що виникають при сушці, що приводить до підвищення якості готової продукції.

Таким чином, глина і модифікуюча добавка, отримана спалюванням ОСВ, що складається з оксидів металів, за властивостями об'єднуються завдяки високій дисперсності і гідрофільності, здатності до сорбції і іонного обміну. Висока чутливість структури модифікуючої добавки до іонообмінних процесів дає можливість забезпечувати оптимальні умови структуроутворення при додаванні до глини в процесі сушки і випалу керамічних зразків.

5.4 Отримання зразків будівельної кераміки з ОСВ

Методом отримання цегли, який використовується на Івано-Франківське ПАТ «Будівельні матеріали» є пластичний метод. Для цього з глини видаляють кам'яністі включення, отримують пластичну масу, однорідну за складом, вологістю і структурою, з якої формують у горизонтальних стрічкових шнекових пресах глиняний брус. З бруса розрізним пристроєм отримують цеглу-сирець, сушать її в сушарках тунельного типу. Кінцевою стадією є випал цегли. При випалі виробів остаточно формується структура матеріалу, тобто відбувається

спікання кераміки, в результаті чого сирець з конгломерату слабозв'язаних частинок перетворюється на тверде і міцне тіло.

Можливість використання модифікуючої добавки на основі осадів стічних вод у виробництві керамічних матеріалів перевірялася як для лицьової цегли, так і для рядової повнотілої цегли. Використовували в якості сировини 3 види шихти з помірно пластичної жовтої, середньо пластичної сірої глини та аргіліту:

- шихта №1; жовта і сіра глини у співвідношенні 65 % і 35 %;
- шихта №2; жовта і сіра глини у співвідношенні 30 % і 70 %;
- шихта №3; жовта і сіра глини у співвідношенні 65 %, 35 % і аргіліт (1 % -5 % від маси зразка).

Сировину подрібнювали, змішували і зволожували до формувальної вологості. В масу вводили від 1 % до 10 % модифікуючої добавки, отриманої на основі осадів стічних вод (1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 %, 6 % та 10 % від маси зразка).

Лабораторні зразки формувались в металічних формах розміром 50*50*15 мм за допомогою дерев'яного молотка.

На сформованих зразках вказували відсоток модифікуючої добавки та залишали для повітряного висушування протягом 5 діб, а потім випалювали, рис. 5.1.

Випал лабораторних зразків проводився в електричній печі при температурі 950⁰С за таким режимом:

- підйом від 20⁰С до максимальної температури зі швидкістю 120⁰С /год - 7,5 – 8 годин;
- витримка при кінцевій температурі - 2 години [198].



Рисунок 5.1 – Зразки цегли повнотілої рядової (шихта №1 та модифікуюча добавка)

5.5 Визначення фізико-механічних характеристик зразків цегли повнотілої рядової

Після випалу зразків проведено дослідження їх зовнішнього виду та фізико-механічних властивостей. На поверхні зразків виявлено видимі вкрапини. Це значить, що керамічна маса непридатна для отримання цегли лицьової, а може бути використана для цегли повнотілої рядової, якщо інші показники будуть відповідати вимогам нормативної документації [199].

При визначення фізико-механічних показників одним із перших визначається водопоглинання зразків і для подальших досліджень вибирались зразки, водопоглинання яких становило не більше 13 % як вимагає ДСТУ.

Водопоглинанням – це здатність матеріалу вбирати і утримувати в собі воду, яке визначали наступним чином. Зразок висушують до постійної ваги і зважують у сухому стані. Потім зразок протягом 40 годин насичують водою і

знову зважують. Різниця у вазі, виражена у відсотках, характеризує ступінь водопоглинання матеріалу. Від водопоглинання цегли залежить її морозостійкість, адже волога, замерзаючи й відтаючи при перепадах температур, руйнує його структуру. Значення водопоглинання лабораторних зразків наведені в табл. 5.4, 5.5, 5.6.

Таблиця 5.3 – Водопоглинання лабораторних зразків, виготовлених із шихти № 1

№ з/п	Склад шихти № 1		Модифікуюча добавка, %	W, %
	Жовта глина, %	Сіра глина, %		
1	65	35	1	11,0
2	65	35	2	11,2
3	65	35	3	11,6
4	65	35	4	12,3
5	65	35	5	13,0
6	65	35	6	15,8
7	65	35	10	16,6

Аналіз даних з таблиці 5.3 показує, що водопоглинання не більше 13 % спостерігається у зразків при вмісті в складі шихти 65 % жовтої глини, сірої глини 35 % та з вмістом модифікуючої добавки 1% - 5 %.

Таблиця 5.4 – Водопоглинання лабораторних зразків, виготовлених із шихти №2

№ з/п	Склад шихти № 2		Модифікуюча добавка, %	W, %
	Жовта глина, %	Сіра глина, %		
1	30	70	3	15,9
2	30	70	5	16,6
3	30	70	10	21,7
4	30	70	15	23,8
5	30	70	20	25,8
6	30	70	30	29,3

Аналіз даних з таблиці 5.4 показує, що водопоглинання зразків, виготовлених при співвідношенні в складі шихти 30 % жовтої глини і 70 % сірої глини та модифікуючої добавки в кількості 3% - 30% не забезпечує необхідного водопоглинання.

Таблиця 5.5 – Водопоглинання лабораторних зразків, виготовлених із шихти № 3

№ з/п	Склад шихти № 3			Модифікуюча добавка, %	W, %
	Жовта глина, %	Сіра глина, %	Аргіліт, %		
1	30	70	1	1	19,3
2	30	70	2	2	20,2
3	30	70	3	3	20,3
4	30	70	4	4	21,0
5	30	70	5	5	21,8

Аналіз даних з таблиці 5.5 показує, що водопоглинання зразків, виготовлених при співвідношенні в складі шихти 30 % жовтої глини і 70 % сірої глини, аргіліту 1% - 5 % та модифікуючої добавки в кількості 1 % - 5 % не забезпечує необхідного водопоглинання.

В результаті аналізу даних водопоглинання для трьох видів шихти для подальших досліджень будуть використані зразки, отримані з шихти № 1: жовта і сіра глини у співвідношенні 65 % і 35 % та з вмістом модифікуючої добавки на основі ОСВ 1 %-5 %. Ці лабораторні зразки, водопоглинання яких становить 11,0 % – 13,0 %, будуть досліджені на пористість та щільність.

Пористість цегли – це ступінь заповнення обсягу матеріалу порами, величина відносна, виражається у відсотках або частках об'єму матеріалу. Практично визначається зануренням сухої цегли в воду на два або три дні. Після цього цегла зважується і визначається на скільки відсотків мокра цегла стала важчою після перебування у воді: пористість цегли = [(вага мокрої цегли-вага сухої цегли) / вага сухої цегли] * 100% [265].

Щільність цегли - величина фізична, яка представляє собою відношенням маси однорідного матеріалу до займаного ним об'єму. Визначається в $\text{кг}/\text{м}^3$ або в $\text{г}/\text{см}^3$. Щільність завжди обернено пропорційна пористості [200, 201].

Встановлено, що пористість зразків збільшується із збільшенням вмісту модифікуючої добавки на основі ОСВ, а їх щільність відповідно зменшується, при цьому міцність при стиску відповідає марці М 125. Дані досліджень наведені в табл.5.7.

Таблиця 5.6 – Пористість та щільність лабораторних зразків

№ з/п	Модифікуюча добавка, %	Пористість, %	Щільність, $\text{кг}/\text{м}^3$	Міцність при стиску, $\text{кгс}/\text{м}^3$
1	1	8,00	1650	125,9
2	2	8,10	1632	125,6
3	3	8,13	1609	125,5
4	4	8,22	1595	125,3
5	5	8,30	1570	125,0

Аналіз фізико-механічних властивостей лабораторних зразків з таблиці 5.8 вказує на те, що найбільш ефективним буде введення модифікуючої добавки на основі ОСВ в кількості 5 % від маси цегли. При такій кількості добавки пористість цегли найбільша, щільність найменша і міцність цегли при стиску відповідає марці М 125.

Міцність цегли – це здатність цегли пручатися деформацій і внутрішнім напруженням, не руйнуючись при цьому. Вона вказує, яке навантаження може витримати 1 см^2 виробу.

Проведено також порівняльні дослідження фізико-механічних властивостей лабораторних зразків з модифікуючою добавкою на основі ОСВ в кількості 5 % від маси цегли із властивостями цегли, виготовленої за технологічним регламентом підприємства Івано-Франківське ПАТ «Будівельні матеріали».

Окрім пористості, щільності та міцності визначено теплопровідність зразків, яка є дуже важливою характеристикою цегли, залежить від щільності цегли і зменшується зі зниженням щільності цегли [202].

Теплопровідність будівельних матеріалів - процес перенесення теплової енергії частками матеріалу через власний об'єм. Чим більше в цеглі пустот, тим нижча її теплопровідність і тим ефективніша вона у процесі збереження тепла. Наприклад, щільність бетону набагато вища щільності дерева і вищою є теплопровідність бетону. Тому, дерев'яний будинок тепліший будинку з бетону. Такі характеристики цегли як пористість, щільність та теплопровідність пов'язані між собою. Чим нижча щільність цегли, тим вища її пористість і нижча теплопровідність [200-202]. Дані досліджень наведені в табл.5.8.

Таблиця 5.7 – Порівняльний аналіз зразків цегли

№ з/п	Показники	Стандартні зразки	Зразки з модифікуючою добавкою 5 %
1	Пористість, %	8,00	8,30
2	Щільність, кг/м ³	1650	1570
3	Теплопровідність, Вт/м*К	0,62	0,60
4	Марка міцності	125	125

Порівняльний аналіз зразків цегли підтверджує, що при введенні модифікуючої добавки в керамічну масу покращуються значення всіх показників в порівнянні із показниками цегли, отриманої за технологічним регламентом підприємства Івано-Франківське ПАТ «Будівельні матеріали» (додаток К).

Пористість збільшилась на 4 %, щільність зменшилася на 5 %, теплопровідність знизилася на 3,2 %, а міцність цегли не змінюється [203].

Таким чином, введення модифікуючої добавки на основі ОСВ в керамічну масу дозволяє підвищити пористість, знизити щільність та зменшити теплопровідність цегли повнотілої рядової. Використання техногенної сировини

при отриманні цегли сприяє утилізації осадів, вирішує екологічні проблеми, пов'язані із забрудненням навколишнього середовища, розширює сировинну базу для керамічних матеріалів.

5.6 Використання продуктів термічного піролізу ОСВ в якості біосорбенту

Вихідною сировиною для термічного піролізу були осадки стічних вод КП «Івано-Франківськводокотехпром». Термічний піроліз ОСВ з відотною вологістю 30 % проводили на установці, фото якої зображено на рисунку 2.6 розділу 2, п.2.4. Процес отримання біосорбенту відображений на рис. 5.2, 5.3, 5.4. В металевий реактор завантажували, попередньо зважену порцію ОСВ, який закривали накидною гайкою з газовідвідною трубкою і манометром. Реактор поміщали в муфельну піч.



Рисунок 5.2 – Завантаження металевого реактора в установку

Виставляли на дисплеї задану температуру і включали нагрів. Встановлення заданого температурного режиму – 600°C слугувало початком термічного піролізу. Час піролізу складав 2 год.



Рисунок 5.3 – Встановлення режиму термічного піролізу

По закінченні процесу піролізу виключали нагрів муфельної печі та після охолодження реактора до кімнатної температури проводили розгерметизацію системи.



Рисунок 5.4 – Розгерметизація установки і охолодження реактора

Автором дисертаційної роботи було досліджено кількісний та якісний склад біосорбенту. Дослідження проводилося на приладі EXPERT 3L. Склад біосорбенту представлений в таблиці 5.8

Таблиця 5.8 – Склад біосорбенту, отриманого піролізом ОСВ, температура – 600⁰С

Оксид	Вміст, %	Оксид	Вміст, %
SiO ₂	48,253	MnO ₂	0,197
Al ₂ O ₃	8,430	K ₂ O	3,857
Fe ₂ O ₃	7,938	P ₂ O ₅	7,302
CaO	15,270	TiO ₂	1,252
MgO	1,087	SO ₃	5,766
CuO	0,064	ZnO	0,311
Cr ₂ O ₃	0,204	-	-

Аналіз даних таблиці 5.8 підтверджує схожість складу біосорбенту, отриманого піролізом ОСВ, за вмістом оксидів з цеолітом, особливо за вмістом SiO₂ та Al₂O₃.

Було встановлено, що продукти піролізу представлені оксидами металів, основними з яких, як і в клиноптилоліту, є SiO₂ – 48,253 %, Al₂O₃ – 8,430%, CaO – 15,270 %, K₂O – 3,857 %. Оскільки склад продуктів термічного піролізу осадів стічних вод був близьким до складу цеоліту, його було досліджено як біосорбент для очищення стічних вод від іонів важких металів. Результати досліджень описані в п. 3.1.8 і п. 3.1.9 розділу 3 та підтвердили ефективність біосорбенту при очищенні стічних вод комунальних підприємств.

