

Національний авіаційний університет
Міністерство освіти і науки України

Національний авіаційний університет
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Рябчевський Олег Володимирович

УДК 504.5:628.3

ДИСЕРТАЦІЯ

Очищення стічних вод від іонів хрому та нікелю глинистими сорбентами

21.06.01 – Екологічна безпека

Галузь знань: технічні науки

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

О.В.Рябчевський

підпис

ініціали та прізвище дисертанта

Науковий керівник: Матвєєва Олена Львівна, кандидат технічних наук, доцент

Київ – 2019

АНОТАЦІЯ

Рябчевський О.В. Очищення стічних вод від іонів хрому та нікелю глинистими сорбентами. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 «Екологічна безпека». – Національний авіаційний університет, МОН України, Київ, 2019.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню актуального науково-практичного завдання підвищення рівня екологічної безпеки очищення виробничих стічних вод від іонів хрому (III) та нікелю (II) шляхом застосування природних глинистих сорбентів.

Ідентифіковано основні джерела забруднення стічних вод промислових підприємств, визначено перелік основних методів очищення гальванічних стоків від іонів важких металів. Встановлено переваги та недоліки цих методів очищення. Детально розглянуто застосування сорбційних технологій очищення гальваностоків в Україні та світі, визначено характеристики сорбційних матеріалів природного та штучного походження, галузь та умови їх застосування, що зумовлені технічними та економічними вимогами. Відзначено перспективність застосування природних глинистих матеріалів, як сорбентів іонів важких металів в процесі доочищення виробничих стічних вод.

За допомогою рентгенографічного аналізу, газової адсорбції та гравіметричного методу досліджено структуру та хімічний склад глинистих сорбентів – суглинку темно-бурого (кар'єр «Роїще», Чернігівська область) та глини спонділової зеленої (кар'єр «Мостище», Київська область).

З метою отримання первинної інформації про перебіг процесу сорбції проведено інтерпретацію експериментальних даних в межах теоретичних моделей Ленгмюра та Фрейндліха, за результатами якої встановлено, що отримані ізотерми адсорбції іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} на глинистих сорбентах відносяться до I-го типу за класифікацією С.Брунауера, що відображає мономолекулярну адсорбцію.

Максимальна адсорбційна ємність щодо іонів Ni^{2+} у глини спонділової зеленої (ГСЗ) у 1,5 рази вища ніж у зразка суглинку темно-бурого (СТБ) і складає 0,245 мг/г.

При цьому сорбційна ємність глини ГСЗ по відношенню до іонів Cr^{3+} – 0,042 мг/г, а при застосуванні СТБ – сорбція не спостерігається. Встановлено, що для досягнення максимального ступеня очищення при мінімальних витратах сорбційного матеріалу необхідне співвідношення «тверда речовина - рідина» складає 1:50. Як довели досліди, концентрація сорбенту більше ніж 20 г/дм^3 не призводить до істотного підвищення ефективності вилучення іонів металів.

У випадку застосування ГСЗ максимальне зниження концентрації іонів Cr^{3+} спостерігається вже на 5 хвилині процесу очищення і складає майже 96%, а по відношенню до іонів Ni^{2+} – 90,5%. При застосуванні СТБ максимальне зниження концентрації іонів Ni^{2+} відбувається на 5-ій хвилині очищення і складає 87% відносно початкової концентрації.

Кислотна модифікація СТБ та ГСЗ з метою підвищення їх сорбційної ємності відносно іонів Cr^{3+} дозволила встановити, що зростання сорбційної ємності відбулося за рахунок руйнування кристалічної структури мінералів з одночасним переходом у розчин іонообмінних катіонів Ca^{2+} , Mg^{2+} та Al^{3+} . Обробка досліджуваних сорбентів 10%-ним розчином H_2SO_4 призвела до найбільшого зростання сорбційної ємності зразків щодо іонів Cr^{3+} . Відхилення від цього відсоткового вмісту сірчаної кислоти в бік зменшення або збільшення не призводить до істотного ефекту. У порівнянні з необробленим зразком сорбційна ємність кислотномодифікованої ГСЗ (ГСЗ-КМ) щодо іонів Cr^{3+} збільшилась у майже 1,5 рази і склала 0,062 мг/г, ємність кислотномодифікованого СТБ (СТБ-КМ) досягла 0,06 мг/г.

Встановлено, що лужна модифікація сорбентів дозволяє збільшити активну поверхню глини за рахунок переходу у розчин іонообмінних катіонів Ca^{2+} та задіяння силанольних груп, що знаходяться у водневій формі. При цьому зменшується склеюваність частинок мінералу і сольватні оболонки іонів важких металів добре утримуються на його поверхні, забезпечуючи високий ефект очищення навіть при низьких концентраціях важких металів у стічних водах.

Обробка досліджуваних сорбентів розчином NaHCO_3 спричиняє збільшення максимальної сорбційної ємності лужномодифікованого зразка СТБ (СТБ-ЛМ) у

1,2 рази у порівнянні з необробленим зразком і складає 0,21 мг/г; у випадку лужно-модифікованого зразка ГСЗ (ГСЗ-ЛМ) – сорбційна ємність зросла на 8,3% до 0,26 мг/г у порівнянні з необробленим зразком. Подальше збільшення концентрації луку при обробці зразків призводить до зниження їх сорбційної ємності, що пояснюється насиченням вихідних вікон міжмолекулярних каналів сорбентів іонами Na^+ .

Встановлено зниження екологічного ризику в процесах сорбційного очищення стічної води від іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} при застосуванні ГСЗ та СТБ та їх модифікованих форм: ГСЗ в процесі очищення стічної води від іонів Ni^{2+} в 6,5 разів; ГСЗ в процесі очищення стічної води від іонів Cr^{3+} в 20 разів; СТБ-КМ в процесі очищення стічної води від іонів Ni^{2+} в 4 рази; СТБ-КМ в процесі очищення стічної води від іонів Cr^{3+} в 6 разів. Значення екологічного ризику досягає прийняттого рівня для: ГСЗ в процесі очищення стічної води від іонів Ni^{2+} ($R = 0,00074$); ГСЗ в процесі очищення стічної води від іонів Cr^{3+} ($R = 0,00042$); СТБ-КМ в процесі очищення стічної води від іонів Ni^{2+} ($R = 0,00077$); СТБ-КМ в процесі очищення стічної води від іонів Cr^{3+} ($R = 0,00080$).

Якісна оцінка токсичності на основі біотестування за допомогою тест-об'єктів *Allium cepa L.* та *Lactuca sativa L.* підтвердила безпечність використання ГСЗ та СТБ як сорбентів іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} в процесах сорбційного очищення виробничих стічних вод. Максимальні значення середньої довжини корінців *Allium cepa L.* відповідають мінімальним залишковим концентраціям іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} при застосуванні ГСЗ і за своєю довжиною відповідають значенням довжини корінців в контрольних зразках: середнє відхилення Δ відповідно, складає 12,5 та 8,4% (максимальне допустиме відхилення не токсичного середовища до 25%). Максимальні значення середньої довжини корінців та стебел *Lactuca sativa L.* відповідають мінімальним залишковим концентраціям іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} при застосуванні ГСЗ і за своєю довжиною відповідають значенням довжин корінців та стебел в контрольних зразках.

Аналогічно встановлено, що максимальні значення середньої довжини корінців *Allium cepa L.* відповідають мінімальним залишковим концентраціям іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} при застосуванні СТБ-КМ і за своєю довжиною відповідають значенням довжини корінців в контрольних зразках: середнє відхилення Δ відповідно, складає

6,8 та 9,5% (максимальне допустиме відхилення не токсичного середовища до 25%). А максимальні значення середньої довжини корінців та стебел *Lactuca sativa L.* відповідають мінімальним залишковим концентраціям іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} при застосуванні СТБ-КМ: середнє відхилення Δ відповідно, для корінців складає 12,5% (максимальне допустиме відхилення не токсичного середовища до 25%), для стебел складає 9,4%.

Методом кореляційно-регресійного аналізу встановлено тісноту зв'язку між зміною відносного екологічного ризику застосування ГСЗ і СТБ для очищення стічних вод та змінами індикаційних ознак у тест-об'єктів *Allium cepa L.* та *Lactuca sativa L.* Розраховані коефіцієнти кореляції вказують на сильний зв'язок при застосуванні *Lactuca sativa L.* (середня значення коефіцієнту кореляції τ складає -0,91 для стебел та -0,95 – для корінців) та достатню тісноту зв'язку для тест-об'єкту *Allium cepa L.* (середня значення коефіцієнту кореляції τ складає -0,67). При цьому чутливість до токсикантів корінців у порівнянні із стеблами тест-об'єкту *Lactuca sativa L.* більш висока, що зумовлює більш щільний зв'язок.

Експериментально підтверджено можливість фіксації сорбованих іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} у будівельних сумішах на основі цементу при додаванні до них відпрацьованих СТБ та ГСЗ в кількості до 5% мас. Встановлено надійність фіксації сорбату у будівельних виробках при впливі змінного кислотно-лужного середовища та зміні температур.

На підставі розрахунку економічного ефекту від застосування глинистих сорбентів для очищення стічних вод від іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} у порівнянні з традиційним реагентним методом очищення встановлено зниження на 17% собівартості процесу очищення. При цьому загальна річна економія коштів при середньодобовому об'ємі стічних вод у 24 м³ складе 400 857 грн.

Наукова новизна роботи полягає у наступному. Вперше теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість застосування глинистих сорбентів на основі глини спонділової зеленої та суглинку темно-бурого для очищення стічних вод від іонів хрому (III) та нікелю. Встановлено зниження рівнів екологічного ризику в процесах очищення стічних вод від іонів хрому (III) та

нікелю за допомогою глини спонділової зеленої та суглинку темно-бурого до прийняттого рівня ($R < 10^{-3}$), що корелюється з отриманими результатами біотестування.

Отримали подальший розвиток знання щодо динаміки сорбції іонів хрому (III) та нікелю на глині спонділовій зеленій та суглинку темно-бурому в залежності від модифікації сорбенту, що дозволило визначити витрати сорбенту та час очищення стічної води.

Ключові слова: екологічна безпека, сорбція, очищення стічних вод, іони хрому (III) та нікелю (II), модифіковані глинисті сорбенти, екологічний ризик.

Список опублікованих праць

1. Франчук Г.М., Бовсуновський Є.О., **Рябчевський О.В.** Оцінка ефективності очищення хромовмісних стічних вод із застосуванням глини спонділової зеленої. Вісник Національного авіаційного університету. 2010. №2. – С.110–113. (Особистий внесок – обробка та аналіз експериментальних даних).

2. Франчук Г.М., Бовсуновський Є.О., **Рябчевський О.В.** Оцінка ефективності очищення нікельовмісних стічних вод із застосуванням суглинку темно-бурого. Екологічна безпека. 2010. №2. С.12–15. (Особистий внесок – збір, обробка та аналіз експериментальних даних).

3. Бовсуновський Є.О., **Рябчевський О.В.**, Годовська Ю.Я., Личманенко О.Г.. Вплив параметрів кислотної активації суглинку темно-бурого на його сорбційні властивості щодо іонів хрому (III). Вісник НАУ. 2012. № 4. С. 123–125. (Особистий внесок – збір, обробка та аналіз експериментальних даних).

4. **Рябчевський О.В.**, Матвєєва О.Л. Дослідження механізму сорбції іонів хрому та нікелю на мінеральних відходах АГДС очищення. Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування. 2015. №2. С. 106–111. (Особистий внесок – збір, обробка та аналіз експериментальних даних).

5. Matvuyeva O., Bovsunovskyy E., Lapan O., **Ryabchevsky O.** Complex usage of clay used materials. Proceeding of National Aviation University. 2016. №1. С.40–44. (Особистий внесок – обробка та аналіз експериментальних даних).

6. Матвеева О.Л., Бовсуновський Є.О., **Рябчевський О.В.** Застосування відходів АГДС обробки елементів авіаційної техніки в процесах очищення гальванічних стоків авіапідприємств. Зб.наукових праць Харківського національного університету Повітряних Сил. 2017. №1 (50). С.128–132. (Особистий внесок – збір, обробка та аналіз експериментальних даних).

7. Radomska M., **Ryabchevsky O.**, Vologzhanina V., Kovalska V. The eia gap analysis for the project of dredging works at the southern bug riverю Екологічна безпека та природокористування. 2018. Т. 26. № 2. (Особистий внесок – формулювання методики експерименту).

Патенти на корисну модель

8. Спосіб очистки стічних вод від сполук хрому (III): пат. 64836 Україна, заявл. 23.03.2011; опубл. 25.11.2011, Бюл.№22. (Особистий внесок – участь у патентному пошуку, проведені експериментальних досліджень та оформленні патенту).

9. Спосіб очистки стічних вод від сполук нікелю: пат. 70874 Україна, заявл. 21.12.2011; опубл. 25.09.2012, Бюл.№12. (Особистий внесок – участь у патентному пошуку, проведені експериментальних досліджень та оформленні патенту).

Тези доповідей на науково-практичних конференціях

10. **Рябчевський О.В.**, Шепталіна Ю.О. Застосування природних екологічно безпечних матеріалів у процесах очистки стічних вод гальванічних виробництв: збірник тез доповідей Міжнародної науково-практичної конференції молодих вчених і студентів «Екологічні проблеми природокористування та ефективне енергозбереження». (м. Київ, 27-29 квітня 2010). Київ. 2010. С.105–107.

11. **Рябчевський О.В.**, Новосад К.О. Очистка хромовмісних стічних вод гальвановиробництв глиною спонділовою: збірник тез доповідей Міжнародної науково-практичної конференції молодих вчених і студентів «Екологічні проблеми природокористування та ефективне енергозбереження». (м. Київ, 27-29 квітня 2010). Київ. 2010. С. 107–110.

12. Новосад К.О., Шепталіна Ю.О., **Рябчевський О.В.** Оцінка ефективності очищення води від іонів важких металів за допомогою глини спонділової зелено: збірник тез доповідей Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів «Екологічна безпека держави». (м. Київ, 27-28 квітня 2010). Київ. 2010. С. 148–149.

13. Франчук Г.М., Бовсуновський Є.О., **Рябчевський О.В.**, Ярмош І.В. Використання глинистих матеріалів у технологіях очищення стічних вод авіапідприємств. Матеріали X міжнар. наук.-техн. конференції «АВІА – 2011». (м. Київ, 19-21 квітня 2011). Київ. 2011. Т4. С.27.45 – 27.48.

14. **Рябчевський О.В.**, Бовсуновський Є.О. Екологічно безпечні природні матеріали у процесах відновлення елементів авіаційної техніки: збірник тез доповідей Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів «Екологічна безпека держави». (м. Київ, 19-21 квітня 2011). Київ. 2011. С. 206–207.

15. **Рябчевський О.В.**, Франчук Г.М. Використання природних сорбентів у процесах очищення стічних вод від важких металів: збірник тез доповідей Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів «Екологічна безпека держави». (м. Київ, 15-17 квітня 2012). Київ. 2012. С. 103.

16. Годовська Ю.Я., **Рябчевський О.В.** Модифіковані природні сорбенти в процесах очищення стічних вод авіапідприємств: матеріали XI міжнар. наук.-техн. конференції «АВІА – 2013». (м. Київ, 21-25 травня 2013). Київ. 2013. С. 32.57–32.60.

17. **Рябчевський О.В.**, Бовсуновський Є.О. Вплив параметрів лужної активації природних сорбентів на їх сорбційні властивості щодо іонів важких металів. Збірник тез доповідей Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів «Екологічна безпека держави». (м. Київ, 15-17 квітня 2014). Київ. 2014. С. 103.

18. **Рябчевський О.В.**, Матвеева О.Л. Утилізація відпрацьованих природних сорбентів очищення хром- та нікельвмісних стічних вод: збірник тез доповідей Другої Всеукраїнська науково-практична конференції з міжнародною участю «Екологічні проблеми природокористування та охорона навколишнього середовища». (м. Рівне, 21-23 жовтня 2015). Рівне, 2015. С.159–160.

19. Radomska M., Vologzhanina V., **Ryabchevsky O.** The assessment of the dredging works impacts on the ecosystem of the Southern Bug: тези доп. Міжнарод.

наук.-прак. конф. «Регіон-2018»: суспільно-географічні аспекти» (м. Харків, 3-4 квітня 2018). Харків, 2018. С. 197–199.

20. **Рябчевський О.В.** Біотестування стічної води очищеної від іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} за допомогою глинистих сорбентів: збірник тез доповідей XIII Всеукр. науково-практична конф. молодих учених і студентів «Екологічна безпека держави». (м. Київ, 18 квітня 2019). Київ, 2019. С. 4950.

ABSTRACT

Ryabchevsky O.V. The treatment of waste water for chromium and nickel ions removal by clay sorbents. - PhD Thesis on the rights of the manuscript.

Thesis for the Degree of the Candidate of Engineering sciences in the specialty 21.06.01 “Environmental safety”. - National Aviation University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2019.

The thesis is aimed at to solving the actual scientific and applied task of improving the level of environmental safety of the industrial waste water treatment from chromium (III) and nickel (II) ions by natural clay sorbents.

The main sources of pollution of industrial wastewater are identified, the list of the basic methods of galvanic wastewater treatment from heavy metal ions is determined. The advantages and disadvantages of these treatment methods are identified. The application of sorption technologies for electroplating wastewater treatment is studied in Ukraine and in the world in detail, the characteristics of sorption materials of natural and artificial origin, the field and the conditions of their application are determined, according to technical and economic requirements. The prospects of applying natural clay materials as sorbents of heavy metal ions in the process of industrial wastewater treatment were defined.

The structure and chemical composition of clay sorbents - dark brown Loam (Quarry “Roische”, Chernihiv region) and spondle green clay (quarry “Mist”, Kiev region) - have been investigated by X-ray analysis, gas adsorption and gravimetric method.

In order to obtain the initial information on the course of the sorption process, the interpretation of the experimental data within the framework of the theoretical models of Langmuir and Freundlich has been carried out, according to the results of which it has been established that the adsorption isotherms of Cr^{3+} and Ni^{2+} on clay sorbents belong to the $L3$ type by the classification after S. Brunauer. Values of approximation (R^2) in both cases demonstrate that sorption occurs with the formation of a monomolecular layer.

The maximum adsorption capacity for Ni^{2+} on the GSC is 1,5 times higher than that of the DBC sample and is 0.245 mg/g. In this case, the sorption capacity of the GSC clay in relation to the Cr^{3+} ions is 0,042 mg/g, and when applying DBC, sorption is not observed. It has been established that in order to achieve the maximum level of pollutants

removal with minimum consumption of sorption material, the ratio of “solid matter – liquid” should be 1:50. The experiments have also showed that the sorbent concentration over 20 g/dm³ does not lead to significant increase in the efficiency metals ions extraction.

When the GSC is applied, the maximum decrease in Cr³⁺ ions concentration is observed shortly after 5 minutes of the treatment process and reaches the level of almost 96% and 90,5% for the ions Ni²⁺. When applying DBC, the maximum decrease in the concentration of Ni²⁺ ions takes place on the 5th minute of the treatment process and makes 87% of initial concentration.

The tests with the acid modification of the DBL and the SGC in order to increase their sorption capacity for Cr³⁺ ions have revealed that increased sorption capacities occur at the expense of destruction of the crystalline structures minerals with simultaneous transition of the exchange cations Ca²⁺ and Al³⁺ to the solution. The processing of the studied sorbents with 10% solution of H₂SO₄ leads to the highest sorption capacities growth with the samples of Cr³⁺ ions. The further increase in the percentage content of sulfuric acid doesn't lead to substantial effect in the treatment efficiency. The sorption capacity of the acid-modified sorbents (SGC-AM) for Cr³⁺ ions has increased almost 1,5-fold as compared with the untreated samples and reached 0,062 mg/g, the capacity of acid-modified DBL (DBL-AM) has reached 0,06 mg/g.

It has been established that alkaline modification of sorbents enables the enlargement of their active surface and acceleration of ion exchange reaction, during this process the adhesion of mineral particles decreases and solvate shells of heavy metals ions are well fixed on their surface, providing high removal efficiency even at low concentrations of metals in waste waters.

The processing of studied sorbents with NaHCO₃ increases the maximum sorption capacity of the alkaline-modified DBL sample (DBL-LM) 1,2 fold compared with the raw sample and it makes up 0,21 mg/g; in case of the alkaline-modified SGC sample (SGC-LM), the sorption capacity is increased by 8,3% to 0,26 mg/g as compared to the raw sample. Further increase in alkaline concentration in the treatment of samples leads to the decrease in their sorption capacity, which is explained by the saturation of the initial windows of the intermolecular channels of sorbents with Na⁺ ions as a result of growing

number of cations Al^{3+} and Ca^{2+} that have been transferred to the solution during the process of cations removal.

The reduction of the ecological risk in the process of sorption waste water treatment for Ni^{2+} and Cr^{3+} ions removal with application of SGC and DBL and their modified forms has been established: 6,5 times lower risk when the SGC is applied for treatment of waste water to remove Ni^{2+} ions; 20 times lower risk when the SGC applied for treatment of waste water to remove Cr^{3+} ions ; 4 times lower risk when the DBL-AM is applied for treatment of waste water to remove Ni^{2+} ions; 6 times DBL-AM when the DBL-AM is applied for treatment of waste water to remove Cr^{3+} ions . The value of ecological risk reaches an acceptable level for: SGC in the process of treatment of wastewater for Ni^{2+} ions removal ($R = 0,00074$); SGC in the process of treating wastewater for Cr^{3+} ions removal ($R = 0,00042$); DBL-AM in the process of treating wastewater for Ni^{2+} ions removal ($R = 0,00077$); DBL-AM in the process of treating waste water for Cr^{3+} ions removal ($R = 0,00080$).

High-quality toxicity assessment based on biotesting using *Allium cepa L.* and *Lactuca sativa L.* has confirmed the safety of the use of spondyl green clay and dark brown loam as sorbents of Ni^{2+} and Cr^{3+} ions in the process of sorption treatment of industrial waste water. The maximum value of the average roots length of *Allium cepa L.* corresponds to the minimum residual concentrations of Ni^{2+} and Cr^{3+} ions after the application of SGC and their length corresponds to the value of the length of the roots in the control samples: the mean deviation Δ is 12,5 and 8,4% respectively (maximum permissible deviation of non-toxic medium is up to 25%). The maximum values of the average length of the roots and stems of *Lactuca sativa L.* correspond to the minimum residual concentrations of Ni^{2+} and Cr^{3+} ions after the application of SGC and their length corresponds to the value of the lengths of roots and stems in the control samples: the mean deviation for roots is 12% (maximum permissible deviation of non-toxic medium is up to 25%), and 9.4% for stems (maximum permissible deviation of non-toxic medium is up to 25%).

The maximum value of the average length of *Allium cepa L.* roots correspond to the minimum residual concentrations of Ni^{2+} and Cr^{3+} ions after the application of DBL-AM

and their length corresponds to the value of the root length in the control samples: the mean deviation Δ is accordingly 6,8 and 9,5% (maximum permissible deviation of non-toxic medium up to 25%). The maximum values of the average length of the roots and stems of *Lactuca sativa L.* correspond to the minimum residual concentrations of Ni^{2+} and Cr^{3+} ions after the application of DBL-AM and their length corresponds to the values of the roots and stem lengths in the control samples: the mean deviation Δ corresponds to 12,5% for roots (maximum tolerance for non-toxic medium is up to 25%), and 9,4% for stems (maximum permissible deviation of non-toxic medium is up to 25%).

The method of correlation-regression analysis has demonstrated the close dependence between the change in the relative ecological risk and waste water treatment with spondyl green clay and of dark brown loam, which is seen from the changes in the indicative parameters of the test objects *Allium cepa L.* and *Lactuca sativa L.* The calculated correlation coefficients indicate a strong correlation for *Lactuca sativa L.* (the mean value of the correlation coefficient τ is -0,91 for stems and -0,95 for the roots) and the sufficient correlation for the *Allium cepa L.* (the average value of the correlation coefficient τ is -0,67). In this case roots of *Lactuca sativa L.* demonstrate higher sensitivity to toxicants in comparison with the stems of the test object, which leads to closer correlation.

The possibility of the sorbed Ni^{2+} та Cr^{3+} ions fixation in cement-based construction mixtures has been confirmed experimentally, when the worked dark brown loam and spondyl green clay have been added to the mixture in the quantity up to 5% by weight. The reliability of sorbate fixation in the construction products under the influence of the alternating acid-alkaline medium and the change of positive temperatures have been established.

The economic effect of the use of clay sorbents for the treatment of waste water to remove Ni^{2+} та Cr^{3+} ions has been calculated and compared with the traditional reagent treatment method, giving 17% reduction in the cost of the treatment process. Thus, the total annual saving of funds at the average daily volume of waste water of 24 m³ is 400,857 thousand UAH on year.

The scientific novelty of the work is the following. For the first time the possibility of spondyl green and dark brown loam clay based sorbents application for the removal of Ni^{2+} та Cr^{3+} ions from waste water have been theoretically and experimentally proved. The reduction of ecological risk levels in the processes of wastewater treatment for Ni^{2+} та Cr^{3+} ions removal with the help of spondyl green clay and dark brown loam to the acceptable level ($R < 10^{-3}$) has been established and confirmed by the results of biotesting.

The knowledge on the dependence of sorption of Ni^{2+} та Cr^{3+} on spondyl green clay and dark brown loam on the contact time and sorbent modification has been further developed, which enables determination of the sorbent consumption and the duration of treatment.

Key words: environmental safety, sorption, treatment of waste water, chromium (III) and nickel (II) ions, modified clay sorbents, ecological risk.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	18
ВСТУП	19
РОЗДІЛ 1. ОСОБЛИВОСТІ ОЧИЩЕННЯ ВИРОБНИЧИХ СТІЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ Ni^{2+} ТА Cr^{3+}	25
1.1. Ідентифікація основних джерел забруднення стічних вод промислових підприємств важкими металами	25
1.2. Аналіз методів очищення стічних вод від іонів Ni^{2+} та Cr^{3+}	34
1.3. Перспективи застосування адсорбційного методу очищення стічних вод від іонів Ni^{2+} та Cr^{3+}	44
Висновки до розділу 1	53
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	54
2.1. Дослідження структури та складу глинистих сорбентів	54
2.2. Методика дослідження сорбційної активності глинистих сорбентів	56
2.2.1. Методика дослідження процесу сорбції іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} на глинистих матеріалах	56
2.2.2. Методика дослідження впливу термічної та хімічної модифікації на сорбційну ємність сорбентів	60
2.3. Методика визначення екологічного ризику при очищенні стічних вод від іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} глинистими сорбентами	61
2.4. Методика проведення біотестування стічної води очищеної від іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} за допомогою глинистих сорбентів	62
2.5. Методика утилізації відпрацьованих сорбентів	65
2.6. Обробка результатів вимірювань та контроль похибки вимірювань	66
Висновки до розділу 2	69
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ Cr^{3+} ТА Ni^{2+} ГЛИНИСТИМИ СОРБЕНТАМИ	71
3.1. Дослідження сорбційної ємності глини спонділової зеленої	

	16
та суглинку темно-бурого щодо іонів Ni^{2+} та Cr^{3+}	71
3.2. Дослідження впливу модифікації поверхні глинистих сорбентів на їх сорбційну ємність щодо Ni^{2+} та Cr^{3+}	79
3.2.1. Термічна модифікація сорбентів	79
3.2.2. Кислотна модифікація сорбентів	79
3.2.3. Лужна модифікація сорбентів	81
Висновки до розділу 3	84
РОЗДІЛ 4 ОЦІНКА РІВНЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ Cr^{3+} ТА Ni^{2+} ГЛИНИСТИМИ СОРБЕНТАМИ	87
4.1. Оцінка рівня екологічного ризику процесів очищення стічних вод від іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} глинистими сорбентами	87
4.2. Біотестування стічної води, очищеної від іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} за допомогою глинистих сорбентів	92
4.2.1. Біотестування стічної води, очищеної від іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} за допомогою ГСЗ на тест-об'єкті <i>Allium cepa L.</i>	93
4.2.2. Біотестування стічної води, очищеної від Ni^{2+} та Cr^{3+} за допомогою ГСЗ на тест-об'єкті <i>Lactuca sativa L.</i>	97
4.2.3. Біотестування стічної води, очищеної від іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} за допомогою СТБ-КМ на тест-об'єкті <i>Allium cepa L.</i>	101
4.2.4. Біотестування стічної води, очищеної від іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} за допомогою СТБ-КМ на тест-об'єкті <i>Lactuca sativa L.</i>	105
4.3. Кореляційно-регресійний аналіз зв'язку між зміною відносного екологічного ризику та змінами індикаційних ознак у тест-об'єктів	110
Висновки до розділу 4	111
РОЗДІЛ 5 ПРАКТИЧНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ ГЛИНИСТИХ СОРБЕНТІВ В ПРОЦЕСАХ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ Cr^{3+} ТА Ni^{2+}	113
5.1. Розрахунок параметрів відстійника періодичної та безперервної дії при застосуванні глинистих сорбентів для	

	17
очищення стічних вод від іонів Ni^{2+} та Cr^{3+}	113
5.2. Утилізація відпрацьованих сорбентів після очищення стічних вод від іонів Ni^{2+} та Cr^{3+}	116
5.2.1. Експериментальні дослідження депонування осадів відпрацьованих сорбентів	118
5.2.2. Експериментальні дослідження моделювання впливу навколишнього середовища при експлуатації виробів із депонованими осадами відпрацьованих сорбентів	121
5.3. Еколого-економічний аналіз застосування глинистих сорбентів для очищення стічних вод від іонів Ni^{2+} та Cr^{3+}	123
5.3.1. Вартість традиційної технології нейтралізації стічних вод	123
5.3.2. Витрати на доочищення стічної води від іонів важких металів за допомогою глинистих сорбентів	124
Висновки до розділу 5	126
ВИСНОВКИ	127
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	131
ДОДАТОК А	144
ДОДАТОК Б	145
ДОДАТОК В	146
ДОДАТОК Г	147
ДОДАТОК Д	148

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АВ – активоване вугілля;

АГДС – аерогазодинамічне суспензійне;

ВМ – важкі метали;

ГДК – граничнодопустима концентрація;

ГСЗ – глина спонділова зелена;

ГСЗ-КМ – глина спонділова зелена кислотно-модифікована ;

ГСЗ-ЛМ – глина спонділова зелена лужно-модифікована;

ГТД – газотурбінний двигун;

СТБ – суглинок темно бурий;

СТБ-КМ – суглинок темно бурий кислотно-модифікований;

СТБ-ЛМ – суглинок темно бурий лужно-модифікований;

ЦНС – центральна нервова система.

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження

Підвищення рівня екологічної безпеки за рахунок впровадження високоефективного очисного обладнання, розроблення маловідходних енергоефективних технологій захисту довкілля, створення замкнених систем ресурсообігу є пріоритетним напрямком розвитку сучасної української економіки.

Однією з основних задач охорони навколишнього середовища є попередження скиду промислових стічних вод, що вміщують важкі метали у концентраціях вищих, ніж граничнодопустимі. Ці компоненти надзвичайно негативно впливають на живі організми, оскільки мають кумулятивні та токсичні властивості, ускладнюють роботу станцій очищення природних та стічних вод населених пунктів. На сьогодні, за підрахунками фахівців, з недостатньо очищеними виробничими стічними водами в природні водні об'єкти щороку потрапляють тисячі тонн високотоксичних важких металів, таких, як цинк – 3,3 тис.т, нікель – 2,4 тис.т, хром – 0,5 тис.т та інші, значно ускладнюючи екологічну ситуацію в країні.

Джерелами надходження цих компонентів, як правило, виступають великі та середні промислові об'єкти з розвинутою промисловою базою та широким спектром технологічних процесів і операцій. Не є виключенням з цього переліку і авіаційна галузь, яка традиційно орієнтується на новітні методи обробки матеріалів, використання сучасної електроніки та засобів зв'язку, впровадження перспективних технологій тощо.

Не викликає сумнівів, що основу потенційної екологічної небезпеки на підприємствах авіаційної галузі становлять процеси нанесення гальванічних, лакофарбових та інших захисних або декоративних покриттів. Це пов'язано з утворенням висококонцентрованих токсичних стічних вод, орієнтовний об'єм яких в Україні сягає понад 300 млн. м³ на рік. Стічні води гальванічного виробництва (здебільшого недостатньо очищені) скидаються до міської каналізаційної мережі або у найближчі річки та водні об'єкти, що ускладнює роботу системи каналізації, забруднює ріки та водоймища.

Враховуючи, що загалом гальванічні виробництва експлуатуються в Україні на більшості підприємств машинобудування, приладобудування, металообробки, чорної і кольорової металургії та інших областей промисловості, відсутність на багатьох із них устаткування для знешкодження шкідливих відходів виробництва призводить до загострення проблеми практично в усіх регіонах України. Навіть на підприємствах, де існує система очистки стоків, вона, як правило, знаходиться на низькому технічному рівні та не відповідає вимогам міжнародних стандартів.

Таким чином, незважаючи на розроблення нових, менш токсичних електролітів, нових приладів для регенерації розчинів та промивання деталей, питання очищення стічних вод потребує подальшого вирішення.

Для вирішення проблеми ресурсозбереження та попередження забруднення навколишнього середовища стічними водами промислових підприємств використовується широкий спектр методів їх нейтралізації та утилізації.

Найбільш перспективним способом очищення стічних вод є сорбційна технологія, яка широко застосовується в промислово розвинених країнах. Ефективність сорбційного методу очищення полягає в тому, що він, незалежно від значень рН середовища, дозволяє вилучати важкі метали з великих обсягів стічних вод при одночасному їх знешкодженні.

Для реалізації даного методу в нашій країні необхідні доступні, дешеві сорбенти, які легко регенеруються або утилізуються. Серед них особливе місце займають сорбенти на основі глинистих мінералів, важливою характеристикою яких є іонообмінна та сорбційна ємність, яка визначається мінералогічним складом і колоїдно-хімічними характеристиками глин.

Завдяки очищенню високоактивними сорбентами забезпечується вихід води з майже нульовими залишковими концентраціями. Варто також відзначити, що високоактивні сорбенти реагують навіть з тими речовинами, які містяться у воді в малих концентраціях, коли інші методи виявились неефективними.

В даний час накопичений значний досвід із використання природних глин та їх модифікованих форм для очищення стічних вод від іонів важких металів. При цьому спостерігається тенденція зростання проведення цих досліджень на

теоретичному і практичному рівні. Однак, пошук нових ефективних та безпечних природних сорбентів, які б забезпечили зниження ресурсо- та енерговитрат і дозволили б попередити вторинне забруднення навколишнього середовища на всіх етапах застосування та утилізації є актуальною науково-практичною задачею підвищення рівня екологічної безпеки очищення виробничих стічних вод.

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

Дисертаційна робота виконана в рамках виконання науково-дослідної роботи «Спосіб очищення стічних вод гальванічних виробництв авіапідприємств з використанням відходів АГДС обробки поверхонь деталей» (номер державної реєстрації – 0119U102167) у відповідності до Загальнодержавної цільової програми «Питна вода України» на 2011-2020 роки.

Мета і завдання дослідження

Метою роботи було підвищення рівня екологічної безпеки очищення стічних вод від іонів хрому та нікелю шляхом застосування природних глинистих матеріалів, що є відходами авіаційного виробництва.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

- визначити чинники екологічної небезпеки виробничих стічних вод та на підставі умов їх утворення, властивостей і складу науково обґрунтувати вибір ефективного методу їх очищення від іонів хрому та нікелю;
- дослідити властивості сорбційних матеріалів на основі глини спонділової зеленої (ГСЗ) та суглинку темно-бурого (СТБ);
- дослідити особливості процесу очищення стічних вод від іонів хрому та нікелю глиною спонділовою зеленою та суглинком темно-бурим;
- дослідити вплив модифікації глинистих сорбентів на їх сорбційну здатність щодо іонів хрому та нікелю;
- оцінити рівень екологічного ризику процесів очищення виробничих стічних вод від іонів хрому та нікелю глинистими сорбентами;
- дослідити зв'язок між змінами індикаційних ознак тест-об'єктів та динамікою рівня екологічного ризику в процесах очищення стічних вод від іонів хрому та нікелю глинистими сорбентами;

- дослідити та обґрунтувати екологічно безпечний спосіб утилізації осадів, що утворюються після очищення стічних вод глинистими сорбентами.

Об'єкт дослідження – процес очищення виробничих стічних вод від іонів важких металів.

Предмет дослідження – закономірності та залежності сорбційного очищення виробничих стічних вод від іонів хрому та нікелю глинистими сорбентами, методи модифікації та способи утилізації глинистих сорбентів.

Методи дослідження

При виконанні досліджень були використанні експериментальні та розрахункові методи досліджень. Експериментальні методи дослідження включали: визначення концентрацій важких металів у воді за допомогою атомно-адсорбційних та фотоколориметричних методів. Дослідження хімічного, мінерального та гранулометричного складу адсорбентів проводились за допомогою спектрального аналізу, рентгенографічних та гранулометричних методів, для встановлення ризику виникнення токсичного ефекту використовувались методи біотестування. Розрахунки та обробка експериментальних даних проводилась з використанням пакетів комп'ютерних програм, Mathcad, статистичного пакету SSPS, графічної програми Advanced Grapher 2.2.

Наукова новизна отриманих результатів

У результаті комплексного теоретичного та експериментального дослідження процесів сорбції сполук іонів нікелю та хрому глинистими матеріалами вперше:

- вперше теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість застосування глинистих сорбентів на основі глини спонділової зеленої та суглинку темно-бурого для очищення стічних вод від іонів хрому (III) та нікелю;

- вперше встановлено зниження рівнів екологічного ризику в процесах очищення стічних вод від іонів хрому (III) та нікелю за допомогою глини спонділової зеленої та суглинку темно-бурого до прийняттого рівня ($R < 10^{-3}$), що корелюється з отриманими результатами біотестування;

Набули подальшого розвитку:

- знання щодо динаміки сорбції іонів хрому (III) та нікелю на глині спонділовій зеленій та суглинку темно-бурому в залежності від модифікації сорбенту, що дозволило визначити витрати сорбенту та час очищення стічної води.

Практичне значення отриманих результатів

1. Розроблено спосіб очищення стічних вод від іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} за допомогою дешевих та розповсюджених глинистих матеріалів та їх модифікованих форм, що дозволяє зменшити вартість очищення.