Визначено питому площу поверхні ($S_{\text{пит}}$, м²/г) біосорбента за допомогою аналізатора Quantachrome Autosorb NOVA 2200e за методом низькотемпературної адсорбції. Для цього визначається ємність моношару газу, що адсорбувався на поверхні даного матеріалу товщиною в одну молекулу.

Для отримання величини ємності використовуються ізотерми адсорбції. На практиці для цього використовується теорія полімолекулярної адсорбції Брунауера, Еммета, Теллера (Brunauer-Emmett-Teller, BET). При відомих густині

та питомій площі поверхні зразка можна визначити середній діаметр частинок. (Це справедливо при припущенні що частинки дослідного зразка мають сферичну форму).

У результаті експериментальних досліджень була отримана ізотерма адсорбції азоту на біосорбенті (рисунок 5.5). Згідно з теорією ВЕТ існує п'ять основних типів ізотерм адсорбції газів на твердих адсорбентах. Отримані результати можуть бути віднесені до IV типу ізотерм адсорбції. Даний тип ізотерм характерний для поруватих сорбентів, у яких адсорбція обмежена об'ємом мезопор. Розмір мезопор при цьому знаходиться у межах 2-50 нм. Гранична адсорбція досягається при значеннях тиску $P/P_0 \ll 1$. Як видно з рисунку 5.5 ізотерма адсорбції має типову петлю гістерезису, яка виникає через капілярну конденсацію азоту у порах при значеннях тиску $P/P_0 > 0,3$.

Розбіжність ліній адсорбції та десорбції свідчить про заповнення газом мезопор. Дане явище пояснюється тим, що тиск конденсації над увігнутою поверхнею є меншим за тиск над плоскою поверхнею. Значення тиску при якому починається капілярна конденсація в досліджуваному біосорбенті ($P/P_0 > 0,3$) дозволяє визначити значення розміру пор. Для визначення радіусу пор при відомому тиску використовувалось рівняння Кельвіна

$$\frac{\ln P_r}{P_s} = -\frac{2V_m\sigma}{rRT} \quad (5.1),$$

де P_r , P_s – тиск над меніском в капілярі і тиск насичення над плоскою поверхнею;

V_m – молярний об'єм рідкого адсорбату поверхневий натяг рідкого адсорбату;

r – радіус кривизни меніска в капілярах, який зазвичай вважають рівним радіусу капіляра.

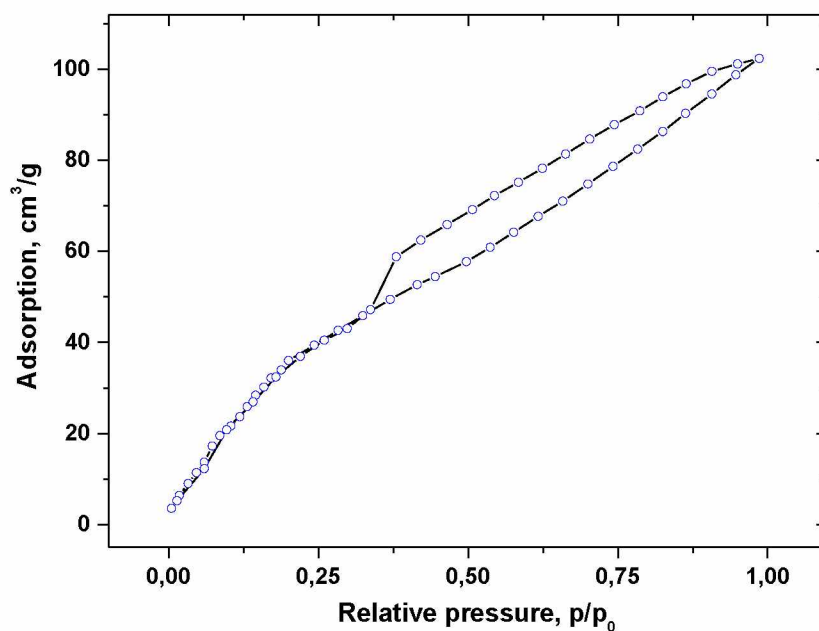


Рисунок 5.5– Ізотерма адсорбції азоту на біосорбенті

Час дегазації зразків на аналізаторі Quantachrome Autosorb NOVA 2200e складав 20 годин при температурі 180⁰С. Маса дослідного зразка становила 0.051 г. В результаті досліджень було встановлено, що питома площа поверхні біосорбента складає 90,4 м²/г (рис.5.6).

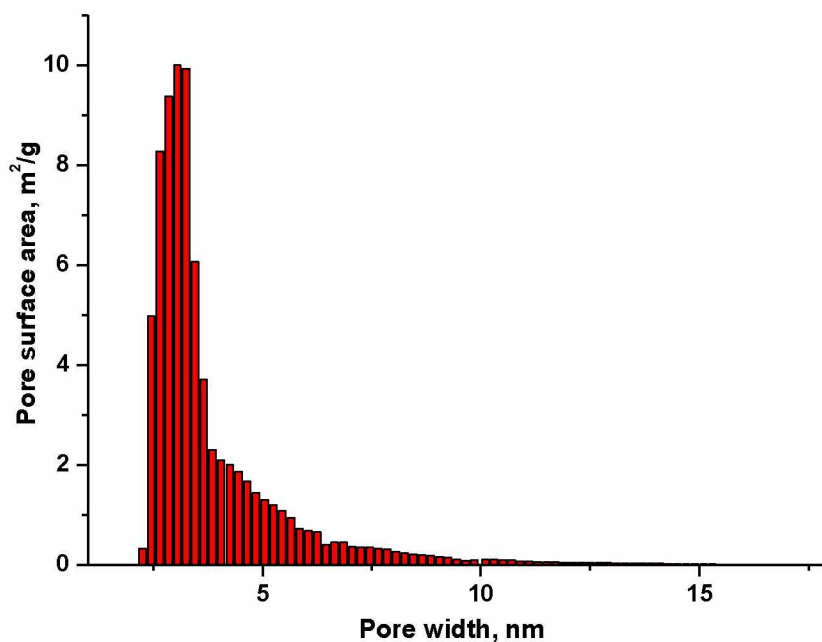


Рисунок 5.6– Зв'язок між розміром пор та площею їх поверхні

Опрацювання експериментальних даних дозволило отримати значення об'єму пор в залежності від їх розміру. На рисунку 5.7 представлена гістограма розподілу об'єму пор в залежності від їх розміру.

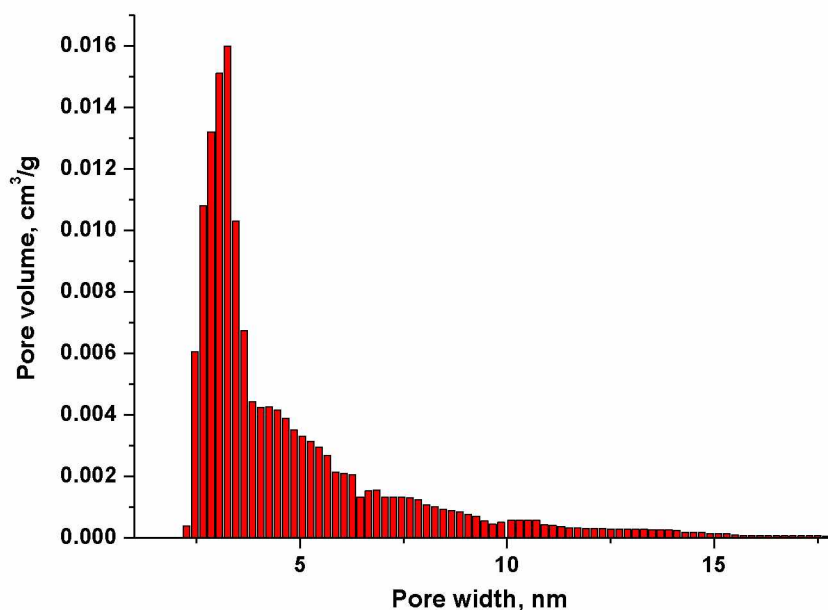


Рисунок 5.7 – Зв'язок між розміром пор та їх об'ємом

Так, з рисунку видно, що більшість пор у біосорбенті, розмір яких менше 5 нанометрів мають об'єм 0,006 – 0,016 см³/г. При цьому середнє значення розміру пор складає 3.169 нм.

5.7 Конструктивна схема та опис роботи установки для одержання біосорбенту з осадів стічних вод

Конструктивна схема установки для одержання біосорбенту з осадів стічних вод в режимі піролізу представлена на рисунку 5.8 та на рисунку 5.9, що відображає вигляд А-А рисунка 5.8.

Установка включає в себе муфельну піч і блок управління процесом піролізу. Муфельна піч (рис. 5.8, рис. 5.9) представляє собою корпус 1, що армований теплоізоляційним матеріалом 2. У внутрішній порожнині 3 корпусу встановлений нагрівач 4 з термоелектричним перетворювачем, який гальванічно з'єднаний з приладом вимірювання температури 5, вмонтованим на лицевій

панелі корпусу 1. Включення і виключення муфельної печі здійснюється тумблером 6 і контролюється світлодіодом 7.

В порожнині 3 в корпусі 1 також розміщений центратор 8, на якому встановлений контейнер 9 із зразками 10 осаду стічних вод. Контейнер 9 облаштований кришкою 11, з метою герметизації контейнера 9 між ним і кришкою 11 встановлено тороїдальне мідне ущільнювальне кільце 12.

Герметичність контейнера 9 досягається притискним зусиллям кришки 11 до його торця гвинтами 13. До кришки 11 контейнера приварений патрубок 14, який проходить через дверки 15 і термоізоляцію 16 муфельної печі з виходом протилежного кінця патрубку 14 назовні.

Блок управління процесом піролізу включає в себе ряд вузлів, але основним є маніпулятор 17 в конструкції якого закладені елементи управління процесом піролізу.

Таким чином, виконаний канал 21 в маніпуляторі 17, який гідравлічно з'єднує блок управління процесом піролізу через канал в патрубку 14 з внутрішньою порожниною контейнера 9, де розміщено середовище дослідних зразків 10 осаду стічних вод.

В маніпуляторі 17 блоку управління процесом піролізу, канал 21 гідравлічно також з'єднаний з каналами 22 і 23.

Правосторонній канал 22 з'єднаний з циліндричним отвором 24 і каналом в переходнику 25, закріпленому зварюванням до поверхні маніпулятора 17. У верхній частині переходника 25 встановлений мановакууметр 26.

Канал 22, в разі технологічних потреб, може перекриватись клапаном 27, який рухається в осьовому напрямі за рахунок взаємодії гвинтової пари різьби виконаної на зворотному кінці штоку клапана 27 і різьби на гайці 28 закріпленої різьбовим з'єднанням на правому кінці маніпулятора 17.

Гвинтова пара клапана 27 приводиться в рух поворотом мінірукоятки 29. Герметизація штоку клапана 27 здійснюється ущільненням 30 і дистанційною втулкою 31 притискним зусиллям гайки 28.

Лівосторонній канал 23 сполучений з циліндричним отвором 32 і каналом в перехіднику 33, закріпленому зварюванням до маніпулятора 17.

Канал 23 має можливість перекриватися клапаном 34, який переміщається при взаємодії гвинтової пари різьби на протилежному кінці штоку клапана 34 і різьби на гайці 35, закріпленої різьбовим з'єднанням на лівому кінці маніпулятора 17.

Переміщення клапана 34 в осьовому напрямі приводиться в рух поворотом мінірукоятки 36. Герметичність штоку клапана 34 виконана за рахунок ущільнення 37 і втулки 38 з притиском гайки 35.

У верхній частині перехідника 33 герметично закріплений трубопровід 39, який дистанційно з'єднаний з вакуумним насосом 40 послідовно через вентиль 41, а також з вентилем 42 для подачі газової суміші в пробовідбірники з метою подальших фізико-хімічних досліджень, наприклад, на хроматографі або газоаналізаторі. Трубопровід 39 паралельно під'єднаний і до вентиля 43 для скидання в атмосферу тиску газової суміші в контейнері установки, значення якого перевищують допустиму величину.

Конструкція установки для експериментальних досліджень зразків осаду стічних вод в режимі піролізу встановлена і закріплена на металевій основі 44.

Робота установки для експериментальних досліджень зразків осаду стічних вод в режимі піролізу проходить наступним чином.

Попередньо досліджують блок управління процесом піролізу від муфельної печі шляхом демонтажу маніпулятора 17 патрубку 14 на роз'ємному з'єднанні установки.

З допомогою рукояток 20 відкривають дверки 15 муфельної печі і тим самим звільняють патрубку 14 від дверок 15, маючи доступ до контейнера. Просовуючи контейнер по центратору 8 з порожнини 3 муфельної печі, виймають його назовні.

Для заповнення контейнера 9 пробою дослідних зразків 10 проводять повний демонтаж конструкції контейнера 9 шляхом від'єднання кришки 11, кільця 12 від контейнера 9 з допомогою гвинтів 13.

Завантаживши контейнер 9 дослідними зразками 10 осадів стічних вод, складають його в зворотньому порядку, акцентуючи увагу на надійність його герметизації. Контейнер 9 встановлюють на центраторі 8 муфельної печі, попередньо відцентрувавши вісь патрубків 14 з віссю отвору в дверках 15 проводять їх закриття за допомогою рукоятки 20.

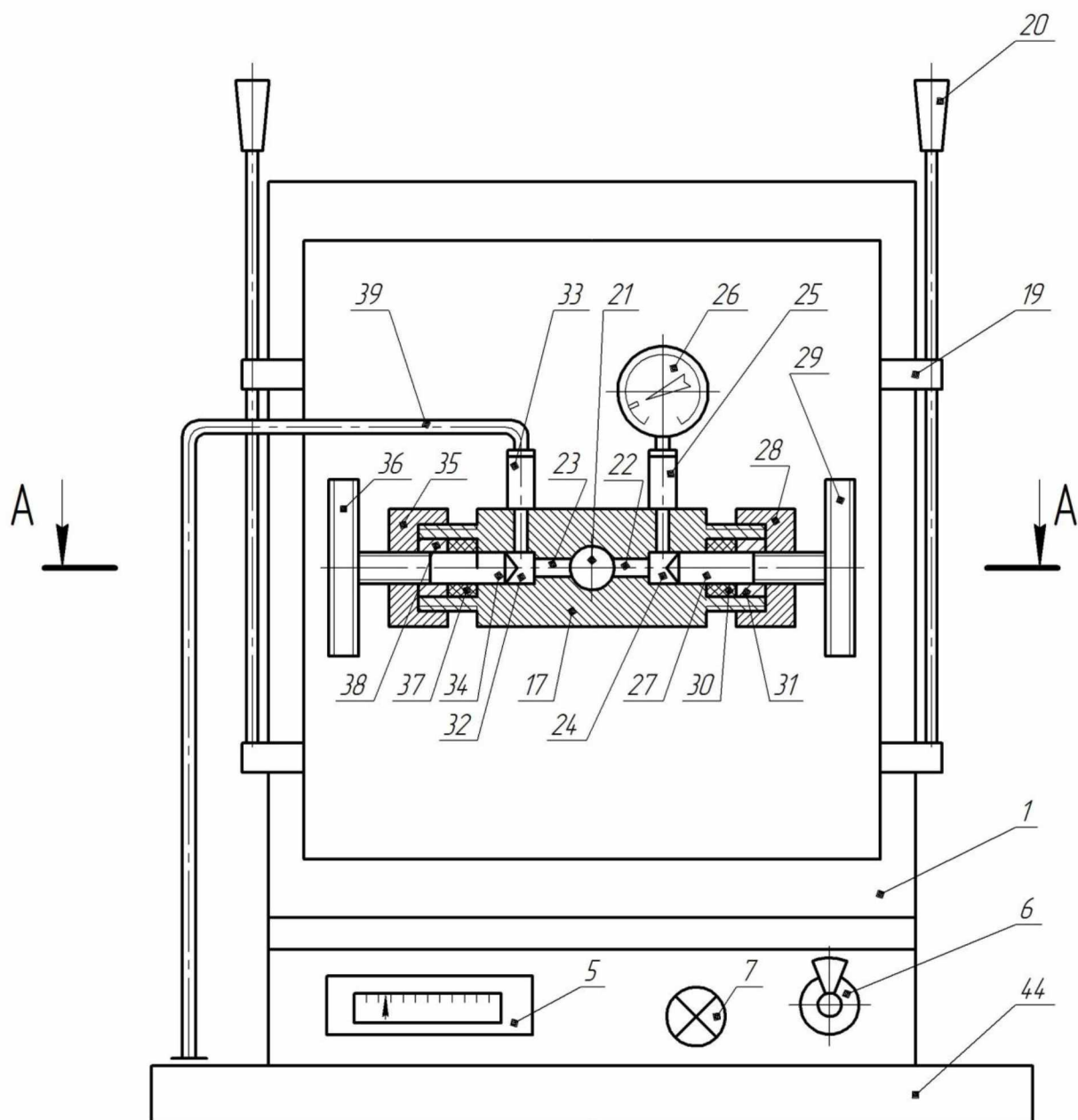


Рисунок 5.8 – Конструктивна схема установки для одержання біосорбенту з осадів стічних вод в режимі піролізу

Таким чином, конструктивні елементи муфельної печі приходять у свій попередній стан. В подальшому вихідний кінець патрубку 14 з'єднують з маніпулятором 17. З'єднання контейнера 9 муфельної печі з блоком управління процесом піролізу з допомогою патрубка 14 і маніпулятора 17, приводить установку в єдину конструкцію, яка має можливість відтворити ідеальний режим піролізу зразків при повному температурному циклі досліджень.

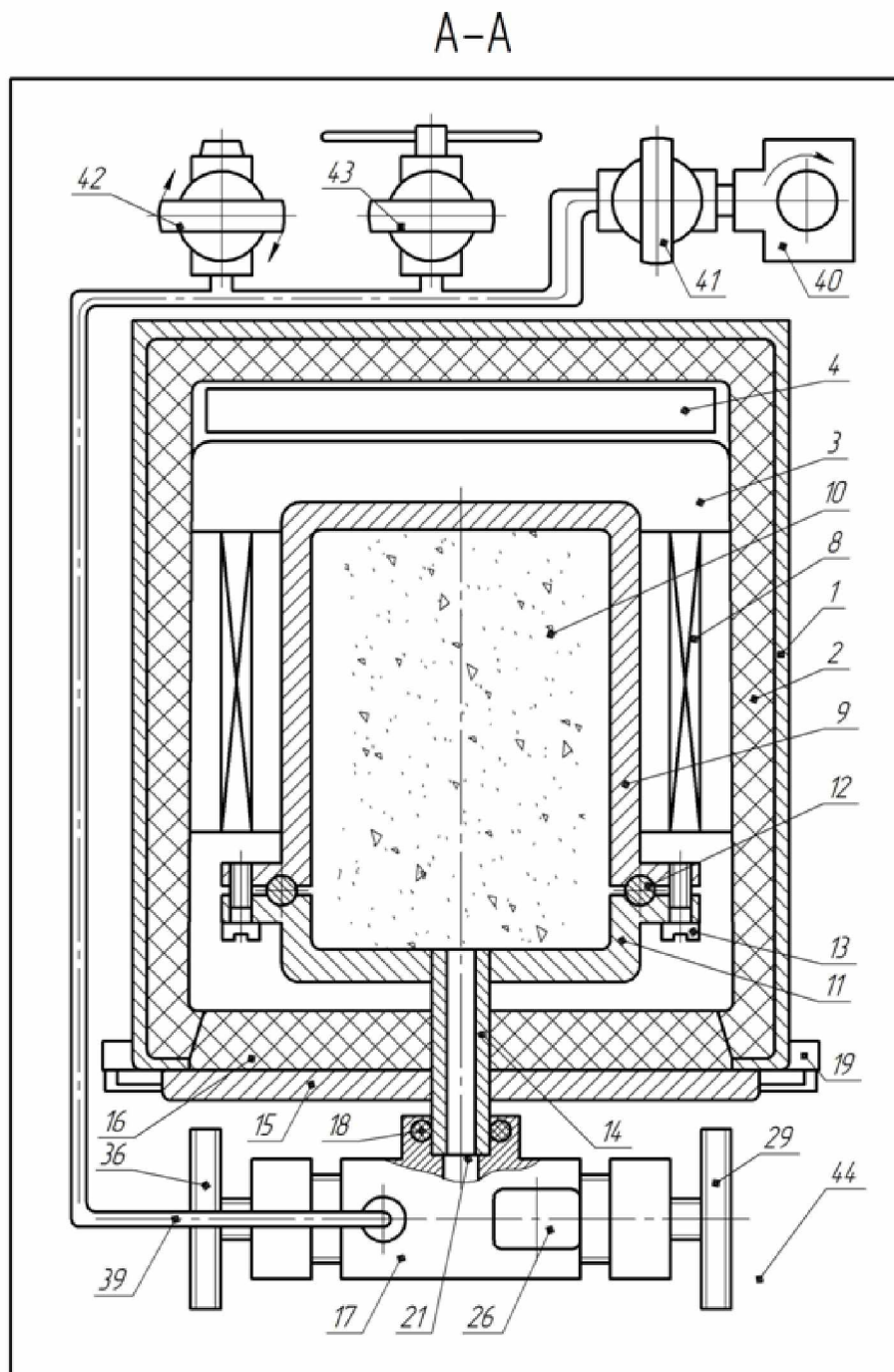


Рисунок 5.9 – Конструктивна схема установки для одержання біосорбенту з осадів стічних вод в режимі піролізу в розрізі, вигляд А-А рисунка 5.8

Підготовка блоку управління процесом піролізу зводяться до наступного. Перш за все, проводять оцінку стану маніпулятора 17 і в першу чергу – в якому положенні знаходяться органи управління правосторонньої та лівосторонньої секцій органів управління блоком.

В правосторонній секції блоку управління клапаном 27 з допомогою мінірукоятки 29 відкривають канал 22 і таким чином мановакууметр 26 буде підготовленим для вимірювання вакууму перед запуском в роботу установки, а в процесі її роботи може проводитись вимірювання надлишкового тиску в контейнері 9 і в системі блоку управління процесом піролізу. У випадку необхідності заміни моновакууметра 26 без зупинки роботи установки є можливість тимчасового перекриття доступу тиску середовища процесу піролізу клапаном 27 каналу 22 за допомогою мінірукоятки 29 в маніпуляторі 17.

В лівосторонній секції блоку підготовка операції на установці зводиться до відкриття клапаном 34 мінірукояткою 36 каналу 23 з метою сполучення трубопроводу 39 з вакуумним насосом 40 через попередньо відкритий вентиль 41 для проведення вакуумування контейнера 9 і блоку управління перед запуском установки. Вентилі 42 і 43 перед запуском установки знаходяться в закритому стані.

Після проведених підготовчих технологічних операцій в системі «Муфельна піч – Блок управління процесом піролізу», для запуску в роботу установки проводять вакуумування системи включенням вакуумного насосу 40 з відкритим вентилям 41. Ступінь вакуумування системи контролюють мановакууметром 26. Здійснивши вакуумування системи, перекривають вентиль 41 і виключають вакуумний насос 40.

В подальшому проводять включення муфельної печі в електромережу тумблером 6 з контролем включеного стану світлодіодом 7. Як наслідок включається в роботу термонагрівач 4 з термоелектричним перетворювачем до якого підключений прилад вимірювання температури 5. Розігрів нагрівальної камери муфельної печі приводить до нагріву контейнера 9 зі зразками 10 осаду стічних вод.

Через кожні 100°C підвищення температури в нагрівальній камері муфельної печі проводиться вимірювання тиску газової суміші в контейнері 9 і блоці управління процесом піролізу з допомогою мановакууметра 26 з відбором газової суміші в пробовідбірники шляхом почергового відкриття вентиля 42. У випадку різкого підвищення тиску газової суміші в блоці управління процесом піролізу і в контейнері 9 установки спрацьовує вентель 43 для скидання в атмосферу тиску газової суміші, що перевищує допустиме значення.

Підняття температури здійснюється до 600°C при якій проходить повне розкладання органічних природних сполук при нестачі кисню, що є головною умовою процесу піролізу. Далі проводять виключення установки від електромережі і після охолодження муфельної печі виконують демонтаж контейнера 9 для відбору з нього сухого остатку проби зразків осаду стічних вод утвореного в режимі піролізу.

Висновки до розділу 5

1 Досліджено склад модифікуючої добавки та встановлено, що оксидний склад добавки покращує процеси спікання глини та мікроструктуру цегли-сирця.

2 Розроблено рецептуру керамічної композиції, в склад якої входить модифікуюча добавка, , що дозволяє підвищити пористість, знизити щільність та зменшити теплопровідність цегли повнотілої рядової.

3 Досліджено склад біосорбенту, отриманого піролізом ОСВ та підтверджено схожість за вмістом оксидів з цеолітом, що дозволяє використовувати його для сорбції важких металів.

4 Запропоновано конструктивну схему пристрою для одержання біосорбенту в режимі піролізу.

5 Використання техногенної сировини при отриманні цегли сприяє утилізації осадів стічних вод, вирішує екологічні проблеми, пов'язані із забрудненням навколишнього середовища, розширює сировинну базу для керамічних матеріалів.

Матеріали 5 розділу висвітлено у роботах автора [193, 194, 197, 198, 203].