2. Розроблено спосіб утилізації відпрацьованих глинистих сорбентів шляхом депонування у будівельні суміші.

Новизна та корисність отриманих результатів досліджень підтверджені патентами України на корисну модель (патент України №201103435 «Спосіб очистки стічних вод від сполук хрому (III)»; патент України, №201115157 «Спосіб очистки стічних вод від сполук нікелю»); основні результати дисертаційної роботи включено до курсу дисципліни «Природоохоронні технології авіапідприємств», що викладається студентам НАУ (акт від 14.11.2016 року); результати дисертаційної роботи впроваджено у систему очищення охолоджувальної рідини дільниці плазмової різки металів ТОВ НВП «БілоцерківМАЗ» (акт від 04.12.2016 року).

Особистий внесок здобувача полягає у аналізі літературних джерел, загальній постановці проблеми, плануванні та особистому проведенні експериментальних досліджень, узагальненні та формулюванні основних висновків, підготовці заявок на патенти. В роботах [1, 2, 14] здобувачу належить оцінка результатів експериментальних досліджень; у [3, 17] – розробка методики експерименту та оцінка його результатів; у [4] – обґрунтування вибору теоретичних моделей адсорбції та інтерпретація отриманих результатів; у [5, 6, 12, 13, 14, 16] – аналіз існуючих та обґрунтування обраних шляхів застосування глинистих сорбентів, [7, 10, 11, 20] – формулювання мети дослідження та висновків, [15, 18, 19] – вибір методики досліджень, аналіз отриманих результатів та формулювання висновків.

Співавторами наукових праць є науковий керівник та науковці, спільно з якими проведено дослідження. У наукових роботах, опублікованих у співавторстві, дисертанту належить фактичний матеріал і основний творчий доробок.

Апробація результатів дисертації

Основні положення та результати дисертаційної роботи були представлені та обговорювались на конференціях різного рівня: Всеукраїнська конференція молодих вчених і студентів «Екологічна безпека держави» (Київ, 2011, 2012, 2014, 2019 рр.), Міжнародна науково-практична конференція молодих вчених і студентів «Екологічні проблеми природокористування та ефективне енергозбереження» (Київ, 2010); Міжнародна науково-технічна конференція «Авіа» (Київ, 2011, 2013 рр.); Всеукраїнська науково-практична конференція з міжнародною участю «Екологічні проблеми природокористування та охорона навколишнього середовища» (Рівне, 2015); Міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих науковців «Регіон – 2018: суспільно-географічні аспекти» (Харків, 2018).

Публікації результатів досліджень. За матеріалами дисертаційних досліджень опубліковано 20 роботи, у тому числі 7 статей у фахових виданнях (з них 2 індексується у міжнародних наукометричних базах даних), 11 тез доповідей на наукових конференціях різного рівня. Отримано 2 патенти України на корисну модель.

Обсяг і структура дисертації

Дисертаційна робота викладена на 156 сторінках машинописного тексту, складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел та 5 додатків. Обсяг основного тексту дисертації складає 128 сторінок друкованого тексту. Робота ілюстрована 28 таблицями, 31 рисунком. Список використаних джерел містить 143 найменування..

РОЗДІЛ 1

ОСОБЛИВОСТІ ОЧИЩЕННЯ ВИРОБНИЧИХ СТІЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ Ni^{2+} ТА Cr^{3+}

Стічні води промислового виробництва є одним з найбільш поширених різновидів стічних вод як в Україні, так і за кордоном. Виробничі стічні води, які забруднені кислотами, лугами і солями важких металів, утворюються при хімічній і електрохімічній обробці металів та їх сплавів, а також при нанесенні гальванічних покриттів. Загалом гальванічні виробництва експлуатуються в Україні приблизно на 400 підприємствах, де існуючі системи очистки стоків, як правило, представлені застарілими технологіями та обладнанням, і не відповідають вимогам міжнародних стандартів. Середньозважені концентрації окремих забруднень, таких як сполуки хрому та нікелю, нерідко перевищують гранично допустимі в десятки та сотні разів. На сьогодні, за підрахунками фахівців, з недостатньо очищеними виробничими стічними водами в природні водні об'єкти щороку потрапляють тисячі тонн високотоксичних важких металів, таких, як цинк – 3,3 тис.т, нікель – 2,4 тис.т, хром – 0,5 тис.т та інші, значно ускладнюючи екологічну ситуацію в країні [1-4].

Пошук нових ефективних та безпечних природних сорбентів, які б забезпечили зниження ресурсо- та енерговитрати, дозволили попередити вторинне забруднення навколишнього середовища є актуальною науково-практичною задачею екологічної безпеки.

1.1. Ідентифікація основних джерел забруднення стічних вод промислових підприємств важкими металами

Стічні води промислового підприємства – це суміш змінного хімічного та кількісного складу, що утворюється з поверхневих і виробничих стоків. Кількість стічних вод залежить від технологій, що застосовуються, і від обсягу робіт, які виконує підприємство. На авіаційних підприємствах може утворюватися до кількох тисяч кубічних метрів таких вод на рік. Рівень забруднення стічних вод шкідливими

домішками залежить від умов формування кожного стоку: культури виробництва, де головним показником є застосування передових технологій; наявності локальних очисних споруд; упорядкованості території тощо [5].

Побутові або комунальні, стічні води відводяться від аеровокзалів, готелів, їдалень, адміністративно-побутових служб та житлових приміщень. Найбільше вони забруднені домішками органічного та бактеріально-біологічного походження. Поверхневі або дощові стічні води утворюються під час дощу і танення снігу на поверхні льотної території авіапідприємства, значна частина якої має штучне покриття (бетон, асфальт) і є службово-технічною територією. У цих водах переважають мінеральні домішки, а рівень органічного та бактеріального забруднення у них нижче.

Виробничі стоки відводяться від спецбаз, котелень, складів ПММ, місць миття повітряних суден та їх оброблення спеціальними рідинами, ділянок ремонту, відновлення та обслуговування авіаційної техніки.

У переважній більшості ці води не відповідають нормативам прийому стічних вод місцевих каналізаційних мереж і тому не можуть бути видалені без попереднього локального очищення [6-7].

Стічні води, що утворюються на авіаційних підприємствах, можна розділити на три категорії: виробничі, побутові та атмосферні.

Виробничі стічні води авіапідприємств, в свою чергу, поділяються на три основні групи:

1) технологічні води, що утворюються в наслідок безпосереднього використання води саме в технологічних операціях; вони забруднені усіма речовинами, які використовуються в технологічних процесах даного виробництва. Частина цих вод, які отримують при завершальній обробці готового продукту, іноді слабо забруднена, і такі води відносять до умовно чистих;

2) води від допоміжних операцій та процесів, які утворюються під час поверхневого охолодження технологічної апаратури та енергетичних агрегатів; головною відмінністю таки вод є, як правило, підвищена температура;

3) води від допоміжних цехів і цехів обслуговування (сховищ сировини та готової продукції, транспортування сировини і палива, котельних тощо); ці води забруднені різноманітними речовинами, переважно завислими речовинами та нафтопродуктами.

Виробничі стічні води в залежності від виду та концентрації забруднювальних речовин, а також від кількості стічних вод та місць їх утворення відводять, як правило кількома самостійними потоками.

Так, у самостійні потоки об'єднують:

- слабо забруднені промислові стічні води, які містять один або кілька видів забруднення (ділянки миття та електрохімічного очищення деталей та конструкцій);
- кислі або лужні стічні води (гальванічні цехи);
- мінералізовані води (льотна територія);
- промислові стічні води, що містять масла, жири, нафтопродукти тощо (автотранспортна дільниця; дільниця лакофарбових операцій).

Умовно чисті води від допоміжних операцій, як правило, відводять окремим потоком або транспортують разом із зливовими (дощовими) водами.

Побутові стічні води, які утворюються на території авіапідприємства, відводять та очищують окремо, якщо промислові стічні води за характером їх забруднення не потребують біохімічного очищення. Сумісне відведення побутових і виробничих стічних вод доцільне, якщо останні забруднені органічними речовинами, що піддаються біохімічній деструкції та якщо концентрація токсичних забруднень у загальному потоці, що надходить у споруди біологічного очищення, не перевищує граничнодопустимі концентрації (ГДК) для біологічного очищення [8-10].

Не викликає сумнівів, що основу потенційної екологічної небезпеки на підприємствах авіаційної галузі становлять процеси нанесення гальванічних, лакофарбових та інших захисних або декоративних покриттів. Пов'язано це з використанням широкого асортименту хімічних речовин та утворенням значних об'ємів рідких та газоподібних відходів різноманітного хімічного складу, утилізація яких не можлива без попереднього очищення [11].

Гальванічний метод нанесення металевих покриттів заснований на електролізі розчинів солей відповідних металів, які застосовуються для різноманітних цілей:

- для відновлення розмірів та форм деталей - хромування, міднення, нікелювання;
- для захисту від корозії – цинкування, кадміювання, лугування (покриття оловом);
- для покращення спрацювання деталей – стічні води свинцево-індієві покриття;
- для попередження пригорання – міднення;
- в якості підкладки для нанесення іншого покриття – міднення;
- як декоративне – нікелювання.

В процесі нанесення гальванічних покриттів використовується та утворюється широкий спектр токсичних, пожежо- та вибухонебезпечних речовин-електролітів та продуктів їх взаємодії, а саме:

- сірчана кислота H_2SO_4 – застосовується для травлення металів, що стоять в ряду активності перед воднем (магній, цинк, алюміній, залізо тощо), утворюючи солі та виділяючи водень. При дії на метали, що знаходяться за воднем, утворюються солі та виділяється сірчаний ангідрид. Якщо промислова сірчана кислота забруднена миш'яковими з'єднаннями, то при травленні виділяється AsH_3 ;

- соляна кислота HCl – застосовується для травлення металів в концентрації до 37%. Процес нанесення металевого покриття супроводжується активним виділенням хлористого водню з утворенням водяного пару та крапельок кислоти;

- ціаніди – продукти взаємодії синильної кислоти та металів, що супроводжується утворенням ціаністого водню HCN у процесах міднення, цинкування, кадміювання тощо;

- розчини лугів (KOH , $NaOH$) – застосовуються при знежиренні металів, травлення алюмінію, цинку, стічні водиинцю та воронуванні чорних металів.

- хромовий ангідрид, мідь сірчанооксида, нікель сірчаноокислий, нікель хлористий, кадмій хлористий, цинк хлористий, срібно азотнокисле – солі важких металів, що використовуються у процесах нанесення захисних покриттів [11-13].

Проблемним аспектом для гальванічного виробництва є використання значних об'ємів водних ресурсів. Питомий вихід стоків для великих підприємств, що здійснюють за рік більше ніж 300 тис. м² гальванопокриттів, становить 1,9, а для дрібних – 6,5 м³/м² гальванічного покриття [14-15]. Вода в технологічному процесі використовується переважно у промивних операціях.

Тверде електролітичне хромування застосовують для підвищення зносостійкості і відновлення деталей машин, контрольного, вимірювального і ріжучого інструменту. Типовий технологічний процес хромування виконують за схемою: електрохімічне анодне або хімічне знежирення; промивка в теплій воді, промивка в холодній воді; декапірування; промивка в холодній воді; анодна обробка; хромування; уловлювання хрому з електроліту; обробка в розчині метабісульфіту натрію; промивка в холодній воді, сушка; обезводнення (при потребі). Хромовану поверхню попередньо шліфують або полірують.

Хромування проводять в стаціонарних сталевих ваннах, футерованих листовим вінілпластом. Оброблювані вироби служать катодом. В якості джерел струму застосовують низьковольтні генератори постійного струму, які виробляють струм напругою 6, 12 або 9 В і силою 250-10000 А. Для електроживлення ванн застосовують також селенові випрямлячі, що складаються з понижувального трансформатора і набору селенових випрямних шайб.

Тверде зносостійке хромування проводять в стандартному універсальному розведеному електроліті різної концентрації або в саморегулюючому. Склад електролітів наведений в табл. 1.1.

Товщина хромового покриття, яке наноситься, складає, мкм: 30-100 для гладких вимірювальних інструментів; 2-20 для різьбових калібрів. Зносостійкість різального інструменту в результаті хромування збільшується в 2-3 рази, контрольно-вимірювального інструменту - в 5-10 разів.

Після хромування необхідно вловлювати хром з електроліту, промиваючи деталі протягом 0,15-3 хв у ванні з непроточною водою без підігріву. Отримувані концентровані розчини додають у ванну хромування. При накопиченні в розчині більше 0,001 кг/л води тривалентного хрому розчин змінюють. Хромовані деталі

після промивки у ванні слід обробити протягом 0,15-1 хв у 15 % розчині метабісульфіту (піросульфїту) натрію, який відновлює шестивалентний хром, що залишився на поверхні деталей, до тривалентного, в результаті чого запобігається потрапляння шестивалентного хрому в стїчні води [5].

Таблиця 1.1

Склад електролітів процесу хромування

Електроліт	Вміст, кг/дм ³					
	CrO ₃	H ₂ SO ₄	K ₂ SiF ₆	SrSO ₄	H ₃ BO ₃	NaSiF ₆
Розведений	0,125-0,20	(1,25÷2,00)·10 ⁻³	-	-	-	-
	0,12-0,15	(1,00÷1,50)·10 ⁻³	-	-	-	-
Універсальний	0,20-0,30	(2,00÷3,00)·10 ⁻³	-	-	-	-
	0,20-0,35	(2,5÷2,5)·10 ⁻³	-	-	(20÷25)·10 ⁻³	-
	0,30-0,35	-	-	-	-	(6±8)·10 ⁻³
Саморегулюючий	0,25-0,30	-	0,08	6,0·10 ⁻³	-	-
	0,20-0,30	-	0,018-0,020	(5,5÷6,5)·10 ⁻³	-	-
	0,25	-	0,020	6,0·10 ⁻³	-	-

Промивку у воді проводять для видалення з деталей продуктів реакції або розчинів, що залишилися на поверхні після електрохімічного знежирення, декапірування та обробки хромованих деталей в розчині метабісульфіту натрію. При підвищеній кількості солей жорсткості у водопровідній воді (понад 15·10⁻⁶ кг/л) останню промивку перед хромуванням і перед сушінням слід проводити в

конденсаті або демінералізованій воді. Деталі промивають водяним душем або їх зануренням у ванну, обладнану пристроєм для перемішування деталей і розчину за допомогою повітря. Допускається застосування обох способів: спочатку – зануренням, а потім – під душем. При дворазовому промиванні зануренням після декапірування подачу води здійснюють каскадно (протитечією), чисту воду подають тільки в другу промивну ванну, з якої вона самопливом перетікає в першу ванну. Після процесу промивання вода відводиться трьома незалежними потоками відведення: кислотно-лужний, хромвмісний та ціановмісний. Режими промивки наведено в табл. 1.2.

Таблиця 1.2

**Режими водної промивки деталей після гальванічних операцій
хромування**

Вода	Режим промивки	
	Температура, °С	Тривалість, хв
Холодна (водопровідна питна або демінералізована)	10-25	0,15-3,0
Тепла (водопровідна питна, конденсат або демінералізована)	50-60	0,15-3,0
Гаряча (водопровідна питна, конденсат або демінералізована)	80-90	0,15-3,0

При цьому можливо та доречно застосовувати попереднє перемішування цих потоків. З первинними ціаністими стічними водами, зазвичай, змішують стічні води після операцій знежирення у лужних ваннах, що збільшує лужність змішаних стічних вод і полегшує перебіг реакції окислення ціанідів.

Також, можливо передбачити попереднє змішування хромвмісних стічних вод з кислими від операцій травлення з метою відновлення Cr^{6+} до Cr^{3+} . Однак, при цьому можливе утворення летких з'єднань, що є недопустимим.

Хімічний склад та концентрація промивних стічних вод визначається об'ємом промивних ванн, періодичністю зміни промивних розчинів, конструкцією та

складністю поверхні деталі, що промивається (табл.1.3). При повному та однорідному виробничому навантаженні гальванічного цеху кількість та склад промивних вод приблизно постійна. На промивні операції у гальванічному виробництві використовується до 90% води. Разом з промивними водами на станцію нейтралізації потрапляють до 80% номенклатури компонентів, що використовуються у технологічних операціях гальванічного виробництва [16].

Таблиця 1.3

Хімічний склад та концентрація промивних стічних вод

Вид забруднення	Концентрація забруднення стічних вод, мг/дм ³		
	кислотно-лужних	хромвмісних	ціаністих
рН	10,2-11,0	3,0-7,5	7,0-8,5
Завислі речовини	120-300	300-1000	500-1000
Сульфати	<380	<380	100-1000
Хром загальний	-	2,0-55	-
Залізо	3,5-55,0	-	-
Мідь	1,0-10,5	-	-
Нікель	0,7-98	-	-
Ціаніди	-	-	<100

У типовий технологічний процес електролітичного нікелювання входять наступні операції: знежирення в органічному розчиннику; сушка або хімічне знежирення; промивка в теплій воді; знежирення електрохімічне; промивка в теплій воді; промивка в холодній воді; декапірування; промивка в холодній воді; нікелювання електрохімічне; уловлювання, промивка в холодній воді; промивка в гарячій воді; сушка, контроль. Нікельовану поверхню попередньо шліфують або полірують [5].

Для зняття різних полірувальних і шліфувальних паст, масел, мастильних матеріалів, що знаходяться на поверхні деталей, проводять знежирення в органічних

розчинниках (бензині, гасі) шляхом послідовного занурення в одну-три ємності, під душем або протиранням волосяними щітками або ватним тампоном. Після знежирення в бензині рекомендується сушка на повітрі. Для зносостійкого нікелювання застосовують сульфатні електроліти. Склади електролітів і режими обробки наведені в табл.1.4 та табл.1.5.

Таблиця 1.4

Склад електролітів процесу нікелювання

Електроліт	Вміст, г/дм ³ води				
	Сірчано-кислого нікелю	Сірчано-кислого натрію	Хлористого натрію	Хлористого нікелю	Фтористого натрію
Сірчаноокислий швидкісний	175-200	80-160	20	-	-
Сірчаноокислий блискучого нікелювання	420	150	5	30	-
Борфтористоводневий	200-400	-	5-15	-	5
Сульфаміновий	-	-	-	250-300	-

При приготуванні електроліту кожен з його компонентів попередньо розчиняють у воді, переливають розчини в робочу ванну і доливають її водою, потім визначають рН і доводять його до заданого значення, додаючи сірчану кислоту і вуглецевий нікель.

Після нікелювання необхідно вловлювати нікель з електроліту і знешкоджувати його. Після промивання деталі сушать. Режими і способи виконання цих операцій, а також склади ванн для їх виконання аналогічні тим, які використовуються при хромуванні.

Режими процесу нікелювання

Електроліт	Режим роботи		
	pH	Температура, °C	Густина струму, А/дм ²
Сірчаноокислий (типовий)	5-5,5	18-25	0,5-1,0
Сірчаноокислий швидкісний	2,0-3,5	50-60	До 10
Сірчаноокислий блискучого нікелювання	5,8-6,3	45-55	1-3
Борфтористоводневий	2,7-3,5	25-50	5-10
Сульфаміновий	3,5	25-30	10-15

1.2. Аналіз методів очищення стічних вод від іонів Ni²⁺ та Cr³⁺

В минулому і дотепер питанню пошуку ефективних методів очищення стічних вод від важких металів приділяють велику увагу в багатьох країнах, у тому числі і в Україні. Питанню розробки теоретичних основ і технологій водопідготовки та очищення стічних вод присвячені роботи таких вітчизняних вчених: С.В. Яковлева, С.С. Виноградова, Л.Ф. Долини, Л.А. Кульського, І.Т. Гороновського, О. М. Когановського, Г.М. Кочетова, В.Л. Филипчука, А.К. Запольського, Н.А. Мєшкової-Клименко, І.М. Астреліна, М.Т. Брика, П.І. Гвоздика, В.М. Радовенчика, М.Д. Гомелі, М.С. Мальованого та зарубіжних - Дж. Накамури, М. Хенце, М.І. Hammer та багатьох інших [22-41].

На превеликий жаль, більшість із них впроваджуються надзвичайно повільно або й зовсім не освоюються. Переважна більшість сучасних способів і методів очистки води від забруднень важкими металами (реагентні, іонообмінні, електрохімічні, мембранні методи) у більшості випадків є вузькоспеціалізованими і не можуть поєднати в собі високу ефективність та достатню економічність. Обмеженість використання більшості методів очищення стічних вод на авіапідприємствах також зумовлена специфічністю забруднення стоків,

нерівномірністю об'ємів їх утворення, високою собівартістю експлуатації обладнання тощо.

Під час вибору технічного рішення з очищення стічних вод необхідно також враховувати умови переробки твердих відходів, оскільки, окрім безпосереднього скидання недостатньо очищених стоків у поверхневі водні об'єкти, існує проблема забруднення і підземних вод. Особливу небезпеку становлять території колишніх шламовідвалів, з поверхні яких, і в наші дні, відбувається просочування забруднень в підземні водоносні шари [42].

Враховуючи різноманітність хімічних елементів, що містяться в гальванічних відходах, проблема поводження з гальваношламами постає досить гостро. У деяких випадках шлами гальвановиробництва використовуються в якості домішок при виготовленні будівельних матеріалів (залізобетонні блоки, плити, цегла тощо), в інших – вивозяться на полігони твердих побутових відходів чи накопичуються в ємкостях на території промислових підприємств і тощо.

Таким чином, для зниження техногенного навантаження гальванічного виробництва слід приділяти увагу не лише очищенню стоків, але і знешкодженню отримуваних гальваношламів, з метою збереження цілісності природних екосистем і здоров'я людини.

Серед існуючих методів очищення стічних вод від важких металів, що знайшли застосування на авіапідприємствах – реагентних, іонообмінних, сорбційних, біохімічних, електрохімічних – найбільш поширеним на вітчизняних підприємствах є реагентний метод. Спосіб реагентної очистки дозволяє вилучати іони важких металів, зокрема, хрому. Принципова схема очищення хромовмісних стічних вод з початковою концентрацією іонів хрому (VI) до 600 мг/л реагентним методом представлена на рис. 1.1.

До переваг цього методу можна віднести вкрай низьку чутливість до вихідного вмісту забруднень; можливість скидати очищені стічні води на міські станції аерації; можливість скидати очищені стічні води у водойми культурно-побутового призначення (із застосуванням доочистки на електродіалізаторах, іонообмінних фільтрах).

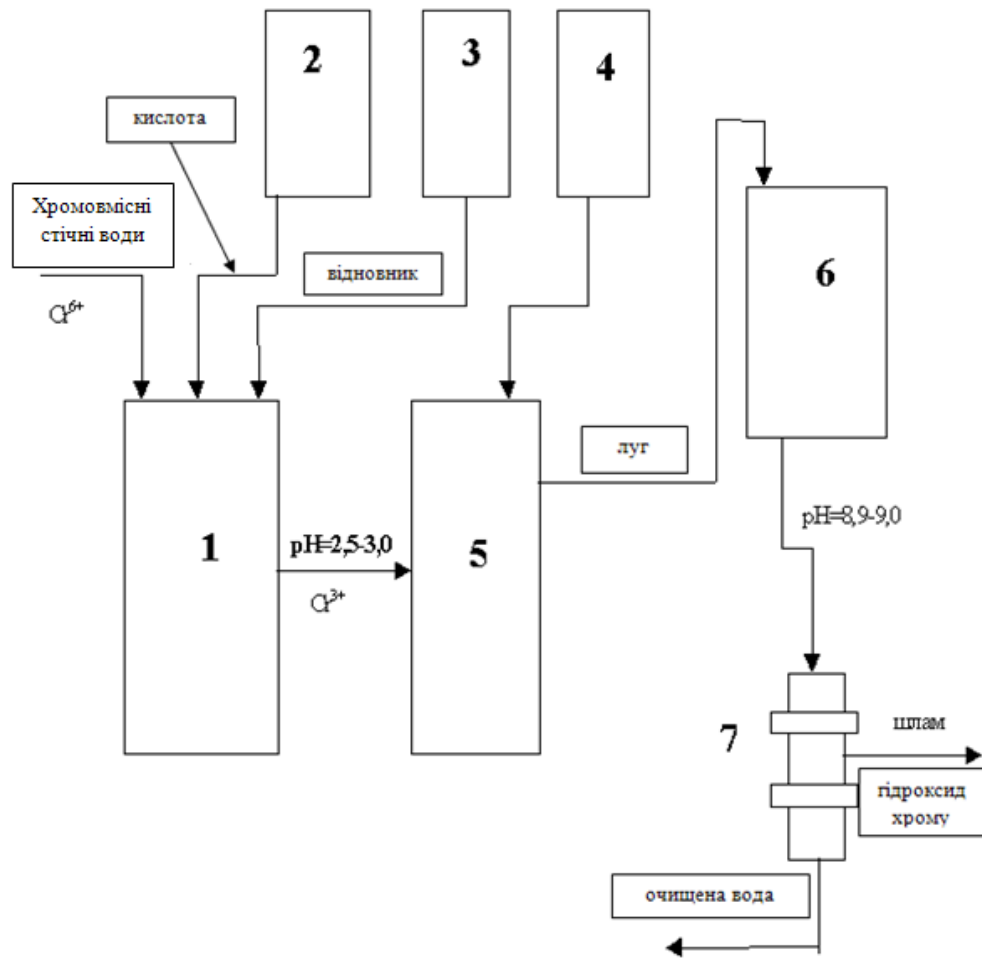


Рис.1.1. Принципова схема очищення хромовмісних стічних вод реagentним методом: 1 - реактор-накопичувач хромових стоків, 2-дозатор кислоти, 3 - дозатор відновника, 4 - дозатор луку, 5 - реактор-нейтралізатор, 6 - відстійник, 7 - механічний фільтр [23].

Разом із цим, така технологія обробки стічних вод, що містять ВМ, має ряд суттєвих недоліків. Основними з них є: низький рівень автоматизації; невисоке значення ступеня очищення; велика витрата реагентів, які дорогі і дефіцитні; виділення шкідливих газів; утворення значної кількості шламів, що містять здебільшого гідроксиди та карбонати важких металів, а також велику кількість солей кальцію. Щорічно на підприємствах України в результаті процесу нейтралізації утворюється 0,1 – 12,5 тис.т гальваношламів [43]. Хоча сучасні технології обробки шламів і передбачають стадії ущільнення, зневоднення та захоронення, ці операції потребують значних енергетичних витрат, а за існуючих умов збереження шламів невідворотним є забруднення навколишнього середовища [44].

Дослідження Рогова В.М., Анопольського В.М. в свій час досить переконливо демонстрували ефективність реагентного очищення у поєднанні з флотацією, однак, і самі автори констатують, що даний метод значно поступається електрохімічній обробці. При цьому, навіть при дотриманні оптимальних технологічних параметрів у шлами вдається перевести не більше 70 – 75% іонів металів [45]. Ситуація ще більш погіршується за наявності в стічній воді комплексоутворювальних речовин. При цьому відбувається часткове вимивання іонів кольорових металів, що раніше були осаджені в шламах, та перехід їх у природні води.

У разі потреби обробки великих обсягів стічних вод з відносно невисоким вмістом металів найбільш оптимальною є іонообмінна технологія, що дозволяє очищувати стічні води з високим ступенем очищення виробничих стічних вод від іонів важких металів (цинку, міді, хрому, нікелю, свинцю, ртуті, кадмію, ванадію, марганцю, урану тощо), а також сполук миш'яку, фосфору, ціанідів [32-33].

Велику увагу розгляду цього питання приділено в роботах Гребенюка В.Д. з огляду на застосування цього методу при знесоленні, опрісненні і пом'якшення води, а також можливості утилізації цінних компонентів. Останнє питання досить широко висвітлено в роботах Проскуракова В.А. В якості робочих елементів широке застосування знайшли синтетичні іонообмінні смоли, алюмосилікати, гідроксиди і солі полівалентних металів. Практичний інтерес для видалення кольорових металів становлять також рідкі іонообмінні матеріали – екстрагенти [46-48].

Недоліками іонообмінної технології слід визначити великі об'єми апаратів, складність автоматизації процесу, висока вартість реагентів, необхідність промивання іоніту після регенерації розчинами хімічних реагентів, утворення вторинних стоків після регенерації та необхідність їх знешкодження [49].

В роботах Яковлєва С.В. [50] розглядаються біохімічні методи, перш за все, з огляду на економічну ефективність при роботі в рамках систем оборотного водопостачання. Біохімічне очищення стічних вод гальванічного виробництва є не досить поширеним у нашій країні, проте деякі наукові установи ведуть активні пошуки у цьому напрямку. Наприклад, у Дніпропетровському університеті запропоновано спосіб очищення стічних вод від важких металів боіофільтраторами

– личинками безхвостих амфібій. Авторами [51] створено універсальні мікробні гранульовані препарати «мікробний боіокаталізатор» (МБК) та «змішані мікробні угруповання» (ЗМУ) для очищення промислових стічних вод від широкого спектра металів та радіонуклідів, а також органічних сполук. Препарати дозволяють очищувати стоки від металів у великому діапазоні концентрацій – від 1,0 мг/л до 10000 мг/л. До недоліків можна віднести необхідність кваліфікованих робітників, утворення великої кількості біомаси, необхідність використання значних площ.

Методи електрохімічного очищення (електрофлотація, електрокоагуляція, електродіаліз, електрофорез, анодне окислення і катодне відновлення) досить широко поширені в Україні та за кордоном для очищення стічних вод від іонів ВМ (хрому, міді, цинку, нікелю, кадмію тощо) (рис.1.2).

Електрохімічні методи ґрунтуються на використанні таких процесів:

- відновлення домішок (металів) на катоді або їх осадження внаслідок взаємодії з продуктами анодної реакції чи внаслідок зміщення рН у катодній зоні;
- окислювання домішок безпосередньо на аноді чи в об'ємі розчину продуктами анодної реакції;
- адсорбція домішок на гідроксидах *Al* чи *Fe*, що утворюються при розчиненні електродів (електрокоагуляція);
- флотація домішок газами, що утворюються на електродах;
- електродифузія домішок через мембрани (електродіаліз).

Автори [52-55] у своїх роботах приділяють значну увагу електрохімічним методам очищення стічних вод, які доцільно застосовувати при значних концентраціях важких металів у стічних водах та які не потребують додаткових реагентів і можуть бути повністю автоматизовані. У більшості випадків електрохімічні методи є екологічно чистими, такими що виключають «вторинне» забруднення води аніонітами та катіонними залишками, характерними для реагентних способів.

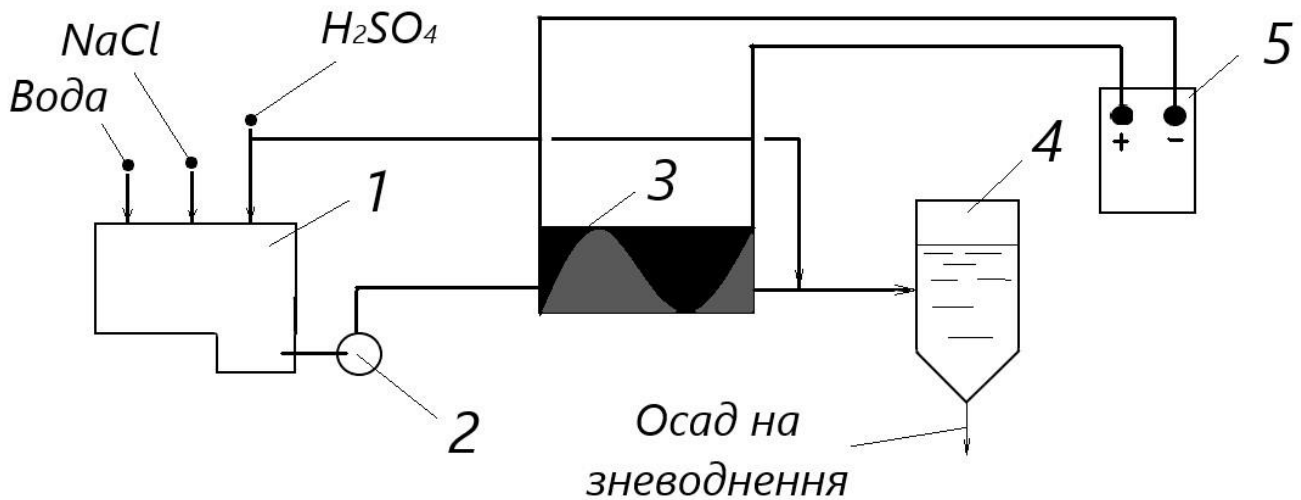


Рис.1.2. Принципова схема очистки хромовмісних стоків електрохімічним методом:

- 1 – усереднювач - накопичувач; 2 – насос; 3 – електролізер;
4 – відстійник; 5 – випрямлювач.

На машинобудівних та ремонтних підприємствах, у тому числі і авіаційної галузі набуває широкого застосування метод очищення стічних вод коагулюванням в електричному полі. Згідно з методом, який пропонує Бунін Н.І. [56], воду з додаванням до неї невеликих доз коагулянту пропускають між електродами, підключеними до джерела постійного або перемінного струму, при цьому електричне поле здійснює прискорювальні дії на коагуляцію дисперсних домішок води і продуктів гідролізу коагулянтів. Електрохімічні методи дозволяють знизити оптимальну дозу коагулянту, прискорити осадження. Стримуючим фактором у розвитку даного методу є велика витрата металу та електроенергії.

Для очищення стічних вод, що містять жири, нафтопродукти, олії, зважені речовини та інші домішки, доцільно застосовувати електрофлотаційний метод очищення, який поєднує два методи - електрокоагуляційну обробку та електрофлотацію отриманих гідроксидів металів. Даний процес може бути здійснений в одному електролізері: при розчиненні анода відбувається утворення коагулянту, а на катоді виділяються високодисперсні бульбашки водню, що забезпечують флотацію продуктів коагуляції [57].

Метод електродіалізу також знайшов своє застосування в Україні та за кордоном для видалення з малоконцентрованих стічних вод мінеральних солей, в

тому числі солей важких металів. Електродіаліз передбачає перенесення іонів через мембрану під дією прикладеного до неї електричного поля. Основним обладнанням є електродіалізатори, що складаються з електрохімічно активних іонітових мембран [58].

В електродіалізаторах найбільш поширеними є гетерогенні іонітові мембрани. Вміщена в електролітичну ванну іонітова мембрана діє як своєрідний іонний фільтр, пропускаючи через себе з однієї камери в іншу лише ті іони, знак заряду яких збігається зі знаком заряду рухомих (обмінних) іонів іонообмінної смоли, з якої виготовлена мембрана. Розрізняють два типи іонітових мембран: катіонітові та аніонітові. Перші здатні пропускати через себе лише катіони, другі - аніони. Особливою перевагою іонітових мембран є те, що вони не потребують спеціальної регенерації.

Зазначимо, що електроосадження металів зі стічних вод вирішує низку важливих завдань, зокрема, техніко-економічну (за рахунок повернення металів у виробництво) та екологічну, що привертає особливу увагу. Проте використання електрохімічних методів стикається з рядом обмежень. На швидкість очищення стічних вод при електрохімічній обробці впливають фізико-хімічні, електричні і гідродинамічні фактори: сольовий склад стічної води, температура, склад електроліту, що додається, швидкість руху води в міжелектродному просторі, щільність струму. Пошук шляхів вирішення цієї проблеми полягає в досягненні максимальних режимів технологічного очищення стічних вод. Збільшення швидкості електродних процесів, як правило, пов'язано з підвищенням щільності струму, а це, в свою чергу, призводить до нерівномірності розподілу потенціалу на електроді, а в загальному – збільшення витрат електроенергії.

Для глибокого очищення забруднених промислових стічних вод використовуються так звані мембранні методи очищення стоків, увагу до яких приділено в роботах Жукова А.І., Монгайта І.Л., Родзиллера І.Д., Лазарева С.І. [59-61]. Одним з таких методів очищення є зворотний осмос. Спосіб очищення стічних вод заснований на їх фільтруванні під тиском через напівпроникні мембрани, які пропускають воду, але затримують гідратовані іони розчинених у воді солей важких

металів. При концентрації солей 2 – 5 г/л повинен бути тиск до 1,0 МПа, а при концентрації солей 10 – 30 г/л – близько 2,0 МПа (рис.1.3) [62-63].

Мембранні установки працюють в гальванічних цехах заводу "Пласт-маш" (м. Київ) та Київському метрополітені. Оскільки витрати на мийку мембран мінімальні, собівартість очищення води можна оцінити приблизно в 0,1 у.о. за кубометр, що економічніше, ніж сорбція, окислення озоном, або їх поєднання.

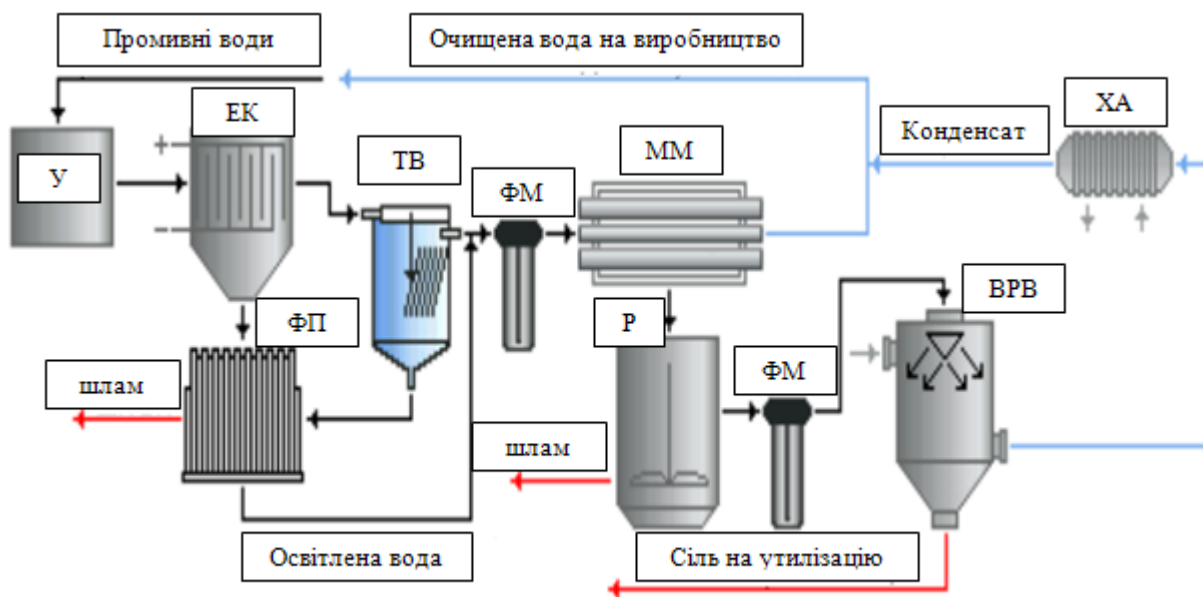


Рис.1.3. Технологічна схема очистки стічних вод мембранним способом:

У – усереднювач розбавлених і концентрованих стоків; ЕК – електрокоагулятор; ТВ – відстійник з тонкошаровим модулем; ФП – фільтр-прес; ФМ – фільтр механічний мішкового типу; ММ – оберненоосмотичний мембранний модуль; Р – реактор з мішалкою для реакгентної обробки; ВРВ – вакуумно-роторний випарувач; ХА – холодильний агрегат.