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішено актуальну науково-прикладну проблему підвищення рівня екологічної безпеки – очищення стічних вод та способи утилізації осаду шляхом реалізації інтегрованої схеми очищення стічних вод комунальних підприємств від іонів важких металів, яка включає очищення стічних вод та утилізацію осаду.

1 Дослідженнями літературних джерел та дослідженнями автора встановлено значне перевищення гранично-допустимих концентрацій вмісту важких металів у поверхневих водах та в стічних водах комунальних підприємств регіону, максимальну завантаженість осадами стічних вод мулових майданчиків та низький рівень утилізації осадів. Для досліджень очищення стічних вод від важких металів обрано сорбційний метод, а в якості сорбенту – цеоліт Сокирницького родовища, оскільки цей сорбент має високу адсорбційну здатність, низьку вартість, запаси його в Україні є великі. Наведено характеристики природного цеоліту та встановлено його фракційний склад.

2 Вибрано та описано методики та методи експериментальних досліджень процесу сорбції. Досліджено динаміку сорбції іонів купруму і мангану та визначено оптимальні режимні параметри процесу сорбції для цеоліту і антрациту. Порівняльними дослідженнями сорбційних властивостей цеоліту і антрациту встановлено вищу адсорбційну здатність цеоліту. Підтверджено високу адсорбційну здатність цеоліту по відношенню до зворотних (стічних) вод КП «Івано-Франківськводоєкотехпром».

3 Проведено ідентифікацію експериментальних даних теоретичним моделям процесів адсорбції. Досліджено, що процес сорбційного вилучення купруму та мангану описується моделями Ленгмюра на основі теорії мономолекулярної адсорбції. Розраховано рівняння ізотерм адсорбції в діапазоні концентрацій 0,05-10 мг/дм³.

4 Розроблено методику одержання біосорбенту термічним піролізом осадів стічних вод на експериментальній установці, проведено дослідження його

оксидного складу, питомої площі поверхні, розміру пор та встановлено високу адсорбційну здатність при очищенні зворотних (стічних) вод КП «Івано-Франківськводоекотехпром». Розроблено рецептуру керамічної композиції, в склад якої входить модифікуюча добавка на основі осадів стічних вод, для виготовлення цегли повнотілої рядової та проведено випробування дослідних зразків отриманої цегли на Івано-Франківському ПАТ «Будівельні матеріали». Встановлено, що введення модифікуючої добавки приводить до збільшення пористості цегли, зменшення щільності та зниження теплопровідності.

5 Розраховано теоретичну модель економіко-екологічної системи комунальних підприємств на основі звичайних диференціальних рівнянь, яка доведена до чисельної реалізації у вигляді програмних комплексів за методами Рунге-Кутта. Модель економіко-екологічної системи дозволяє одержати картину розподілу величин функцій $x(t)$; $y(t)$; $z(t)$: при вкладенні коштів $x(t)$ у виробництво біосорбенту – фіксується найбільший ріст $z(t)$ – грошового еквіваленту (прибуток від його збуту) та повна ліквідація матеріальних збитків $y(t)$ від негативних впливів на навколишнє середовище регіону в результаті виробничої діяльності комунальних підприємств (забруднення стічних вод важкими металами та накопичення ОСВ).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ:

1 Мальований А.М. Законодавчі та технологічні аспекти вилучення біогенних елементів із побутових стоків в Україні та Європейському Союзі / А.М. Мальований, Й.Й. Ятчишин, М.С. Мальований // Вісник КДУ імені Михайла Остроградського «Екологічна безпека». – 2010. – Випуск 5(64). – Част.1. – С. 152 – 158.

2 Міністерство екології та природних ресурсів України. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2014 році / Міністерство екології та природних ресурсів України. –К.: – 2016. – 350 с.

3 Міністерство екології та природних ресурсів України. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні в 2015 році / Міністерство екології та природних ресурсів України. К.: – 2017. – 308 с.

4 Naser H. A. Assessment and management of heavy metal pollution in the marine environment of the Arabian Gulf: A review. Mar. Pollut. Bull., 2013, vol. 72, pp. 6–13.

5 Запольський А.К. Основи екології / А.К. Запольський, А.І. Салюк. – К.:Вища школа, 2003. – 358 с.

6 Колесник Н. Л. Розподіл важких металів серед компонентів прісноводних екосистем (огляд) / Н. Л. Колесник // Рибогосподарська наука України. – 2014. – №3(29). - С. 35-54.

7 Колесник Н. Л. Важкі метали в екосистемі ставів та їх вплив на рибопродуктивність і харчову цінність риби в умовах інтенсивного вирощування : дис. кандидата с.-г. наук : 06.02.03 / Колесник Наталія Леонідівна. — К., 2012. — 191 с.

8 Guéguen M., Amiard J. C., Arnich N. et al. Shellfish and residual chemical contaminants: hazards, monitoring, and health risk assessment along French coasts. Rev. Environ. Contam. Toxicol., 2011, vol. 213, pp. 55–111.

9 Кочетов Г. М. Комплексная очистка сточных вод промышленных предприятий с регенерацией тяжелых металлов / Г.М. Кочетов // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2000. – С. 41–43.

10 Крайнюков О.М. Вплив хімічних речовин токсичної дії на представників біотичної складової водних екосистем / О.М. Крайнюков, В.Д. Тімченко // Збірник наукових праць —Проблеми охорони навколишнього природного середовища та екологічної безпеки// УКРНДІЕП. — Х.: Райдер, 2016. — Вип.38. – С.111-120.

11 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.- 704с.

12 Микитюк О.М. Екологія людини/О.М. Микитюк, О.З. Злотін, В.М. Бровдій. – Х.: ХДПУ «ОВС», 2000. – 207 с.

13 Быкова А. В. Влияние загрязнения водоемов солями некоторых тяжелых металлов на водные организмы / Быкова А. В. — М., 1976. — Серия 8, Вып. 3 – С. 7.

14 Зигель Х. Некоторые особенности токсичности металлов / Х. Зигель, А. Зигель. – М.: Мир, 1993. – 368 с.

15 Узагальнений перелік граничнодопустимих концентрацій (ГДК) і орієнтовно безпечних рівнів впливу шкідливих речовин для води рибогосподарських водойм (ОБРВ, 1990), М. 1990.

16 Регіональна доповідь «Про стан навколишнього природного середовища в Івано-Франківській області в 2014 році», Івано-Франківська обласна державна адміністрація, 2015.

17 Регіональна доповідь «Про стан навколишнього природного середовища в Івано-Франківській області в 2015 році», Івано-Франківська обласна державна адміністрація, 2016.

18 Самохвалова А.И. Общие сведения о системе очистки сточных вод/ А.И. Самохвалова // Науковий вісник будівництва. – 2009. – №51. – С. 121 – 125. 141

19 Костюк В.И. Очистка сточных вод машиностроительных предприятий / В.И. Костюк, Г.С. Карнаух - К.: Техника, 1990.-120 с.

20 Штриплинг Л.О. Основы очистки сточных вод и переработки твердых отходов: учебное пособие / Л.О. Штриплинг, Ф.П. Туренко – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2005. – 192 с.

21 Примаченко С. В. Очищення хромвмісних стічних вод різної концентрації целюлозою / С. В. Примаченко, Т. І. Кирик. Шістнадцята Всеукраїнська науково-практична конференція —Інноваційний потенціал Української науки – XXI сторіччя|| – Запоріжжя, 2012.

22 Мельник О. С. Утилізація стічних вод гальванічного виробництва та їх нейтралізація: дис. канд. техн. наук : 21. 06. 01 / Мельник О. С. – Суми, 2011. – 156 с.

23 Смирнов В. О. Флотаційні методи збагачення корисних копалин / В. О. Смирнов, В. С. Білецький. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2010. – 492 с.

24 Жуков А.И. Методы очистки производственных сточных вод / А.И. Жуков, И.Л. Монгайт, И.Д. Родзилер; Справочное пособие.- М. : Стройиздат – 1977. – 204 с.(с.173-201).

25 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.

26 Максин В.И. Оценка взаимного влияния ионов на реагентную очистку сточных вод гальванических производств // ХитВ. –1997. – т.19. № 6. – С.579-587.

27 Целень Б. Я. Нейтралізація кислих водних розчинів методом дискретно-імпульсного введення енергії / Б. Я. Целень, С. М. Яроцький //Наук. праці ОНАХТ. – Вип. 45. – Т. 3. – Одеса. -2014. – С.34-39.

28 Долина, Л.Ф. Проектирование и расчет сооружений и установок для физико-химической очистки производственных сточных вод: учебное пособие / Л.Ф. Долина – Д.: Континент,2004. - 227с.

29 Зинатулина Н.М. Физико-химические методы обезвреживания сточных вод / Н.М. Зинатулина, Г.И. Ханина, О.А. Коваленко, Н.В. Гудзь // Хімічна промисловість України - №1-2, 2000. – С.93-98.

30 Радовенчик, В.М. Малоотходная ионообменная технология очистки гальваностокков от ионов цинка/ В.М. Радовенчик, Я.В. Радовенчик // Эко-технологии и ресурсосбережение. – 2006. – № 5. – С. 60– 63.

31 Долина Л.Ф. Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов: Монография / Л.Ф. Долина – Дн-вск.: Континент, 2008. - 254 с.

32 Кочетов Г.М. Комплексная очистка сточных вод промышленных предприятий с регенерацией тяжелых металлов / Г.М. Кочетов // Эко-технологии и ресурсосбережение. – 2000. – № 4. – С.41-43.

33 Варламова, С.И. Экологическая безопасность предприятий машиностроения (Обзор современного состояния проблемы) / С.И. Варламова, Е.С. Климов // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2005. – Приложение № 2. – С. 163– 168.

34 Гребенюк, В. Д. Электрохимическая очистка воды / В.Д. Гребенюк, Л.Х. Жигинас // ХиТВ. – 1998. – Т. 20, – № 2. - С. 152-164.

35 Запольский А.К. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства / Запольский А.К., Образцов В.В. - К: Техника, 1989-167с.

36 Гребенюк В.Д. Состояние и перспективы развития метод очистки сточных вод гальванических производств / Гребенюк В.Д., Соболевская Т.Т., Махно А.Г. // ХиТВ.-1989-т. 11, №5-С. 407-421.

37 Криворучко А.П., Пономарев М.И., Корнилович Б.Ю. Очистка медьсодержащих сточных вод электродиализом. // ХиТВ.-1997-т.19, №6. - С.622-625.

38 Гіроль М.М. Технології водовідведення промислових підприємств / М. М. Гіроль, А. М. Гіроль, А. М. Гіроль // Національний університет водного господарства та природокористування. – Рівне: НУВГП, 2013. – 625 с.

39 Hirol M., Kowalski D., Krawchenko W., Rosinski R. Elektrochemiczna metoda usuwania i odzyskiwania metali ciężkich z kopalnianych wód dołowych. w: Mono rafi komitetu inżynierii środowiska Polskiej akademii nauk. Vol.32. II Kon res

inżynierii środowiska. Materiały. Tom 1. (Redakcja – Pawłowski L., Dudziński M. R., Pawłowski A.), Lublin, Wydawnictwo Drukarnia LIBER. 2005. – 743-752 s.

40 Весельська М.В. Сучасні методи в сфері очистки стічних вод / М. В. Весельська, М. О. Бовсуновська// Збірник матеріалів VI Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених, аспірантів і студентів.- Одеса: ОНАХТ, 2015. – 51-52 с.

41 Буртна І. А. Огляд мембранних технологій очистки води у водопостачанні та водопідготовці / І. А. Буртна, Д. В. Литвиненко // ВосточноЕвропейский журнал передових технологий. —Экология— 2012. — №6/10(60). — С. 4–6. 144.

42 Гивлюд А.М. Обґрунтування можливості використання природного цеоліту для очищення стічних вод молокозаводів / А.М. Гивлюд, В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький // Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності. – 2015, - №12. – С. 185-190.

43 Дичко А.О. Науково-методологічні основи підвищення рівня екологічної безпеки моніторингу та біотрансформації поллютантів стічних вод: докт. техн. наук: 21.06.01 / Дичко Аліна Олегівна – Київ, 2017. – 314с.

44 Шейко Т.В. Дослідження кінетики адсорбції пектинових речовин шунгітом із соку столового буряка/ Т.В. Шейко, Л.М. Мельник, О.С.Марценюк//Харч. пром.-сть. – 2011. – №10/11. – С. 203 – 207. 1 66. Гумницький Я.М. Інженерна екологія. Частина 2 / Я.М, Гумницький, І.М. Петрушка – Львів: Видав. Львівської політехніки, 2016. – 348с.

45 Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія: Підручник./ Гомонай В.І. – Вінниця: Нова книга, 2007 – 496 с.

46 Киселев А.В. Поверхностные явления и адсорбция /А.В.Киселев, Я.И.Герасимов // Курс физической химии. – М.: Госхимиздат, 1963. – Т.1. –624 с.