Незважаючи на невисокі витрати на промивання мембран, даний метод має значні недоліки, серед яких: проведення процесу при високому тиску в системі, ретельна попередня очистка стічних вод, висока вартість мембран, дефіцитність матеріалів виготовлення мембран, необхідність хімічних промивок мембранних установок, необхідність заміни картриджного фільтру для установки зворотного осмосу.

З метою глибокого очищення стічних вод від розчинних органічних і неорганічних забруднюючих речовин, у тому числі і від іонів важких металів,

використовують методи сорбції, ефективність яких коливається від 80 до 99,5%, залежно від хімічної природи адсорбенту, величини адсорбуючої поверхні, структури і властивостей забруднюючих речовин тощо. Метод адсорбційного очищення знайшов широке застосування для доочищення стічних вод від іонів важких металів як в Україні [64-70], так і за кордоном [71-75] завдяки своїм перевагам:

- високий ступінь очистки стічних вод;
- можливість видалення забруднень надзвичайно широкої природи практично до будь-якої залишкової концентрації незалежно від їх хімічної стійкості;
- керованість процесом очищення;
- можливість автоматизації процесу очищення.

В якості адсорбентів застосовують як синтетичні сорбенти (активні вугілля, вуглецеві волокнисті матеріали, синтетичні відходи виробництв тощо) [76, 77], так і природні сорбенти (торф, тирсу, золу, глинисті породи, лущиння соняшника тощо).

Серед природних сорбентів особливе місце за поширеністю займає активоване вугілля. Воно легко регенерується, досить стійке до хімічного, радіаційного та термічного впливу. За допомогою активованого вугілля проводять визначення хрому, молібдену та ванадію у водах різноманітної природи. Адсорбційні властивості активованого вугілля в значній мірі залежать від структури пор, їх величини, розподілу за розмірами.

Основою речовини активованого вугілля слугує вуглець, що становить у вугіллі марки СКТ - 87%, а в КАД-іодному - 96,3%. Невуглецеву частину матеріалу АВ становлять оксиди металів і кремнію, а також азот- і сірковмісні групи.

На виробництво 1 т промислового АВ в середньому витрачається: 2-7 т сировини, до 10 т пари; 0,4-2,2 т активуючих реагентів, 300-2000 квт·год електроенергії, 2000-5000м³ коксового газу, до 1,5 т смоли. Сировиною для отримання активованого антрациту служить антрацит із зольністю не більше 3-5% і розміром зерен 6-13мм. Вуглецево волокнисті матеріали (ВВМ) мають більш високу сорбційну здатність і підвищену (в порівнянні з активованим вугіллям) питому поверхню - до 2000 м²/г. ВВМ отримують термообробкою штучних синтетичних

волокон діаметром 2 – 12 мкм у потоці інертних газів при 600-1500⁰С з обгаром 12-53% [65]. Недоліком застосування активованого вугілля є його висока вартість, швидке забивання пор активованого вугілля та проблема десорбції забруднень.

Важливо зазначити, що перспективи набуває напрямок пошуку ефективних адсорбентів на основі відходів основного виробництва. До таких сорбентів можна віднести відходи агропромислового комплексу: цукровий очерет, макуху, рисове й кокосове лушпиння, шкаралупи пальмової олії і кокосового горіха, соломку та лушпиння цибулі тощо.

В роботі [78] було досліджено використання рисового лушпиння для видалення ВМ зі стічних вод. Визначено, що при оптимальних умовах ефективність вилучення хрому, цинку, міді та кадмію з водних розчинів склала 79%, 85%, 80% і 85% відповідно.

В роботі [79] було досліджено процес адсорбції ВМ на зелених водоростях та лушпинні подрібненого рису. Дослідники зробили висновок, що ефективність адсорбції ВМ біомасою водоростей та лушпинням рису з водних тест-систем, склала більше, ніж 90% для всіх досліджуваних металів (Sr, Cd, Ni, Pb, Zn, Co, Cr, As), за винятком Ni, для якого ефективність видалення склала близько 80%.

На основі експериментальних досліджень [80] визначено, що активоване вугілля на основі мікро- і мезопористого рисового лушпиння дозволяє вилучати зі стічних вод іони Cr (VI) на більш ніж 95%. Загальний результат експериментальних досліджень показав, що максимальне видалення (66%) Cr (VI) за допомогою лушпиння рису було отримано при рН= 2, дозі адсорбенту 70 г/л та часі взаємодії - 2 години.

Ефективними вуглецевими сорбентами є кокс і відходи його виробництва (напівкокс, пил, шлаки). Ємність таких сорбентів порівняно невелика, але низька вартість робить рентабельним їхнє використання. Дослідниками [81] було проведено експерименти з видалення Cr (VI) із водного розчину шляхом адсорбції на активованому вугіллі, отриманому з тирси кокосового дерева. Адсорбційна ємність, що була розрахована за ізотермами Ленгмюра, склала 3,46 мг/ г при початковому рН

3,0 для частинок розміром 125-250 мкм. Максимальне вилучення Cr (VI) спостерігалося в кислій області рН.

У роботі [82] було проведено дослідження адсорбції іонів міді (Cu^{2+}) на шкаралупі сої, модифікованої лимонною кислотою. Визначено, що модифікована шкаралупа має потенціал адсорбції від 0,68 до 2,44 ммоль/г, що було набагато вище, ніж у не модифікованої шкаралупи (0,39 ммоль/г). Також авторами зроблено висновок, що соєві шкаралупи, оброблені гідроксидом натрію та модифіковані лимонною кислотою, особливо при концентрації 0,6 М і вище видаляють більше 1,7 ммоль іонів міді з розчину в розрахунку на 1 г шкаралупи. Авторами визначено, що соєва шкаралупа містить (в мг/г сухої ваги) білки, ліпіди, золу, лігнін, целюлозу, геміцелюлозу та кремнезем, які складають 109, 10,0, 36,4, 49,1, 676, 137 і <10 відповідно. Соєві та бавовняні шкаралупи, рисова солома й жом цукрового очерету було визначено як цінні сорбенти ВМ у водних розчинах. Адсорбційні можливості були визначені по ізотермам адсорбції, використовуючи модель Ленгмюра. Їх адсорбційний потенціал для Zn (II): соєві шкаралупи > бавовняні шкаралупи > рисова солома > жом цукрового очерету. Потужності варіювали від 0,52 до 0,06 мг-екв/г сухої ваги сорбенту [83].

Для очищення виробничих стоків також використовують цементний порошок, тонко подрібнена деревна тирса, просочена парафінами, шматочки синтетичних полімерів, відходи гірничодобувної промисловості [84-86].

1.3. Перспективи застосування адсорбційного методу очищення стічних вод від іонів Ni^{2+} та Cr^{3+}

Окрему категорію сорбентів важких металів являють собою природні мінерали на основі глинистих матеріалів. Проводились неодноразові дослідження мінерального складу, адсорбційних властивостей бентонітових і палигорськітових глин (Дистанов У.Г., Кириченко Л.П., Лебединський В.І. та інші), глауконіту і сапоніту (Грицик Е.В.), цеолітів (Федишин В.Є., Дриц В.А., Брек Д.). Видано ряд великих узагальнюючих робіт, пристічні водіячених вивченню особливостей та

властивостей кременистих порід (Дистанов У.Г.), бентонітових глин (Куковський Є.Г, Мерабішвілі М.С., Кірсанов М.В., Мачабелі Г.А.), перлітів (Петров В.П., Наседкін В.В.), порівняльній оцінці кристалохімічних і фізико-хімічних основ природних адсорбентів (Мдівнішвілі О.М.) [65, 70, 87-96]. У світовій літературі досить багато інформації з використання природних адсорбентів для охорони навколишнього середовища [97-99].

За структурою і фізико-хімічними властивостями глинисті матеріали можна розділити на кілька груп:

I. Дисперсні кремнеземи осадового походження, на 68-99% складаються з аморфного двоокису кремнію. Серед них опоки, відрізняються підвищеним вмістом Fe_2O_3 MgO , а трепел - Al_2O_3 - до 16%. Діатоміт має в основному макропористі, а опока - мезопористі структури. Опока не розмокає у воді і має високу механічну стійкість.

II. Шаруваті і шарувато-стрічкові алюмосалізомагнієві силікати діляться на мінерали з жорсткою структурою. Перші (вермикуліт і монтморилоніт) складають основу бентонітових глин і «відбілюючих земель». Вони мають первинну мікропористу структуру, обумовлену будовою їх складових - мікрокристалів силікатів, і вторинну «пластинчасту мікропористу», перехідно- і макропористу структуру, що виникає за рахунок простору між мікрокристалами. У процесі сорбції вторинна пориста структура здатна до розширення за рахунок збільшення розміру мікропор. Ці сорбенти мають значну ємність по відношенню до полярних речовин (воді, спиртів, амінів) [100].

Глинисті мінерали високодисперсні, мають розвинену поверхню і для них крім іонного обміну можливий перебіг процесів фізичної та молекулярної сорбції. Адсорбційні глини за мінералогічним складом в основному монтморилонітові, відрізняються від інших типів глин підвищеною зв'язуючою властивістю, високою ємністю обмінних основ, адсорбційною й каталітичною активністю. Головні хімічні компоненти глини: SiO_2 (30 – 70%), Al_2O_3 (10 – 40%) і H_2O (5 – 10%); у підпорядкованих кількостях присутні Fe_2O_3 (FeO), TiO_2 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , CO_2 , рідше MnO , SO_3 , P_2O_5 [65].

Як правило породоутворюючим мінералом в глині є каолінит, його склад: 47 % (мас) оксиду кремнію (IV) (SiO_2), 39 % оксиду алюмінію (Al_2O_3) і 14 % води (H_2O). Al_2O_3 і SiO_2 — складають значну частину хімічного складу глиноутворюючих мінералів. Діаметр часток глин менше 0,005 мм.

Сорбційні властивості глини залежать від її будови. Основу глинистого матеріалу складають два основні структурні фрагменти. Перший, це кремнекисневий тетраедр, в центрі якого знаходиться атом кремнію (можливе заміщення на атом алюмінію чи заліза), а по вершинах – атоми кисню, спільні для двох сусідніх тетраедрів (рис.1.4 а). Другий – алюмокисневий октаедр (рис.1.4 б) [101].

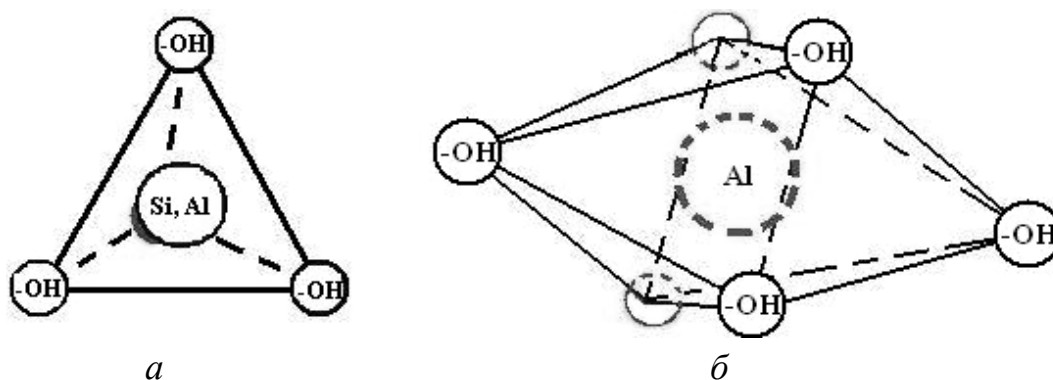


Рис.1.4. Основні структурні фрагменти глинистих матеріалів:

a – кремнекисневий тетраедр, *б* – алюмокисневий октаедр

Глинисті матеріали доцільно використовувати в процесах очищення стічних вод від іоннорозчинених домішок ВМ. Для вилучення з води великих катіонів лужних (Cs), лужноземельних і важких металів найдоцільніше використовувати такі глинисті мінерали, як монтморилоніт і вермикуліт [33].

Монтморилоніт – найефективніший глинистий мінерал для очищення води від різних органічних домішок, площа його поверхні досягає 766-833 м²/г. Формула монтморилоніту $(\text{Si}_{7.8}\text{Al}_{0.2})^{\text{IV}} (\text{Al}_{3.4}\text{Mg}_{0.6})^{\text{VI}} \text{O}_{20}(\text{OH})_4$; хімічний склад: SiO_2 66,7%, Al_2O_3 28,3%, H_2O 5%. Формула вище показує, що існує заміна Si^{4+} на Al^{3+} в тетраедричному шарі та Al^{3+} на Mg^{2+} в октаедричному шарі. Монтморилоніт складається з частин, створених двома тетраедричними листами кремнезему з

центральним октаедричним листом алюмінію. Тетраедричні й октаедричні листи об'єднані таким чином, що кінчики тетраєдрів кожного листа кремнію і один з гідроксильних шарів листа октаедричної формують загальний шар (рис. 1.5). Атоми в цьому шарі, які є загальними для обох листів, стають киснем замість гідроксилу. Таким чином, це називають тришаровим глинистим мінералом з Т - О - Т шарами, що складають структурну частину (рис.1.5) [97].

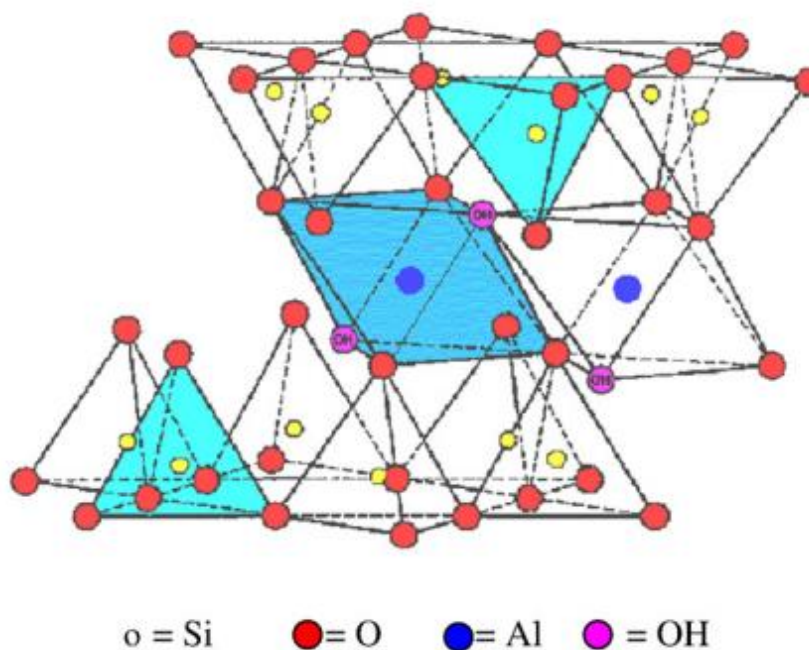


Рис. 1.5. Структура монтморилоніту

Монтморилоніт і його модифіковані форми мають набагато вищу адсорбційну властивість по відношенню до металів порівняно з природним і з модифікованим каолінітом. Пориста структура, наявність функціональних груп на поверхні глини, здатність створювати водневі зв'язки або зв'язки йоно-дипольного притягнення з важкими металами у водних розчинах визначають ефективність адсорбуючих властивостей такого матеріалу і можливості його використання в якості адсорбенту для очистки стічних вод. Попередньо обпалений при температурі 750⁰С вермикуліт в статичних умовах має поглинаючу здатність, мг/г: 32 - нікелю, 66 - міді, 39 - цинку, 39 - хрому; в динамічних умовах вона становить, мг/г: 290 - нікелю, 120 - міді, 150 - цинку, 50 - хрому, що є близьким до результатів на іонообмінних смолах.

У процесах очистки води від іонів ВМ використовують також каолінит, який володіє значно меншою, порівняно з монтморилонітом і вермикулітом, ємністю катіонного обміну. Каолінит, $(\text{Si}_4)^{\text{IV}} (\text{Al}_4)^{\text{VI}} \text{O}_{10} (\text{OH})_8$, має такі компоненти: SiO_2 46,54%, Al_2O_3 39,50%, H_2O 13,96%, представлених у формі оксидів. В основі його структури - двошарова пачка тетраедричної кремнекисневої та октаедричної алюмогідрооксилкисневої (гібситових) сіток (рис. 1.6) [65,97].

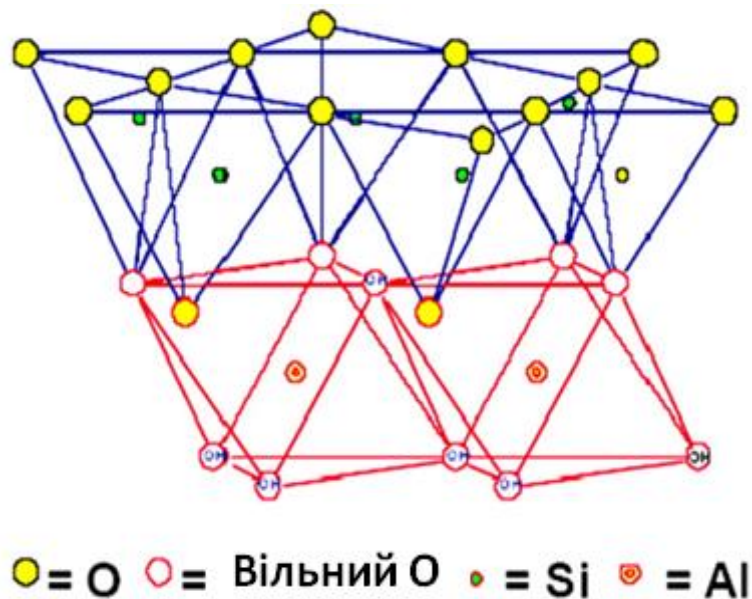


Рис.1.6. Структура каолініту [65]

Встановлено можливість застосування глинистого мінералу – волостоніту для очищення води від хрому (VI) з концентрацією $0,6-1,6 \cdot 10^{-4}$ м [102]. Зміна температури процесу з 25 до 45°C призводить до збільшення адсорбції хрому з 34 до 65 %, а адсорбція хрому (VI) збільшується зі зменшенням рН. При рН 2, температурі стоків 25°C і вихідною концентрацією $0,2 \cdot 10^{-4}$ м спостерігається його 100%-е вилучення.

Природний доломіт, важкорозчинний у воді, за складом $\text{CaMg} (\text{CO}_3)_2$ застосовують для очищення стічних вод від катіонів міді та свинцю [103]. Вступаючи з ними в хімічну реакцію, він утворює такі важкорозчинні сполуки: $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$; CuCO_3 ; $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ і PbCO_3 . Очищують в доломітових фільтрах в динамічних і статистичних (порошкоподібний доломіт) умовах. При цьому стічна вода повинна мати кислу реакцію і при контакті з доломітом нейтралізуватися. У

шаруватих сорбентів з жорсткою структурою (каолінит, тальк, гідрослюда) активна поверхня обумовлена перехідно- і макропористими просторами між мікрокристалами силікатів. Площа поверхні каолініту $\sim 90 \text{ м}^2/\text{г}$. Шарувато-стрічкові мінерали (полигорскіт і сепіоліт) мають структуру з мікропорами ($d_{\text{сф}} = 0,37-1,1 \text{ нм}$) і ефективні при сорбції високомолекулярних сполук.

Ці мінерали мають негативно заряджений 3-х мірний алюмосилікатний каркас із суворо регулярною тетраедричною структурою. У проміжках каркасу знаходяться гідратовані позитивні йони лужних металів, що компенсують заряд каркасу, та молекули води. Під час нагрівання цеолітів із них виділяється вода та утворюються адсорбційні порожнини, що з'єднують між собою та зовнішнім простором входами – вікнами малих розмірів. З цієї причини цеоліти сорбують лише молекули речовин, критичний розмір яких менше ефективного розміру вхідного вікна, тому цеоліти називають молекулярними ситами. Загальну структуру цеоліту наведено на рис. 1.7.

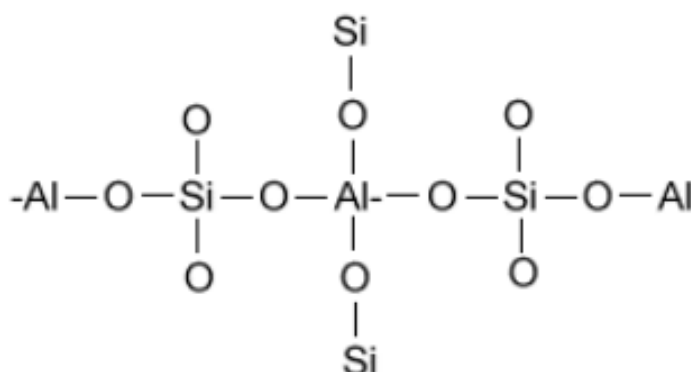


Рис.1.7. Загальна структура цеоліту

Природні цеоліти – нестехіометричні сполуки, їх зміст змінюється в широких межах, утворюючи ряди твердих розчинів. Кристалічні структури цеолітів складаються з тетраедрів $[\text{SiO}_4]^{4-}$ і $[\text{AlO}_4]^{5-}$, з'єднаних вершинами в ажурні каркаси, в порожнинах і каналах яких знаходяться катіони і молекули H_2O .

Найбільш поширені природні цеоліти: клиноптилоліт $(\text{K}_2\text{Na}_2\text{Ca})_3 [\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, гейландит $(\text{Na},\text{K})\text{Ca}_4[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, філіпсит $\text{K}_2(\text{Ca}_{0,5}\text{Na})_4 [\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, ломонтит $\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, морденіт $(\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca})_4 [\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$, еріоніт $\text{NaK}_2\text{Mg}, \text{Ca}_{1,5} [\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$, шабазит $(\text{Ca},\text{Na}_2)_2 [\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,

фер'єрит (Na, K) $Mg_2Ca_{0,5}[Al_8Si_{30}O_{72}] \cdot 20H_2O$, анальцим. Для промислового використання пригодні анальцим, стильбіт, шабазит, ломонтит, філіпсит, клиноптилоліт, морденіт та еріоніт [104].

Штучні цеоліти нараховують більше 100 структурних видів, більшість яких не мають природних аналогів. Отримують їх у вигляді мікрокристалічних агрегатів з високоактивних реакційних сумішей (гелів і інших аморфних речовин) при температурах не вище $200^{\circ}C$.

Для отримання міцних та водостійких фільтруючих матеріалів з природних цеолітів їх нагрівають в печах з хлоридом і карбонатом натрію при $1000^{\circ}C$. Якщо нагрівання вести швидко, то вони спучуються, в результаті чого обсяг і пористість цеолітів збільшується в 5-20 разів. Обробка поверхні цеолітів кремнійорганічними сполуками робить її гідрофобною, що покращує сорбцію нафти з води [105].

Пориста відкрита мікроструктура цеолітів забезпечує адсорбційні і іонообмінні властивості. Зневоднені шляхом нагрівання цеоліти набувають здатність адсорбувати молекули різних речовин з газів і рідкої фази (адсорбційні властивості). При цьому адсорбуються в основному тільки ті молекули, які за своїми розмірами не перевищують ефективний діаметр каналів, що з'єднують внутрішньокристалічні порожнини (молекулярно-ситові властивості). Величина адсорбції на цеолітах, особливо полярних речовин значною мірою визначається як дипольним взаємодією молекул речовини, що адсорбується, з катіонами, і тому крім величини іонного радіуса катіона, важливе значення для адсорбції матимуть заряд і природа катіона, його поляризованість і положення в іонному каркасі.

Адсорбційні властивості природних цеолітів у випадку визначається наявністю в них 2-х типів пор, представлених мікропорами і мезопорами (вторинна пористість). Мікропористість визначається мінеральним видом цеолітової фази, точніше структурою і геометрією кристалічної решітки генерального виду цеоліту. Мезопористість (вторинна пористість) в основному залежить від структурно-текстурних характеристик цеолітів, а також від кількості та характеру присутніх нецеолітових домішок. Ці домішки в тій чи іншій мірі можуть екранувати поверхню

цеолітових мікрокристалітів, перешкоджати прояву адсорбційної здатності і знижувати адсорбційну ємність.

Іонообмінні властивості цеолітів визначаються мінеральним виглядом і складом цеоліту, а також видами і співвідношенням обмінних катіонів у ньому [106].

Промислова цінність цеолітів визначається головним чином наявністю у них унікальних іонно-молекулярно-ситових і каталітичних властивостей, обумовлених кристалохімічними особливостями цеолітів; їх здатністю до катіонного обміну, втратою та поглинанням води та інших молекул без руйнування структурного каркасу. Особливо велике значення мають природні (клинотилоліт, морденіт) та штучні висококремнієві цеоліти, а також їх модифіковані форми, що отримуються введенням в структуру цеолітів катіонів I-VIII груп. Зневоднені цеоліти є високоактивними сорбентами великої ємності (до 50% вільного об'єму). Цеоліти використовують для видалення на підприємствах з відведених газів SO_2 , H_2S , NO_x ; очищення води від іонів амонію, токсичних (Pb, Hg, Ti) і радіоактивних металів (Sr, Cs); в ґрунтах – для вилучення іонів радіоактивних ізотопів Sr і Cs. Природні цеоліти України (морденіт з м. Хуст та ін.) можуть застосовуватися для очищення природних і стічних вод від радіонуклідів [93].

Отже, використання глинистих матеріалів дозволяє вилучати широкий асортимент іонів металів із виробничих стічних вод з достатньо високою ефективністю: нікелю – до 96%, міді – 90%, заліза – 96,7%, хрому – 95% тощо. Крім того, використання глини як сорбенту при обробці стічних вод дозволяє значно знизити концентрації зважених речовин, БСК₅, амонійного азоту тощо. Застосування глини значно прискорює роботу очисних споруд на інших етапах очищення й знижує навантаження на мікроорганізми по очищенню стічних вод в аеротенках.

Деякі глини достатньо активні у природному стані, але їх більшу частину доцільно активувати хімічним чи термічним способом для збільшення і регулювання їх пористої структури, зміни хімічної природи поверхні. Опоки і трепел пропікають при 1000°C із хлоридом і карбонатом натрію; прокалені мінерали не набухають у воді. Бентоніти та клинотилоліти обробляють 20%-ми розчинами

сірчаною чи соляною кислотами для часткового видалення окисів магнію, кальцію, алюмінію, заліза. Подібна обробка підвищує активну площу поверхні в 2-4 рази, хоча при цьому в 2-4 рази збільшується і середній ефективний розмір пор сорбенту. Кислі властивості поверхні активованих глин сприяють хемосорбції на них азот-, сірко- і кисневмісних сполук [107-108].

Порівнюючи ціни на ряд загальноприйнятих природних адсорбентів, глини виявляються найдешевшими (табл.1.3).

Таблиця 1.6

Вартість природних адсорбентів

Тип сорбенту	Ціна (грн./т)
Глина	85-350
Активоване вугілля	60000-76000
Кулеподібна целюлоза	145000
Лігнін	1800
Хітозан	від 120000
Цеоліти	1500-7000
Клиноптилоліт	2500-12000
Бентоніт	9500-10200
Торф	250-1000
Деревне вугілля зі шкаралупи кокосових горіхів	15000-16500
Вапняк	від 3500

Отже, перевагами глинистих матеріалів як сорбентів важких металів зі стічних вод серед інших природних екологічно безпечних матеріалів на промислових підприємствах є: велика питома площа поверхні, хімічна й механічна стабільність, висока катіонно-обмінна та сорбційна здатність, дешевизна, значна поширеність на території України.

Висновки до розділу 1

1. Аналіз наукової літератури дозволив ідентифікувати основні джерела забруднення стічних вод промислових підприємств важкими металами, встановити об'єми та динаміку їх утворення, загальний хімічний склад.

2. Детально розглянуто перелік традиційних методів очищення гальванічних стоків від іонів важких металів, що застосовуються сьогодні на більшості промислових підприємств. Встановлено основні переваги та недоліки цих методів очищення. Особливу увагу приділено застосуванню сорбційних технологій очищення гальваностоків в Україні та світі, визначено характеристики сорбційних матеріалів природного та штучного походження, галузь та умови їх застосування, в т.ч. межі їх використання, що зумовлені технічними та економічними вимогами.

3. Окрему категорію сорбентів важких металів являють собою природні мінерали на основі глинистих матеріалів. Встановлено перспективність їх застосування як сорбентів іонів важких металів в процесі доочищення виробничих стічних вод. Незважаючи на вже накопичений значний досвід, щодо використання глинистих мінералів різного генезису, актуальним залишається пошук достатньо ефективних сорбентів у поєднанні з їх дешевизною та розповсюдженістю. А додаткова можливість зміни їх властивостей шляхом хімічної або термічної модифікації робить їх застосування більш універсальним при різних початкових умовах.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Дослідження структури та складу глинистих сорбентів

Об'єктом в роботі був обраний процес очищення виробничих стічних вод від іонів важких металів, а саме іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} .

Основним джерелом надходження іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} у виробничі стічні води є промивні води гальванічного цеху після операцій хромування, блискучого нікелювання та операцій обробки нікелем хлористим. Основним компонентом електролітів у ваннах хромування є хромовий ангідрид CrO_3 концентрація якого змінюється в залежності від типу покриття в межах від 200 до 250 г/дм³. При операціях пасивування використовується біхромат калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в концентраціях 150-200 г/дм³. Основним компонентом електролітів при блискучому нікелюванні є нікель сірчаноокислий NiSO_4 в концентраціях від 130 до 180 г/дм³, а при обробці нікелем – нікель хлористий NiCl_2 в концентраціях 200-300 мг/дм³.

В експериментальних дослідженнях використовувались модельні розчини на основі атестованих зразків іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} за ДСЗУ 022.84-98 з атестованим значенням масової концентрації іонів хрому (III) 1,0 мг/см³ та ДСЗУ 022.83-98 з атестованим значенням масової концентрації іонів нікелю 1,0 мг/см³ відповідно. А також реальні розчини промивних ванн хромування та нікелювання ДП «Завод 410 ЦА», що містять іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} в концентраціях до 55 мг/дм³ та до 98 мг/дм³ відповідно.

Предметом дослідження в роботі були закономірності та залежності сорбційного очищення виробничих стічних вод від іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} глинистими сорбентами на основі природних глинистих матеріалів: глини спонділової зеленої (кар'єр «Мостище», Київська обл.) з хімічним складом, мас. %: 50-65 (SiO_2); 10-20 (CaO); 9-9,5 (Al_2O_3); 3-5 (Fe_2O_3); 0,5-1,5 (TiO_2); 0,5-0,75 (MgO); та суглинку темно-бурого (кар'єр «Роїще», Чернігівська обл.) з хімічним складом, мас. %: 60-80 (SiO_2); 9,5-10 (Al_2O_3); 3-5 (Fe_2O_3); 0,5-1,5 (TiO_2); 1-5 (CaO); >0,5 (MgO) (Додатки А і Б).

Обрані глинисті матеріали є відходами процесу аерозольного газодинамічного суспензійного очищення поверхонь напрямних апаратів компресорів низького тиску ГТД. Відпрацьовані глинисті матеріали містять фізичні включення-забруднення у вигляді закоксованих відкладів нафтопродуктів та нагару, товщина яких на елементах ГТД, що підлягають очищенню, складає до 6-7 мкм, або об'єм $7 \times 10^{-4} \text{ м}^3$ на 100 м^2 площі забруднення (тижнева зміна). При цьому витрати чистої глини для очищення 100 м^2 забруднення складають 98 кг. Тому загальний вміст забруднення не перевищує $40,8 \times 10^{-4} \text{ м}^3$ за тижневу зміну. Коксовані відклади та нагари є хімічно інертними утвореннями і не призводять до змін у фізичко-хімічних структурах глин.

Згідно класифікації Н.А. Качинського [109] було встановлено гранулометричний склад зразків сорбентів.

Таблиця 2.1

Гранулометричний склад природних сорбентів

Розмір фракцій, мм	Глина спонділова зелена		Суглинок темно-бурий	
	Вміст фракцій, %	Назва за гранулометричним складом	Вміст фракцій, %	Назва за гранулометричним складом
1 - 0,25	2,37		2,28	
0,25 - 0,05	56,94		56,11	
0,05 - 0,01	15,66	Легкосуглинкова піщано-пилувата	15,86	Легкосуглинковий піщано-пилуватий
0,01 - 0,005	2,47		12,36	
0,005 - 0,001	17,92		9,37	
< 0,001	4,64		4,02	

За даними розрахунків відпрацьований сорбент, суглинок темно-бурий, містить: фізичної глини – 25,75%, піску – 58,39%, грубого пилу – 15,86%, пилу – 21,73%, мулу – 4,02%. За вмістом фізичної глини (25,75%) даний сорбент належить до легких суглинків. Серед фракцій переважають частки піску (58,39%) і пилу (21,73%).

Відпрацьований сорбент, глина спонділова зелена, містить: фізичної глини – 25,03 %, піску – 59,31 %, грубого пилу – 15,66 %, пилу – 20,39 %, мулу – 4,64 %. За вмістом фізичної глини (25,03 %) даний сорбент належить до легких суглинків. Серед фракцій переважають частки піску (59,31 %) і пилу (20,39 %).

Якісний та кількісний склад СТБ і ГСЗ та їх модифікованих форм визначали за допомогою рентгенграфічного фазового аналізу кристалічної структури мінералів, на основі використання рентгенівського випромінювання з надзвичайно малою довжиною випромінювання (0,5-2,5 Å) методом порошкової дифрактометрії на дифрактомірі ДРОН-3.

Визначивши піки для суглинку темно-бурого, можна сказати, що у його складі є такі мінерали: кальцит, кварц, монтморилоніт. Активним центром сорбції іонів хрому та нікелю у даному зразку є кальцит та монтморилоніт. Щодо глини зеленої спонділової, то у її складі можна виділити ілліт, кальцит та кварц. Активними центрами виступають кальцит, ілліт та монтморилоніт. Результати мінералогічного складу суглинку темно-бурого та глини зеленої спонділової представлені у додатках А та Б відповідно.

2.2. Методика дослідження сорбційної активності глинистих сорбентів

Для досягнення поставленої мети одним із завдань було встановлення особливостей процесу очищення стічних вод від іонів хрому та нікелю глиною спонділовою зеленою і суглинком темно-бурым, а також, дослідження впливу модифікації глинистих сорбентів на їх сорбційну здатність щодо іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} , для чого використовувались методи оцінки сорбційної ємності.

2.2.1. Методика дослідження процесу сорбції іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} на глинистих матеріалах

Для проведення експериментальних досліджень процесу сорбції на глинистих сорбентах застосовувались модельні розчини з початковими концентраціями іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} 0,1 та 2,0 мг/дм³ відповідно. До розчинів додавались наважки глинистих

сорбентів масою 5, 10, 20 та 40 г без їх попередньої обробки. В процесі очищення контролювали і корегували роботу всіх приладів. Тривалість кожного експерименту складала 60 хвилин, що була достатнім для стабілізації процесу сорбції, і дозволяла нехтувати впливом випадкових факторів, що мають місце в період додавання сорбенту в розчин та його перемішування. Проби відбирались кожні 5 хв. відповідно до заздалегідь запланованого плану проведення експериментальних досліджень. Частки глини видалялись методом фільтрування на зольних фільтрах «біла стрічка».

Вимірювання концентрацій іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} проводили відповідно до стандартних методик виконання вимірювань (МВВ) [110-111] фотоколориметричним методом з довжинами хвиль 540 нм та 450 нм відповідно на фотоелектроколориметрі КФК-3. Градувальні криві вимірювання концентрації іонів металів відносно зміни оптичної густини розчинів наведено на рис. 2.1-2.2. Значення оптичної густини розчинів наведено у Додатку В.

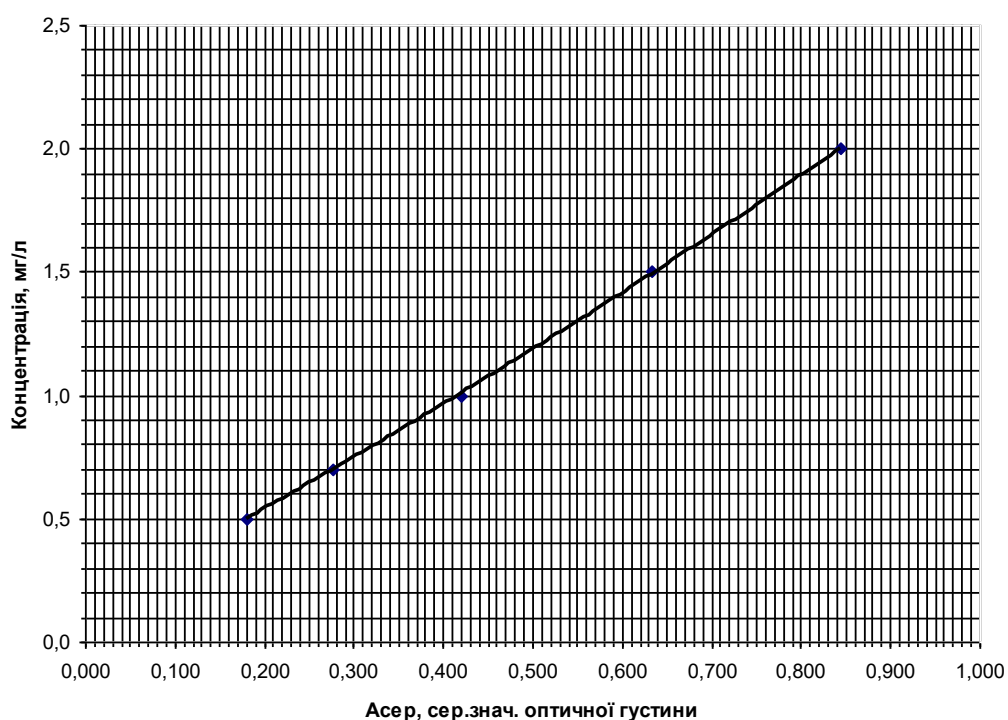


Рис. 2.1. Градувальна крива розрахунку концентрації іонів Ni^{2+}

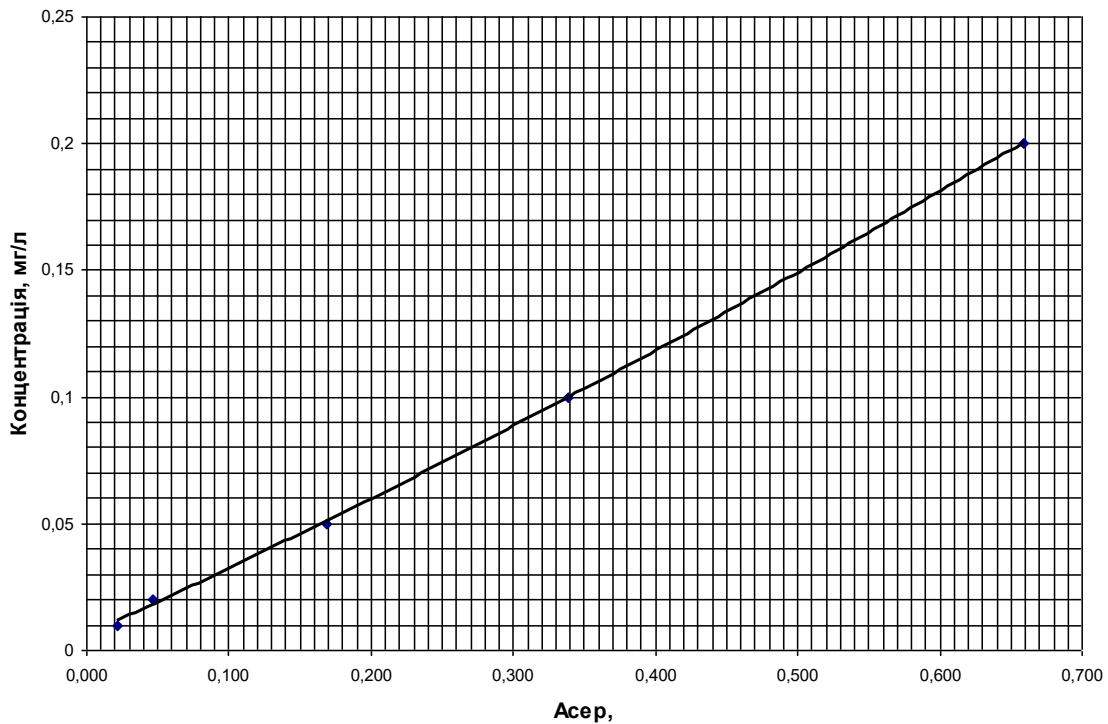


Рис. 2.2. Градувальна крива розрахунку концентрації іонів Cr^{3+}

За формулою (2.1) визначалась активність сорбентів

$$A = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \quad (2.1)$$

де A – активність сорбенту, мг/г;

C_0 – вихідна концентрація адсорбтиву, мг/дм³;

C_p – рівноважна концентрація адсорбтиву після контакту із сорбентом, мг/дм³;

m – маса адсорбенту, г;

V – об'єм розчину адсорбтиву, дм³.

Для визначення іонів Cr^{3+} з масовою концентрацією понад 0,1 мг/дм³ та іонів Ni^{2+} з масовою концентрацією більше 2,0 мг/дм³ використовувався метод полум'яної атомно-абсорбційної спектроскопії на спектрофотометрі AA 8500 F фірми Джаррел-Аш (Японія). Для розрахунків концентрацій використовується обчислювальна машина (мікропроцесор моделі МС-10), яка поєднується з атомно-абсорбційним спектрофотометром.

З метою вивчення параметрів процесу адсорбції та закономірностей протікання процесу на межі розділу фаз «рідина-тверде тіло» були проведені експериментальні дослідження зміни концентрації іонів хрому та нікелю.

Вихідні концентрації іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} в модельних розчинах становили відповідно: 0,8, 0,4, 0,2, 0,1, 0,05, 0,025, 0,0125 мг/дм³ та 8,0, 4,0, 2,0, 1,0, 0,5, 0,25, 0,125 мг/дм³. Наважки у 5 грамів ГСЗ та СТБ додавались до кожного з розчинів та перемішувались протягом 30 секунд, загальний час контакту розчину з сорбентом складав 30 хв. На основі отриманих значень рівноважних концентрацій відповідно до формули (2.1) була встановлена активність сорбентів (A) та побудовані ізотерми адсорбції як функції $A=f(C)$ при $t=const$.

Інтерпретацію отриманих даних проводили за відповідними рівняннями ізотерм адсорбції Ленгмюра та Фрейндліха.

Використовуючи рівняння Ленгмюра:

$$A = A_{\max} \frac{KC}{1 + KC}, \quad (2.2)$$

де A – активність сорбенту, мг/г;

A_{\max} – гранична сорбційна ємність сорбенту;

K – константу адсорбційної рівноваги;

C – концентрація іонів металу у сорбтиві, мг/дм³.

За графіком рівняння $1/A=f(1/C_p)$ графічно визначались всі параметри рівняння Ленгмюра, оскільки тангенс кута нахилу прямої дає $1/A_{\max}$ та константу адсорбції. Таким чином, на основі експериментальних даних встановлено граничну адсорбцію, що характеризує повноту заповнення поверхні моношару.

Виходячи з неоднорідності поверхні та змінного хімічного складу сорбентів, з метою достовірної інтерпретації експериментальних даних, використовувалось емпіричне рівняння Фрейндліха:

$$A = \beta \cdot C^{1/n}. \quad (2.3)$$

де A – активність сорбенту, мг/г;

C – концентрація іонів металу у сорбтиві, мг/дм³;

β та $1/n$ – константи рівняння.

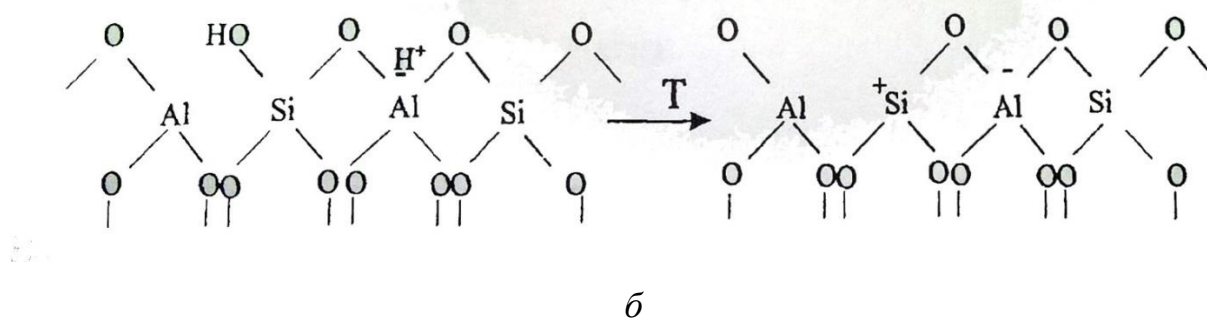


Рис. 2.3. Схема структурних перетворень глинистих матеріалів у процесі активації сірчаною кислотою (а) та термічної обробки (б)

В процесі проведення кислотної активації ГСЗ та СТБ були очищені від сторонніх включень (механічних домішок, піску) та подрібнені. Після цього додавали кислоту сірчану H_2SO_4 різних концентрацій (1%, 5%, 10%, 20%, 30%) до стану рідкої суспензії та витримували 1 годину. Після чого, глини було промито дистильованою водою у співвідношеннях від 1:10 до 1:20 та відстояо. Осад, що утворився, було зібрано і висушено при температурі $105^{\circ}C$.

Лужна активація мінеральних матеріалів проводилась розчинами $NaHCO_3$ у різних концентраціях. Природні сорбенти були очищені від сторонніх включень (механічних домішок, піску) та подрібнені. Після чого глини оброблялись лужними розчинами у концентраціях від 1 до 30% та відстоювались 1 годину. Надлишок $NaHCO_3$ видалявся промиванням дистильованою водою. Осад, що утворився, було зібрано і висушено при температурі $105^{\circ}C$. Отримані активовані сорбенти вносились у модельні розчини іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} з концентраціями адсорбтиву з 0,4, 0,2, 0,1, 0,05, 0,025 mg/dm^3 та 4,0, 2,0, 1,0, 0,5, 0,25 mg/dm^3 відповідно.

2.3. Методика визначення екологічного ризику при очищенні стічних вод від іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} глинистими сорбентами

Оцінка екологічного ризику при очищенні стічних вод із вмістом іонів важких металів здійснювалась шляхом визначення ризику виникнення токсичного ефекту в процесі сорбції.

Розрахунок ризику виникнення токсичного ефекту в процесі сорбції іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} із стічної води за допомогою глинистих сорбентів проводився за формулою [122, 123]:

$$R = 1 - e^{-\frac{\ln 0.84}{ГДК \times K_3} \times C}, \quad (2.4)$$

де R – ймовірність виникнення ефекту від дії забруднюючої речовини при заданих початкових умовах (у долях одиниці);

$ГДК$ – гранична допустима концентрація мг/дм³;

K_3 – коефіцієнт запасу;

C – концентрація речовини, мг/дм³.

Відносний екологічний ризик розраховувався за формулою [122, 123]:

$$R_{\text{відн}} = \frac{R_i}{R_0} \times 100\%, \quad (2.5)$$

де $R_{\text{відн}}$ – значення відносного ризику;

R_i – значення ризику в i -тій точці;

R_0 – значення початкового ризику.

2.4. Методика проведення біотестування стічної води очищеної від іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} за допомогою глинистих сорбентів

З метою оцінки токсичності стічних вод для біоценозів після очищення їх від іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} проводилося біотестування зразків з використанням цибулі ріпчастої (*Allium cepa* L.) та салату посівного (*Lactuca sativa* L.).

Відомо, що метод біотестування простий та доступний для визначення токсичності водного середовища не тільки шляхом параметричного фіксування пригнічення росту рослини, а й для дослідження цитогенетичних змін та мутацій рослинного матеріалу. Оскільки клонований тест-матеріал важкодоступний, використовують генетично неоднорідний матеріал, що має широку природну варіабельність показників, яку можна компенсувати шляхом збільшення кількості паралельних дослідів. Перед тестуванням маленькі цибулинки ретельно

очищувались від лусочок і розміщувались на верхньому зрізі дослідних пробірок, заповнених досліджуваними зразками води. Тест на цибулі проводився за умов нормальної кімнатної температури (близько 20°C) і захищеності від прямого сонячного світла. Облік росту проводився за період у 96 годин [124].

Як середовище для росту контрольних зразків використовувалась водопровідна вода (м.Київ) відповідно до нормативів ДСанПіН 2.2.4-171-10 [125]. Ступінь токсичності досліджуваних зразків води оцінювались вимірюванням довжини кожного корінця із їх загальної кількості. Для кожного досліджуваного зразка розраховувався середній показник довжини корінців від 10 цибулин. Так як до 20% цибулин можуть бути пошкодженими з різних причин, розрахунок починали з 12 цибулин в кожному ряду, з них кращих 10 цибулин відбирались вже після культивування протягом одного-двох днів, як в дослідних зразках, так і в контрольних [126].

При пророщуванні цибулин коренева система може приймати форму крюків, спіралей тощо. Такі спостереження дають інформацію щодо специфічності впливу окремих хімічних компонентів досліджуваних зразків води. Ступінь токсичності речовин або зразків води оцінювався за інгібуванням росту корінців цибулі у порівнянні з контролем. Дані про токсичність, отримані в цьому експерименті, мають кількісний характер: ступень токсичності, викликані певним впливом [127-128].

З метою проведення математичного аналізу отриманих масивів даних біотестування на тест-об'єкті *Allium cepa L.* застосувались комп'ютерні програми статистичної обробки даних, такі як MS Excel, математичний пакет загального призначення Mathcad та спеціалізований статистичний пакет SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) [129]. Таким чином, було визначено середні значення, стандартне відхилення та абсолютну похибку кожного масиву даних.

На наступному етапі було проведено перевірку отриманих даних на нормальність розподілу. Найбільш точну інформацію про форму розподілу можна отримати за допомогою критеріїв нормальності (в нашому випадку, критерію Колмогорова-Смирнова) [130-131]. Результати перевірки даних наведені в додатку

Г. Перевірка показала, що дані масиви даних відповідають закону нормального розподілу, а відхилення значень від кривої нормального розподілу незначні.

Біотестування на тест-об'єкті салаті посівному *Lactuca sativa L.* дозволяє проаналізувати ріст корінців та оцінити ранні стадії росту і виживання рослин. На відміну від традиційних біотестів по проростанню насіння короткостроковий (96-120 годин) тест по зростанню корінців оцінює тільки водорозчинні компоненти зразку (поверхнева вода, підземна вода, витяг з ґрунту або осаду). Як правило, зростання корінців інгібується при більш низьких концентраціях токсиканту, ніж проростання насіння. Тому наведений тест-об'єкт є більш чутливим індикатором біологічних впливів [124, 132].

Тестування за допомогою *Lactuca sativa L.* проводилось у чашках Петрі, попередньо зашланих зволженим фільтрувальним папером (переважно в 2 шари). Для тестування відбиралось насіння однакового розміру, форми і кольору, у кількості 20-25 насінин для одної чашки Петрі. Чашки Петрі впродовж 120 годин витримувалися у термостаті при температурі $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Після інкубації фіксувалася кількість пророслих насінин та довжини їх корінців.

Стандартне відхилення довжини корінців σ для кожного зразка обраховувалось за формулою [124]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}{n-1}}, \quad (2.6)$$

де x – параметр вибірки (значення довжини ознак-ідентифікаторів), мм;

n – об'єм вибірки.

З метою отримання найбільш повної інформації про форму розподілу даних по біотестуванню впливу очищеної стічної води на тест-об'єкт *Lactuca sativa L.* застосовувався критерій нормальності Пірсона. Статистична гіпотеза про зв'язок двох метричних змінних (рівня екологічного ризику виникнення токсичного ефекту та зміною ознак-ідентифікаторів тест-об'єктів) перевірялась щодо коефіцієнтів кореляції r -Пірсона, який розраховувався за формулою [131]:

$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - M_x)(y_i - M_y)}{(N - 1)\sigma_x \sigma_y} \quad (2.7)$$

де N – об'єм вибірки;

x, y – параметри вибірки;

$M_x, \sigma_x, M_y, \sigma_y$ – середні та стандартні відхилення параметрів сукупностей.

Основною (нульовою) статистичною гіпотезою є рівність r -Пірсона нулю в генеральній сукупності ($H_0: r_{xy}=0$). Визначення рівня значущості здійснювалась за допомогою критерію t -Стьюдента:

$$t = \frac{r_{xy}\sqrt{N-2}}{\sqrt{1-r_{xy}^2}}, df = N - 2 \quad (2.8)$$

N – об'єм вибірки,

r_{xy} – коефіцієнти кореляції Пірсона.

З метою спрощення перевірки при обробці даних застосовувалась комп'ютерна статистична програма Statistica 10.0, що дозволило збільшити точність p -рівня при розрахунку коефіцієнту кореляції.

Для статистичного рішення про прийняття основної гіпотези H_0 встановлено $\alpha=0,01$, так як вибірка становила більше 100. При розрахунку встановлювалось співвідношення p та α ($p \leq \alpha$) для відхилення H_0 , що дозволило виявити статистично достовірний зв'язок між змінними.

2.5. Методика утилізації відпрацьованих сорбентів

За результатами аналізу наукових публікацій [133-138] з метою запобігання десорбції іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} з відпрацьованих сорбентів на основі ГСЗ та СТБ були проведені дослідження щодо їх утилізації шляхом депонування у будівельні суміші на основі цементу. Для дослідження використовувався портландцемент марки М400Д та пісок стандартний відповідно ДСТУ Б В.2 7-32-95 «Будівельні матеріали. Пісок щільний природний для будівельних матеріалів, виробів, конструкцій і робіт» [139]. Для збереження технологічних властивостей будівельної суміші 5 % заповнювача були замінені на відпрацьовані сорбенти ГСЗ та СТБ, а також їх

модифіковані зразки – глини спонділової зеленої кислотного-модифікованої (ГСЗ-КМ) та суглинку темно-бурого кислотного-модифікованого (СТБ-КМ). З метою виключення похибок вимірювань при десорбції іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} у водні розчини були виготовлені контрольні зразки без додавання глинистих сорбентів.

Отримані бетонні зразки розміщалися у скляній ємності з дистильованою водою (масове співвідношення 1:20), через добу відбиралися проби води, які аналізувались на вміст іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} . Аналізи проб води проводились на спектрофотометрі АА 8500 F фірми Джаррел-Аш з метою встановлення процесу десорбції іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} із відпрацьованих сорбентів.

З метою оцінки впливу зміни температури середовища та водневого показником рН на швидкість міграції важких металів із будівельних виробів на основі бетонних сумішей були проведені експериментальні дослідження щодо десорбції іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} .

В якості агресивних середовищ застосовувались експериментальні моделі: «кислий дощ» – розчин сірчаної кислоти H_2SO_4 з рН = 4,0; «лужний ґрунт» - розчин NaOH з рН = 8. Моделі «кислий дощ» та «лужний ґрунт» дозволили дати оцінку потенційної можливості міграції іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} із будівельних виробів у водно-ґрунтове середовище.

Крім того, досліджувався вплив змінних температур водного середовища ($+5^\circ\text{C}$, $+20^\circ\text{C}$ та $+45^\circ\text{C}$) на ефект вимивання іонів важких металів із будівельних виробів.

2.6. Обробка результатів вимірювань та контроль похибки вимірювань

Результат одиничного вимірювання масової концентрації іонів Cr^{3+} у вихідній пробі у діапазоні масових концентрацій від 0,010 до 0,200 мг/дм³ включно, знаходили за формулою [111]:

$$\rho_i = \rho_{\text{грА}}, \quad (2.9)$$

де ρ_i – масова концентрація іонів Cr^{3+} одиничного вимірювання, мг/дм³;

$\rho_{\text{гРА}}$ – масова концентрація іонів Cr^{3+} , знайдена на основі значення оптичної густини за допомогою попередньо розрахованих параметрів градувальної характеристики, мг/дм³;

i – номер одиничного вимірювання, $i = 1, 2$.

Результат вимірювань масової концентрації іонів Cr^{3+} розраховували за формулою (2.7) як середнє арифметичне результатів двох паралельних одиничних вимірювань ρ_1, ρ_2 [111]:

$$\rho = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}, \quad (2.10)$$

відносна розбіжність між якими при довірчій ймовірності $P = 0,95$ не перевищує значення нормативу оперативного контролю збіжності, $d_{зб}$, % [111]:

$$\frac{2|\rho_1 - \rho_2|}{\rho_1 + \rho_2} \leq 0,01 \cdot d_{зб} \quad (2.11)$$

Для масових концентрацій іонів Cr^{3+} від 0,010 до 0,200 мг/дм³ включно значення нормативу оперативного контролю збіжності при довірчій ймовірності $P = 0,95$ становить 40 %.

Контроль збіжності вимірювань проводився за розходженням результатів двох паралельних одиничних вимірювань масової концентрації іонів Cr^{3+} у робочій пробі, ρ_1 і ρ_2 , виконаних за умов збіжності.

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

- для діапазону масових концентрацій хрому від 0,001 до 0,010 мг/дм³ включно 33 %;
- для діапазону масових концентрацій хрому понад 0,01 до 2,00 мг/дм³ включно 40 %.

Контроль відтворюваності вимірювань проводився за розходженням результатів двох повторних одиничних вимірювань масової концентрації іонів Cr^{3+} у робочій пробі, ρ_1 і ρ_2 .

Рішення про задовільність відтворюваності приймалося, якщо виконується вимога (2.9) [111]:

$$\frac{2|\rho_1 - \rho_2|}{\rho_1 + \rho_2} \leq 0,01 \cdot d_B, \quad (2.12)$$

де d_B – норматив оперативного контролю відтворюваності, %.

Норматив оперативного контролю відтворюваності вимірювань (для довірчої ймовірності $P = 0,95$) становив 37 % для усього діапазону масових концентрацій іонів Cr^{3+} .

Результати обчислень та контролю похибки вимірювань наведені в додатку Д.

Обробку результатів вимірювань масової концентрації іонів Ni^{2+} проводили наступним чином: масову концентрацію нікелю у вихідній пробі, знаходили за формулою (2.10):

$$\rho_i = \rho_{ep} \frac{V}{50}, \quad (2.13)$$

де ρ_i – масова концентрація іонів Ni^{2+} одиночного вимірювання, мг/дм^3 ;

ρ_{ep} – масова концентрація іонів Ni^{2+} , знайдена за допомогою попередньо встановлених параметрів градуувальної характеристики, мг/дм^3 ;

V – об'єм вихідної проби, взятий для аналізу;

50 – об'єм колби мірної;

i – номер одиночного вимірювання, $i = 1, 2$.

Результат вимірювань масової концентрації іонів Ni^{2+} розраховувались за формулою (2.11) як середнє арифметичне результатів двох паралельних одиночних вимірювань ρ_1, ρ_2 [110]:

$$\rho = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}, \quad (2.14)$$

де відносна розбіжність між якими при довірчій ймовірності 0,95 не перевищувала значення нормативу оперативного контролю збіжності, $d_{зб}$, % (12):

$$\frac{2|\rho_1 - \rho_2|}{\rho_1 + \rho_2} \leq 0,01 \cdot d_{зб} \quad (2.15)$$

Значення нормативу оперативного контролю збіжності при довірчій ймовірності $P = 0,95$ у діапазоні масових концентрацій іонів Ni^{2+} від 0,005 до 0,5

мг/дм³ включно становить 22 %, у діапазоні масових концентрацій іонів Ni²⁺ понад 0,5 до 2,0 мг/дм³ включно становить 13 %.

Контроль відтворюваності вимірювань проводили за розходженням результатів двох повторних одиничних вимірювань масової концентрації нікелю у робочій пробі, ρ_1 і ρ_2 .

Рішення про задовільність відтворюваності приймалося, якщо виконується вимога [110]:

$$\frac{2|\rho_1 - \rho_2|}{\rho_1 + \rho_2} \leq 0.01 \cdot d_e, \quad (2.16)$$

де d_e – норматив оперативного контролю відтворюваності, %.

Значення нормативу оперативного контролю відтворюваності при довірчій ймовірності $P = 0,95$ у діапазоні масових концентрацій нікелю від 0,005 до 0,5 мг/дм³ включно становив 25 %, у діапазоні масових концентрацій нікелю понад 0,5 до 2,0 мг/дм³ включно становив 16 %.

При незадовільних результатах контролю збіжності чи відтворюваності вимірювань, вимірювання припинялись і з'ясовувались та усувались причини, що призвели до цього.

Результати обчислень та контролю похибки вимірювань наведені в додатку Г.

Висновки до розділу 2

1. За допомогою рентгенографічного аналізу, газової адсорбції та гравіметричного методу досліджено структуру та хімічний склад глинистих сорбентів – суглинку темно-бурого (кар'єр «Роїще», Чернігівська область) та глини спонділової зеленої (кар'єр «Мостище», Київська область).

2. Наведено методики проведення експериментальних досліджень сорбції іонів Cr³⁺ та Ni²⁺ з модельних та реальних розчинів; фотоелектроколориметричні та атомно-адсорбційні методи визначення залишкових концентрацій важких металів у фільтраті, що використовувались при проведенні досліджень.

3. Детально розглянуто методику інтерпретації експериментальних даних згідно теоретичних моделей адсорбції, приведено методику оцінки похибок вимірювань. Наведено методики кислотної та лужної модифікації сорбентів, які використовувались з метою підвищення сорбційних властивостей глинистих матеріалів.

4. З метою оцінки екологічного ризику процесу очищення стічних вод, забруднених іонами хрому та нікелю при застосуванні глинистих сорбентів, розглянуто методики оцінки ризику виникнення токсичного ефекту. Для підтвердження значимості результатів оцінки зміни екологічного ризику наведені методики біотестування стічної води за допомогою тестів-об'єктів - цибулі ріпчастої (*Allium cepa L.*) та салату посівного (*Lactuca sativa L.*).

5. Наведено методику дослідження депонування відпрацьованих сорбентів на основі ГСЗ та СТБ з вмістом важких металів у будівельних сумішах на основі цементу (ДСТУ Б В.2.7-46:2010) з метою запобігання десорбції іонів іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} .

6. Наведено методику обробки результатів та контроль похибки вимірювань.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ Cr^{3+} ТА Ni^{2+} ГЛИНИСТИМИ СОРБЕНТАМИ

3.1. Дослідження адсорбційної здатності глини спонділової зеленої та суглинку темно-бурого по відношенню до іонів Cr^{3+} та Ni^{2+}

З метою отримання первинної інформації про перебіг адсорбційних процесів та встановлення параметрів і типу ізотерм адсорбції було проведено інтерпретацію експериментальних даних в межах теоретичних моделей Ленгмюра та Фрейндліха згідно методик, наведених в розділі 2.

Отримані ізотерми адсорбції іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} на глинистих сорбентах (рис.3.1–3.3) відносяться до I-го типу за класифікацією С.Брунауера, з характерним вигином відносно осі концентрацій на початковому етапі сорбції з наступним формуванням плато, що характеризує завершення періоду насичення поверхонь сорбентів.

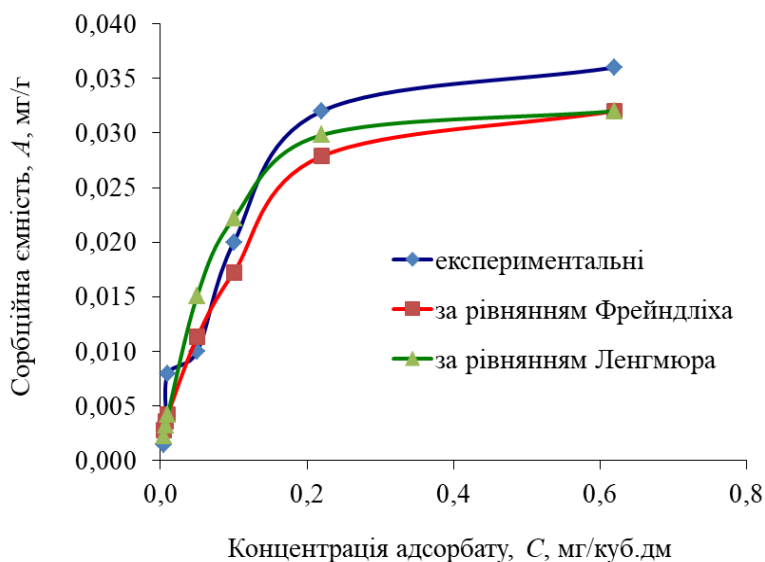


Рис. 3.1. Ізотерми адсорбції іонів Cr^{3+} ГСЗ за результатами експерименту, коефіцієнтами рівняння Фрейндліха та Ленгмюра:

A – сорбційна ємність, мг/г; C – концентрація адсорбату, мг/дм³.

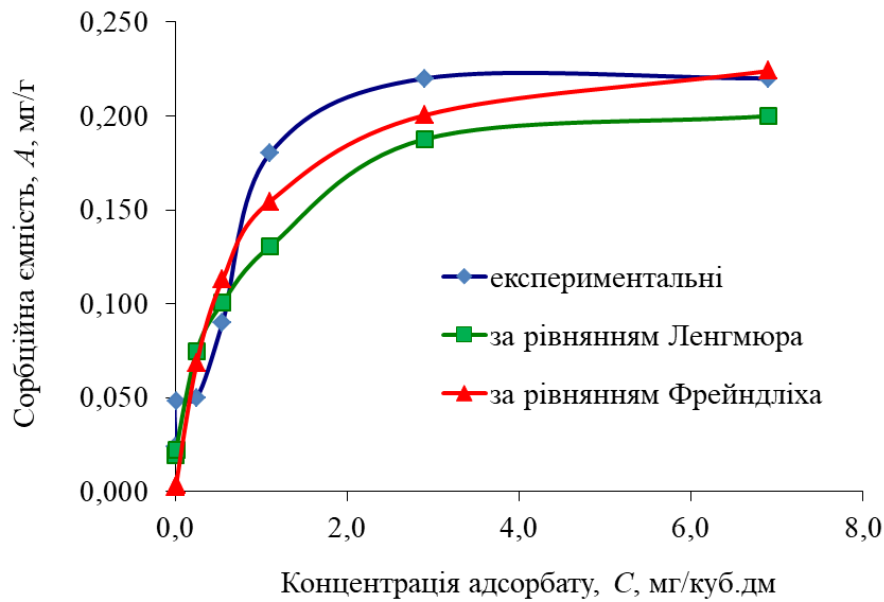


Рис. 3.2. Ізотерми адсорбції іонів Ni^{2+} ГСЗ за результатами експерименту, коефіцієнтами рівняння Фрейндліха та Ленгмюра:

A – сорбційна ємність, мг/г; C – концентрація адсорбату, мг/дм³.

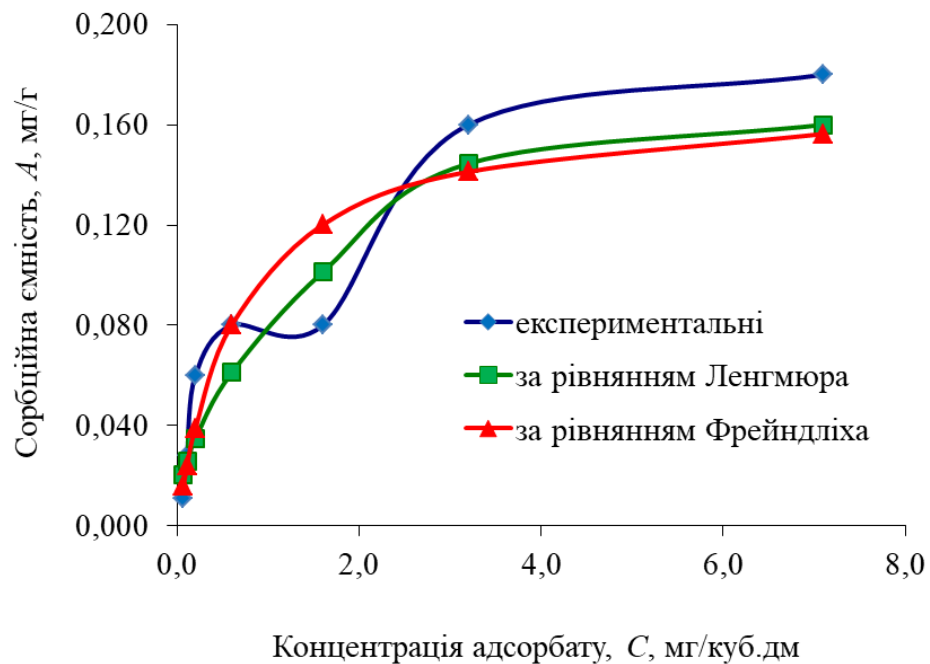


Рис. 3.3. Ізотерми адсорбції іонів Ni^{2+} СТБ за результатами експерименту, коефіцієнтами рівняння Фрейндліха та Ленгмюра:

A – сорбційна ємність, мг/г; C – концентрація адсорбату, мг/дм³.

На основі порівняння значень величини апроксимації (R^2) (табл.3.1) встановлено, що отримані експериментальні дані з достатньою точністю описуються

рівнянням Фрейндліха, з меншою – Ленгмюра, що в обох випадках свідчить про те, що сорбція відбувається з утворенням мономолекулярного шару. Високі значення коефіцієнту детермінації ($1/n$) вказують на значну хімічну неоднорідність поверхні сорбентів, що спричиняє нерівномірність розподілу активних центрів на поверхні матеріалів і, що впливає на ступінь заповнення адсорбційного шару.

Таблиця 3.1

Параметри ізотерм адсорбції іонів важких металів на ГСЗ та СТБ

Адсорбтив	Рівняння Ленгмюра			Рівняння Фрейндліха		
	A_{max} , мг/г	K_L	R^2	β , мг/г	$1/n$	R^2
Сорбент	ГСЗ					
Cr^{3+}	0,0418	11,3112	0,9698	0,06998	0,608	0,9967
Ni^{2+}	0,24492	1,5525	0,9077	0,12589	0,375	0,9558
Сорбент	СТБ					
Ni^{2+}	0,171417	1,4622	0,9437	0,07943	0,515	0,9935

Коефіцієнти Ленгмюра (K_L) вказують на значне зміщення рівноваги процесу «адсорбції-десорбції» в бік першої у випадку сорбції на ГСЗ та збалансованість процесу при використанні СТБ.

Порівнюючи отримані значення максимальної адсорбції A_{max} в ізотермі Ленгмюра для сорбції Ni^{2+} на ГСЗ та СТБ слід відзначити більшу у 1,5 рази сорбційну ємність першого, яка складає 0,245 мг/г. При цьому сорбційна ємність глини ГСЗ по Cr^{3+} – 0,042 мг/г, а при застосуванні СТБ – сорбція не спостерігається.

Розраховані коефіцієнти рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха дають уявлення про характер протікання процесу сорбції іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} , величину максимальної сорбційної ємності та спорідненості сорбентів.

Завданням експериментального дослідження було встановлення рівня ефективності сорбції іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} глиною спонділовою зеленою.

З метою встановлення оптимальної кількості сорбенту та часу, протягом якого відбувається сорбція іонів Cr^{3+} було проведено відбір проб протягом 60 хв.

очищення з інтервалом – 5 хв., досліджувана концентрація ГСЗ складала 5, 10, 20, 40 г/дм³, початкова концентрація іонів Cr³⁺ у всіх випадках становила 0,1 мг/дм³.

На основі вимірювань оптичної густини проб та рівняння градууювальної кривої $y=3,3718x-0,0093$, $R^2=0,9986$ встановлено залежності значень залишкової концентрації іонів Cr³⁺ в розчинах від концентрації сорбенту та часу взаємодії (рис.3.4).

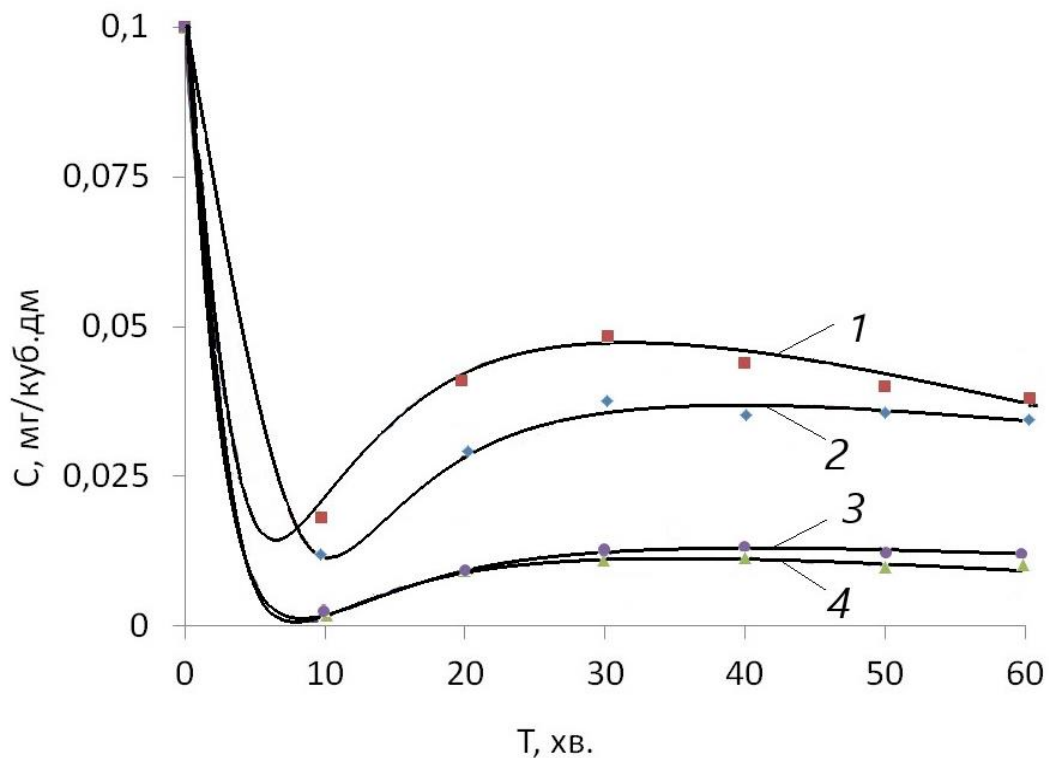


Рис. 3.4. Зміна концентрації C іонів Cr³⁺ в розчині з часом T при різних концентраціях ГСЗ: 1 – 5 г/дм³; 2 – 10 г/дм³; 3 – 20 г/дм³; 4 – 40 г/дм³.

Як видно з рис. 3.4 мінімальне значення концентрації іонів Cr³⁺ в розчині при концентрації ГСЗ 5 г/дм³ спостерігається на 5 хв. сорбції і складає 0,012 мг/дм³. На позначці 40 хв. відбувається стабілізація процесу сорбції, після чого істотної зміни концентрації іонів Cr³⁺ не відбувається, максимальний ступінь очищення становить 69% відносно вихідної концентрації іонів.

При концентрації ГСЗ 10 г/дм³ мінімальне значення концентрації іонів Cr³⁺ в розчині спостерігається на 20 хв. сорбції і складає 0,01 мг/дм³. На позначці 30 хв. відбувається стабілізація процесу сорбції, після чого істотної зміни концентрації

іонів Cr^{3+} не відбувається, максимальний ступінь очищення при цьому становить 56,2% відносно вихідної концентрації іонів.

Аналізуючи криву 3 з рисунку 3.4 можна зазначити, що мінімальне значення концентрації іонів Cr^{3+} в розчині при концентрації ГСЗ 20 г/дм³ спостерігається на 5 хв. сорбції і складає 0,0054 мг/дм³. На позначці 20 хв. відбувається стабілізація процесу сорбції, після чого істотної зміни концентрації іонів Cr^{3+} не відбувається, ступінь очищення становить 94,2% відносно вихідної концентрації іонів.