47 Голиков Г.А. Руководство по физической химии / Г.А. Голиков. – М.: Высшая школа, 1988. – С. 349–355.

48 Кононський О.І. Фізична і колоїдна хімія / О.І. Кононський. – Київ: Центр учбової літератури, 2009. – С.192–211.

49 Костржицький А.І., Калінов О.Ю., Тіщенко В.М., Берегова О.М. Фізична та колоїдна хімія. Навч. пос. – К.: Центр учбової літератури, 2008.- 496 с.

50 Мальований М.С. Адсорбційні технології забезпечення техногенної безпеки шляхом використання природних дисперсних сорбентів [М.С. Мальований, З.С. Одноріг, М.І. Санніков, І.М. Петрушка та інші.] // Проблеми економії енергії: ШШШ міжнар. наук-прак. конф, 10-14 жовтня 2001р. : зб. Мат. - 2001 –С.246-247.

51 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.

52 Одноріг З.С. Дослідження процесу сорбції міді на клиноптилоліті / З.С. Одноріг, М.С. Мальований, О.О. Мацієвська// Науковий вісник Українського державного лісотехнічного ун-ту. – Розробка сучасних технологій деревообробки. – Львів. - Випуск 11.2. – 2000. – С. 138 – 140.

53 Третинник В.Ю. Природные дисперсные минералы Украины и перспективы их использования в технологии водоочистки / В.Ю. // Химия и технология воды. –1998. –Т.20. – № 2. – С. 183-191.

54 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.

55 Petrus R. Tanie sorbenty stosowane w procesie usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych / R. Petrus, J. Warchoń, P. Koszelnik // Chem. Inż. Ekolog. – 2001. - 8(7). - s. 667-678.

56 Черкасское месторождение бентонитовых и палеогорскитовых глин/Овчаренко Ф.Д., Кириченко Н.Г. Островская А.Б. Довгий М.Г. – К.: Наукова думка, 1996. – 124 с.

57 Співак В.В. Адсорбція йонів важких металів природними та модифікованими бентонітами / В.В. Співак, І.М. Астрелін //Вісник НТУ «ХП». – 2008. – №1. – С. 10-14.

Тематичний випуск «Хімія, хімічна технологія і екологія» – Харків. – 2010. Вип.11. –С. 117-127.

58 Сакалова Г. В. Дослідження сорбційного вилучення іонів купруму(II) з води глинами Черкаського родовища[Текст] / Г. В. Сакалова, Т. М. Василінич, А. М. Носирева // Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування: матеріали II Міжнародного конгресу.-Л.:НУ «Львівська політехніка», 2012 - С.133.

59 Дрий В.А. Глинистые минералы / Дрий В.А., Косовская А.Г. – М.: Мир, 1980. – 204 с.

60 Круглицкий Н.Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов / Н.Н. Круглицкий. - Киев: 1968.-456с.

61 Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – К.: Наукова думка, 1981. – 302с.

62 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

63 Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов/ Тарасевич Ю.И.- К.: Наукова думка, 1988.-248 с.

64 Василінич Т. М. Дослідження ефективності очищення стічних вод від іонів хрому (III) на природних адсорбентах / Т. М. Василінич, Г. В. Сакалова // Вісник Хмельницького національного університету. – 2012. – № 4. – Серія: Технічні науки. – С. 233-235.

65 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.

66 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.

- 67 Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек. – М. : Мир, 1976.- 778с.
- 68 Цицишвили Г.В. Природные цеолиты / Г.В. Цицишвили, Т.Г. Андроникашвили, Г.Н. Киров, Л.Д. Фелизова. – М.: Химия, 1985. – 224с.
- 69 Тарасович Ю.И., Поляков В.Е., Пенчев В.Ж. (НРБ), Киров Г.Н. (НРБ), Минчев Х.И. (НРБ), Полякова И.Г., Бадеха Л.И. Ионообменные свойства и особенности строения клиноптилолитов различных месторождений // Химия и технология воды. – 1991. – Т. 13, № 4. – с.132–140.
- 70 Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Смола В.И. Использование природных цеолитов для извлечения кислых газов, редких и цветных металлов из промышленных отходов. – М.: ВИЭМС, 1977. – с.53.
- 71 Челищев Н.Ф. Ионообменные свойства минералов. – М.: Наука, 1973. – с.204.
- 72 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.
- 73 Сакалова Г.В. Науково-теоретичні основи комбінованих процесів очищення водних середовищ із використанням природних сорбентів. Дисертація на здобуття ступеня доктора технічних наук. / Г.В. Сакалова. Національний університет «Львівська політехніка». – 2016. – С.330.
- 74 Petrus R. Heavy metal removal by clinoptilolite. An equilibrium study in multicomponent systems / R. Petrus, J. Warchol // Wat. Res. – 2005. – 39. - s. 819- 830.
102. Chobarkar H.O. Zeolites — from kitchen to space /H. O.Chobarkar, Schaf and U, Guth// Progress Solid State Chemistry.— 27.— 1999. —p. 29—73.
- 75 Василечко В.О. Адсорбційні особливості кислотномодифікованого закарпатського клиноптилоліту / В.О. Василечко, Г.В. Гришук, Ю.Б. Кузьма, В.П. Закордонський, Л.О. Василечко, Л.О. Лебединець // 36. праць Західноукраїнського симпозіуму з адсорбції та хроматографії 25—28 травня. — Львів. - 2003.— с. 62—67.

76 Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: пер.с англ. 2 изд. – М.: Мир, 1984. – с.306.

77 Гивлюд А.М. Обґрунтування можливості використання природного цеоліту для очищення стічних вод молокозаводів / А.М. Гивлюд, В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький // Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності. – 2015, - №12. – С. 185-190.

78 Boehm H.P. Surface oxides and their analysis: a critical assessment // Carbon. – 2002. – № 40. – P. 145–149.

79 Chobarkar H.O. Zeolites — from kitchen to space /H. O.Chobarkar, Schaf and U, Guth// Progress Solid State Chemistry.— 27.— 1999. —p. 29—73.

80 Petrus R.Kierunki zastosowań naturalnego zeolitu – klinoptylolitu / R.Petrus, J.Warchoł // Chem. Inż. Ekolog. - 2000. - 7(4). - s. 327-337.

81 Arbuznikov A. Relationships between the structure of a zeolite and its adsorption properties / A. Arbuznikov, V. Vasilyev, A. Goursot. // Surface Science. – 1998. – №397. – С. 395–405. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00760-7](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00760-7)

82 Маслякевич Я.В. Звіт про пошукові роботи на цеоліти, проведених Закарпатською геологічною експертизою в 1973-1974 рр. в Солотвинській впадині Закарпатської області УРСР, м. Берегово / Я.В. Маслякевич, В.В. Висотський. – 1974. – Т. 1. – 117с.

83 Гумницький Я.М. Сорбція іонів хрому із водних розчинів природним клиноптилолітом / Я.М. Гумницький, О.В. Сидорчук // Вісн. Нац. ун-ту —Львівська політехніка: —Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів, 2013. - №761. – С. 303-305.

84 Гумницький Я.М. Сорбція іонів купруму із водних розчинів природним клиноптилолітом./ Я.М. Гумницький, О.В. Сидорчук // Збірник наукових праць «Вісник ЛДУ БЖД» —Техногенна та екологічна безпека. – Львів, 2013. - №7. – С. 235-241.

85 F.A. Mumpton. Development of uses for natural zeolites: a critical commntary // Occurrence, properties and utilization of natural zeolites. / Edited bu D. Kallo, H.S. Sherry – Budapest. – 1988. – P. 333-366.

86 Scott M., Kathleen A., Prabir K. Handbook of zeolite science and echnology,eds. CRC Press, 2003, p.16

87 Гумницький Я.М. Інженерна екологія. Частина 2 / Я.М, Гумницький, І.М. Петрушка – Львів: Видав. Львівської політехніки, 2016. – 348с.

88 Комаров В.С. Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии/ В.С.Комаров.- Минск.:Наука и техника.-01970.-16 с.

89 Petrus R.Kierunki zastosowań naturalnego zeolitu – klinoptylolitu / R.Petrus, J.Warchoł // Chem. Inż. Ekolog. - 2000. - 7(4). - s. 327-337.

90 Foo K.Y. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems / K.Y. Foo // Chem. Eng. J. – 2010. – 156. – s. 2-10.

91 Мальований М.С. Очищення стічних вод природними дисперсними сорбентами: монографія / М.С. Мальований, І.М. Петрушка. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2012.-180с.

92 Kuliyeva T.Z., Lebedeva N.N., Orbuh V.I., Sultanov C.A. Natural zeolite – clinoptilolite identification//Fizika. – 2009. –P. 43-45

93 Кулик Н.В., Тарковська І.А., Тихонова Л.П., Росоха С.В. Сорбційне вилучення токсичних та цінних іонів металів із стічних вод і технологічних розчинів. // Хімічна промисловість України – 1998 - № 5. – С. 19 – 24.

94 Cundy C.S. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism / C.S. Cundy, P.A. Cox // Microporous and Mesoporous Materials –2005. – V. 82. – P. 1–78. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.02.016>

95 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. 333-336.

96 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.

97 Vasylechko V.O. Sorption of terbium on Transcarpathian clinoptilolite / V.O. Vasylechko, G.V. Gryshchouk, V.P. Zakordonskiy, I.C. Patsay, N.N. Len', O.A. Vyviurska // Microporous and Mesoporous Materials – 167. – 2013. – p. 155-160;

98 Засідко І.Б. Зменшення техногенного навантаження при очищенні стічних вод / І.Б. Засідко, М.С. Полутренко, О.М. Мандрик // IV Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих науковців «Актуальні проблеми сучасної хімії» м. Миколаїв, 2020. – С.33-34. (Тези)

99 Vasylechko V.X. A solid-phase extraction method using Transcarpathian clinoptilolite for preconcentration of trace amounts of terbium in water samples V.X. Vasylechko, G.V. Gryshchouk, V.P. Zakordonskiy, O. Vyviurska, A. Pashuk, // Chemistry Central Journal. – 2015. – p. 7;

100 Vasylechko V.O. Sorption of Scandium on Acid-Modified Transcarpathian Clinoptilolite / V.O. Vasylechko, Ch.B. Korpalo, G.V. Gryshchouk // Proceedings of the International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering-fabrication, properties and applications (OMEE-2014) – Lviv. – 2014. – p. 28-29;

101 Василечко В.О. Концентрування та визначення Церію з використанням закарпатського клиноптилоліту / В. О. Василечко, Г. В. Гришук, А. М. Мельник, Я. М. Каличак // Наукові записки. На-УКМА. Хімічні науки і технології. – 11. – 2011. – с. 10-16;

102 Василечко В. Концентрування Cr(III) на закарпатському клиноптилоліті / В. Василечко, Г. Гришук, М. Вітер, Я. Каличак // Вісник Львів, ун-ту. Серія хім. – 57(1). – 2016. – с. 232-241

103 Василечко В. Адсорбція Рb(II) на закарпатському клиноптилоліті / В. Василечко, П. Гришук, І. Нерода // Вісник Львів, ун-ту. Серія хім. - 50. – 2009. – с. 177-187;

104 Vasylechko V.O. Adsorption of Mn(II) on Transcarpathian Mordenite / V.O. Vasylechko, G.V. Gryshchouk, I.I. Polyans'ka, Yu.B. Kuz'ma // Polish J.Chem. – 82(1). – 2008. – 2. – p. 443-451;

105 Carmona M. Ion-exchange equilibria of Pb^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} ions for H^+ on Amberlite IR-120 resin / M. Carmona, J. Warchoł, A. de Lucas, J.F. Rodriguez // J. Chem. Eng. Data. – 2008. – 53(6). – s. 1325-1331.

106 Demirbas A. Adsorption of $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Ni(II)$, $Pb(II)$, and $Cd(II)$ / A. Demirbas, E. Pehlivan, F. Gode, T. Atun, G. Arslan. - 2005. – s. 20-25.