Наведена на рис. 3.4 крива 4 свідчить, що мінімальне значення концентрації іонів Cr^{3+} в розчині при концентрації ГСЗ 40 г/дм³ спостерігається на 15 хв. сорбції і складає 0,006 мг/дм³. На позначці 40 хв. відбувається стабілізація процесу сорбції, після чого істотної зміни концентрації іонів Cr^{3+} не відбувається. Ступінь очищення при цьому становить 91,1% від вихідної концентрації іонів.

Як видно з залежностей, подальше збільшення концентрації сорбенту не призводить до істотного зниження концентрації іонів Cr^{3+} . Отже, встановлено, що концентрація глинистого матеріалу 20 г/л протягом 5 хв. знижує концентрацію іонів металу з 0,1 мг/дм³ до 0,0054 мг/дм³. В проміжок від 30 до 40 хв. для досліджуваних зразків, як правило, відбувається стабілізація процесу сорбції, після чого істотної зміни концентрації іонів Cr^{3+} не відбувається. Максимальний ступінь очищення при цьому становить 94,6 %, що свідчить про ефективність використання ГСЗ в якості сорбенту для очищення стічних вод, які забруднені іонами Cr^{3+} .

Для визначення оптимальної кількості сорбенту та часу контакту глинистого матеріалу при сорбції іонів Ni^{2+} з водних розчинів аналогічно проведено відбір проб протягом 30 хв. з інтервалом – 5 хв. з концентрацією ГСЗ – 5 г/дм³, 10 г/дм³, 20 г/дм³, 40 г/дм³, вихідна концентрація іонів Ni^{2+} становила 2 мг/дм³.

На основі вимірювань оптичної густини проб та рівняння градууювальної кривої $y = 0,442x - 0,033$, $R^2 = 0,9992$ встановлено залежності залишкової концентрації іонів Ni^{2+} в розчинах від концентрації сорбенту та часу взаємодії (рис.3.5).

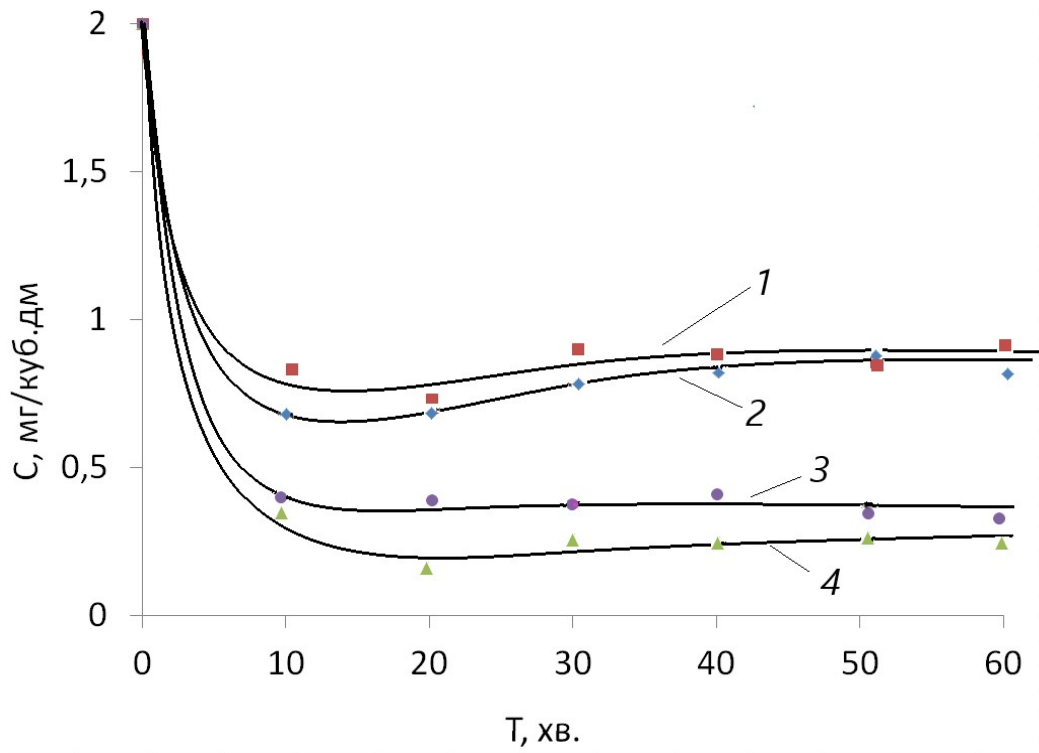


Рис. 3.5. Зміна концентрації C іонів Ni^{2+} в розчині з часом T при різних концентраціях ГСЗ: 1 – 5 г/дм³; 2 – 10 г/дм³; 3 – 20 г/дм³; 4 – 40 г/дм³.

Як видно із залежності 1 на рис. 3.5 при концентрації ГСЗ 5 г/дм³, мінімальне значення концентрації іонів Ni^{2+} спостерігається на 10 хв. сорбції і складає 0,49 мг/дм³. На позначці 30 хв. відбувається стабілізація процесу очищення, після чого істотного зниження концентрації іонів Ni^{2+} не відбувається. Ступінь очищення при цьому становить 40,7% відносно вихідної концентрації.

Наведена на рис. 3.5 залежність 2 свідчить, що мінімальне значення концентрації іонів Ni^{2+} при застосуванні ГСЗ в концентрації 10 г/дм³ спостерігається на 20 хв. сорбції і складає 0,476 мг/дм³. На позначці 40 хв. відбувається стабілізація процесу сорбції, після чого істотного зниження концентрації іонів нікелю не відбувається. Ступінь очищення при цьому становить 35,15% відносно вихідної концентрації іонів Ni^{2+} .

Аналізуючи дані графіку 3 рис. 3.5 можна зазначити, що мінімальне значення концентрації іонів Ni^{2+} при застосуванні ГСЗ в концентрації 20 г/дм³ спостерігається на 10 хв. сорбції і складає 0,1 мг/дм³. На позначці 40 хв. відбувається стабілізація процесу сорбції, після чого істотного зниження концентрації іонів нікелю не

відбувається. Ступінь очищення при цьому становить 90,5 % відносно вихідної концентрації іонів.

Наведена на рис. 3.5 залежність 4 свідчить, що мінімальне значення концентрації іонів Ni^{2+} при концентрації ГСЗ 40 г/дм^3 спостерігається на 15 хв. сорбції і складає $0,077 \text{ мг/дм}^3$. На позначці 30 хв. відбувається стабілізація процесу сорбції, після чого істотної зміни концентрації іонів нікелю не відбувається. Максимальний ступінь очищення при цьому становить 80,5% відносно вихідної концентрації іонів Ni^{2+} .

Як видно з дослідів, подальше збільшення концентрації сорбенту не призводить до істотного зниження концентрації іонів Ni^{2+} . Отже, встановлено, що кількість глинистого матеріалу масою 20 г/дм^3 протягом 10 хв. знижує концентрацію нікелю з 2 мг/дм^3 до позначки $0,01 \text{ мг/дм}^3$. В проміжок від 30 до 40 хв. для досліджуваних зразків, як правило, відбувається стабілізація процесу сорбції, після чого істотної зміни концентрації іонів нікелю не відбувається. Максимальний ступінь очистки при цьому становить 95,5 %, що свідчить, про ефективність використання ГСЗ в якості сорбенту іонів Ni^{2+} для очищення стічних вод.

З метою оцінки ефективності використання СТБ в якості природного сорбенту на основі вимірювань оптичної густини проб і рівняння градууювальної кривої $y=2,2607x+0,0754$, $R^2=0,9992$ встановлено залежності залишкової концентрації іонів Ni^{2+} в розчинах від концентрації сорбенту та часу взаємодії. Концентрація сорбенту становила 5, 10, 20 та 40 г/дм^3 . Динаміку зміни початкової концентрації іонів Ni^{2+} від часу контакту з глинистим сорбентом наведено на рис. 3.6.

Як видно з графіку 1 рис. 3.6 мінімальне значення концентрації іонів Ni^{2+} при застосуванні СТБ в концентрації 10 г/дм^3 фіксується на 15 хв. сорбції і складає $0,93 \text{ мг/дм}^3$. Відносна розбіжність при довірчій ймовірності 0,95 становить 1% і не перевищує значення нормативно-оперативного контролю збіжності, що дорівнює 13%. На позначці 30 хв. відбувається стабілізація процесу сорбції, після чого істотної зміни концентрації іонів Ni^{2+} не відбувається. Максимальний ступінь очищення при цьому становить 63% відносно вихідної концентрації нікелю.

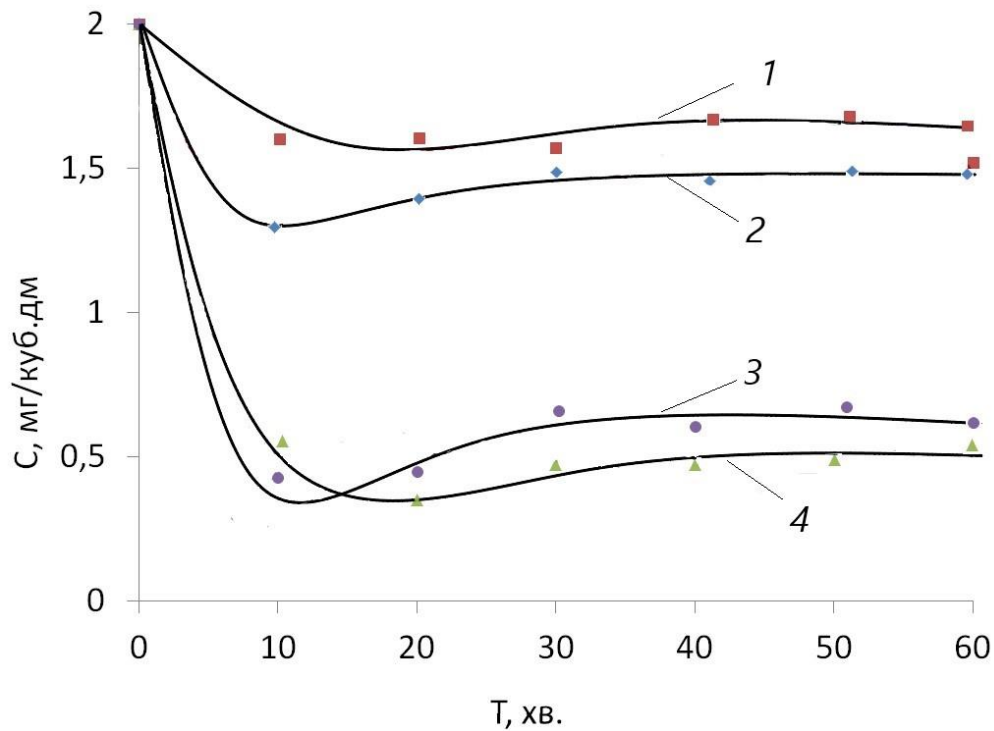


Рис. 3.6. Зміна концентрації C іонів Ni^{2+} в розчині з часом T при різних концентраціях СТБ: 1 – 5 г/дм³; 2 – 10 г/дм³; 3 – 20 г/дм³; 4 – 40 г/дм³.

На графіку 2 мінімальне значення концентрації іонів нікелю при концентрації СТБ 5 г/дм³ спостерігається на 30 хв. сорбції і складає 1,04 мг/дм³. На позначці 40 хв. відбувається стабілізація процесу сорбції, після чого істотної зміни концентрації іонів Ni^{2+} не відбувається. Максимальний ступінь очищення при цьому становить 46% відносно вихідної концентрації іонів.

З графіку 3 видно, що мінімальне значення концентрації іонів Ni^{2+} при наважці СТБ 40 г/дм³ спостерігається на 20 хв. сорбції і складає 0,45 мг/дм³. На позначці 30 хв. відбувається стабілізація процесу сорбції, після чого істотної зміни концентрації іонів металу не відбувається. Ступінь очищення при цьому становить 77,5% відносно вихідної концентрації іонів Ni^{2+} .

Наведений на рис. 3.6 графік 4 свідчать, що мінімальне значення концентрації іонів при застосуванні СТБ в концентрації 20 г/дм³ спостерігається на 5 хв. сорбції і складає 0,27 мг/дм³. На позначці 30 хв. відбувається стабілізація процесу сорбції, після чого істотної зміни концентрації іонів металу не відбувається. Ступінь очищення при цьому становить 87% відносно вихідної концентрації іонів Ni^{2+} .

Результати експериментів свідчать, що концентрація сорбенту більше ніж 20 г/дм³ не призводить до істотного зниження концентрації іонів нікелю. Отже, встановлено, що оптимальна кількість глинистого матеріалу 20 г/дм³ протягом 5 хв. знижує концентрацію нікелю з 2 мг/ дм³ до позначки 0,27±0,04 мг/ дм³. В більшості випадків, на позначці 30 хв. відбувається стабілізація процесу сорбції, після чого істотного зниження концентрації іонів нікелю не відбувається. Максимальний ступінь очистки при цьому становить 87%, що доводить ефективність використання суглинку темно-бурого в якості сорбенту іонів Ni²⁺.

3.2. Дослідження впливу модифікації на сорбційну здатність глинистих сорбентів по відношенню до іонів Cr³⁺ та Ni²⁺

З метою підвищення сорбційних властивостей природних глинистих матеріалів, що застосовуються для очищення стічних вод від іонів важких металів широкого розповсюдження набувають методи їх модифікації. Відбувається це за рахунок зміни їх властивостей в наслідок руйнування або розчинення певної частини оксидів, що призводить до збільшення питомої поверхні та пористості сорбентів.

3.2.1 Термічна модифікація сорбентів

Термічна модифікація сорбентів ГСЗ та СТБ проводилась згідно методики, наведеної у Розділі 2. Результати вимірювань не виявили ефективної зміни сорбційної ємності модифікованих сорбентів за даних умов обробки.

3.2.2. Кислотна модифікація сорбентів

З метою підвищення сорбційної ємності сорбенту СТБ була проведена його кислотна модифікація. Для переведення зразка суглинку темно-бурого у H⁺-форму, сорбент обробляли розчинами сірчаної кислоти з концентраціями 1%, 5%, 10%, 20% і 30%. Після відстоювання зразки промивалися дистильованою водою до нейтральної реакції рН та висушувалися при температурі 40⁰С. Отримані активовані

сорбенти вносились у модельні розчини іонів Cr^{3+} з концентраціями адсорбтиву – 0,4, 0,2, 0,1, 0,05, 0,025 мг/дм³ (рис. 3.7).

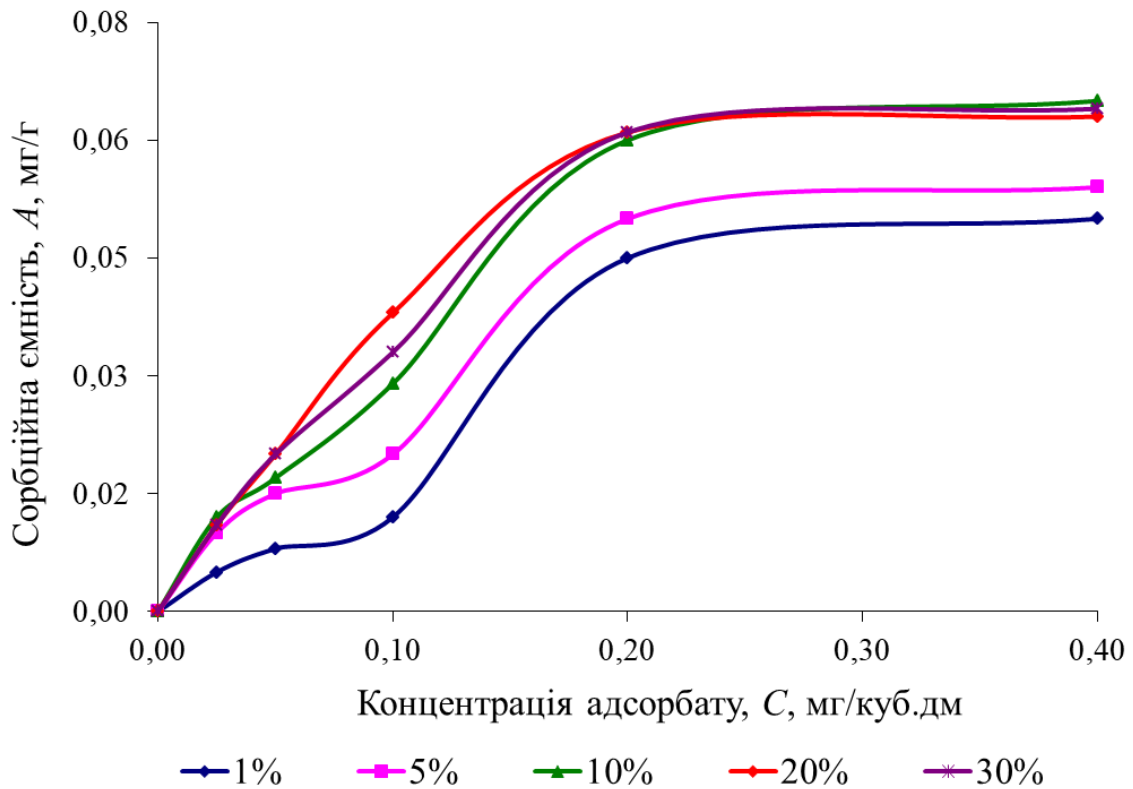


Рис. 3.7. Зміна сорбційної ємності A зразків СТБ, модифікованих розчинами H_2SO_4 щодо Cr^{3+} в залежності від концентрації адсорбату C

Як видно з рис. 3.7 модифікація досліджуваного сорбенту 10%-ним розчином H_2SO_4 призводить до зростання сорбційної ємності по відношенню до іонів Cr^{3+} до 0,06 мг/г. У всіх випадках початкова крутизна ізотерми характеризує збільшення пористості сорбенту за рахунок руйнування тетраедричного алюмінію, а тому і збільшення кількості макро- та мікропор.

Обробка ГСЗ сорбентів 10%-им розчином H_2SO_4 (рис. 3.8) призводить до зростання сорбційної ємності зразка у 1,5 рази у порівнянні з необробленим зразком. Сорбційна ємність кислотного-модифікованої ГСЗ (ГСЗ-КМ) щодо іонів Cr^{3+} склала 0,062 мг/г.

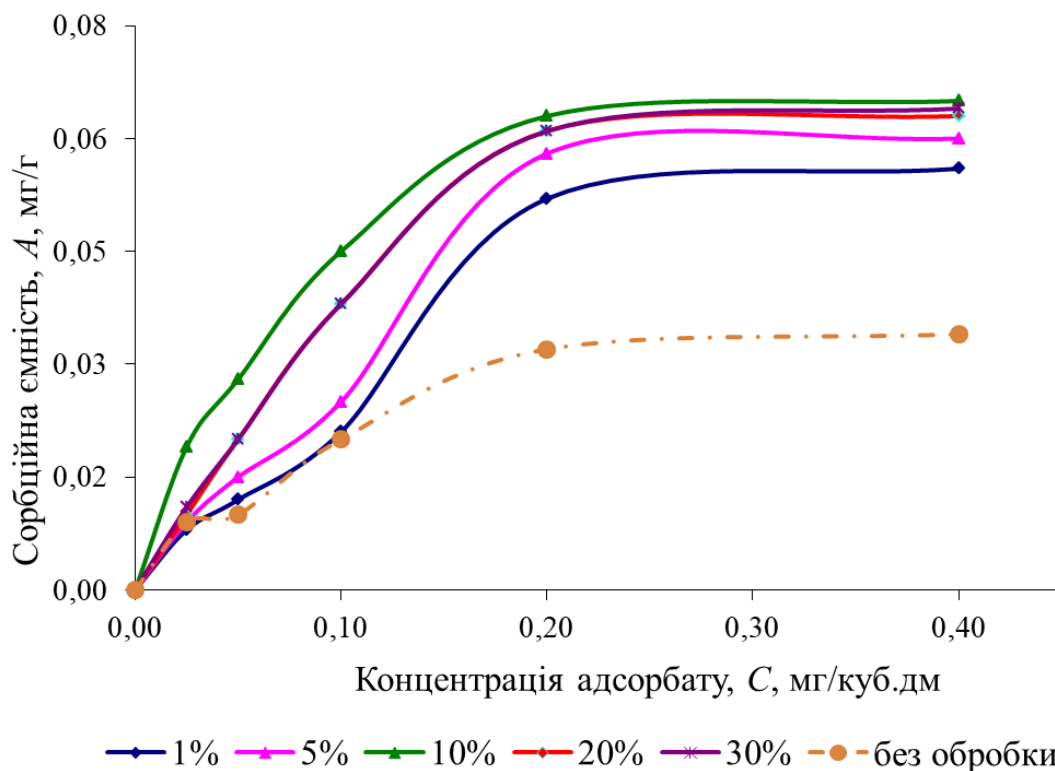


Рис. 3.8. Зміна сорбційної ємності A зразків ГСЗ, модифікованих розчинами H_2SO_4 щодо іонів Cr^{3+} в залежності від концентрації адсорбату C

Для оцінки процесів, що відбуваються при кислотній модифікації сорбентів розглядалось співвідношення SiO_2/Al_2O_3 до та після хімічної модифікації (табл.3.2). З них видно, що збільшення ступеня концентрації кислоти більше 10% супроводжується невеликим збільшенням співвідношення SiO_2/Al_2O_3 , але іонообмінна здатність сорбентів знижується за рахунок зменшення кількості обмінних центрів та втрати оксидів металів.

3.2.3. Лужна модифікація сорбентів

З метою підвищення сорбційних властивостей СТБ та ГСЗ застосовується метод лужної модифікації, оскільки він дозволяє збільшити активну поверхню глини за рахунок створення і прискорити швидкість реакції іонного обміну, що дозволяє проводити процес очищення при високих швидкостях.

Таблиця 3.2

Хімічний склад глинистих сорбентів до та після хімічної модифікації

Сорбент	Вміст у % до ваги зразка									Мольне спів- відношення SiO ₂ /Al ₂ O ₃
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	Сліди	Всього, %	
СТБ	79,04	9,71	4,22	0,50	3,52	0,46	-	2,00	99,45	12,90
Обробка H ₂ SO ₄										
1%	80,14	9,41	4,18	0,47	3,22	0,39	-	1,84	99,65	13,57
5%	83,72	7,13	4,01	0,48	2,39	0,28	-	2,12	100,13	18,71
10%	85,14	6,66	3,13	0,48	2,22	0,18	-	2,09	99,90	20,37
20%	86,01	6,89	2,89	0,41	1,67	0,28	-	2,10	100,25	19,89
30%	85,28	7,12	2,60	0,42	1,99	0,31	-	2,12	99,84	19,08
Обробка NaHCO ₃										
10%	77,22	9,82	4,12	0,50	6,12	0,68	1,18	1,02	100,66	12,53
30%	76,94	9,42	4,18	0,48	6,01	0,83	1,22	1,12	99,2	13,01
50%	73,59	12,13	4,20	0,51	6,49	0,66	1,41	1,60	100,49	9,66
Обробка H ₂ SO ₄										
ГСЗ	62,18	9,34	4,89	1,20	19,10	0,71	-	2,46	99,99	10,61
Обробка H ₂ SO ₄										
1%	68,51	7,14	4,12	1,01	16,82	0,44	-	2,04	100,08	15,29
5%	71,88	6,67	3,44	1,09	14,31	0,42	-	1,98	99,79	17,18
10%	81,82	5,41	2,83	0,99	7,34	0,30	-	2,24	100,93	24,10
20%	82,12	4,63	2,91	1,09	6,89	0,27	-	1,99	99,90	28,26
30%	85,99	5,40	1,62	1,10	3,12	0,30	-	2,40	99,93	25,38
Обробка NaHCO ₃										
10%	62,34	10,13	5,04	1,01	16,12	0,68	1,26	2,02	99,60	9,80
30%	63,22	12,56	5,18	1,10	14,14	0,72	1,34	1,92	100,18	8,02
50%	65,94	12,73	4,92	1,11	10,94	0,70	1,41	1,99	99,74	8,25

Модифікація глин здійснювалася розчинами NaHCO_3 у різних концентраціях відповідно до методики наведеної у Розділі 2.

Як видно з графіків на рис. 3.9 та рис.3.10 лужна обробка глинистих сорбентів з метою переведення їх у Na^+ -форму спричиняє збільшення сорбційної ємності зразків. Максимальна сорбційна ємність лужно-модифікованого зразка СТБ (СТБ-ЛМ) збільшилась у 1,2 рази у порівнянні з необробленим зразком і склала 0,21 мг/г; у випадку лужно-модифікованого зразка ГСЗ (ГСЗ-ЛМ) – сорбційна ємність зросла на 8,3% до 0,26 мг/г у порівнянні з необробленим зразком. При цьому слід зазначити, що подальше збільшення концентрації лугу при обробці зразків призводить до зниження їх сорбційної ємності, що пояснюється насиченням вихідних вікон міжмолекулярних каналів сорбентів іонами Na^+ в результаті збільшення кількості катіонів Ca^{2+} , що перейшли у розчин в процесі декатіонування (табл. 3.1).

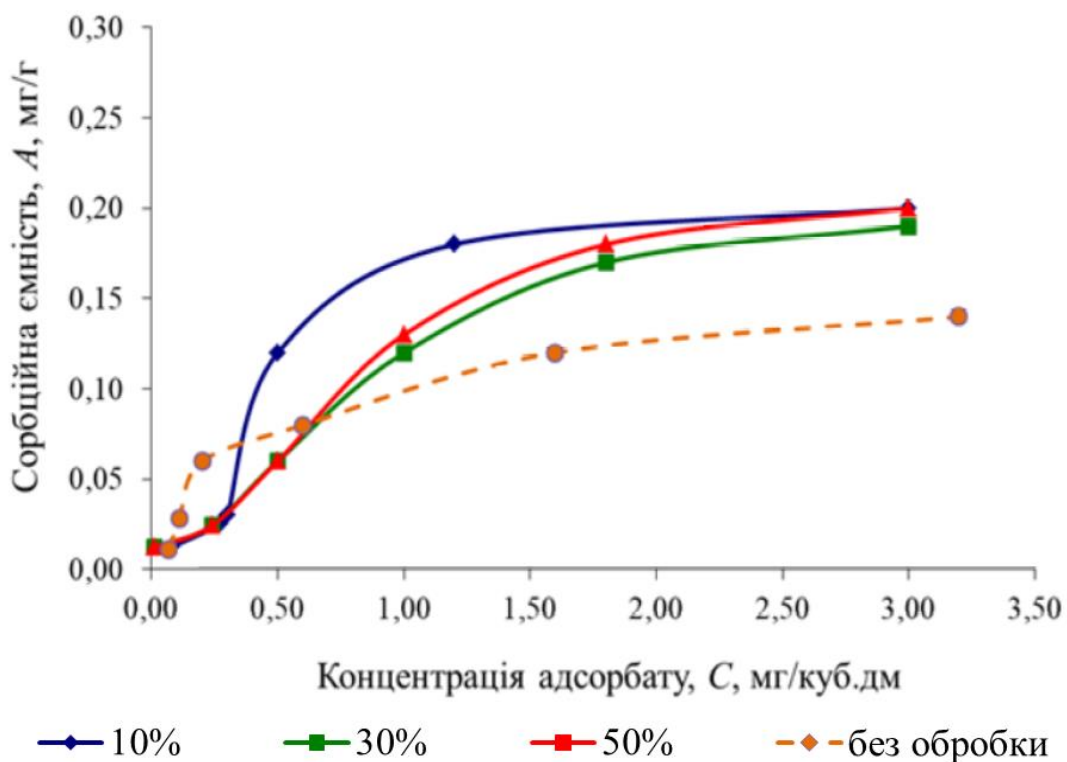


Рис. 3.9. Зміна сорбційної ємності A зразків СТБ, модифікованих розчинами NaHCO_3 щодо Ni^{2+} в залежності від концентрації адсорбату C

Таким чином, нові глинисті сорбенти дозволяють значно збільшити ефективність процесу сорбції іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} та зменшити витрати сорбентів у порівнянні з природною формою зразків.

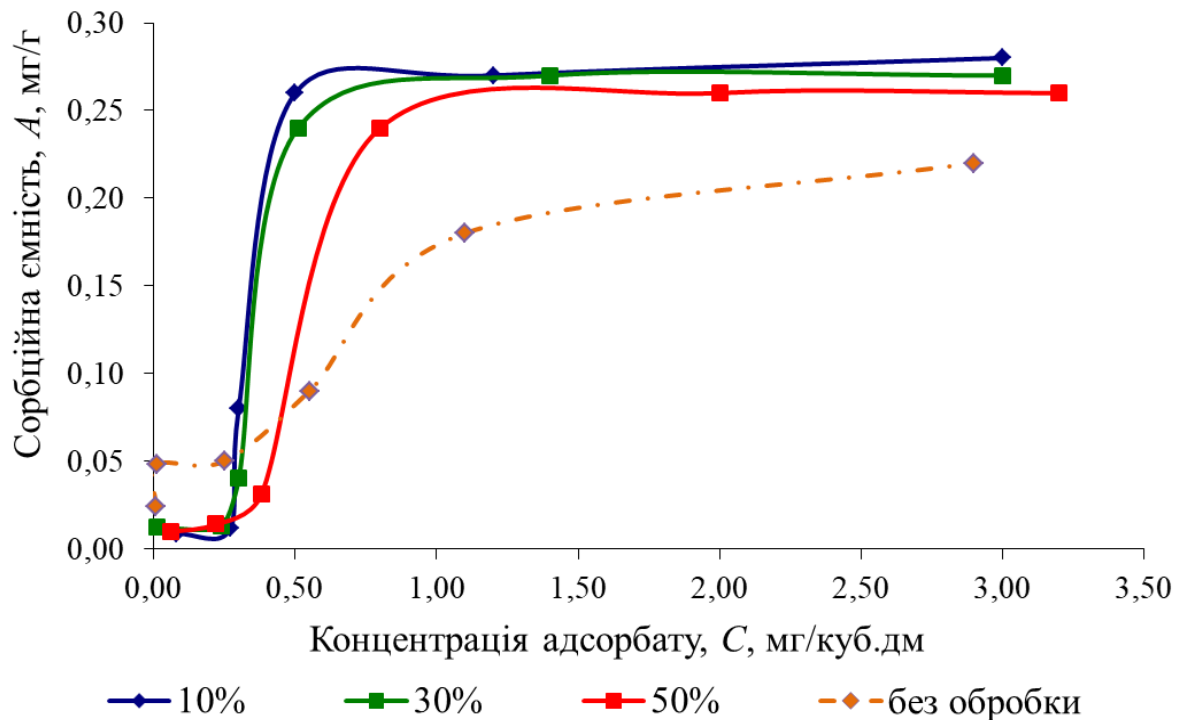


Рис. 3.10. Зміна сорбційної ємності A зразків ГСЗ, модифікованих розчинами NaHCO_3 щодо Ni^{2+} в залежності від концентрації адсорбату C

Висновки до розділу 3

1. Проведено інтерпретацію експериментальних даних в межах теоретичних моделей Ленгмюра та Фрейндліха, за результатами якої встановлено, що отримані ізотерми адсорбції іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} на глинистих сорбентах відносяться до I-го типу за класифікацією С.Брунауера, а величина апроксимації R^2 вказує, що отримані експериментальні дані достатньо точно описуються рівняннями Фрейндліха і Ленгмюра.

Високі значення коефіцієнту детермінації ($1/n$) вказують на значну хімічну неоднорідність поверхні сорбентів, що спричиняє нерівномірність розподілу активних центрів на поверхні матеріалів, і що впливає на ступінь заповнення

адсорбційного шару. Коефіцієнти Ленгмюра (K_L) вказують на значне зміщення рівноваги процесу «адсорбції-десорбції» в бік першої у випадку сорбції на ГСЗ та збалансованість процесу при використанні СТБ.

2. Встановлено, що максимальна адсорбційна ємність щодо іонів Ni^{2+} на ГСЗ у 1,5 рази вища ніж у зразка СТБ і складає 0,245 мг/г. При цьому сорбційна ємність глини ГСЗ по відношенню до іонів Cr^{3+} – 0,042 мг/г, а при застосуванні СТБ – сорбція не спостерігається.

3. Дослідження дозволили встановити, що для досягнення максимального ступеня очищення при мінімальних витратах сорбційного матеріалу необхідне співвідношення «тверда речовина - рідина» складає 1:50. Як показали досліди, концентрація сорбенту більше ніж 20 г/дм³ не призводить до істотного підвищення ефективності вилучення іонів металів.

У випадку застосування ГСЗ максимальне зниження концентрації іонів Cr^{3+} спостерігається вже на 5 хвилині процесу очищення і складає майже 96%, а по відношенню до іонів Ni^{2+} – 90,5%. При застосуванні СТБ максимальне зниження концентрації іонів Ni^{2+} відбувається на 5-ій хвилині очищення і складає 87% від вихідної концентрації.

4. За результатами кислотної модифікації СТБ та ГСЗ з метою підвищення їх сорбційної ємності відносно іонів Cr^{3+} встановлено, що зростання сорбційної ємності відбулося за рахунок руйнування кристалічної структури мінералів з одночасним переходом у розчин іонообмінних катіонів Ca^{2+} та Al^{3+} . Обробка досліджуваних сорбентів 10%-ним розчином H_2SO_4 призводить до найбільшого зростання сорбційної ємності зразків щодо іонів Cr^{3+} . Відхилення процентного вмісту сірчаної кислоти в бік збільшення не призводить до істотного ефекту. У порівнянні з необробленим зразком сорбційна ємність ГСЗ-КМ щодо іонів Cr^{3+} збільшилась у 1,5 рази і склала 0,062 мг/г, ємність кислотного-модифікованого СТБ (СТБ-КМ) досягла 0,06 мг/г.

5. Встановлено, що лужна модифікація сорбентів дозволяє збільшити активну поверхню глини і прискорити швидкість реакції іонного обміну, при цьому зменшується склеюваність частинок мінералу і сольватні оболонки іонів важких

металів добре утримуються на його поверхні, забезпечуючи високий ефект очищення навіть при низьких концентраціях важких металів у стічних водах.

Обробка досліджуваних сорбентів розчином NaHCO_3 призводить до збільшення максимальної сорбційної ємності зразка СТБ-ЛМ у 1,2 рази у порівнянні з необробленим зразком і складає 0,21 мг/г; у випадку лужно-модифікованого зразка ГСЗ-ЛМ – сорбційна ємність зросла на 8,3% до 0,26 мг/г у порівнянні з необробленим зразком. При цьому слід зазначити, що подальше збільшення концентрації лугу при обробці зразків призводить до зниження їх сорбційної ємності, що пояснюється насиченням вихідних вікон міжмолекулярних каналів сорбентів іонами Na^+ в результаті збільшення кількості катіонів Ca^{2+} , що перешли у розчин в процесі декатіонування.

РОЗДІЛ 4

ОЦІНКА РІВНЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ Cr^{3+} та Ni^{2+} ГЛИНИСТИМИ СОРБЕНТАМИ

Оцінка впливу абіотичних, біотичних та антропогенних чинників на живі організми за допомогою біологічних об'єктів зумовлена їх чутливістю до змін, що відбуваються, у ряді випадків значно вища ніж існуючих фізичних та хімічних методів. Живі організми здатні сприймати набагато нижчі концентрації, ніж будь-який датчик, у зв'язку з чим біота може піддаватися токсичним впливам, що не реєструються технічними засобами.

Відносна простота реалізації багатьох біотестів, їх експресність, висока чутливість і, найголовніше, можливість одержувати з їх допомогою інформацію, яку не можуть дати традиційні методи хімічного аналізу, роблять біотестування незамінним елементом контролю та запобігання забруднення [124, 126].

Найбільш розповсюдженою є біотестування стану довкілля за зміною видового складу флористичних та фауністичних комплексів. Вищі судинні рослини – цибуля звичайна *Allium cepa L.*, салат посівний *Lactuca sativa L.*, запропоновані як чуттєві тест-об'єкти канадською лабораторією по програмі WaterTox [128].

4.1. Оцінка рівня екологічного ризику процесів очищення стічних вод від іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} глинистими сорбентами

Розрахунок ризику виникнення токсичного ефекту при застосуванні глинистих сорбентів на основі глини спонділової зеленої та суглинку темно-бурого кислотного-модифікованого в процесі очищення стічної води від іонів хрому (III) та нікелю (II) проведено за формулою [122]:

$$R = 1 - e^{\frac{\ln 0,84}{ГДК \times K_3} \times C}, \quad (4.1)$$

де R – ймовірність (у долях одиниці) виникнення ефекту від дії забруднюючої речовини при заданих початкових умовах;

$ГДК$ – граничнодопустима концентрація мг/дм³;

K_3 – коефіцієнт запасу, рівний 4,5;

C – концентрація речовини, мг/дм³.

Експериментальні дані зміни концентрації іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} в процесі сорбції при застосуванні ГСЗ різної концентрації наведені в таблиці 4.1 відповідно до результатів Розділу 3.

Таблиця 4.1

Результати експериментальних досліджень зміни концентрації іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} при застосуванні ГСЗ

Концентрація іонів Cr^{3+} , мг/дм ³			
Час відбору проби, хв	Наважка сорбенту – 5 г/дм ³	Наважка сорбенту – 20 г/дм ³	Наважка сорбенту – 40 г/дм ³
1	2	3	4
0	0,1	0,1	0,1
5	0,01	0,005	0,007
15	0,04	0,01	0,006
30	0,03	0,006	0,006
Концентрація іонів Ni^{2+} , мг/дм ³			
1	2	3	4
0	2,0	2,0	2,0
5	1,0	0,4	0,5
15	0,8	0,2	0,7
30	1,0	0,5	0,4

Експериментальні дані зміни концентрації іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} в процесі сорбції при застосуванні СТБ-КМ різної концентрації наведені в таблиці 4.2 відповідно до результатів Розділу 3.

Таблиця 4.2

**Результати експериментальних досліджень зміни концентрації іонів Cr^{3+}
та Ni^{2+} при застужанні СТБ-КМ**

Концентрація іонів Cr^{3+} , мг/дм ³			
Час відбору проби, хв	Наважка сорбенту – 5 г/дм ³	Наважка сорбенту – 20 г/дм ³	Наважка сорбенту – 40 г/дм ³
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0	0,1	0,1	0,1
5	0,085	0,03	0,04
15	0,075	0,02	0,025
30	0,073	0,02	0,025
Концентрація іонів Ni^{2+} , мг/дм ³			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0	2,0	2,0	2,0
5	1,8	0,8	0,9
15	1,7	0,4	0,5
30	1,6	0,5	0,5

Результати розрахунку ризику виникнення токсичного ефекту при застужанні глинистих сорбентів на основі ГСЗ та СТБ-КМ в процесі очищення стічної води від іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} представлені у таблиці 4.3-4.4.