107 Василечко В. Адсорбція хрому на закарпатському морденіті / В. Василечко, Г. Грищук, Г.О. Кузьма, О. Галько // Вісник Львів, ун-ту. Сер, хім. – 47. – 2006. – с. 126-133;

108 Василечко В. Адсорбція $Cr(III)$ на закарпатському клиноптилоліті / В. Василечко, Г. Грищук, А. Белікова, Ю. Кузьма // Вісник Львів, ун-ту. Сер. Хім. – 2005. – с. 148–156;

109 Vasylechko V.O., Gryshchouk G.V., Kuz'ma Yu.B., Lebedynets L.O., Oliyarnyk O.Ya. Adsorption of Cadmium on Transcarpathian Clinoptilolite // Adsorption Science and Tehnology– 18(7). – 2000. – p. 621-630;

110 Wasylechko V.O. Adsorption of cadmium on acid-modified Transcarpalian clinoptiolite / V.O.Wasylechko, G.V. Gryschouk, Yu.B. Kuz'ma, V.R. Zakordonskiy, L.O. Vasylechko, L.O. Lebedynets, M.B. Kalytotovs'ka// Microporous and Mesoporous Materials. – 60. – 2003. – p. 183-196;

111 Василечко В.О. Адсорбція іонів кадмію на закарпатському морденіті / В. Василечко, Л. Лебединець, Ю. Кузьма, Г. Грищук, В. Закордонський, О. Карпюк // Вісник Львів, ун-ту, сер. хім. – 39. – 2000. – с. 222-230

112 Vasylechko V.O. Adsorption of Copperon Transcarpathian Clinoptilolite / V.O. Vasylechko, G.V. Gryshchouk, L.O. Lebedynets, Yu.B. Kuz'ma, L.O. Vasylechko, V.P. Zakordonskiy // Adsorption Scienceand Technology – 17(2). – 1999. – p. 125-134;

113 Vasylechko V. O. Adsorption of Copper on Transcarpathian Mordenite / V. O. Vasylechko, L. O. Lebedynets, G. V. Gryshchouk// Adsorption Science & Technology. – 1996. – С. 267-277.

114 Сабадаш В.В. Статика адсорбції важких металів природним цеолітом /В. Сабадаш, Я. Гумницький, О. Милянник, О. Люта//Науковий вісник НЛТУ України. – 2017. – т. 27. – № 3. – с. 117-120.

115 Василечко В.О. Адсорбція мангану на закарпатському кліноптилоліті/ О. Василечко, Ю. Грищук, Ю. Сулим, Ю. Кузьма// Вісник, Львів, ун-ту, серія хім. – вип.43. – 2003. – с. 100-107.

116 Савицький В. М., Хільчевський В. К., Чунар'ов О. В., Яцюк М. В. Відходи виробництва і споживання та їх вплив на ґрунти і природні води: Навчальний посібник / За ред. В.К. Хільчевського. – К.: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2007. – 152 с.

117 Бикбулатов И.Х., Шарико А.К. Термическая обработка осадков сточных вод в изолированных иловых картах // Инженерная экология, № 1, 2001.- 16-20 с.

118 Патент Росії № 2057088, МКИ С02F 11/00. Способ обработки сточных вод с удалением тяжелых металлов/ Данилович Д.А., Аджиенко В.Е. – №94014959/26; заявл. 12.04.1992, опубл. 25.04.1994, бюл.№ 9.

119 Шульгин А.И. Эффективная технология детоксикации загрязненных почв с использованием гуминовых и гумино-минеральных веществ/ А.И. Шульгин// Тез.доклад 2-й Международной конференции «Гуминовые вещества в биосфере». М., 2003. – с.132-133.

120 Черниш Є. Ю. Утилізація осадів стічних вод сульфідогенною асоціацією мікроорганізмів: Автореф. дис... канд. техн. наук: 21.06.01 /Є.Ю.Черниш; Сумський державний університет. — С., 2014. — 20 с.

121 Паёнк Т. Законодательство Европейского Союза в области утилизации осадков //ВСТ, 2008, №5, с. 37– 41

122 Афанасьев Р. А., Мерзлая Г.Е. Подготовка и использование осадков сточных вод в качестве удобрений. // Водоснабжение и санитарная техника. -2003. -№1. - С.25-29.

123 Гюнтер Л. И. Состояние и перспективы обработки и утилизации осадков сточных вод (по материалам IV Международного конгресса по управлению отходами «Вэйст-Тэк - 2005») // ВСТ, 2005, №12, ч. 2, с. 5-9.

124 Современное состояние проблемы накопления и переработки отходов водоочистки в Украине/ Астрелин И.М.//Сборник научных трудов "Вестник НТУ "ХПИ": Хімія, хімічна технологія та екологія №10 - Вестник НТУ "ХПИ", 2010.

125 Засідко І.Б. Технологія перетворення нафтошлему і шламів водоочищення/ М. Богословець, Л. Челядин, І. Засідко // III Міжнародна науково-технічна конференція водопостачання і водовідведення: проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг, м. Львів, 2019. – С.233-234 (Тези)

126 Water. Biosolids Management and Enforcement. Audit Report No. 2012-P 10. Office of Inspector General. March 20, 2012.

127 Sludge Treatment and Disposal □Текст□: Management Approaches and Experiences. By ISWA's Working Group on Sewage & Waterworks Sludge. Environmental Issues Series. – No. 7 – 54 p.

128 Скляр О.Г. Основи біогазових технологій та параметри оптимізації процесу зброджування / О.Г. Скляр, Р.В. Скляр // Праці ТДАТУ. – 2009. – Т. 1, № 9. – С. 20-30.

129 Европейская практика обращения с отходами: проблемы, решения, перспективы/Региональное Энергетическое Партнерство - Санкт-Петербург, 2005 - [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://govorusa.com/books/evropeyskaya-praktika-obrascheniya-s-othodami>.

130 ALF-CEMIND, Contract N: TREN/05/FP6/EN/S07.54356/020118. – [Electronic resource] /Final Publishable Report, January 2008. – Mode of access: http://ec.europa.eu/energy/renewables/bioenergy/doc/market_support/alf_cemind_final_publishable_report.pdf.

131 Energetyczne wykorzystanie odpadów w przemyśle cementowym / J. Bień, M. Sanytsky, K. Rećko, S. Khrunyk // Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym. Praca zbiorowa /pod red. T. Bobko. – Częstochowa (Poland), 2007. – S. 11–16.

132 International Best Practices for Pre-Processing and Co-Processing Municipal Solid Waste and Sewage Sludge in the Cement Industry. –[Electronic resource]. – Mode of access : http://eaei.lbl.gov/sites/all/files/co-processing_2.pdf.

133 Бреус Р.В. Зниження об'ємів накопичення відходів водоочищення – осадів стічних вод, шляхом їх утилізації в асфальтобетон; автореф. дис. канд. техн. наук: 21.06.01/ Р.В. Бреус; Український науково-дослідний інститут екологічних проблем. – Харків, 2007. -20с.

134 Гириль Н.Н. Разработка технологии производства керамического гравия из осадков промстоков водоочистной станции для их утилизации / Н.Н. Гириль, С.Д. Бойчук, В.А. Мякишев и др. // Строительство и техногенная безопасность: Сборник научных трудов НАПКС. – Симферополь, 2006. - № 15-16. - С. 143-147.

135 Абдрахимов Д.В. Керамічна цегла з відходів виробництв / Д.В. Абдрахимов, Е.С. Абдрахімова, В.З.Абдрахимов// Будівельні матеріали – 1999. - № 9. – С. 34-35.

136 Дворкин Л. И. Строительные материалы из отходов промышленности: учебно-справочное пособие / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. – Ростов-на Дону, 2007–308 с.

137 Патент RU 2481303. Керамическая композиция для изготовления легковесного кирпича МПК С 04 В 33/132. / Абдрахимов В.З., Абдрахімова Є.С; владельцы патента: автономное муниципальное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Самарская академия государственного и муниципального управления", патентный поиск, 2012-2017, <http://www.findpatent.ru/patent/248/2481303.html>

138 Патент RU 2064901. Спосіб приготування керамічної маси , МПК С 03В 33/00 / Землянухин А.В., Неумеечева С.Н., Басова Г.М; заявник і патентовласник ТЗОВ «Екологія». – заявл.09.02.1994; опубл. 10.08.1996 бюл.№ 11.

139 Савич В. И., Раскатов В. А., Седых В. А., Саидов А. К. Влияние тяжелых металлов на процессы деградации почв / В. И. Савич, В. А. Раскатов, В. А. Седых, А. К. Саидов // Агро XXI. – М. : ООО «Издательство «Агрорус», 2011. – № 10–12. – С. 46–48.

140 Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях / Л.: Агропромиздат, 1987. –142 с.

141 Сватовская Л. Б и др. Утилизация отходов, содержащих ионы тяжёлых металлов и нефтепродукты // ЭК и ПР, март 2009, с. 22 – 25.

142 Гумницький Я. М. Міграція важких металів у ґрунтовому середовищі / Я. М. Гумницький, В. В. Сабадаш, Г. А. Тижбір // Вісник НУ «Львівська політехніка». Серія «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – Львів : НУ «Львів. політехніка», 2008. – № 609. – С. 211-213.

143 Делалио А. Утилизация осадков городских сточных вод / [А. Делалио, В. В. Гончарук, Б. Ю. Корнилович та ін.]. // Химия и технология воды. – 2003. – Т. 25, № 5. – С. 458 – 464.

144 Дорошина С. В. Методические подходы к оценке экономических последствий воздействия ракетно-космической деятельности на состояние окружающей среды / С. В. Дорошина // Энергоэффективность экономики и экологическая безопасность: теория и практика: XI междунар. конфер. Российского общества экологической экономики 3-5 окт. 2011 г., Кемерово. – М.: Экономика, 2011. – С. 228–331.

145 Рюмина Е. В. Анализ эколого-экономических взаимодействий / Е. В. Рюмина. – М. : Наука, 2000. – 160 с.

146 Ляшенко І.М. Основи математичного моделювання економічних, екологічних та соціальних процесів : навч. пос. / Ляшенко І.М., Коробова М.В., Столяр А.М. – Тернопіль : Навчальна книга – Богдан, 2006. – 304 с.

147 Хлобистов Є. В. Методологічні та методичні проблеми визначення граничних навантажень на навколишнє середовище та використання природних ресурсів / Є. В. Хлобистов, О. М. Кобзар // Прометей, 2007. – Вип. (1) 122. – С. 39–45.

148 Тимофеева С.С. Состояние и перспективы развития методов очищения сточных вод красильно-отделочного производства / С.С. Тимофеева // Химия и технология воды.-1991. – Т.13, № 6. – С.555-569.

149 Архіпова Г.І., Мудрак Т.О., Завертана Д.В. Вплив надлишкового вмісту важких металів у питній воді на організм людини./Г.І. Архіпова, Т.О. Мудрак, Д.В. Завертана//Вісник НАУ-2010, №1. с.232-235.

150 Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук міді в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно-абсорбційної спектrophотометрії. ДСТУ 4770.6:2007

151 Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук марганцю в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно-абсорбційної спектrophотометрії. ДСТУ 4770.1:2007

152 Глинка Н. Л. Общая химия. Л., Химия, 1985. - с.29

153 ДСТУ ISO 4077-2007 «Якість води. Визначення рН» – К.: Державний комітет України з питань технічного регулювання та споживчої політики, 2003. – 3 с.

154 Міністерство охорони навколишнього природного середовища України та ядерної безпеки України. Методика екстракційно-фотометричного визначення міді з діетилдітіокарбаматом свинцю в поверхневих та стічних водах. КНД 211.1.4.035-95.

155 Міністерство охорони навколишнього природного середовища України. Методика виконання вимірювань масової концентрації марганцю фотоколориметричним методом з персульфатом амонію. МВВ № 081/12-0107-03, К:2003.

156 Сакалова Г. В. Науково-теоретичні основи комбінованих процесів очищення водних середовищ із використанням природних сорбентів: дис. докт. техн. наук : 21.06.01 / Сакалова Галина Володимирівна – Львів, 2016. – 329 с.

157 Запольський А. К. Водопостачання, водовідведення та якість води / А. К. Запольський. – К.: Вища школа, 2005. – 671 с.

158 Гумницький Я.М. Розвиток і відтворення ресурсного потенціалу суб'єктів еколого-економічних, туристичних та екоінформаційних систем: монографія / колектив авторів; за наук. ред. М.С. Мальованого // Я.М. 154 Гумницький, О.В. Сидорчук – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2015 – с. 85 – 89.

159 Сидорчук О.В. Методика визначення кінетичних залежностей адсорбції іонів купруму на цеоліті різного фракційного складу / Сидорчук О.В.,

Гумницький Я.М. // Матеріали Всеукраїнської науково-технічної конференції — Актуальні проблеми харчової промисловості II.- Тернопіль, 2013. – С. 174.

160 Басараба Ю.Б. Перспективи застосування цеолітів Сокирницького родовища для очищення природної води / Ю.Б. Басараба, Т.М. Засадний // Науково-технічний журнал «Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування». – 2015. - №1(11). – С.46-51.

161 Сабадаш В.В. Статика адсорбції важких металів природним цеолітом / В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький, О.В. Милянник, О.В. Люта // Науковий вісник НЛТУ України: Збірник науково-технічних праць. — Львів : РВВ НЛТУ України. — 2017. — Вип. 27.3. — С. 117—120.

162 Засідко І.Б. Дослідження цеоліту для очищення природних і стічних вод комунальних підприємств / І.Б. Засідко, М.С. Полутренко, О.М. Мандрик // «Науковий вісник» Національного лісотехнічного університету України, Львів, 2017. – № 27(5), С.63-66.

163 Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т.2. М., Химия, 1973. – с.414

164 Засідко І.Б. Використання цеоліту для очищення природних та стічних вод / Міжнародна науково-практична конференція «ЕКОГЕОФОРУМ-2017. Актуальні проблеми та інновації», Івано-Франківський національний технічний університет нафти та газу, Івано-Франківськ, 2017. – С.27-28.(Тези)

165 Zasadko I. Study of adsorption capacity of zeolite for natural and waste water purification from heavy-metal ions / M. Polutrenko, O. Mandryk // «Jntes» Journal of new technologies in environmental science. – 2017. – No. 3, pp. 131-139.

166 Petrus R. Heavy metal removal by clinoptilolite. An equilibrium study in multicomponent systems / R. Petrus, J. Warchoń // Wat. Res. – 2005. – 39. - s. 819- 830.

167 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.

168 Одноріг З. С. Сорбція іонів міді хімічно модифікованим природним кліноптилолітом : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 21.06.01. "Екологічна безпека" / Одноріг Зоряна Степанівна – Львів, 2002. – 15 с.

169 Гумницький Я.М. Сорбція іонів купруму із водних розчинів природним кліноптилолітом./ Я.М. Гумницький, О.В. Сидорчук // Збірник наукових праць «Вісник ЛДУ БЖД» —Техногенна та екологічна безпека. – Львів, 2013. - №7. – С. 235-241.

170 Киселев А.В. Поверхностные явления и адсорбция /А.В .Киселев, Я.И. Герасимов // Курс физической химии. – М.: Госхимиздат, 1963. – Т.1. –624 с.

171 Akyil. S. Preparation of composite adsorbents and their characteristics / S. Akyil, M. Eral // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2005. – P. 33-37

172 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.

173 S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming and E. Teller, —On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases,|| Journal of the American Chemical Society, Vol. 62, 1940, pp. 1723-1732.

174 Засідко І.Б. Рівняння Ленгмюра в дослідженнях адсорбції цеолітом іонів купруму та мангану / І.Б. Засідко, М.С. Полутренко, О.М. Мандрик // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки» Луцького національного технічного університету, Луцьк, 2017. – № 60. – С.117-121.

175 Засідко І.Б. Використання цеоліту і антрацити для очищення природних та стічних вод від іонів важких металів / І.Б. Засідко, М.С. Полутренко, О.М. Мандрик // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки» Луцького національного технічного університету, Луцьк, 2019. – №65, С.80-86.

176 Чубур В.С. Вплив температури на швидкість процесу адсорбції з водних розчинів на твердих сорбентах / В.С. Чубур, І.В. Умнік, С.Б. Большаніна // Сучасні технології у промисловому виробництві : матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студ. фак-ту технічних систем

та енергоефективних технологій (м. Суми, 14-17 квітня 2015 р.) /– Суми : СумДУ, 2015. – Ч.1. – С. 103.

177 Вольтерра В. Математическая теория борьбы за существование / В. Вольтерра – Москва – Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2004, – 288с.

178 Самарский А. А. Математическое моделирование / А. А. Самарский, А. П. Михайлов – 2-е изд., испр. – М.: Физматлит, 2005 – 320с.

179 Головатий Ю.Д. Диференціальні рівняння / Ю.Д. Головатий, В.М. Кирлич, С.П. Лавренюк. – Львів: ЛНУ ім. Івана Франка, 2011. - 470 с.

180 Оборський Г.А. Моделювання систем: монографія / Г.А. Оборський, А.Ф. Дашенко, А.В. Усов, Д.В. Дмитришин – Одеса, Астропринт, 2013 – 664 с.

181 Моделювання та оптимізація систем. [В.М. Дубовой, Р.Н. Кветний, О.І. Михальов, А.В. Усов] – Вінниця: ПП «ТД Едельвейс», 2011 – 804 с.

182 Gonchar N.S. General Equilibrium and Recession Phenomenon / N.S. Gonchar, A.S. Zhokhin, W.H. Kozinski // American Journal of Economics, Finance and Management 1: 559 -573 – 2015.

183 Махорт А.П. Про алгоритми визначення станів рівноваги відкритої економічної системи за наявності монополістів. // А.П. Махорт // Системні дослідження та інформаційні технології – 2016, №4 – с.95 – 107.

184 Комп'ютерне моделювання систем та процесів. Методи обчислень / під ред. Кветного Р.Н. – Вінниця, ВНТУ -2012, Ч.1 – 196 с., Ч.2 – 230 с.

185 Федотова І.В. Визначення рівня стратегічної стійкості функціонування АТП. – Економіка транспортного комплексу, 2012, вип.. 120, с. 90 – 102.

186 Макони С.В. Основы системного анализа / С.В. Макони, В.А. Ходаковский – СПб, Петербург, гос. Ун-т путей сообщения, 2011, 143 с.

187 Буснюк Н.Н. Математическое моделирование / Н.Н. Буснюк, А.А.Черняк - Минск, Беларусь, 2014 – 214 с.

188 Самарский А. А. Введение в численные методы / А. А. Самарский, А.В.Гулин. – М.: Недра, 1982 – 272с.

189 Карпаш М.О. Підвищення надійності упровадження нових стандартів для систем діагностування з урахуванням умов експлуатації. / М.О. Карпаш, А.П. Олійник, А.М. Клюнь, Г.М. Когут – Стандартизація, сертифікація, якість - №2(109), 2018. –ст.60 – 65.

190 Аністратенко В.О. Математичне планування в АПК.-/В.О. Аністратенко, В.Г. Фролов – К.: Вища школа, 1993 – 374 с.

191 Dudin M.N., Lyasnikov N.V. Foresight as a Tool to Provide Strategic Stability of Manufacturing, Business, European Research, 2012, Vol.26, №8, pp. 1138 – 1141.

192 Засідко І.Б. Математична модель економіко-екологічних систем підприємств / І.Б. Засідко, М.С. Полутренко, О.М. Мандрик // VI Міжнародний конгрес «Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування», м. Львів, 2020. – С.40. (Тези)

193 Zasidko I. Complex technology of sewage purification from heavy-metal ions by natural adsorbents and utilization of sewage sludge / M. Polutrenko, O. Mandryk, Y. Stakhmych, N. Petroschchuk // JEE Journal of Ecological Engineering. – 2019. – Vol. 20, No. 5, pp. 209-216. (Scopus)

194 Засідко І.Б. Утилізація осадів міських стічних вод / І.Б. Засідко, М.С. Полутренко, О.М. Мандрик //III Міжнародна науково-технічна конференція водопостачання і водовідведення: проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг, м. Львів, 2019. – С.148-149. (Тези)

195 Технологічний регламент виробництва цегли Івано-Франківського заводу ПАТ «Будівельні матеріали», 2010.

196 Леонович С.Н., Петренко С.В. Основи фізики твердого тіла. – Мн, УП «Технопринт», 2002. – 270 с.

197 Засідко І.Б. Використання осадів стічних вод як структуроутворюючого компоненту у виробництві цегли / І.Б. Засідко, М.С. Полутренко, О.М. Мандрик // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки» Луцького національного технічного університету, Луцьк, 2018. – № 61. – С.48-51.

198 Засідко І.Б. Осади стічних вод як вторинна сировина у виробництві цегли / І.Б. Засідко, М.С. Полутренко, О.М. Мандрик // «Вісник» Технічні науки Національного університету водного господарства та природокористування, Рівне, 2017. – № 3(79), С.104-113.

199 ДСТУ Б.2.7-61:2008. Вироби бетонні стінові дрібно штучні. Технічні умови –К., Мінрегіонбуд України, 2009. – 51.

200 Воробьев В.А., Комар А.Г. Строительные материалы. – М., Стройиздат, 1996. – 475 с.

201 Рунова Р.Ф., Шейнич Л.О., Гелевера А.Г., Гоц В.І. Основи виробництва стінових та оздоблювальних матеріалів. – К., КНУБА, 2001. –354 с

202 Чудновський А. Ф. Теплофізичні характеристики дисперсних матеріалів, М., 1962.

203 Патент на корисну модель UA 117022; МПК C04B 33/04 (2006.01), C04B 33/16 (2006.01). Керамічна композиція для виготовлення цегли повнотілої рядової/ Мандрик О.М., Полутренко М.С., Засідко І.Б. – № 117022; заявл. 03.01.2017; опубл. 12.06.2017, Бюл. № 11.

**Басейнове управління водних ресурсів річки Тиса
Лабораторія моніторингу вод та ґрунтів**

**Протокол
дослідження складу стічних вод**

Місце відбору проб: м. Івано-Франківськ,
КП «Івано-Франківськводокотехпром»

- 1 – вхід стічних вод на очисні споруди;
- 2 – вхід шламів на очисні споруди;
- 3 – стічні води після біологічної очистки.

Дата відбору проб: 01.03.2016

Результати досліджень

Показники складу стічних вод	1	2	3
Купрум, мг/дм ³	1,128	1,500	0,046
Манган, мг/дм ³	0,680	1,400	0,031
Хром, мг/дм ³	0,900	3,600	0,0005
Цинк, мг/дм ³	1,000	2,400	0,020
Залізо, мг/дм ³	1,500	2,800	0,202

Начальник лабораторії



Монич І.І.

**Басейнове управління водних ресурсів річки Тиса
Лабораторія моніторингу вод та ґрунтів**

**Протокол
дослідження осаду стічних вод**

Місце відбору проб: м. Івано-Франківськ,
КП «Івано-Франківськводокотехпром»

- 1 – проба сирого осаду;
2 – проба осаду з мулового майданчика.

Дата відбору проб: 01.03.2016

Результати досліджень

Показники складу осадів	Проба сирого осаду	Проба осаду з мулового майданчика
Масова частка важких металів , мг/кг		
Купрум	2,65	3,5
Манган	26	26,7
Залізо	219	285,5
Кадмій	0,50	0,70
Кобальт	0,91	1,14
Нікель	1,00	1,25
Свинець	1,70	2,45
Цинк	10,8	11,2
Хром	2,90	4,10

Начальник лабораторії



Монич І.І.

**РОЗРАХУНОК ПАРАМЕТРІВ ЛІНІЙНОГО ГРАДУЮВАЛЬНОГО ГРАФІКА ВИЗНАЧЕННЯ
КУПРУМУ З ДІЕТИЛДІТІОКАРБАМАТОМ СВИНЦЮ**

КФК-3-01 № 0800535

λ = 430 нм

кювета 5,0 мм

Дата: 20.10.2015

КНД 211.1.4.035-95

СЗ = 1,00 мг/см³

Робочий розчин:

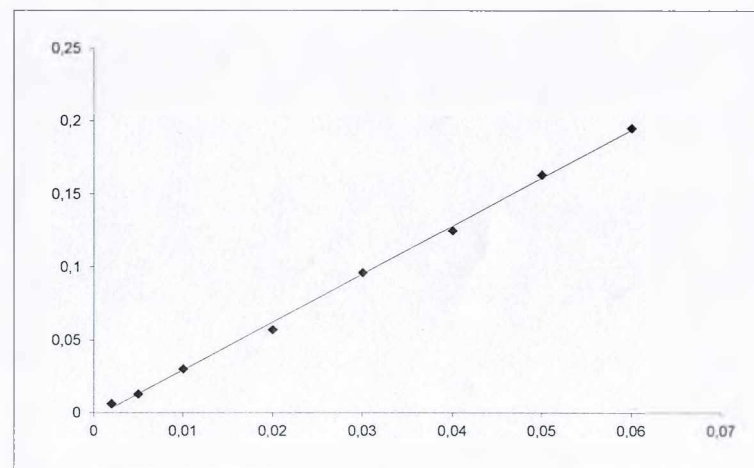
1,0 см³ в м.к. 1000 см³ довести H₂O,1 см³ розчину містить 0,001 мг Сг;

Введіть кількість проб, N	8
Введіть екстинкцію, ¥	0
Введіть табл. знач. квант., t	0

№ п/п	X _i	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y _i	Y _{розр.}	X _i - X _c (1)	Y _i - Y _c (2)	(1) (2)	(X _i - X _c) ²	Y _i - Y _{розр.}	(Y _i - Y _{розр.}) ²	(Y _i - Y _c) ²
1	0,002	0,008	0,009	0,004	0,007	0,02262	-0,0251	-0,0787	0,0020	0,0006	-0,0156	0,0002441	0,0062
2	0,005	0,013	0,012	0,014	0,013	0,03016	-0,0221	-0,0727	0,0016	0,0005	-0,0172	0,0002943	0,0053
3	0,01	0,031	0,033	0,028	0,031	0,04271	-0,0171	-0,0550	0,0009	0,0003	-0,0120	0,0001450	0,0030
4	0,02	0,056	0,052	0,057	0,055	0,06782	-0,0071	-0,0307	0,0002	0,0001	-0,0128	0,0001643	0,0009
5	0,03	0,099	0,096	0,094	0,096	0,09293	0,0029	0,0106	0,0000	0,0000	0,0034	0,0000116	0,0001
6	0,04	0,124	0,129	0,126	0,126	0,11804	0,0129	0,0406	0,0005	0,0002	0,0083	0,0000689	0,0017
7	0,05	0,165	0,160	0,163	0,163	0,14314	0,0229	0,0770	0,0018	0,0005	0,0195	0,0003811	0,0059
8	0,06	0,193	0,197	0,194	0,195	0,16825	0,0329	0,0329	0,0011	0,0011	0,0264	0,0006977	0,0011
Сума	0,217				0,686				0,0081	0,0032		0,0020070	0,0097
Сер. зн.	0,027				0,0857								