Розрахунок значення відносного екологічного ризику проведено за формулою:

$$R_{\text{відн}} = \frac{R_i}{R_0} \times 100\% \quad (4.2)$$

де $R_{\text{відн}}$ – значення відносного ризику;

R_i – значення ризику в i -тій точці;

R_0 – значення початкового ризику.

Таблиця 4.3

**Зміна ймовірності виникнення токсичного ефекту при застосуванні ГСЗ
різної концентрації для очищення стічної води від іонів Cr^{3+} та Ni^{2+}**

Час відбору проби, хв	Наважка сорбенту – 5 г/дм ³	Наважка сорбенту – 20 г/дм ³	Наважка сорбенту – 40 г/дм ³
	Значення ймовірності виникнення токсичного ефекту R щодо іонів Cr^{3+}		
0	0,08256	0,08256	0,08256
5	0,02889	0,00419	0,00599
15	0,03352	0,00043	0,00713
30	0,02871	0,00042	0,00713
Час відбору проби, хв	Значення ймовірності виникнення токсичного ефекту R щодо іонів Ni^{2+}		
	0	0,00569	0,00569
5	0,00571	0,00159	0,00147
15	0,00456	0,00147	0,00112
30	0,00378	0,00078	0,00074

Таблиця 4.4

**Зміна ймовірності виникнення токсичного ефекту при застосуванні СТБ-
КМ різної концентрації для очищення стічної води від іонів Cr^{3+} та Ni^{2+}**

Час відбору проби, хв	Наважка сорбенту – 5 г/дм ³	Наважка сорбенту – 20 г/дм ³	Наважка сорбенту – 40 г/дм ³
	Значення ймовірності виникнення токсичного ефекту R щодо іонів Cr^{3+}		
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
0	0,08256	0,08256	0,08256
5	0,07294	0,00091	0,00080
15	0,07200	0,00080	0,00103
30	0,07136	0,00081	0,00080

Час відбору проби, хв	Значення ймовірності виникнення токсичного ефекту R щодо іонів Ni^{2+}		
	2	3	4
0	0,00569	0,00569	0,00569
5	0,07416	0,00468	0,00408
15	0,06129	0,00214	0,00175
30	0,02066	0,00087	0,00077

Встановлено зниження відносного екологічного ризику виникнення токсичного ефекту при застосуванні ГСЗ в процесі очищення стічної води від іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} в 20 та в 6,5 разів відповідно (рис.4.1).

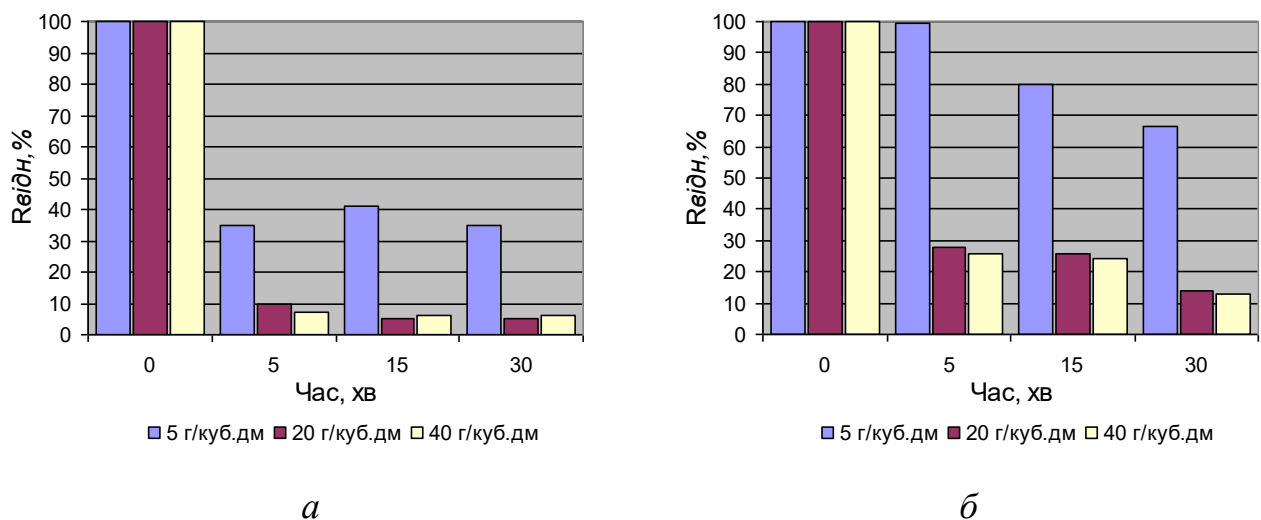


Рис.4.1. Динаміка зміни відносного екологічного ризику з часом при сорбції іонів Cr^{3+} (а) та Ni^{2+} (б) за допомогою ГСЗ для різних концентрацій сорбенту

Встановлено зниження відносного екологічного ризику виникнення токсичного ефекту при застосуванні при застосуванні СТБ-КМ в процесі очищення стічної води від іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} в 6 та в 4 рази відповідно. (рис.4.2).

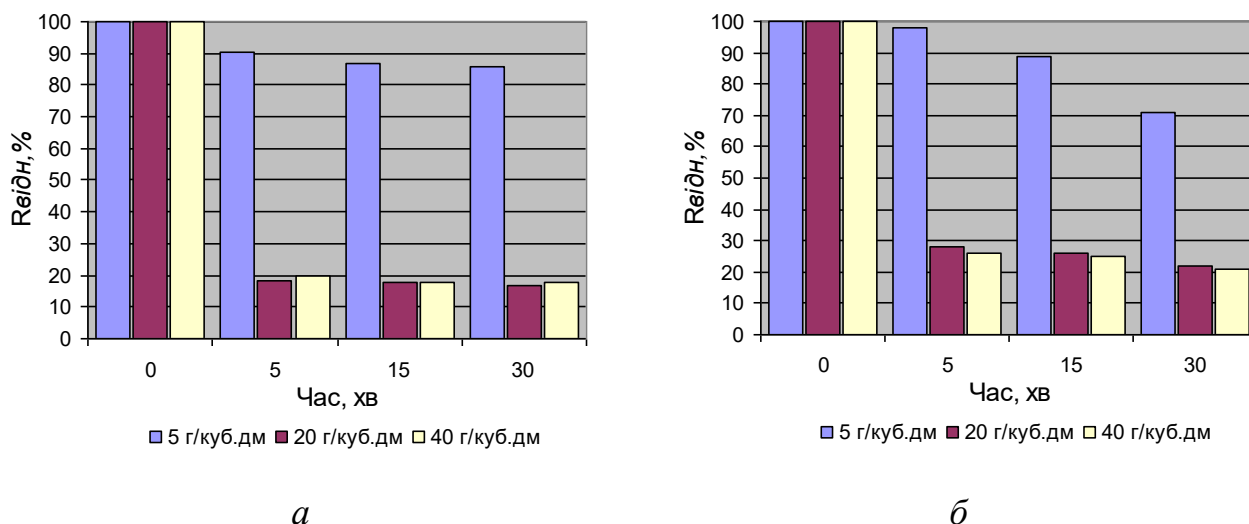


Рис.4.2. Динаміка зміни відносного екологічного ризику з часом при сорбції іонів Cr^{3+} (а) та Ni^{2+} (б) за допомогою СТБ-КМ для різних концентрацій сорбенту

Отримані результати свідчать про зниження ризику виникнення токсичного ефекту при контакті з водою, очищеною за допомогою досліджуваних сорбентів. Встановлено, що значення екологічного ризику досягає прийняттого рівня для: ГСЗ в процесі очищення води від іонів Ni^{2+} ($R = 0,00074$); ГСЗ в процесі очищення води від іонів Cr^{3+} ($R = 0,00042$); СТБ-КМ в процесі очищення води від іонів Ni^{2+} ($R = 0,00077$); СТБ-КМ в процесі очищення води від іонів Cr^{3+} ($R = 0,00080$). Таким чином, запропоновані методи очистки стічних вод дають можливість мінімізувати загрозу для здоров'я людей, що свідчить про екологічну ефективність сорбентів.

4.2. Біотестування стічної води, очищеної від іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} за допомогою глинистих сорбентів

Згідно з наведеною методикою експерименту (Розділ 2) проведено біотестування проб стічної води очищених за допомогою ГСЗ та СТБ, а також їх модифікованих форм іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} .

Для аналізу отриманих масивів даних застосовувалися комп'ютерні програми статистичної обробки даних, такі як MS Excel, математичний пакет загального

призначення Mathcad. За допомогою даних пакетів встановлено середні значення, стандартне відхилення та абсолютну похибку кожного масиву даних.

4.2.1. Біотестування стічної води, очищеної від іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} за допомогою ГСЗ на тест-об'єкті *Allium cepa L.*

Експериментальні дослідження щодо біотестування проб стічної води, очищеної від іонів Ni^{2+} на тест-об'єкті *Allium cepa L.* передбачали відбір проб води до внесення сорбенту, на 5-ій, 15-ій та 30-ій хвилині процесу сорбційного очищення. Вихідна концентрація іонів нікелю становила 2 мг/дм^3 . Контрольна проба являла собою водопровідну воду. Об'єм внесеного сорбенту визначався згідно узагальнених результатів експериментальних досліджень, наведених в Розділі 3, і становив – 5 г/дм^3 , 20 г/дм^3 та 40 г/дм^3 . Подальші дослідження проводились згідно з наведеною методикою в Розділі 2. Зведені результати математичної обробки даних біотестування наведені в табл. 4.5.

Таблиця 4.5

Зведені результати біотестування стічної води, очищеної від іонів Ni^{2+} за допомогою ГСЗ в різних концентраціях

Умови		Середнє значення Δx , мм	Стандартнє відхилення, σ	Абсолютна похибка, Δa
1		2	3	4
Концентрація сорбенту – 5 г/дм^3				
Без очищення		18,0915	6,8627	0,3779
Час відбору проби води, хв.	5	17,5714	8,5755	1,0804
	15	16,0000	18,1441	1,5226
	30	18,0915	11,2145	1,4129
Концентрація сорбенту – 20 г/дм^3				
Без очищення		18,0915	6,8627	0,3779
Час відбору проби води, хв.	5	15,1127	8,3675	0,7022
	15	18,0915	11,2319	0,8771
	30	18,0915	11,2145	0,8757

1		2	3	4
Концентрація сорбенту – 40 г/дм ³				
Без очищення		18,0915	6,8627	0,3779
Час відбору проби води, хв.	5	13,5259	6,8556	0,6365
	15	14,4583	8,8745	0,8239
	30	14,9899	9,2532	0,7765

Результати біотестування стічної води, очищеної від іонів Ni^{2+} за допомогою ГСЗ вказують на те, що середня довжина корінців цибулі корелюється зі зміною концентрації іонів Ni^{2+} під час процесу сорбції ГСЗ при всіх концентраціях сорбенту. Максимальні значення середньої довжини корінців *Allium cepa L.* відповідають мінімальним залишковим концентраціям іонів Ni^{2+} при застосуванні ГСЗ і за своєю довжиною відповідають значенням довжини корінців в контрольних зразках: середнє відхилення Δ , складає 12,5 (максимальне допустиме відхилення не токсичного середовища до 25%) (рис.4.3).

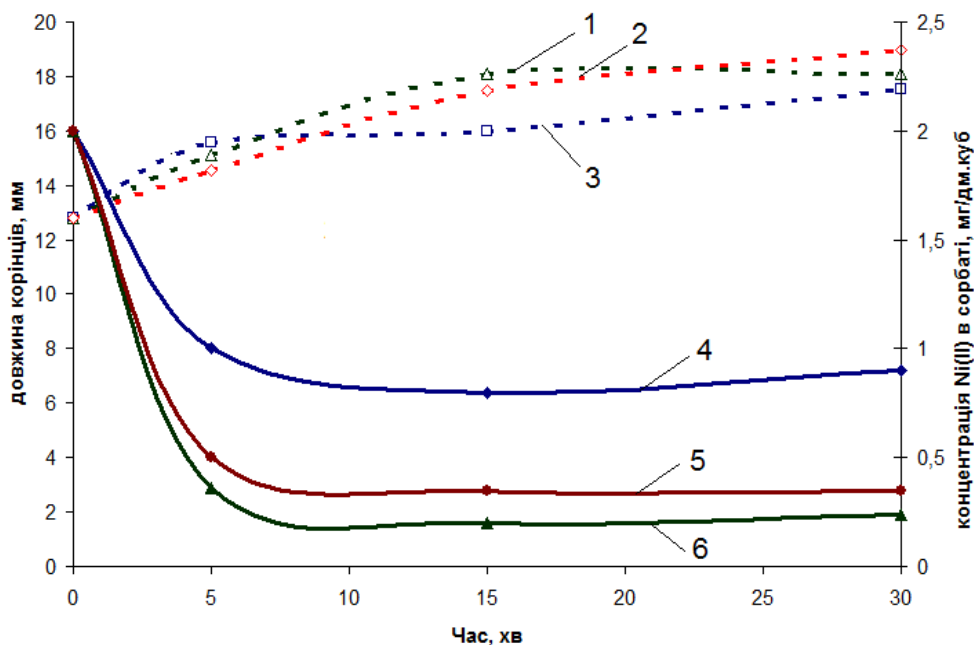


Рис.4.3. Зміна довжини корінців (1-3) тест-об'єкту *A. cepa L.* зі зміною концентрації іонів Ni^{2+} (4-6) в процесі сорбції на ГСЗ при різних концентраціях сорбенту: 1, 6 – 20 г/дм³; 2, 5 – 40 г/дм³; 3, 4 – 5 г/дм³

Наведені у таблиці Г.1 Додатку Г результати тесту Колмагорова-Смирнова біотестування стічної води, очищеної від іонів Ni^{2+} за допомогою ГСЗ при різних концентраціях сорбенту, показали, що вихідні показники з великою імовірністю підкорюються нормальному розподілу, адже у всіх випадках для статистики Z Колмогорова-Смирнова рівень значимості $P > 0,1$, а як відомо, відхилення від нормального розподілу вважається суттєвим при значенні $P < 0,05$.

Експериментальні дослідження біотестування проб стічної води забрудненої Cr^{3+} за допомогою тест-об'єкту *Allium cepa L.* передбачали відбір проб води до внесення сорбенту, на 5-й, 15-й та 30-й хвилині сорбційного очищення. Вихідна концентрація іонів Cr^{3+} становила $0,1 \text{ мг/дм}^3$. Контрольна проба являла собою водопровідну воду. Об'єм внесеного сорбенту визначався згідно узагальнених результатів експериментальних досліджень наведених в Розділі 3, і становив – 5 г/дм^3 , 20 г/дм^3 та 40 г/дм^3 . Подальші дослідження проводились згідно з наведеною методикою в Розділі 2. Зведені результати математичної обробки даних біотестування наведені в табл. 4.6.

Таблиця 4.6

Зведені результати математичної обробки біотестування стічної води, очищеної від іонів Cr^{3+} за допомогою ГСЗ в різних концентраціях

Умови		Середнє значення Δx , мм	Стандартне відхилення, σ	Абсолютна похибка, Δa
1		2	3	4
Концентрація сорбенту – 5 г/дм^3				
Без очищення		18,0915	6,8627	0,3779
Час відбору проби води, хв.	5	14,9899	9,2532	0,9299
	15	23,3370	10,2601	0,7584
	30	22,4275	9,2246	0,7853
Концентрація сорбенту – 20 г/дм^3				
Без очищення		18,0915	6,8627	0,3779
Час відбору проби води, хв.	5	22,4275	9,2246	0,7853
	15	20,0119	10,1168	1,1038
	30	22,4275	9,0585	0,7711

1		2	3	4
Концентрація сорбенту – 40 г/дм ³				
Без очищення		18,0915	6,8627	0,3779
Час відбору проби води, хв.	5	16,9732	10,3927	1,0444
	15	22,4275	9,0585	0,7711
	30	22,4275	9,2246	0,7853

Результати біотестування стічної води, очищеної від Cr^{3+} за допомогою ГСЗ вказують на те, що середня довжина корінців цибулі корелюється зі зміною концентрації іонів Cr^{3+} в процесі сорбції за допомогою ГСЗ при всіх концентраціях сорбенту. Максимальні значення середньої довжини корінців *Allium cepa L.* відповідають мінімальним залишковим концентраціям іонів Cr^{3+} при застосуванні ГСЗ і за своєю довжиною відповідають значенням довжини корінців в контрольних зразках: середнє відхилення Δ відповідно, складає 8,4% (рис.4.4).

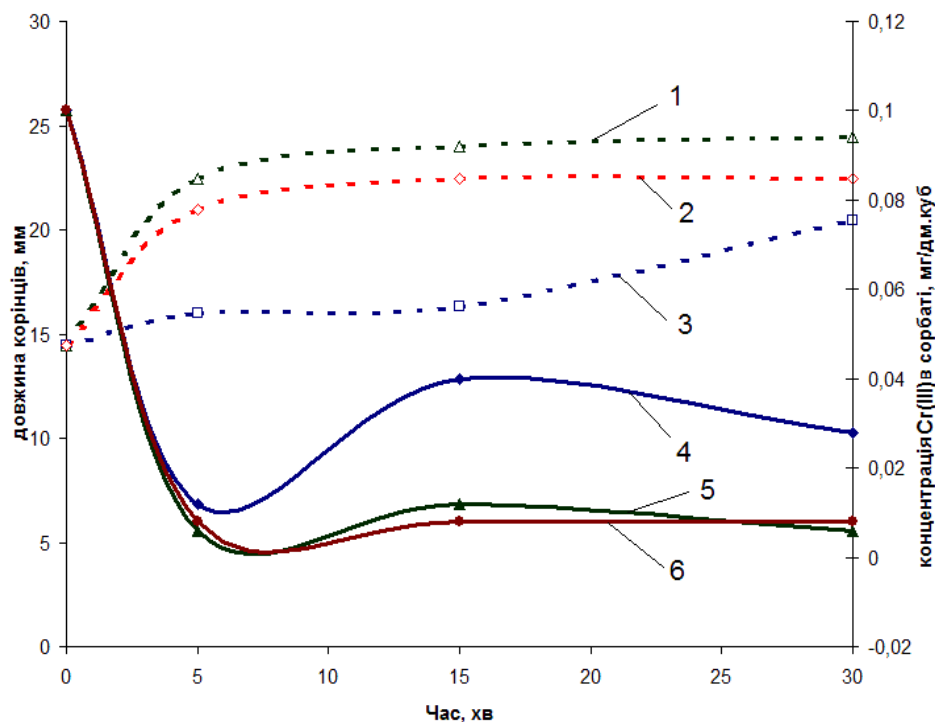


Рис.4.4. Зміна довжини корінців (1-3) тест-об'єкту *A. cepa L.* зі зміною концентрації іонів Cr^{3+} (4-6) в процесі сорбції на ГСЗ при різних концентраціях сорбенту: 1, 5 – 20 г/дм³; 2, 6 – 40 г/дм³; 3, 4 – 5 г/дм³

Мінімальній середній довжині корінців відповідає максимальна концентрація іонів Cr^{3+} – 0,1 мг/дм³. Аналогічно у всіх випадках можна спостерігати відповідність мінімальної довжини корінця максимальній концентрації іонів Cr^{3+} у розчині.

В таблиці Г.2 Додатку Г представлені зведені дані результати тесту Колмагорова-Смирнова для показників біотестування стічної води, очищеної від іонів Cr^{3+} за допомогою ГСЗ при різних концентраціях сорбенту. Вихідні показники з великою імовірністю підкорюються нормальному розподілу, майже у всіх випадках для статистики Z Колмогорова-Смирнова рівень значимості $P > 0,1$.

4.2.2. Біотестування стічної води, очищеної від іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} за допомогою ГСЗ на тест-об'єкті *Lactuca sativa L.*

Методика експериментальних дослідження біотестування стічної води, очищеної від іонів Ni^{2+} на тест-об'єкті *Lactuca sativa L.* передбачала приготування вихідного розчину масовою концентрацією іонів нікелю 2,0 мг/дм³, внесення наважки ГСЗ в кількості 5, 20 та 40 г/дм³. Зведені Результати біотестування на пробах води наведені в таблиці 4.7.

Таблиця 4.7

Результати біотестування проб стічної води очищеної від іонів Ni^{2+} за допомогою ГСЗ на тест-об'єкті *Lactuca sativa L.*

Умови відбору	Ознака-ідентифікатор	Значення		
		Наважка сорбенту		
Час очищення	Ознака-ідентифікатор	5 г/дм ³	20 г/дм ³	40 г/дм ³
		1	2	3
Контроль	Корінці, мм	35, 50, 55, 60, 60, 45, 65, 70, 45, 55		
	Стебла, мм	35, 45, 35, 55, 20, 20, 15, 20, 20, 35		
Без очищення	Корінці, мм	10, 5, 21, 20, 13, 18, 15, 23, 25, 12, 15		
	Стебла, мм	8, 5, 3, 4, 11, 6, 9, 11, 9, 7, 7, 4		
5 хв.	Корінці, мм	18, 20, 21, 18, 16, 19, 25, 23, 17, 22	42, 40, 41, 38, 38, 34, 31, 44, 51	35, 28, 33, 34, 33, 36, 30, 29, 32
	Стебла, мм	9, 8, 4, 12, 9, 8, 3, 3, 6, 11, 12	16, 14, 10, 11, 12, 14, 11, 17	12, 11, 18, 4, 8, 11, 12, 12, 13, 1

Закінчення таблиці 4.7

1	2	3	4	5
15 хв.	Корінці, мм	19, 20, 21, 17, 16, 19, 24, 23, 19, 22, 12, 23	44, 45, 39, 41, 38, 39, 46, 21, 55	38, 37, 42, 41, 33, 34, 41, 42, 30, 38, 38
	Стебла, мм	10, 11, 10, 9, 4, 12, 10, 11, 13, 12, 9, 8	12, 12, 18, 14, 15, 14, 8, 16, 14	18, 20, 17, 16, 14, 9, 11, 15, 12, 16
30 хв.	Корінці, мм	10, 11, 24, 27, 30, 21, 19, 25, 24, 20, 23	41, 39, 38, 39, 41, 39, 40, 42, 38	42, 43, 37, 35, 51, 42, 40, 38, 39
	Стебла, мм	14, 11, 12, 9, 4, 13, 10, 11, 13, 12, 9, 10, 12	13, 12, 10, 11, 15, 13, 10, 16, 12	18, 16, 17, 16, 14, 9, 11, 16, 12, 14, 16

Максимальні значення середньої довжини корінців та стебел *Lactuca sativa L.* відповідають мінімальним залишковим концентраціям іонів Ni^{2+} при застосуванні ГСЗ і за своєю довжиною відповідають значенням довжин корінців та стебел в контрольних зразках: середнє відхилення Δ відповідно, для корінців складає 12% (максимальне допустиме відхилення не токсичного середовища до 25%), для стебел складає 9% (максимальне допустиме відхилення не токсичного середовища до 25%) (рис.4.5).

В таблиці Г.3 Додатку Г представлені зведенні дані результати тесту Колмагорова-Смирнова для показників біотестування стічної води, очищеної від іонів Ni^{2+} на ГСЗ при різних концентраціях сорбенту, які дають підставу вважати, що вихідні показники з великою імовірністю підкорюються нормальному розподілу (рівень значимості $P > 0,1$).

Методика експериментальних дослідження біотестування стічної води, очищеної від іонів Cr^{3+} на тест-об'єкті *Lactuca sativa L.* передбачала приготування вихідного розчину масовою концентрацією іонів хрому $0,1 \text{ мг/дм}^3$, внесення наважки ГСЗ в кількості 5, 20 та 40 г/дм^3 .

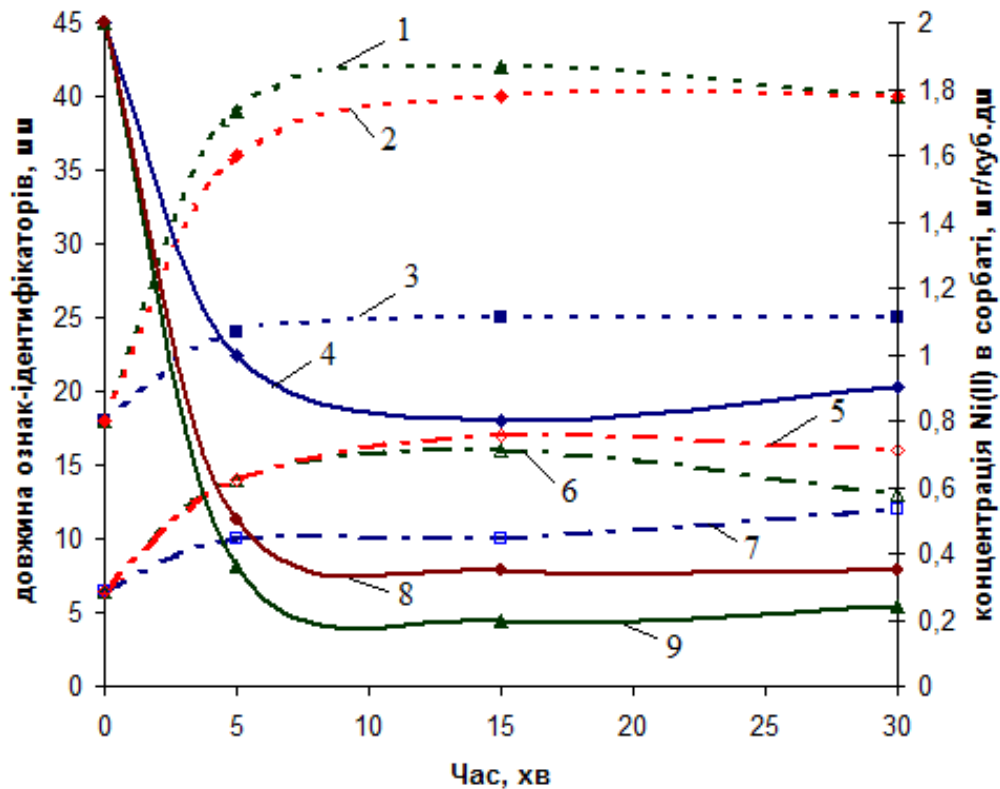


Рис.4.5. Зміна довжини корінців (1, 2, 3) та стебел (5, 6, 7) тест-об'єкту *Lactuca sativa* зі зміною концентрації іонів Ni^{2+} в процесі сорбції на ГСЗ при різних концентраціях сорбенту: 1, 6, 9 – 20 г/дм³; 2, 5, 8 – 40 г/дм³; 3, 4, 7 – 5 г/дм³

Відбір проб води проводився кожні 5 хв. у продовж 30 хв. сорбційного очищення. Результати біотестування на пробах води наведені в таблиці 4.8.

Таблиця 4.8

Результати біотестування проб стічної води очищеної від іонів Cr^{3+} за допомогою ГСЗ на тест-об'єкті *Lactuca sativa* L.

Умови відбору	Ознака-ідентифікатор	Значення		
Контроль	Корінці, мм	35, 50, 55, 60, 60, 45, 65, 70, 45, 55		
	Стебла, мм	35, 45, 35, 55, 20, 20, 15, 20, 20, 35		
Без очищення	Корінці, мм	22, 12, 25, 25, 15, 25, 10, 20, 22		
	Стебла, мм	0, 8, 4, 0, 5, 5, 5, 3, 8		
Час очищення	Ознака-ідентифікатор	Наважка сорбенту		
		5 г/дм ³	20 г/дм ³	40 г/дм ³
1	2	3	4	5

Закінчення таблиці 4.8

1	2	3	4	5
5 хв.	Корінці, мм	15, 15, 15, 10, 15, 11, 30, 22, 5, 20, 5	30, 40, 30, 45, 40, 10, 18, 20, 15, 35, 20, 40	50, 40, 15, 25, 50, 55, 55, 65, 60, 55, 15, 15
	Стебла, мм	10, 2, 2, 15, 12, 35, 10, 12, 17	20, 25, 25, 35, 25, 30	30, 50, 55, 35, 65, 45
15 хв.	Корінці, мм	20, 15, 7, 5, 15, 30, 20, 20, 22, 22	2, 2, 40, 30, 15, 15, 45, 40, 30, 30, 30	58, 65, 30, 25, 15, 15, 7, 2, 15, 25, 25
	Стебла, мм	15, 17, 15, 10, 2, 5, 22, 20, 5, 3, 16	40, 30, 15, 6, 5, 10	30, 25, 30, 30, 25, 35, 30
30 хв.	Корінці, мм	20, 20, 23, 25, 15, 15, 25, 20, 45	55, 50, 20, 20, 25, 15, 15, 25, 20, 45, 40, 25	55, , 60, 50, 55
	Стебла, мм	15, 15, 12, 35, 10, 12, 15	35, 20, 15, 40	15, 25, 35, 35, 30, 30, 35, 30, 30

Максимальні значення середньої довжини корінців та стебел *Lactuca sativa L.* відповідають мінімальним залишковим концентраціям іонів Cr^{3+} при застосуванні ГСЗ і за своєю довжиною відповідають значенням довжин корінців та стебел в контрольних зразках: середнє відхилення Δ відповідно, для корінців складає 8% (максимальне допустиме відхилення не токсичного середовища до 25%), для стебел складає 14% (максимальне допустиме відхилення не токсичного середовища до 25%) (рис.4.6).

У таблиці Г.4 Додатку Г наведені зведенні дані результати тесту Колмагорова-Смирнова для показників біотестування стічної води, очищеної від іонів Cr^{3+} за допомогою ГСЗ при різних концентраціях сорбенту (у всіх випадках для статистики Z Колмогорова-Смирнова рівень значимості $P > 0,1$).

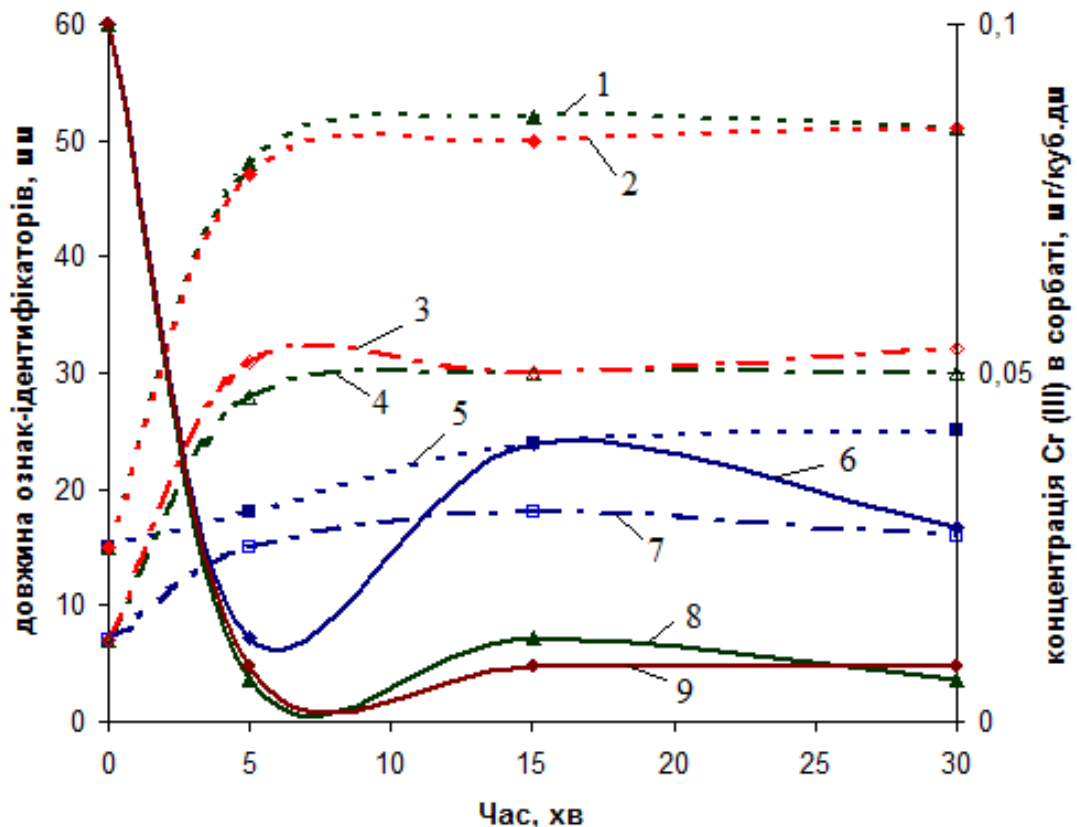


Рис.4.6. Зміна довжини корінців (1, 2, 5) та стебел (3, 4, 7) тест-об'єкту *Lactuca sativa* зі зміною концентрації іонів Cr^{3+} в процесі сорбції на ГСЗ при різних концентраціях сорбенту: 1, 4, 8 – 20 г/дм^3 ; 2, 3, 9 – 40 г/дм^3 ; 5, 6, 7 – 5 г/дм^3

4.2.3. Біотестування стічної води, очищеної від іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} за допомогою СТБ-КМ на тест-об'єкті *Allium cepa L.*

Експериментальні дослідження з біотестування проб стічної води очищеної від іонів Ni^{2+} на тест-об'єкті *Allium cepa L.* передбачали відбір проб води до внесення сорбенту, на 5-ій, 15-ій та 30-ій хвилині процесу сорбційного очищення.

Вихідна концентрація іонів Ni^{2+} становила 2 мг/дм^3 . Контрольна проба являла собою водопровідну воду. Об'єм внесеного сорбенту визначався згідно узагальнених результатів експериментальних досліджень наведених в Розділі 3, і становив – 5 г/дм^3 , 20 г/дм^3 та 40 г/дм^3 . Подальші дослідження проводились згідно з наведеною методикою в Розділі 2. Зведені результати математичної обробки даних біотестування наведені в таблиці 4.9.

Таблиця 4.9

**Зведені результати математичної обробки біотестування стічної води,
очищеної від іонів Ni^{2+} за допомогою СТБ-КМ в різних концентраціях**

Умови		Середнє значення Δx , мм	Стандартне відхилення, σ	Абсолютна похибка, Δa
Концентрація сорбенту – 5 г/дм ³				
Без очищення		18,0915	6,8627	0,3779
Час відбору проби води, хв.	5	11,2145	8,5755	0,0804
	15	12,7872	18,1441	0,1226
	30	15,1127	11,2145	0,4129
Концентрація сорбенту – 20 г/дм ³				
Без очищення		18,0915	6,8627	0,3779
Час відбору проби води, хв.	5	15,1127	8,3675	0,8239
	15	18,0915	11,2319	0,8771
	30	18,0915	11,2145	0,8757
Концентрація сорбенту – 40 г/дм ³				
Без очищення		18,0915	6,8627	0,3779
Час відбору проби води, хв.	5	14,1250	6,8556	0,6365
	15	15,8583	8,8745	0,0225
	30	16,0099	9,2532	0,6765

Результати біотестування стічної води, очищеної від іонів Ni^{2+} за допомогою СТБ-КМ вказують на те, що середня довжина корінців цибулі корелюється зі зміною концентрації іонів нікелю (II) в процесі сорбції при всіх концентраціях сорбенту.

Максимальні значення середньої довжини корінців *Allium cepa L.* відповідають мінімальним залишковим концентраціям іонів Ni^{2+} при застосуванні СТБ-КМ і за своєю довжиною відповідають значенням довжини корінців в контрольних зразках: середнє відхилення Δ відповідно, складає 6,8% (максимальне допустиме відхилення не токсичного середовища до 25%) (рис.4.7).

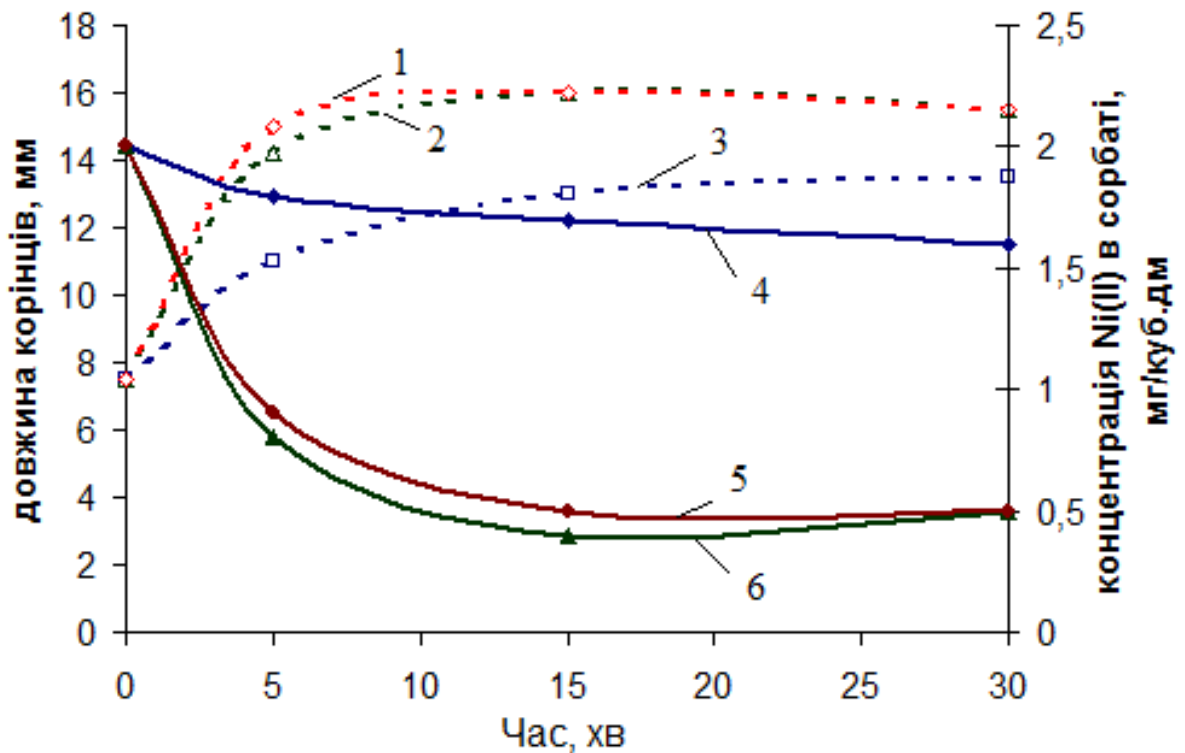


Рис.4.7. Зміна довжини корінців (1-3) тест-об'єкту *A. cerea L.* зі зміною концентрації іонів Ni^{2+} (4-6) в процесі сорбції на СТБ-КМ при різних концентраціях сорбенту: 1, 5 – 40 г/дм³; 2, 6 – 20 г/дм³; 3, 4 – 5 г/дм³

В таблиці Г.5 Додатку Г представлені зведені дані результати тесту Колмагорова-Смирнова для показників біотестування стічної води, очищеної від іонів Ni^{2+} СТБ-КМ при різних концентраціях сорбенту: вихідні показники з великою імовірністю підкорюються нормальному розподілу, $P > 0,1$.