Нахил, b	2,5109
Знач. холост. досліду, a	0,0176
Залишк. квадр. Відхил, S _y	0,0183
Сер. кв. відхил метод., S _{x0}	0,0073
Довірні інтервали, X _±	-0,01
Похибка довірних інтерв., ±	0,000
Сумар. відн. похибка, ±%	0,00
1/b	0,398
Коефіцієнт кореляції	0,9989

$$C_x = D_x \cdot 0,398$$



**РОЗРАХУНОК ПАРАМЕТРІВ ЛІНІЙНОГО ГРАДУЮВАЛЬНОГО ГРАФІКА ВИЗНАЧЕННЯ
МАНГАНУ**

КФК-3-01 № 0800535
λ = 540 нм
кювета 50 мм

Дата: 20.10.2015

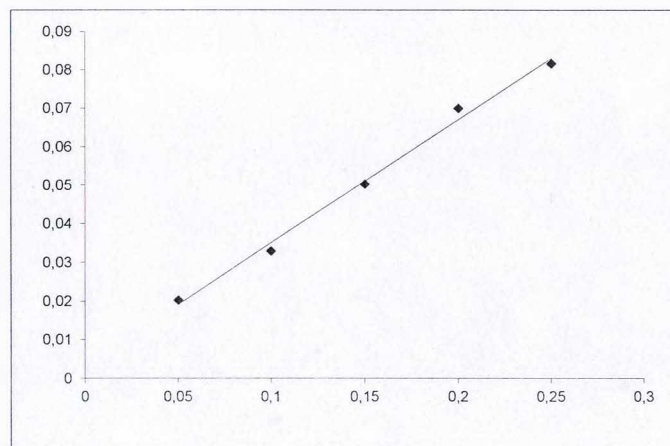
МВВ 081/12-0107-03
СЗ = 1,00 мг/смЗ

Робочий розчин:
5 смЗ в м.к. 500 смЗ довести Н₂О,
1 смЗ розчину містить 0,010 мг Мп;

Введіть кількість проб, N	5
Введіть екстинкцію, ε	0
Введіть табл. знач. квант., t	0

№ п/п	X _i	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y _i	Y _{розр.}	X _i - X _c (1)	Y _i - Y _c (2)	(1) (2)	(X _i - X _c) ²	Y _i - Y _{розр}	(Y _i - Y _{розр}) ²	(Y _i - Y _c) ²
1	0,05	0,022	0,021	0,018	0,020	0,01913	-0,1000	-0,0307	0,0031	0,0100	0,0012	0,000014	0,0009
2	0,10	0,032	0,033	0,034	0,033	0,03510	-0,0500	-0,0181	0,0009	0,0025	-0,0021	0,000044	0,0003
3	0,15	0,054	0,048	0,049	0,050	0,05107	0,0000	-0,0007	0,0000	0,0000	-0,0007	0,000005	0,0000
4	0,20	0,069	0,067	0,074	0,070	0,06703	0,0500	0,0189	0,0009	0,0025	0,0030	0,000088	0,0004
5	0,25	0,084	0,080	0,081	0,082	0,08300	0,1000	0,0306	0,0031	0,0100	-0,0013	0,000018	0,0009
Сума	0,750				0,255				0,0080	0,0250		0,0000170	0,0026
Сер. зн.	0,150				0,0511								

Нахил, b	0,3193
Знач. холост. досліду, a	0,0032
Залишк. квадр. Відхил, S _y	0,0024
Сер. кв. відхил метод., S _{xo}	0,0074
Довірні інтервали, X _ε	-0,01
Похибка довірних інтерв., ±	0,000
Сумар. відн. похибка, ±%	0,00
1/b	3,132
Коефіцієнт кореляції	0,9987



$$C_x = D_x \cdot 3,13$$

**РОЗРАХУНОК ПАРАМЕТРІВ ЛІНІЙНОГО ГРАДУЮВАЛЬНОГО ГРАФІКА ВИЗНАЧЕННЯ
МАНГАНУ**

КФК-3-01 № 0800535

λ = 540 нм

кювета 50 мм

Дата: 20.10.2015

МВВ 081/12-0107-03

СЗ = 1,00 мг/см³

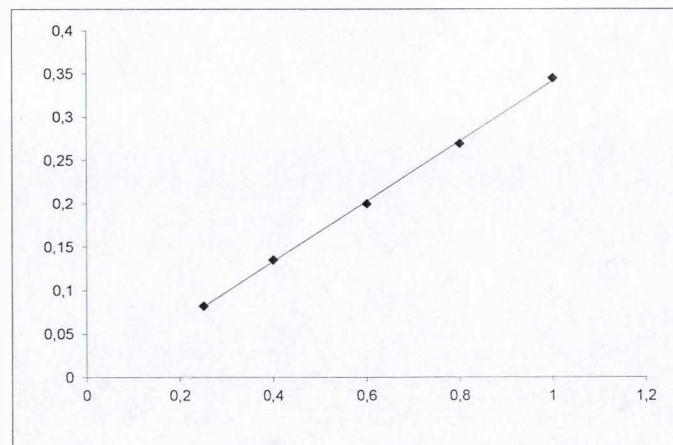
Робочий розчин:

5 см³ в м.к. 500 см³ довести H₂O,1 см³ розчину містить 0,010 мг Mn;

Введіть кількість проб, N	5
Введіть екстинкцію, ε	0
Введіть табл. знач. квант., t	0

№ п/п	X _i	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y _i	Y _{розр.}	X _i - X _c (1)	Y _i - Y _c (2)	(1) (2)	(X _i - X _c) ²	Y _i - Y _{розр}	(Y _i - Y _{розр}) ²	(Y _i - Y _c) ²
1	0,25	0,080	0,083	0,084	0,082	0,08143	-0,3600	-0,1241	0,0447	0,1296	0,0009	0,000008	0,0154
2	0,40	0,136	0,134	0,136	0,135	0,13350	-0,2100	-0,0711	0,0149	0,0441	0,0018	0,000034	0,0051
3	0,60	0,201	0,197	0,202	0,200	0,20293	-0,0100	-0,0064	0,0001	0,0001	-0,0029	0,000086	0,0000
4	0,80	0,267	0,271	0,270	0,269	0,27236	0,1900	0,0629	0,0120	0,0361	-0,0030	0,000091	0,0040
5	1,00	0,348	0,344	0,343	0,345	0,34178	0,3900	0,1386	0,0541	0,1521	0,0032	0,000103	0,0192
Сума	3,050				1,032				0,1257	0,3620		0,0000322	0,0437
Сер. зн.	0,610				0,2064								

Нахил, b	0,3471
Знач. холост. досліду, a	-0,0054
Залишк. квадр. Відхил, S_y	0,0033
Сер. кв. відхил метод., S_{xo}	0,0094
Довірні інтервали, X_ε	0,02
Похибка довірних інтерв., ±	0,000
Сумар. відн. похибка, ±%	0,00
1/b	2,881
Коефіцієнт кореляції	0,9998



$$C_x = D_x \cdot 2,88$$

**Басейнове управління водних ресурсів річки Тиса
Лабораторія моніторингу вод та ґрунтів**

**Протокол
дослідження зворотних (стічних) вод**

Місце відбору проб: м. Івано-Франківськ,
КП «Івано-Франківськводокотехпром»

1 – проба стічних вод після біологічної очистки до контакту з
клиноптилолітом;

2 – проба стічних вод після контакту з клиноптилолітом.

Дата відбору проб: 04.03.2016

Результати досліджень

Показники складу стічних вод, що контролюються	До контакту з клиноптилолітом	Після контакту з клиноптилолітом
рН, од рН	6,81	7,75
Амоній солевий, мг/дм ³	0,23	<0,05 (0,03)
Кальцій, мг/дм ³	49	58
Магній, мг/дм ³	12	10
Залізо загальне, мг/дм ³	0,19	<0,1(0,08)
Мідь, мг/дм ³	0,034	<0,002 (0,0)
Марганець, мг/дм ³	0,021	<0,05(0,0)

Аналіз виконав

Начальник лабораторії



Монич І.І.

Монич І.І.

Акт випробувань
методу очищення стічних вод від іонів важких металів

м. Івано-Франківськ

27.10.2017

Засідко І.Б. з науковцями Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу провела дослідження по очищенню стічних вод від іонів купруму та мангану цеолітом Сокирницького родовища та біосорбентом, отриманим термічним піролізом осадів стічних вод при температурі 600⁰ С.

Для визначення складу стічних вод після біологічної очистки КП «Івано-Франківськводоекотехпром» та осадів стічних вод, що закачуються на мулові майданчики і зберігаються на них, Засідко І. Б. 04.03.2016 відібрано проби води і досліджено на вміст важких металів та ряду інших показників (протокол дослідження зворотних (стічних) вод, протокол вимірювань показників складу та якості осадів стічних вод).

Лабораторією КП «Івано-Франківськводоекотехпром» перевірено ефективність очищення стічних вод від іонів важких металів цеолітом і біосорбентом, на пробах стічних вод, відібраних 20.10.2017 на станції аерації та підтверджено ефективність цеоліту і біосорбенту при очищенні стічних вод від іонів купруму та мангану.

№ дослід-ду	Іони важких металів	Концентрація іонів у стічних водах, що поступають на очистку, мг/дм ³	Концентрація іонів після біологічної очистки, мг/дм ³	Концентрація іонів після контакту з цеолітом, мг/дм ³	Концентрація іонів після контакту з біосорбентом мг/дм ³
1	Cu ²⁺	0,9	0,038	0,0	0,0
2	Mn ²⁺	0,6	0,027	0,0	0,0

Головний інженер

Здобувач



М.С. Вабіщевич

І.Б. Засідко

А К Т

випробувань дослідних зразків
цегли повнотілої рядової, виготовленої з використанням осадів стічних вод

м.Івано-Франківськ

14 липня 2016 року

Здобувач Засідко І.Б. в період з 28 квітня по 06 липня 2016 року провела на ПАТ «Будівельні матеріали» промислові випробування дослідних зразків цегли повнотілої рядової, виготовленої за рецептурою, запропонованою науковцями Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу (ІФНТУНГ). Результати випробувань представлені в таблиці.

Показники	Стандарт-ні зразки	Зразки з ОСВ	% зб./зм
Пористість цегли, %	8	8,3	4
Щільність цегли повнотілої, кг/м ³	1650	1570	5
Теплопровідність, Вт/м*К	0,62	0,6	3,2
Марка міцності	125	125	---

Випробування показали, що добавка осадів стічних вод в кількості 1 % - 5 % призводить до збільшення пористості, зниження щільності та зменшення теплопровідності цегли.

Отримані результати засвідчують, що розроблена науковцями ІФНТУНГ рецептура виготовлення цегли може бути рекомендована для впровадження при виробництві керамічних матеріалів.

Голова правління
ПАТ «Будівельні матеріали»

м.п.

Начальник лабораторії
ПАТ «Будівельні матеріали»

Завідувач кафедри хімії
інженерно-екологічного інституту, професор

Здобувач



*Сапіжак О.Ю.

Прядченко І.З.

Полутренко М.С.

Засідко І. Б.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з наукової роботи
Івано-Франківського
національного технічного
університету нафти і газу



д.т.н., професор П. Чудик
2020 р.

АКТ

впровадження результатів дисертаційного дослідження
здобувача Івано-Франківського національного
технічного університету нафти і газу
Засідко Ірини Богданівни

Ми, що нижче підписалися, комісія у складі:

Голова – д.т.н., проф. завідувач кафедри екології Адаменко Я.О.

Члени комісії:

- Качала Тарас Богданович доцент кафедри екології, к.т.н.
- Гдівовицька Наталія Ігорівна, доцент кафедри екології, к.б.н.


Склали цей акт, про те, що результати наукових дисертаційних досліджень здобувача Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу Засідко Ірини Богданівни використовуються під час підготовки фахівців за спеціальностями 101 – «Екологія» та 183 – «Технології захисту навколишнього середовища» при вивченні дисциплін «Екологічна безпека», «Моніторинг довкілля», «Нормування антропогенного навантаження на природне середовище».

Голова комісії
д.т.н., професор,
завідувач кафедри екології


Я.О.Адаменко

Члени комісії


Т.Б.Качала


Н.І.Глібовицька