Експериментальні дослідження з біотестування проб стічної води забрудненої іонами Cr^{3+} за допомогою тест-об'єкту *Allium cerea L.* передбачали відбір проб води до внесення сорбенту, на 5-ій, 15-ій та 30-ій хвилині сорбційного очищення. Вихідна концентрація іонів хрому становила 0,1 мг/дм³. Контрольна проба являла собою водопровідну воду. Об'єм внесеного сорбенту визначався згідно узагальнених результатів експериментальних досліджень наведених в Розділі 3, і становив – 5 г/дм³, 20 г/дм³ та 40 г/дм³. Подальші дослідження проводились згідно з наведеною методикою в Розділі 2. Зведені результати математичної обробки даних біотестування наведені в таблиці 4.10.

Таблиця 4.10

**Зведені результати математичної обробки біотестування стічної води,
очищеної від іонів Cr^{3+} за допомогою СТБ-КМ в різних концентраціях**

Умови		Середнє значення Δx , мм	Стандартне відхилення, σ	Абсолютна похибка, Δa
Концентрація сорбенту – 5 г/дм ³				
Без очищення		18,0915	6,8627	0,3779
Час відбору проби води, хв.	5	8,2251	9,2246	0,0804
	15	10,0874	6,8627	0,1226
	30	10,1127	6,8556	0,4129
Концентрація сорбенту – 20 г/дм ³				
Без очищення		18,0915	6,8627	0,3779
Час відбору проби води, хв.	5	10,1127	8,3675	0,8239
	15	11,2905	10,0585	0,8771
	30	14,0935	10,4112	0,8757
Концентрація сорбенту – 40 г/дм ³				
Без очищення		18,0915	6,8627	0,3779
Час відбору проби води, хв.	5	12,1350	6,8556	0,6365
	15	14,0503	11,2319	0,0225
	30	14,0099	11,2145	0,6765

Результати біотестування стічної води, очищеної від іонів Cr^{3+} за допомогою СТБ-КМ вказують на те, що середня довжина корінців цибулі корелюється зі зміною концентрації іонів хрому під час процесу сорбції глиною при всіх концентраціях сорбенту.

Мінімальній середній довжині корінців відповідає максимальна концентрація іонів Cr^{3+} – 0,1 мг/дм³. Аналогічно у всіх випадках можна спостерігати відповідність мінімальної довжини корінця максимальній концентрації іонів нікелю у розчині. Максимальні значення середньої довжини корінців *A. cerea L.* відповідають

мінімальним залишковим концентраціям іонів Cr^{3+} при застосуванні ГСЗ і за своєю довжиною відповідають значенням довжини корінців в контрольних зразках: середнє відхилення Δ відповідно, складає 9,5% (максимальне допустиме відхилення не токсичного середовища до 25%) (рис.4.8).

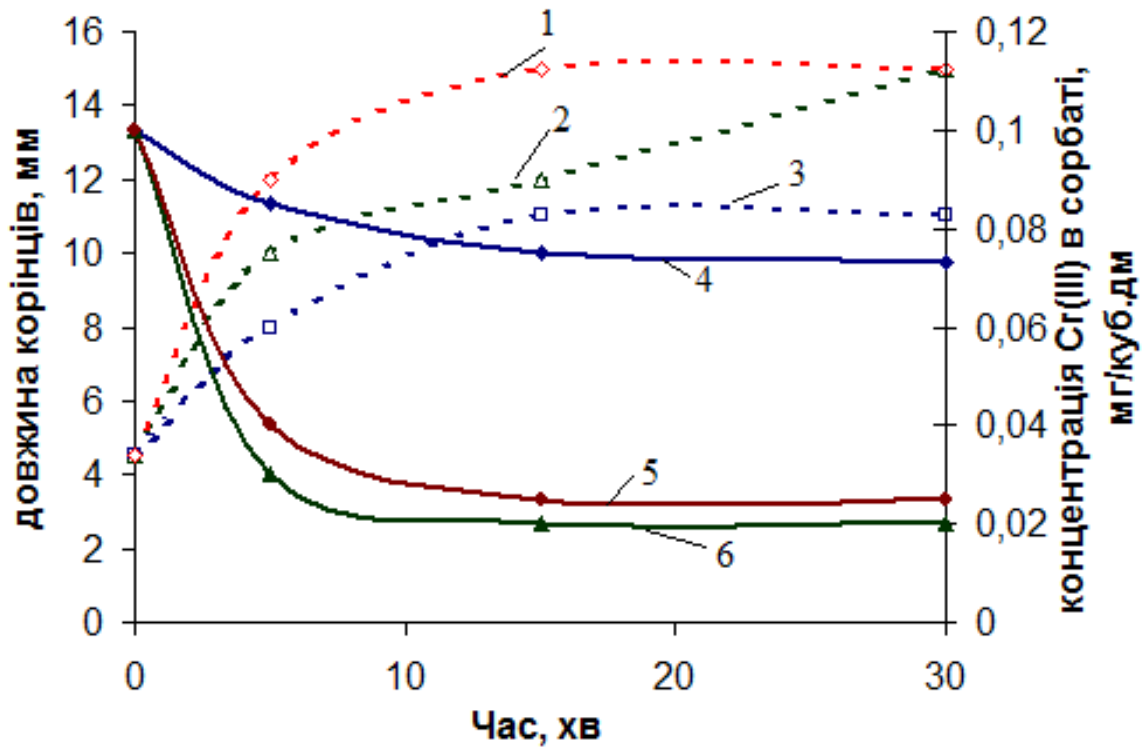


Рис.4.8. Зміна довжини корінців (1-3) тест-об'єкту *A. сера L.* зі зміною концентрації іонів Cr^{3+} (4-6) в процесі сорбції на СТБ-КМ при різних концентраціях сорбенту: 1, 5 – 40 г/дм³; 2, 6 – 20 г/дм³; 3, 4 – 5 г/дм³

У таблиці Г.6 Додатку Г представлені зведенні дані результати тесту Колмагорова-Смирнова для показників біотестування стічної води, очищеної від іонів Cr^{3+} СТБ-КМ при різних концентраціях сорбенту (у всіх випадках для статистики Z Колмогорова-Смирнова рівень значимості $P > 0,1$).

4.2.4. Біотестування стічної води очищеної, від іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} за допомогою СТБ-КМ на тест-об'єкті *Lactuca sativa L.*

Методика експериментальних дослідження біотестування стічної води, очищеної від іонів Ni^{2+} на тест-об'єкті *Lactuca sativa L.* передбачала приготування вихідного розчину масовою концентрацією іонів нікелю $2,0 \text{ мг/дм}^3$, внесення наважки СТБ-КМ в кількості 5, 20 та 40 г/дм^3 . Відбір проб води проводився кожні 5 хв. у продовж 30 хв. сорбційного очищення. Результати біотестування на пробах води наведені в таблиці 4.11.

Таблиця 4.11

Результати біотестування проб стічної води очищеної від іонів Ni^{2+} за допомогою СТБ-КМ на тест-об'єкті *Lactuca sativa L.*

Умови відбору	Ознака-ідентифікатор	Значення		
		Наважка сорбенту		
Час очищення	Ознака-ідентифікатор	5 г/дм ³	20 г/дм ³	40 г/дм ³
		Контроль	Корінці, мм	35, 50, 55, 60, 60, 45, 65, 70, 45, 55
Стебла, мм	35, 45, 35, 55, 20, 20, 15, 20, 20, 35			
Без очищення	Корінці, мм	10, 5, 21, 20, 13, 18, 15, 23, 25, 12, 15		
	Стебла, мм	8, 5, 3, 4, 11, 6, 9, 11, 9, 7, 7, 4		
5 хв.	Корінці, мм	40, 32, 50, 50, 35, 50, 30	45, 30, 45, 40, 35, 25, 10, 30, 35	55, 40, 45, 45, 50, 45, 45, 40, 30, 45,
	Стебла, мм	4, 0, 0, 5, 5, 15, 0, 0, 5	25, 25, 20, 30, 40, 30, 45, 20, 30	10, 15, 40, 32, 20, 10, 33, 23, 30
15 хв.	Корінці, мм	45, 20, 50, 30, 10, 15, 40, 40, 15	35, 55, 65, 60, 70, 45, 65, 75, 55, 55, 50, 35	70, 55, 80, 60, 35, 45, 65, 70, 55, 50, 50
	Стебла, мм	12, 12, 20, 25, 15, 25, 10	40, 30, 15, 55, 55, 10, 30, 50, 30	20, 30, 31, 10, 30, 35, 15, 15, 20, 20, 35
30 хв.	Корінці, мм	55, 20, 20, 15, 20, 20, 35	60, 70, 45, 85, 45, 45, 45	40, 70, 45, 40, 70, 60, 85, 50, 35, 60, 65, 55
	Стебла, мм	20, 25, 20, 20, 20, 13, 18, 15	35, 25, 20, 35, 50, 30, 30	20, 15, 40, 32, 20, 11, 43, 23, 30

Максимальні значення середньої довжини корінців та стебел *Lactuca sativa L.* відповідають мінімальним залишковим концентраціям іонів Ni^{2+} при застосуванні СТБ-КМ і за своєю довжиною відповідають значенням довжин корінців та стебел в контрольних зразках: середнє відхилення Δ відповідно, для корінців складає 12,5% (максимальне допустиме відхилення не токсичного середовища до 25%), для стебел складає 9,4% (максимальне допустиме відхилення не токсичного середовища до 25%) (рис.4.9).

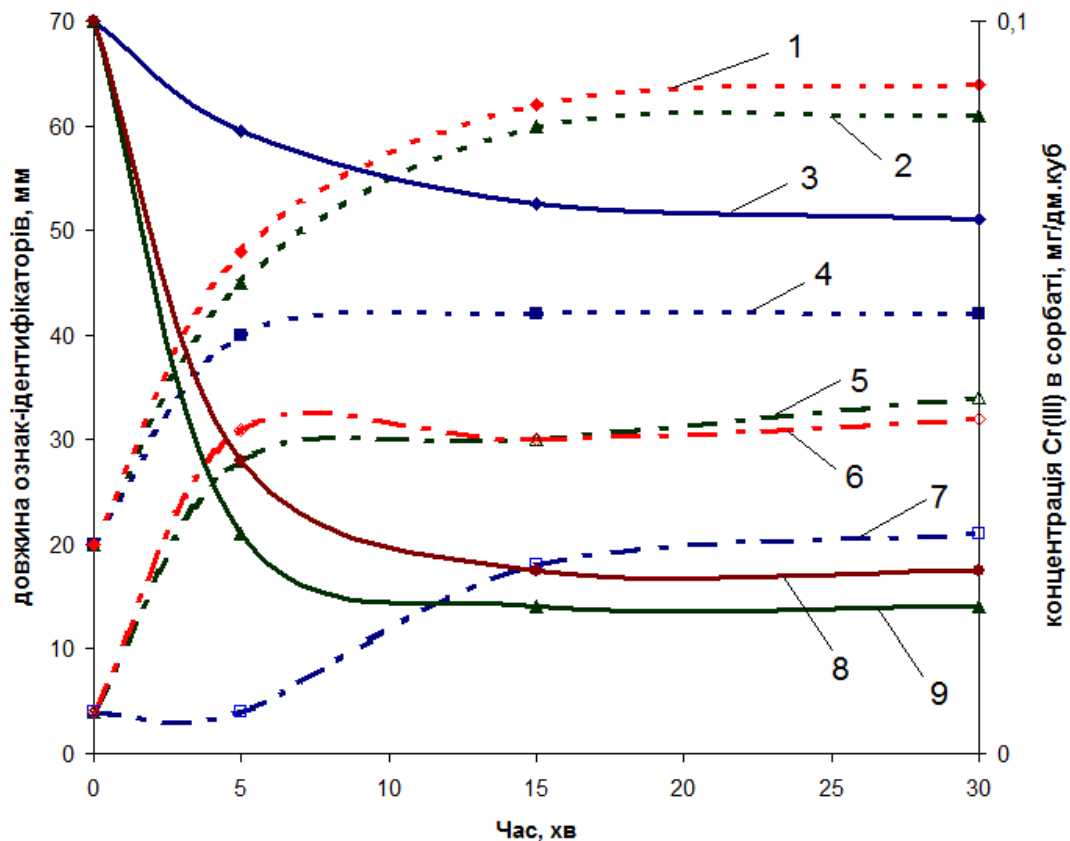


Рис.4.9. Зміна довжини корінців (1, 2, 4) та стебел (5, 6, 7) тест-об'єкту *Lactuca sativa* зі зміною концентрації іонів Ni^{2+} в процесі сорбції на СТБ-КМ при різних концентраціях сорбенту: 1, 6, 8 – 40 г/дм³; 2, 5, 9 – 20 г/дм³; 3, 4, 7 – 5 г/дм³

У таблиці Г.7 Додатку Г наведені зведенні дані результати тесту Колмагорова-Смирнова для показників біотестування стічної води, очищеної від іонів Ni^{2+} за допомогою СТБ-КМ при різних концентраціях сорбенту.

Методика експериментальних дослідження біотестування стічної води, очищеної від іонів Cr^{3+} на тест-об'єкті *Lactuca sativa L.* передбачала приготування вихідного розчину масовою концентрацією іонів Cr^{3+} $0,1 \text{ мг/дм}^3$, внесення наважки СТБ-КМ в кількості 5, 20 та 40 г/дм^3 . Відбір проб води проводився кожні 5 хв. у продовж 30 хв. сорбційного очищення. Результати біотестування на пробах води наведені в таблиці 4.12.

Таблиця 4.12

Результати біотестування проб стічної води очищеної від іонів Cr^{3+} за допомогою СТБ-КМ на тест-об'єкті *Lactuca sativa L.*

Умови відбору	Ознака-ідентифікатор	Значення		
		Наважка сорбенту		
Контроль	Корінці, мм	35, 50, 55, 60, 60, 45, 65, 70, 45, 55		
	Стебла, мм	35, 45, 35, 55, 20, 20, 15, 20, 20, 35		
Без очищення	Корінці, мм	22, 12, 25, 25, 15, 25, 10, 20, 22		
	Стебла, мм	0, 8, 4, 0, 5, 5, 5, 3, 8		
Час очищення	Ознака-ідентифікатор	Наважка сорбенту		
		5 г/дм^3	20 г/дм^3	40 г/дм^3
5 хв.	Корінці, мм	20, 15, 7, 5, 15, 30, 20, 20	50, 40, 15, 25, 50, 55, 55, 65, 60, 55, 15, 15	15, 25, 50, 55, 55, 65, 60, 55, 15, 15
	Стебла, мм	15, 15, 15, 10, 2, 5, 5, 0, 5, 3, 10	30, 40, 30, 45, 40, 10, 18, 20, 15, 35, 20, 40	35, 45, 35, 55, 20, 20, 15, 20, 20
15 хв.	Корінці, мм	20, 20, 25, 15, 15, 25, 20	50, 40, 15, 25, 50, 55, 55, 65, 60, 55	55, 35, 20, 15, 40, 60, 50, 55
	Стебла, мм	10, 2, 2, 15, 12, 35, 10, 12, 25	20, 50, 25, 25, 45, 25, 30, 45	32, 12, 35, 35, 15, 25, 30, 20, 22
30 хв.	Корінці, мм	30, 25, 15, 15, 7, 2, 15, 25	60, 20, 50, 25, 25, 45, 25, 30, 45	50, 40, 15, 25, 50, 55, 55, 65
	Стебла, мм	15, 15, 15, 10, 15, 35	20, 20, 25, 15, 15, 25, 20, 45, 40	30, 15, 15, 45, 40, 30, 30, 30

Максимальні значення середньої довжини корінців та стебел *Lactuca sativa* L. відповідають мінімальним залишковим концентраціям іонів Cr^{3+} при застосуванні СТБ-КМ і за своєю довжиною відповідають значенням довжин корінців та стебел в контрольних зразках: середнє відхилення Δ відповідно, для корінців складає 14% (максимальне допустиме відхилення не токсичного середовища до 25%), для стебел складає 11,5% (максимальне допустиме відхилення не токсичного середовища до 25%) (рис.4.10).

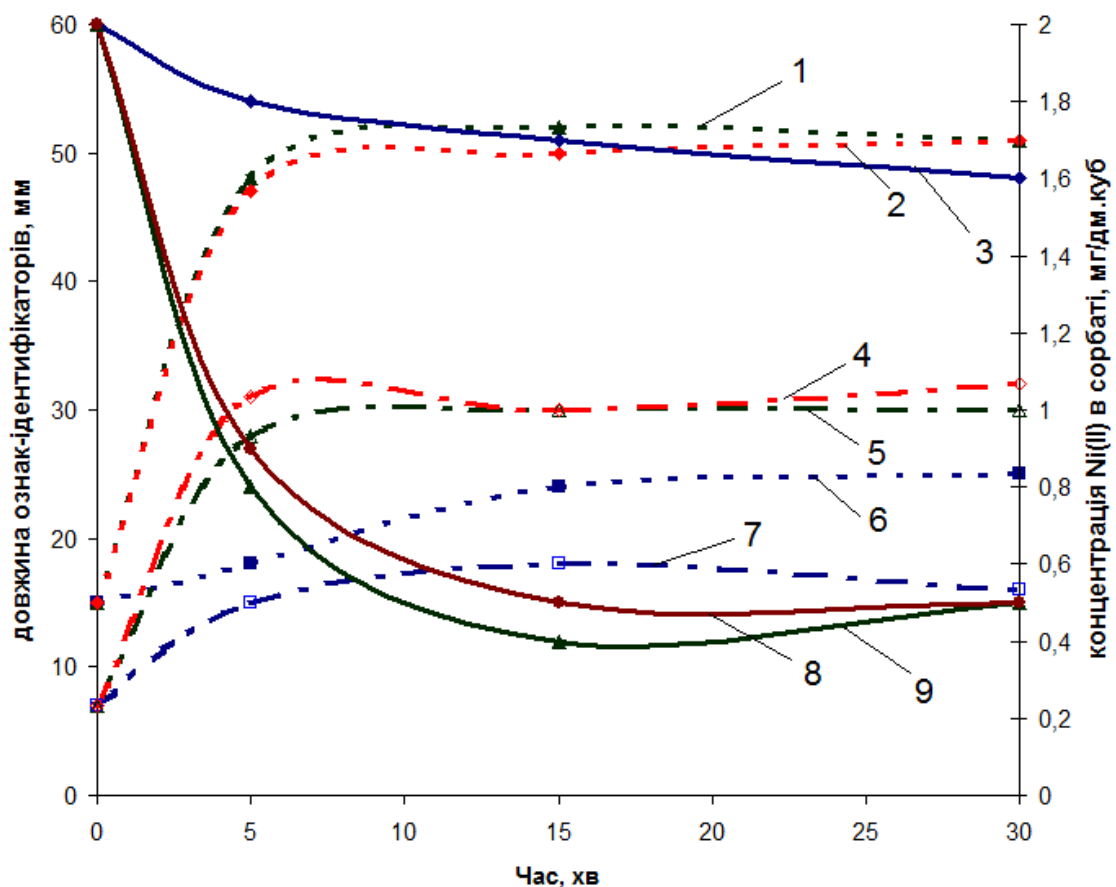


Рис.4.10. Зміна довжини корінців (1, 2, 6) та стебел (4, 5, 7) тест-об'єкту *Lactuca sativa* зі зміною концентрації іонів Cr^{3+} в процесі сорбції на СТБ-КМ при різних концентраціях сорбенту: 1, 5, 9 – 20 г/дм³; 2, 4, 8 – 40 г/дм³; 3, 6, 7 – 5 г/дм³

В таблиці Г.8 Додатку Г представлені зведенні дані результати тесту Колмагорова-Смирнова для показників біотестування стічної води, очищеної від іонів Cr^{3+} за допомогою СТБ-КМ при різних концентраціях сорбенту (у всіх випадках для статистики Z Колмогорова-Смирнова рівень значимості $P > 0,1$).

4.3. Кореляційно-регресійний аналіз зв'язку між зміною відносного екологічного ризику та змінами індикаційних ознак у тест-об'єктів

На основі кореляційно-регресійного аналізу встановлено тісноту зв'язку між зміною відносного екологічного ризику застосування глини спонділової зеленої і суглинку темно-бурого для очищення стічних вод та змінами індикаційних ознак у тест-об'єктів *Allium cepa L.* та *Lactuca sativa L.* (табл. 4.13).

Таблиця 4.13

Коефіцієнти кореляції рівня екологічного ризику та індикаційних ознак тест-об'єктів

Компонент	Сорбент	Індикаційні ознаки тест-об'єктів		
		<i>Allium cepa L.</i>		<i>Lactuca sativa L.</i>
		Корінці	Корінці	Стебла
Ni ²⁺	ГСЗ	-0,623	-0,910	-0,885
	СТБ-КМ	-0,826	-0,968	-0,938
Cr ³⁺	ГСЗ	-0,757	-0,952	-0,909
	СТБ-КМ	-0,633	-0,978	-0,905

Оцінку тісноти кореляційних зв'язків проведено у відповідності до Шкали Чеддока (табл. 4.14) [130]:

Таблиця 4.14

Системологічні критерії кореляційних зв'язків (Шкала Чеддока)

Абсолютне значення, τ	Тіснота (сила) кореляційного зв'язку
менше 0,3	слабка
від 0,3 до 0,5	помірна
від 0,5 до 0,7	помітна
від 0,7 до 0,9	висока
більше 0,9	досить висока

Розраховані коефіцієнти кореляції вказують на сильний зв'язок при застосуванні *Lactuca sativa L.* (середня значення коефіцієнту кореляції τ складає

-0,91 для стебел та -0,95 – для корінців) та достатню тісноту зв'язку для тест-об'єкту *Allium cepa L.* (середня значення коефіцієнту кореляції τ складає -0,67). При цьому слід відзначити, що чутливість до токсикантів корінців у порівнянні із стеблами тест-об'єкту *Lactuca sativa L.* більш висока, що зумовлює більш щільний зв'язок. Результати кореляційно-регресійного аналізу дозволяють прогнозувати зміну екологічного ризику процесу очищення стічних вод від іонів хрому (III) та нікелю (II) глинистими сорбентами в залежності від типу сорбенту та результатів біотестування.

Висновки до розділу 4

1. Встановлено зниження екологічного ризику в процесах сорбційного очищення стічної води від іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} при застосуванні глини спонділової зеленої та суглинку темно-бурого та їх модифікованих форм. Одержано зниження екологічного ризику відносно початкових умов для: ГСЗ в процесі очищення стічної води від іонів Ni^{2+} в 6,5 разів; ГСЗ в процесі очищення стічної води від іонів Cr^{3+} в 20 разів; СТБ-КМ в процесі очищення стічної води від іонів Ni^{2+} в 4 рази; СТБ-КМ в процесі очищення стічної води від іонів Cr^{3+} в 6 разів.

В результаті очищення значення екологічного ризику досягає прийняттого рівня для: ГСЗ в процесі очищення стічної води від іонів Ni^{2+} ($R = 0,00074$); ГСЗ в процесі очищення стічної води від іонів Cr^{3+} ($R = 0,00042$); СТБ-КМ в процесі очищення стічної води від іонів Ni^{2+} ($R = 0,00077$); СТБ-КМ в процесі очищення стічної води від іонів Cr^{3+} ($R = 0,00080$).

2. Якісна оцінка токсичності на основі біотестування за допомогою тест-об'єктів *Allium cepa L.* та *Lactuca sativa L.* підтвердила безпечність використання глини спонділової зеленої та суглинку темно-бурого як сорбентів іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} в процесах сорбційного очищення виробничих стічних вод. Максимальні значення середньої довжини корінців *A. cepa L.* відповідають мінімальним залишковим концентраціям іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} при застосуванні ГСЗ і за своєю довжиною відповідають значенням довжини корінців в контрольних зразках: середнє

відхилення Δ відповідно, складає 12,5 та 8,4% (максимальне допустиме відхилення не токсичного середовища до 25%). Максимальні значення середньої довжини корінців та стебел *Lactuca sativa L.* відповідають мінімальним залишковим концентраціям іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} при застосуванні ГСЗ і за своєю довжиною відповідають значенням довжин корінців та стебел в контрольних зразках: середнє відхилення Δ відповідно, для корінців складає 12% (максимальне допустиме відхилення не токсичного середовища до 25%), для стебел складає 9,4% (максимальне допустиме відхилення не токсичного середовища до 25%).

Максимальні значення середньої довжини корінців *A. sepa L.* відповідають мінімальним залишковим концентраціям іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} при застосуванні СТБ-КМ і за своєю довжиною відповідають значенням довжин корінців в контрольних зразках: середнє відхилення Δ відповідно, складає 6,8 та 9,5% (максимальне допустиме відхилення не токсичного середовища до 25%). Максимальні значення середньої довжини корінців та стебел *Lactuca sativa L.* відповідають мінімальним залишковим концентраціям іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} при застосуванні СТБ-КМ і за своєю довжиною відповідають значенням довжин корінців та стебел в контрольних зразках: середнє відхилення Δ відповідно, для корінців складає 12,5% (максимальне допустиме відхилення не токсичного середовища до 25%), для стебел складає 9,4% (максимальне допустиме відхилення не токсичного середовища до 25%).

3. На основі кореляційно-регресійного аналізу встановлено тісноту зв'язку між зміною відносного екологічного ризику застосування глини спонділової зеленої і суглинку темно-бурого для очищення стічних вод та змінами індикаційних ознак у тест-об'єктів *Allium sepa L.* та *Lactuca sativa L.*

Розраховані коефіцієнти кореляції вказують на сильний зв'язок при застосуванні *Lactuca sativa L.* (середня значення коефіцієнту кореляції τ складає -0,91 для стебел та -0,95 – для корінців) та достатню тісноту зв'язку для тест-об'єкту *Allium sepa L.* (середня значення коефіцієнту кореляції τ складає -0,67). При цьому чутливість до токсикантів корінців у порівнянні із стеблами тест-об'єкту *Lactuca sativa L.* більш висока, що зумовлює більш щільний зв'язок.

РОЗДІЛ 5

ПРАКТИЧНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ ГЛИНИСТИХ СОРБЕНТІВ В ПРОЦЕСАХ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД ІОНІВ Cr^{3+} ТА Ni^{2+}

З метою впровадження технології собційного очищення стічних вод від іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} за допомогою ГСЗ і СТБ та їх модифікованих форм на виробничих підприємствах, у тому числі авіаційної галузі, що експлуатують традиційні реагентні способи осадження важких металів постає необхідність встановлення основних параметрів та режимів роботи обладнання. Встановлення основних технологічних етапів застосування дозволяє визначити собівартість застосування даної технології та її економічну доцільність у порівнянні з існуючою.

5.1. Розрахунок параметрів відстійника періодичної та безперервної дії при застосуванні глинистих сорбентів для очищення стічних вод від іонів Cr^{3+} та Ni^{2+}

Заміна в процесі доочищення стічних вод від іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} процедури додавання реагентів на введення глинистих сорбентів спонукає до впровадження процесів відстоювання, а відповідно і до перерахунку норм часу очищення.

При розрахунках враховується необхідність розділення неоднорідної системи за допомогою відстійника періодичної та безперервної дії, що дозволяє порівняно просто при малих енергетичних витратах зробити попереднє розділення суспензій за рахунок гравітаційних сил.

Основні умови розділення у відстійниках такі:

- час осідання частинок в апараті повинен бути меншим або дорівнювати часу перебування середовища в ньому;
- лінійна швидкість руху потоку середовища в апараті повинна бути дещо меншою від швидкості осідання малих частинок у ньому для того, щоб потік не виносив із собою частинок, що осідають.

Розрахунок швидкості осідання частинок w_0 зразків ГСЗ та СТБ проводиться за формулою [140]:

$$w_0 = \frac{Re_0 \cdot \mu}{d_{\text{ч}} \cdot \rho_c} \quad (5.1)$$

де μ – динамічна в'язкість рідини, м/с^2 ;

$d_{\text{ч}}$ – розмір фракцій сорбенту, м;

ρ_c – густина середовища, кг/м^3 .

При цьому враховується:

а) практична швидкість осідання часток сорбційного матеріалу становить:

$$w_{0\text{п}} = 0,5 \cdot w_0;$$

б) швидкість осідання несферичних часток менша, ніж сферичних, і це враховувалось за допомогою коефіцієнта сферичності ψ , тобто $w'_{0\text{п}} = \psi \cdot w_{0\text{п}}$.

Розподіл швидкості осідання глинистого сорбенту за фракціями для ГСЗ та СТБ наведений на рис. 5.1.

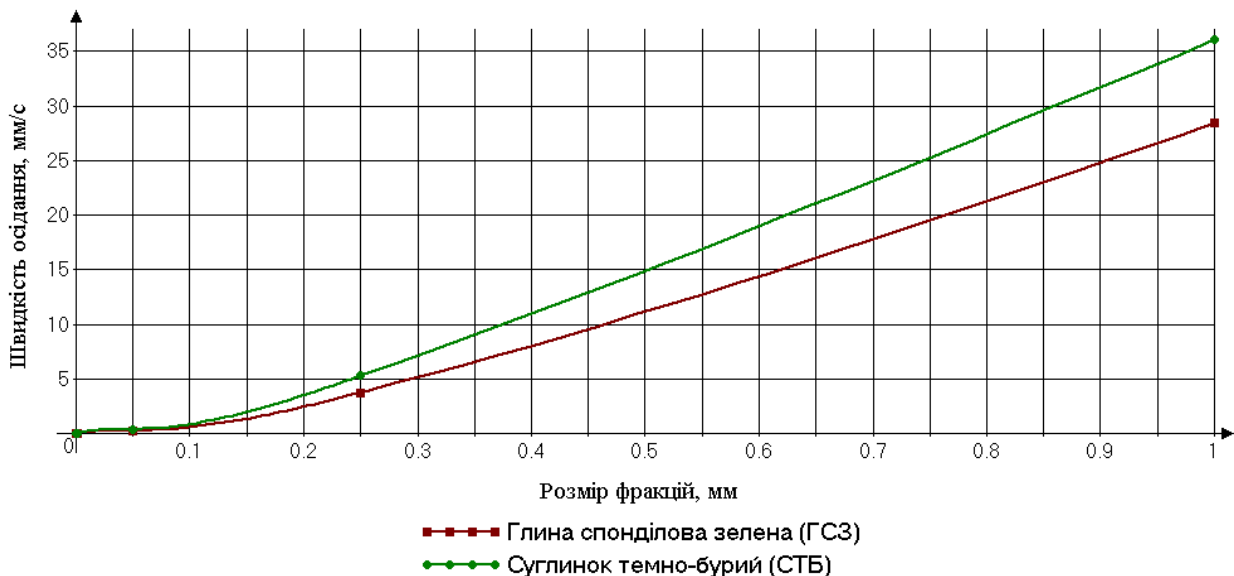


Рис. 5.1. Розподіл швидкості осідання глинистого сорбенту за фракціями для ГСЗ та СТБ

Час перебування потоку середовища $\tau_{\text{пр}}$, що очищується в апараті складає [140]:

$$\tau_{\text{пр}} = \frac{L}{W}, \quad (5.2)$$

де L – довжина апарату, м;

W – лінійна швидкість руху рідини в апараті, м/с.

Максимальний час осідання частинок τ_{oc} у відстійнику дорівнює:

$$\tau_{oc} = \frac{H}{w'_{0п}} \quad (5.3)$$

де H – висота проточної частини апарату, м;

$w'_{0п}$ – швидкість осідання несферичних часток, м/с.

На практиці час перебування рідини, що очищується у апараті більша, ніж швидкість осідання, тому доречно для мінімальних умов прийняти рівність:

$$\frac{L}{W} = \frac{H}{w'_{0п}}, \quad (5.4)$$

Таким чином, об'ємна продуктивність відстійника V_c для потоку рідини, що розділяється, розраховується за формулою:

$$V_c = B \cdot H \cdot W, \quad (5.5)$$

де B – ширина проточної частини апарату, м.

З урахуванням допустимої швидкості потоку розрахунок продуктивності відстійника періодичної дії проводиться за формулою:

$$V_c = w'_{0п} \cdot B \cdot L. \quad (5.6)$$

З формули (5.6) видно, що об'ємна продуктивність відстійника залежить від швидкості осідання та площі осідання і не залежить від його висоти. Цей важливий висновок дозволяє застосовувати на практиці компактні багатополічні відстійники з великою загальною площею осідання в одиниці об'єму апарату, або експлуатувати багатоярусні вертикальні відстійники.

З урахуванням необхідності розділення твердої і рідкої фаз та заданим кінцевим вмістом твердої фази в проясненій рідині у відстійнику безперервної дії площа осадження буде дорівнювати площі перерізу відстійника:

$$F_0 = \frac{G_c \cdot (1 - \frac{x_c}{x_0})}{w'_{0п} \cdot \rho}, \quad (5.7)$$

де F_0 – площа відстійника періодичної дії, м²;

G_c – витрати суспензії, кг/с;

x_c – концентрація твердої фракції у суспензії, кг/кг;

x_0 - концентрація твердої фракції у вологому осаді, кг/кг.

Даний розрахунок дозволить обрати відстійник згідно з розрахунковою площею відстоювання та у відповідності до стандартних типорозмірів апаратів.

Підібраний таким чином відстійник дозволить забезпечити якісні умови проведення технологічного процесу очищення стічних вод на підприємстві за допомогою досліджуваний глинистих сорбентів.

5.2. Утилізація відпрацьованих сорбентів після очищення стічних вод від іонів Cr^{3+} та Ni^{2+}

Підвищення екологічної безпеки при очищенні стічних вод від важких металів за допомогою сорбентів, зокрема природних глинистих матеріалів, вимагає забезпечення екологічно безпечної утилізації відходів очистки разом із надійною фіксацією забруднюючих речовин, без можливості вторинного забруднення навколишнього середовища. У наш час питаннями утилізації шламів гальванічних виробництв займається низка вчених – Генцер І. В., Зубарева Г. І., Скручинська Ж. В., Кривенко П. В., Лавриненко Л. В. У роботах [133-137] відмічаються основні критерії, які багато в чому визначають вибір методу утилізації або захоронення небезпечних відходів, а саме:

- ефективність методу з урахуванням забезпечення екологічної безпеки кінцевих продуктів утилізації чи знешкодження;
- економічна ефективність та доцільність методу;
- взаємозв'язок та взаємне доповнення вибраних технологічних рішень утилізації, знешкодження чи захоронення.

Серед досить великого переліку таких методів одним з найбільш простих і надійних засобів знешкодження та захоронення небезпечних відходів є їх депонування у процесі виробництва будівельних матеріалів (бетону, кераміки тощо). В основу методу покладено введення небезпечних відходів до сировинної суміші під час виробництва будівельних матеріалів.

Забезпечення надійної фіксації небезпечних добавок досягається внаслідок фізико-хімічних процесів, що відбуваються при твердінні таких матеріалів, при цьому токсичні складові відходів «затискуються» у будівельному конгломераті. Кількість небезпечних відходів, що депонуються, у таких випадках визначається з розрахунку забезпечення необхідних фізико-хімічних характеристик та максимальної екологічної безпеки матеріалів, що отримуються. У зв'язку з цим кількість небезпечних відходів суміші не має перевищувати 3 – 5 % [138].

До рішень, що дозволяють знешкоджувати небезпечні відходи методом депонування, належить технологія їх омонолічування. Як відомо, омонолічування здійснюється за рахунок використання високоміцних в'язучих, фізико-хімічні процеси в яких забезпечують зв'язування основних токсичних компонентів відходів у нерозчинні силікатні та алюмосилікатні утворення, а самі в'язучі завдяки своїм специфічним властивостям забезпечують необхідну непроникність системи та її довговічність.

В основу запропонованої в роботі технології знешкодження та поховання неорганічних токсичних відходів покладено методи використання шлаколузних бетонів. Застосування шлаколузних бетонів зумовлено їхніми особливими властивостями, які полягають:

- у зв'язуванні токсичних складових відходів та забруднених ґрунтів у нерозчинні силікатні та алюмосилікатні новоутворення;

- наявності в складі новоутворень бетону цеолітних фаз типу анальциму, що виступають у ролі молекулярних сит та забезпечують затиснення у своїй тривимірній алюмосилікатній решітці токсичних складових;

- високій довговічності та корозійній стійкості бетонних виробів, що дозволяє максимально знизити можливість вимивання токсичних компонентів відходів у навколишнє середовище;

- можливості застосування в бетонах дрібних заповнювачів з підвищеною дисперсністю (дрібні піски, супіски, суглинки тощо) з вмістом глинистих частинок до 5 % та пилюватих до 20 % [138].

Отже, застосування шлаколуужних бетонів для знешкодження небезпечних відходів методом депонування, особливо тих, що містять важкі метали (шлами гальванічного виробництва, забруднені ґрунти тощо), зумовлено передусім можливістю їх зв'язування в нерозчинні силікати та алюмосилікати, що робить можливим подальше використання бетонних конструкцій у будівельних спорудах.

5.2.1. Експериментальні дослідження депонування осадів відпрацьованих сорбентів

На основі аналізу науково-технічної інформації [133-137, 141-142] були проведені експериментальні дослідження щодо фіксації іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} у будівельних сумішах. Для цього використовувався портландцемент марки М400Д та пісок відповідно ДСТУ Б В.2 7-32-95 «Будівельні матеріали. Пісок щільний природний для будівельних матеріалів, виробів, конструкцій і робіт» [139].

Стандарт України ДСТУ Б В.2.7-176:2008 «Будівельні матеріали. Суміші бетонні та бетон. Загальні технічні умови» в пп. 5.2.3.3 встановлює, що до 5% заповнювача (піску за ДСТУ Б В.2 7-32-95) може бути замінено на піщано-пилувату суміш, з фракцією до 1,25 мм (розмір отворів сита) – 5-45% (для бетону щільної структури) та 0-20% (для силікатних каменів, цегли інших пресованих виробів); до 0,63 мм – 20-70% і 5-60% відповідно. Максимально допустимий вміст пиловидних і глинистих часток розміром менше 0,05 мм, у щільних пісках всіх видів, у % за масою: - для бетонів спеціального призначення, транспортного будівництва, для гідротехнічних споруд із змінним рівнем води для напірних труб – 2, у тому числі глини у грудках – 0,25; - для важких конструкційних і заповнювача щільних силікатних бетонів, для гідротехнічних споруд надводної зони та безнапірних труб – 3, у тому числі глини у грудках – 0,35; - для ніздрюватих бетонів бетону гідротехнічних споруд підводної і внутрішньої зон – 5, у тому числі глини у грудках – 0,5; - для розчинів і дорожньо-будівельних робіт 7, у тому числі глини у грудках – 0,5; - для компонента в'язучого щільних силікатних бетонів – 15; - для силікатних каменів цегли та інших дрібноштучних пресованих виробів – 20.

Всі досліджувані зразки квадратної форми із стороною 35 мм виготовлялися з суміші компонентів цементу і піску у співвідношеннях 1:3 відповідно. Для збереження технологічних властивостей будівельної суміші 5 % заповнювача були замінені на відпрацьовані сорбенти забруднені іонами хрому та нікелю – глину спонділову-зелену та суглинок темно-бурий, а також глину спонділову-зелену та суглинок темно-бурий активовані 10 % розчином сірчаної кислоти. Аналогічно були виготовлені контрольні зразки із додаванням невідпрацьованих глинистих матеріалів. Твердіння зразків відбувалося протягом 5 діб в лабораторних умовах при відносній вологості повітря 60-80% та температурі 18-24 °С.

Для дослідження процесу вимивання іонів металів досліджувані зразки поміщались у скляну ємність з дистильованою водою (співвідношення за масою 1:20). Контрольні вимірювання на вміст іонів металів здійснювався кожні 24 години у продовж тижня. В якості контрольних були обрані зразки без внесення досліджуваних сорбентів (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

Результати десорбції іонів Cr³⁺ та Ni²⁺ з контрольних зразків будівельної суміші

№ зразка	Композиція та/або заповнювач	Компоненти будівельної суміші	Концентрація іонів металів в дистильованій воді після десорбції, мг/дм ³	
			Cr ³⁺	Ni ²⁺
1	Пісок та цемент	Будівельна суміш отримана поєднанням 17 г – цементу, 51 г – піску	≤ 0,03	-
2	СТБ	Будівельна суміш отримана поєднанням 17 г – цементу, 48,45 г – піску, 2,55 г – відпрацьованого природного сорбенту	-	-
3	ГСЗ		≤ 0,02	-
4	СТБ-КМ (10% H ₂ SO ₄)		≤ 0,03	-
5	ГСЗ-КМ (10% H ₂ SO ₄)		≤ 0,02	-

Отримані результати свідчать про початкову присутність сторонніх домішок в будівельних матеріалах допустимих концентраціях, що не перевищують ГДК і, що було враховано у подальших дослідженнях.

Для приготування заповнювачів для бетону використовувались відпрацьовані глинисті матеріали після очищення хром- та нікельвмісних стічних вод з промивних ванн гальванічного цеху ДП «Завод 410 ЦА». Результати наведені в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2

Десорбція іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} з будівельної суміші

№ зразка	Місце відбору проби	Характеристика зразка	Компонент дослідження	Концентрація компонента в дистильованій воді після десорбції, мг/л
1	Лінія нікелювання, ванна промивки	Цемент + пісок + ГСЗ (5%)	Ni^{2+}	-
2		Цемент + пісок + СТБ (5%)		-
3		Цемент + пісок + СТБ-КМ активований 10% H_2SO_4 (5%)		-
4	Лінія хромування, ванна промивки 1-ої	Цемент + пісок + ГСЗ (5%)	Cr^{3+}	$\leq 0,02$
5		Цемент + пісок + СТБ (5%)		$\leq 0,02$
6		Цемент + пісок + СТБ-КМ активований 10% H_2SO_4 (5%)		$\leq 0,02$
7	Лінія хромування, ванна промивки 2-ої	Цемент + пісок + ГСЗ (5%)	Cr^{3+}	$\leq 0,02$
8		Цемент + пісок + ГСЗ активована 10% H_2SO_4 (5%)		$\leq 0,03$
9		Цемент + пісок + СТБ-КМ активований 10% H_2SO_4 (5%)		$\leq 0,02$

Оскільки незначна десорбція відбувається вже у контрольних зразках будівельної суміші ($\leq 0,02$ мг/л), можна вважати, що вимивання іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} із будівельної суміші з відпрацьованими сорбентами у всіх зразках не відбувається. Це

свідчить про можливість утилізації відпрацьованих сорбентів у будівельних сумішах на основі цементу при виготовленні поребриків тротуару чи тротуарної (необлицювальної) плитки.

5.2.2. Експериментальні дослідження моделювання впливу навколишнього середовища при експлуатації виробів із депонуваними осадами відпрацьованих сорбентів

З метою моделювання природних процесів, що відбуваються при експлуатації будівельних виробів на основі бетонних сумішей із введеними до них відпрацьованими глинистими сорбентами, були проведені експериментальні дослідження по вимиванню іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} у водних розчинах зі змінними температурами та водневим показником рН. В якості агресивних середовищ використовувалася експериментальні моделі: «кислий дощ» (розчин сірчаної кислоти H_2SO_4 з рН = 4,0) та «лужний ґрунт» (розчин NaOH з рН = 8). Моделі «кислий дощ» та «лужний ґрунт» дозволили дати оцінку потенційної небезпеки міграції важких металів із будівельних виробів у водно-грунове середовище. Результати дослідження наведені в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3

Десорбція хрому та нікелю з будівельної суміші при змінному рН середовища (моделі: «кислий дощ», рН=4; «лужний ґрунт», рН=8)

№ зразка	Компонент, що визначається	Характеристика зразка	Концентрація компонента при змінних значеннях рН, мг/дм ³	
			рН = 4,0	рН = 8,0
1	Ni^{2+}	Цемент + пісок + ГСЗ (5%)	-	≤ 0,02
2		Цемент + пісок + СТБ-КМ (5%)	-	≤ 0,02
3		Цемент + пісок + СТБ-КМ активований 10% H_2SO_4 (5%)	-	≤ 0,02
4	Cr^{3+}	Цемент + пісок + ГСЗ (5%)	≤ 0,02	≤ 0,02

Закінчення таблиці 5.3

1	2	3	4	5
5	Cr ³⁺	Цемент + пісок + СТБ (5%)	≤ 0,02	≤ 0,02
6		Цемент + пісок + СТБ-КМ активований 10% H ₂ SO ₄ (5%)	≤ 0,02	≤ 0,02
7		Цемент + пісок + ГСЗ (5%)	≤ 0,02	≤ 0,02
8		Цемент + пісок + ГСЗ-КМ активована 10% H ₂ SO ₄ (5%)	≤ 0,02	≤ 0,02
9		Цемент + пісок + СТБ-КМ активований 10% H ₂ SO ₄ (5%)	≤ 0,02	≤ 0,02

За результатами експерименту встановлено, що у всіх зразка при зміні реакції середовища рН швидкість міграції іонів Cr³⁺ та Ni²⁺ залишається не змінною.

Досліджено вплив змінних температур водного середовища, що імітує теплу пору року, а саме +5⁰С, +20⁰С та +45⁰С на інтенсивність вимивання іонів важких металів із зразків (табл. 5.4).

Таблиця 5.4

Десорбція іонів Cr³⁺ та Ni²⁺ з досліджуваних зразків при змінній температурі водного середовища

№ зразка	Компонент, що визначається	Характеристика зразка	Концентрація компонента при змінних значеннях температури, мг/дм ³		
			+ 5 ⁰ С	+ 20 ⁰ С	+45 ⁰ С
1	2	3	4	5	6
1	Ni ²⁺	Цемент + пісок + ГСЗ (5%)	-	-	-
2		Цемент + пісок + СТБ (5%)	-	-	-
3		Цемент + пісок + СТБ-КМ активований 10% H ₂ SO ₄ (5%)	-	-	-
4	Cr ³⁺	Цемент + пісок + ГСЗ (5%)	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,02
5		Цемент + пісок + СТБ (5%)	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,02
6		Цемент + пісок + СТБ-КМ активований 10% H ₂ SO ₄ (5%)	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,02

Закінчення таблиці 5.4

1	2	3	4	5	6
7	Cr ³⁺	Цемент + пісок + ГСЗ (5%)	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,02
8		Цемент + пісок + ГСЗ-КМ активована 10% H ₂ SO ₄ (5%)	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,02
9		Цемент + пісок + СТБ-КМ активований 10% H ₂ SO ₄ (5%)	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,02

З отриманих даних очевидно, що в різних середовищах і різних температурних умовах швидкість міграції іонів Cr³⁺ та Ni²⁺ з будівельних сумішей на основі цементу залишається не змінною і, як наслідок, забезпечує надійне та екологічно безпечне захоронення осадів сорбентів після процесу сорбції. При дослідженні кінетики вимивання іонів нікелю зі зразків №1-3 у середовищі з рН=8 спостерігається незначна міграція металу у водний розчин, яка і за таких умов не перевищує ГДК і не становить небезпеки для навколишнього середовища.

5.3. Еколого-економічний аналіз застосування глинистих сорбентів для очищення стічних вод від іонів Cr³⁺ та Ni²⁺

Технологія нейтралізації стічних вод на існуючих локальних системах реагентного очищення передбачає:

- підкислення стічної води до рН=4..6 з додаванням розчину 36%-ої сірчаної кислоти (H₂SO₄);
- очищення води методом вапнування розчином вапнякового молока (CaO) в реакторі-нейтралізаторі;
- освітлення вапняково-коагульованої води на насипних вугільних фільтрах, завантажених антрацитовою крихтою.

5.3.1. Вартість традиційної технології нейтралізації стічних вод

Для очищення 1 м³ стічної води згідно технічного регламенту нейтралізації кислотного стоку дільниці промивання деталей гальванічної лінії хромування

ДП «Завод 410ЦА» застосовується 1,2 кг негашеного вапна ринковою вартістю від 3 до 8 грн./кг. Отже, загальна вартість нейтралізації вапном P_v становить:

$$P_v = 8 \text{ грн./кг} \times 1,2 \text{ кг} = 9,6 \text{ грн./м}^3.$$

Для попереднього зниження рН 1 м³ стічної води застосовується сірчана кислота концентрацією 36% ринковою вартістю 50 грн./л у співвідношеннях 1:1000 літрів стічної води. Отже, загальна вартість витрати кислоти P_k на 1 м³ стічної води становить:

$$P_k = 50 \text{ грн./л} \times 1 \text{ м}^3 = 50 \text{ грн./м}^3.$$

Доочищення стічної води після етапу нейтралізації від зважених дрібнодисперсних частинок здійснюється на механічних насипних фільтрах, завантажених антрацитовою крихтою (ринкова вартість 2500-3000 грн./т) у співвідношенні 0,035 кг на очищення 1 м³ стічної води. Отже, вартість стадії доочищення P_d становить:

$$P_d = 0,035 \text{ кг} \times 1 \text{ м}^3 \times 3 \text{ грн./кг} = 0,11 \text{ грн./м}^3$$

Наступний етап очищення стічної води передбачає захоронення шламу отриманого після нейтралізації на спецполігоні промислових відходів. Контрактна вартість вивезення та захоронення шламу становить 7,72 грн./кг. Орієнтовна маса шламу, що утворюється після етапу нейтралізації 1 м³ стічної води становить 1,25 кг. Отже, можна прийняти, що загальна вартість етапу поводження з відходами очищення P_z становить:

$$P_z = 7,72 \text{ грн./кг} \times 1,25 \text{ кг} = 9,65 \text{ грн./м}^3.$$

Таким чином, при сумарній добовій витраті стічної води з лінії промивки деталей у 24 м³/добу, сумарні витрати $P_{\text{сум}}$ складають:

$$P_{\text{сум}} = (9,6 \text{ грн./м}^3 + 50 \text{ грн./м}^3 + 0,11 \text{ грн./м}^3 + 9,65 \text{ грн./м}^3) \times 24 \text{ м}^3/\text{добу} = 1664,64 \text{ грн./добу}$$

5.3.2. Витрати на доочищення стічної води від іонів важких металів за допомогою глинистих сорбентів

Проведені дослідження дозволили визначити найбільш доцільні та оптимальні співвідношення сорбентів та процедуру їх модифікації. Співвідношення твердої та

рідкої фази не більше 1:50. Середня вартість глинистих сорбентів складає 85 грн./т, загальна вартість сорбенту для очищення 1 м^3 стічної води P_c складатиме:

$$P_c = 0,085 \text{ грн./кг} \times 20 \text{ кг/м}^3 = 1,7 \text{ грн./м}^3.$$

Процес модифікації сорбентів передбачає обробку сорбентів 10%-им водним розчином сірчаної кислоти. Вартість очищення 1 м^3 стічної води за допомогою модифікованих сорбентів P_{mc} складає:

$$P_{mc} = 0,085 \text{ грн./кг} \times 20 \text{ кг/м}^3 \times 13,89 \text{ грн./кг} = 23,6 \text{ грн./м}^3.$$

Затрати на транспортування при даних умовах відсутні, адже, основним постачальником сорбентів є процес аерозольного газодинамічного суспензійного очищення поверхонь елементів та деталей конструкцій авіаційної техніки на досліджуваному підприємстві.

Також відсутні затрати на захоронення шламу після процесу очищення: відпрацьований сорбент використовується у будівельних сумішах, що може бути прибутком для підприємства – зменшуються витрати на пісок (до 50 грн./т).

Сумарні витрати на очищення 24 м^3 стічної води очищених за допомогою глинистих сорбентів P_a та їх модифікованих форм P_{ma} складають:

$$P_a = 1,7 \text{ грн./м}^3 \times 24 \text{ м}^3/\text{добу} = 40,8 \text{ грн./добу}$$

$$P_{ma} = 23,6 \text{ грн./м}^3 \times 24 \text{ м}^3/\text{добу} = 566,4 \text{ грн./добу}$$

Отже, собівартість очищення 1 м^3 виробничих стічних вод від іонів важких металів при застосуванні модифікованих глинистих сорбентів знизиться на 66% у порівнянні з існуючою технологією очищення. Річна вартість застосування технології сорбційного очищення за допомогою досліджуваних сорбентів складе:

$$P_{pa} = 365 \text{ діб} \times 566,4 \text{ грн./добу} = 206\,736 \text{ грн./рік}$$

При цьому, річна економія коштів P_e у порівнянні з реагентною технологією складе:

$$P_e = 607\,593,6 \text{ грн./рік} - 206\,736,0 \text{ грн./рік} = 400\,857 \text{ грн./рік}.$$

Висновки до розділу 5

1. Обґрунтовано вибір методу утилізації відпрацьованих сорбентів через їх депонування у будівельних сумішах на основі цементу, який дозволяє зменшити можливість міграції важких металів у системі «вода-грунт», що також сприятиме покращення екологічного стану.

2. Експериментально доведено можливість застосування відпрацьованих сорбентів ГСЗ і СТБ та їх модифікованих форм в якості наповнювачів у будівельних сумішах на основі цементу, без ризику вторинного забруднення довкілля.

3. Встановлено надійність фіксації сорбату у будівельних виробках при впливі змінного кислотно-лужного середовища та зміні додатних температур.

4. Проведено розрахунок економічного ефекту від застосування глинистих сорбентів для очищення стічних вод від іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} у порівнянні з традиційним реагентним методом очищення. Собівартість очищення 1 м^3 виробничих стічних вод від іонів важких металів при застосуванні глинистих сорбентів знизиться на 66% у порівнянні з існуючою технологією очищення. А загальна річна економія коштів при середньодобовому об'ємі стічних вод у 24 м^3 складе 400 857 грн.

ВИСНОВКИ

У дисертації вирішено актуальне науково-практичне завдання підвищення рівня екологічної безпеки очищення виробничих стічних вод від іонів хрому та нікелю шляхом застосування природних глинистих сорбентів. Найбільш важливі наукові та практичні результати, висновки та рекомендації полягають у наступному:

1. Визначено джерела утворення та надходження сполук хрому та нікелю у стічні води промислових підприємств. Проведено аналіз існуючих та перспективних методів вилучення іонів важких металів із стічних вод на промислових підприємствах, визначено їх переваги та недоліки. Результати аналізу стану проблеми дозволили обґрунтувати вибір сорбційного методу очищення з використанням екологічно безпечних природних глинистих сорбентів, що є відходами основного виробництва.

2. Отримано ізотерми адсорбції іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} на глинистих сорбентах глині спонділовій зеленій та суглинку темно-бурому відповідно до моделей Ленгмюра та Фрейндліха, визначено їх тип за класифікацією С.Брунауера. Встановлено значення максимальної сорбційної ємності A_{max} глини спонділової зеленої та суглинку темно-бурому щодо іонів Ni^{2+} , яка складає 0,24 мг/г та 0,17 мг/г відповідно. Сорбційна ємність глини спонділової зеленої щодо іонів Cr^{3+} - 0,045 мг/г, а при застосуванні суглинку темно-бурого – сорбція не спостерігається.

Розраховані коефіцієнти рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха дозволили встановити характер протікання процесу сорбції іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} з утворенням мономолекулярного шару.

3. Отримано залежності сорбції іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} при застосуванні глини спонділової зеленої та суглинку темно-бурого від тривалості контакту. Встановлено, що при сорбції іонів Cr^{3+} та Ni^{2+} на ГСЗ найбільш доцільним є співвідношення «тверда речовина - рідина» 1:50, при цьому максимальне зниження концентрації спостерігається вже на 5 хв. процесу очищення і складає майже 96% та 90,5% відповідно. При збільшенні концентрації сорбенту в рази, ступінь вилучення зростає лише на 2-9%.

Встановлено, що в процесі сорбції іонів Ni^{2+} на СТБ максимальний ступінь очистки становить 87%, а після 30 хв. відбувається стабілізація процесу сорбції, після чого істотного зниження концентрації іонів Ni^{2+} не відбувається.

4. Встановлено зростання сорбційної ємності зразків глинистих сорбентів в результаті їх модифікування шляхом обробки 10%-ою сірчаною кислотою. Встановлено підвищення максимальної сорбційної ємності модифікованих зразків суглинку темно-бурого до 0,06 мг/г та глини спонділової зеленої до 0,062 мг/г по відношенню до іонів Cr^{3+} завдяки штучному розширенню пор та збільшенню питомої поверхні сорбенту. Отримані таким чином модифіковані сорбенти характеризуються більшою сорбційною ємністю по відношенню до іонів Cr^{3+} в порівнянні з природною формою.

Доведено, що обробка зразків глини спонділової зеленої та суглинку темно-бурого 10%-им розчином гідрокарбонату натрію призводить до збільшення максимальної сорбційної ємності до 0,21 та 0,26 мг/г відповідно по відношенню до іонів Ni^{2+} за рахунок переведення сорбентів у Na^+ -форму шляхом декатіонування поверхні сорбенту за рахунок іонного обміну та переходом в розчин іонообмінних катіонів Ca^{2+} . Отримані, таким чином, глинисті сорбенти характеризуються високою сорбційною ємністю по відношенню до іонів Ni^{2+} у порівнянні з природною формою зразків, що забезпечує зменшення витрат сорбентів в процесі очищення стічних вод.

5. Встановлено зниження екологічного ризику в процесах сорбційного очищення стічної води від іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} при застосуванні глини спонділової зеленої та суглинку темно-бурого та їх модифікованих форм. Одержано зниження екологічного ризику відносно початкових умов для: ГСЗ в процесі очищення стічної води від іонів Ni^{2+} в 6,5 разів; ГСЗ в процесі очищення стічної води від іонів Cr^{3+} в 20 разів; СТБ-КМ в процесі очищення стічної води від іонів Ni^{2+} в 4 рази; СТБ-КМ в процесі очищення стічної води від іонів Cr^{3+} в 6 разів.

В результаті очищення значення екологічного ризику досягає прийняттого рівня для: ГСЗ в процесі очищення стічної води від іонів Ni^{2+} ($R = 0,00074$); ГСЗ в процесі очищення стічної води від іонів Cr^{3+} ($R = 0,00042$); СТБ-КМ в процесі

очищення стічної води від іонів Ni^{2+} ($R = 0,00077$); СТБ-КМ в процесі очищення стічної води від іонів Cr^{3+} ($R = 0,00080$).

6. Доведено безпечність використання глини спонділової зеленої та суглинку темно-бурого як сорбентів іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} в процесах сорбційного очищення виробничих стічних вод на основі біотестування за допомогою тест-об'єктів *Allium cepa L.* та *Lactuca sativa L.* Максимальні значення середньої довжини корінців *Allium cepa L.* відповідають мінімальним залишковим концентраціям іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} при застосуванні ГСЗ і за своєю довжиною відповідають значенням довжини корінців в контрольних зразках: середнє відхилення Δ відповідно, складає 12,5 та 8,4% (максимальне допустиме відхилення не токсичного середовища до 25%). Аналогічно встановлено відповідність ознак-ідентифікаторів для *Lactuca sativa L.* при застосуванні ГСЗ (середнє відхилення Δ відповідно, для корінців складає 12%, для стебел складає 9,4%).

Максимальні значення середньої довжини корінців *Allium cepa L.* відповідають мінімальним залишковим концентраціям іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} при застосуванні СТБ-КМ і за своєю довжиною відповідають значенням довжини корінців в контрольних зразках: середнє відхилення Δ відповідно, складає 6,8 та 9,5% (максимальне допустиме відхилення не токсичного середовища до 25%). Аналогічно встановлено відповідність ознак-ідентифікаторів для *Lactuca sativa L.* при застосуванні СТБ-КМ (середнє відхилення Δ відповідно, для корінців складає 12,5%, для стебел складає 9,4%).

7. На основі кореляційно-регресійного аналізу встановлено зв'язок між зміною екологічного ризику застосування глинистих сорбентів в процесі очищення стічних вод від іонів Ni^{2+} та Cr^{3+} та зміною індикаційних ознак тест-об'єктів *Allium cepa L.* та *Lactuca sativa L.* Розраховані коефіцієнти кореляції вказують на сильний зв'язок при застосуванні *Lactuca sativa L.* (середня значення коефіцієнту кореляції τ складає -0,91 для стебел та -0,95 – для корінців) та достатню тісноту зв'язку для тест-об'єкту *Allium cepa L.* (середня значення коефіцієнту кореляції τ складає -0,67).

Результати кореляційно-регресійного аналізу дозволяють прогнозувати зміну екологічного ризику процесу очищення стічних вод від іонів хрому (III) та нікелю

глинистими сорбентами в залежності від типу сорбенту та результатів біотестування.

8. Обґрунтовано вибір напрямку утилізації відпрацьованих сорбентів через їх депонування у будівельних сумішах на основі цементу. Експериментально доведено, що даний метод дозволяє ефективно та надійно запобігти міграції важких металів у системі «вода-грунт», у тому числі при змінах значень рН та температури середовища.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Романенко В. Д. Основы гидроэкологии. К.: Генеза, 2004. 664 с.
2. Архипова Л. М. Екологічні аспекти оцінки якості природних вод: матеріали II-й Всеукр. з'їзд екологів з міжнар. участю, м. Вінниця, 2009. С. 103–107.
3. Линник П.Н. Тяжелые металлы в поверхностных водах Украины: содержание и формы миграции. *Гідробиологічний журнал*. 1999. Т. 35. № 1. С. 22–42.
4. Клименко М.О., Бедункова О.О. Кругообіг важких металів у водних екосистемах: монографія. Рівне: НУВГП, 2008. 216 с.
5. Костюк В.И., Карнаух Г.С. Очистка сточных вод машиностроительных предприятий. К.: Техника, 1990. 120 с.
6. Пимнева Л.А. Очистка сточных вод от токсичных тяжелых металлов. *Современные наукоемкие технологии*. 2013. № 2. С. 99-101.
7. Ковальчук В.А. Очистка стічних вод: монографія. Рівне: ВАТ «Рівненська друкарня», 2003. 622 с.
8. Удосконалення технології біологічної очистки стічних вод / Волошин М.Д., Щербак О.Л., Черненко Я.М., Корнієнко І.М. Дніпродзержинськ: Дніпродзержинський державний технічний університет, 2009. 230 с.
9. Святенко А.І., Дяденко Н.М., Нечипоренко-Шабуніна Т.Г. Дослідження зміни ефективності очищення стічних вод в аеротенках під впливом різних чинників. *Екологічна безпека*. 2011. №1. С.11-18.
10. Коваленко А.Н., Благодарная Г.И., Шевченко Т.А. Анализ методов очистки сточных вод от биогенных элементов. *Коммунальное хозяйство городов*. 2007. №74. С. 185–190.
11. Гальванотехника. Справочник / Под ред. А.М. Гинберга, А.Ф. Иванова, Л.Л. Кравченко. – М.: Металлургия, 1987. 736 с.
12. Даосян М.А., Пальмская И.Я., Сахарова Е.В. Технология электрохимических покрытий. Л.: Машиностроение, 1989. 391 с.

13. Кутий О.І. Гальванотехніка. Львів: Видавництво Нац. Ун-у «Львівська політехніка», 2004. 236 с.
14. Клименко, Т.В. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов. *Современные научные исследования и инновации*. 2013. № 11. <http://web.snauka.ru/issues/2013/11/28484> (дата звернення: 11.01.2018).
15. Калиновский Е.А., Саранин О.Л. Безотходная технология очистки сточных вод. Очистка гальванических стоков. *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 1999. №1. С. 48 – 53.
16. Комарова. Л. Ф., Полетаева М. А. Использование воды на предприятиях и очистка сточных вод в различных отраслях промышленности: учебное пособие. Барнаул: Изд-во АлтГТУ. 2010. 174 с.
17. Евдокимов В.Д., Клименко Л.П., Евдокимова А.Н. Технология упрочнения машиностроительных материалов: учебное пособие-справочник. Одесса-Николаев: Изд-во НГГУ им. Петра Могилы. 2005. 352 с.
18. Харченко Б. Г., Мовчан С. И. Технический контроль гальванических стоков. *Геотехническая механика*, 1999. № 11. С. 54-56.
19. Ханик Я.М., Цюра Н.Я. Проблеми утилізації відходів гальванічного виробництва. Хімія, технологія речовин та їх застосування. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*. 2008. № 53. С.152-154.
20. Найденко В.В., Губанов Л.Н. Очистка и утилизация промстоков гальванического производства. Н. Новгород: «ДЕКОМ», 1999. 368 с.
21. Комплексная оценка технологий утилизации осадков сточных вод гальванических производств / С. С. Тимофеева, А. А. Баранов, А. Э. Балаян. *Химия и технология воды*. 1991. № 1. С. 68-71.
22. Водоотводящие системы промышленных предприятий / С.В. Яковлев, Я.А. Карелин, Ю.М. Ласков и др.; под ред. С.В. Яковлева. М.: Стройиздат, 1990. 511 с.
23. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство: прилож. к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». М.: Глобус, 1998. 158 с.

24. Долина Л.Ф. Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов: монография. Днепропетровск: Континент, 2008. 254 с.
25. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. 2-е изд., перераб. и доп. К.: Вища школа, 1986. 352 с.
- 26.. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды / состав. Кульский Л.А., Гороновский И.Т., Когановский А.М., Шевченко М.А. К.: Наукова думка, 1980. 680 с.
27. Клименко Н.А., Когановский А.М. Химия и технология воды. 1998. № 1. С. 32-41.
28. Когановский А.М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. К.: Наукова думка, 1983. 240 с.
29. Кочетов Г.М., Терновцев В.Е., Емельянов Б.М. Регенерация тяжелых металлов из промывных сточных вод гальванических производств. *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2004. №1. С. 35–37.
30. Филипчук В.Л. Очищення багатокomпонентних металомішчущих стічних вод промислових підприємств: монографія. Рівне: УДУВГП, 2004. 232 с.
31. Водопостачання / А.К. Запольський, Н.А. Мішкова-Клименко, І.М. Астрелін та ін.; за ред. А.К. Запольського. К.: Лібра, 2005. 538 с.
32. Запольский А.К., Образцов В.В. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. К.: Техника, 1999. 199 с.
33. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / А.К. Запольський, Н.А. Мішкова-Клименко, І.М. Астрелін та ін.; за ред. А.К. Запольського. К.: Лібра, 2000. 552 с.
34. Радовенчик В.М. Комплексні маловідходні технології захисту гідросфери від забруднення промисловими скидами: автореф. дис. д-ра техн. наук: 21.06.01 / Нац. техн. ун-т України «Київ. політехн. ін-т». К., 2011. 39 с.
35. Гомеля М. Д. Створення нових ресурсозберігаючих технологій кондиціонування та очищення води для промислових систем водокористування: автореф. дис. д-ра техн. наук: 05.17.21 / НАН України, Ін-т колоїд. хімії та хімії води ім. А. В. Думанського. К., 2002. 38 с.

36. Vukčević M., Pejić B., Kalijadis A., PajićLijaković I., Kostić M., Laušević Z., Laušević M. Carbon materials from waste short hemp fibers as a sorbent for heavy metal ions – Mathematical modeling of sorbent structure and ions transport. *Chemical Engineering Journal*. 2014. V. 235, № 1. P. 284–292.

37. Netzer A., Hughes D.E. Adsorption of copper, lead and cobalt by activated carbon. *Water Res.* 1984. V. 18, № 8. P. 927–933.

38. Хенце М. Очистка сточных вод: Пер. с англ./ Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э.- М.: Мир, 2006. 471 с.

39. Удаление металлов из сточных вод. Нейтрализация и осаждение / Под ред. Кушни Дж. К. / США, 1984: Пер. с англ. Маслова С. А. / Под ред. Заикова Г. Е. – М.: Металлургия, 1987. 176 с.

40. Hammer M.J. Water and wastewater treatment. New York: Prentice-Hall, 1996. 519 p.

41. Мур Дж. Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния / Мур Дж., Рамамурти С.: Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. 288 с.

42. Решетов И.К., Завальный А.П. Экологические проблемы складирования промышленных отходов в Украине. *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*. 2007. №5. С. 28–32.

43. Мельник О.С. Гальваношлами – токсичні відходи чи вторинна сировина? *Вісник СумДУ. Серія Технічні науки*. 2011. №4. С. 186–190.

44. Утилизация осадков сточных вод гальванических производств / Х. Н. Зайнуллин, В. В. Бабков, Д. М. Закиров и др. М.: Руда и Металлы, 2003. 272 с.

45. Рогов В.М., Анопольський В.М. Совершенствование метода гальванокоагуляции вредных примесей в сточных водах промышленных предприятий. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2000. № 2. С. 69–75.

46. Гребенюк В. Д., Вербич С. В., Атаманенко И. Д., Сорокин Г. В. Сорбция катионов меди (Cu) и никеля (Ni) комплексообразующим ионитом АНКБ-35 в замкнутой циркуляционной системе. *Коллоид журнал*. 1993. № 2. С. 3-9.

47. Вербич С В., Гребенюк В. Д., Закревская Л. В. и др. Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов ионитом АНКБ-35. *Химия и технологія воды*. 1992. № 2. С. 157-160.

48. Проскураков В.А., Шмідт Л. И. Очистка сточных вод в химической промышленности. Л.: «Химия», 1977. 464 с.

49. Химия радионуклидов и металл-ионов в природных объектах: тезисы докладов III-й Межгосударственной конференции, г. Минск, 12-15 мая 1992 г. Минск: АН Беларусь, 1992. 158 с.

50. Яковлев С. В., Карюхина Т. А. Биологические процессы в очистке сточных вод. М.: Стройиздат, 1980. 200 с.

51. Таширев А.Б., Шевель В.М. Извлечение “смешанными микробными сообществами” широкого спектра металлов из сточных вод г. Киева. *Мікробіологічний журнал*. 2004. № 5. С. 80-86.

52. Лепеш Г.В., Грицай Е.И., Хотулев В.А. Исследование сущности электрохимического процесса, как технологической составляющей очистки воды. *Технико-технологические проблемы сервиса*. 2013. №2(24). С.42–49.

53. Матвеев А.П. Электрореагентная технология очистки и кондиции водных растворов и коллоидных ассоциатов. *Технико-технологические проблемы сервиса*. 2009. № 2(8). С. 50–54.

54. Лукашевич О. Д., Мынка А. А., Попов В. К. Глубокая доочистка сточных вод электрохимическими методами. *Вестник современных технологий*. 1995. №7. С. 12-15.

55. Смирнов С.А., Запарий М.М. Компактные очистные сооружения гальванических участков. *ЭКиПР*. 2005. №3. С. 8-9.

56. Бунин Н.И. Электрофлотокоагуляционные установки для очистки сточных вод предприятий АПК. *Международный агропромышленный журнал*. 1989. №6. С. 125-130.

57. Колесников В.А., Вараксин С.О., Крючкова Л.А. Очистка промывных вод гальванического производства методами электрофлотации. *ЭКиПР*. 2001. №1. С. 15-18.

58. Кочетов Г.М. Комплексная очистка сточных вод промышленных предприятий с регенерацией тяжелых металлов. *ЭКиПР*. 2000. №4. С. 41-43.
59. Жуков А. И., Монгайт И. Л., Родзиллер И. Д. Методы очистки производственных сточных вод: справочн. пособие. М.: Стройиздат, 1977. 208 с.
60. Дубяга В. П., Бесфамильный И. Б. Нанотехнологии и мембраны. *Мембраны*. 2005. № 3. С. 11-16.
61. Абоносимов Д.О., Лазарев С. И. Применение мембранных технологий в очистке сточных вод гальванопроизводств. *Вестник ТГТУ*. 2014. № 2. С.112-118.
62. Семінська О.О., Кучерук Д.Д., Балакіна М.М., Гончарук В.В. Використання зворотного осмосу та нанофільтрації в очищенні стічних вод від фосфатів. *Доп. НАН України*. 2015. № 7. С. 150—156.
63. Буртна І.А., Литвиненко Д.В. Огляд мембранних технологій очистки води у водопостачанні та водопідготовці. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2012. №6/10. С. 12-20.
64. Смирнов А .Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.
65. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. К.: Наукова Думка, 1981. 208 с.
66. Морозов Д .Ю., Шулаев М. В., Храмова И. А., Хабибуллина Л.И. Исследование адсорбции очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов. *Химическая промышленность*. 2007. № 3. С. 141–144.
67. Алыков Н. М., Павлова А. В., Нгуэн Кхань Зуй. Сорбционное удаление из воды ионов тяжелых металлов. *Безопасность жизнедеятельности*. 2010. № 4. С. 17-20.
68. Білокопита Г.М., Волощук А.Г., Кобаса І.М. Сорбція йонних форм хрому на гідроксилапатиті кальцію. *Науковий вісник ЧНУ: Хімія*. 2008. Вип. 422. С. 11-14.
69. Долина Л.Ф. Сорбционные методы очистки производственных сточных вод: учебное пособие по проектированию локальных станций очистки производственных сточных вод (часть 4). Днепропетровск, 2000. 84 с.

70. Яровий С.М., Бовсуновський Є.О. Використання природних матеріалів у процесах доочищення стічних вод. *Наука і молодь. Прикладна серія: збірник наукових праць*. 2009. №2. С. 53 – 56.

71. Ghorbel-Abid I., Trabelsi-Ayadi M. Competitive adsorption of heavy metals on local landfill clay. *Arabian Journal of Chemistry*. – 2015. Т.8. - №1. – С. 25 – 31.

72. E. Padilla-Ortega, R. Leyva-Ramos, J.V. Flores-Cano. Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution into natural clays. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 225, 1 June 2013, Pages 535 – 546.

73. Mohammad Kashif Uddin. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 308, 15 January 2017, Pages 438 – 462.

74. Nasim A. K., Shaliza I. and Piarapakaran S. Elimination of Heavy Metals from Wastewater Using Agricultural Wastes as Adsorbents. *Malaysian Journal of Science*, №23, 2004. PP. 43 – 51.

75. Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Radhika, M., Vennilamani, N., and Pattabhi, S., (2003). Utilization of Various Agricultural Wastes for Activated Carbon Preparation and Application for the removal of dyes and metal ions from Aqueous Solution. *Bioresource Tech.* 87: 129-132 pp.

76. И. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Исследование адсорбции полимеров стекловолокном из растворов. *Ионообмен и сорбция из растворов*. Минск: Изд-во АН БССР, 1991. С. 68-72.

77. Астракова Т.В., Юстратов В.П., Краснова Т.О. Адсорбція капролактама з водних розчинів вуглецевими сорбентами. *Хімічна промисловість*. 1999. №7. С.29-34.

78. Munaf E., and Zein R., (1997). The Use of Rice Husk for Removal of Toxic Metals from Wastewater. *Environmental Technology*, 18: 359-362 pp.

79. Wong K.K., Lee C.K., Low K.S., Haron M.J., (2003). Removal of Cu and Pb by Tartaric Acid Modified Rice Husk from Malaysian Journal of Science 23 : 43 - 51 (2004) Aqueous Solution. *Chemosphere* 50: 23-28

80. Guo Y., Qi S., Yang S., Yu K., Wang Z., and Xu H., (2002). Adsorption of Cr(VI) on Micro- and Mesoporous Rice Husk-Based Active Carbon. *Materials Chemistry and Physics*. 78: 132 - 137 pp.

81. Selvi K., Pattabhi S., and Kadirvelu K., (2001). Removal of Cr (VI) from Aqueous Solution by Adsorption onto Activated Carbon. *Bioresource Technology*. 80: 87-89 pp.

82. Marshall W.E., Wartelle, L.H., Boler, D.E., Johns, M.M., and Toles, C.A., (1999). Enhanced Metal Adsorption by Soybean Hulls Modified with Citric Acid. *Bioresource Tech.* 69: 263-268 pp.

83. Marshall W.E. and Champagne E.T., (1995). Agricultural Byproduct as Adsorbents for Metal Ions in Laboratory Prepared Solutions and in Manufacturing.

84. Собгайда Н. А., Ольшанская Л. Н., Макарова Ю. А. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с помощью сорбентов – отходов деревообрабатывающей и сельскохозяйственной отраслей промышленности. *Химическое и нефтегазовое машиностроение*. 2009. № 9. С. 43–45.

85. Хохотва А. П. Адсорбция тяжелых металлов сорбентом на основе сосновой коры. *Химия и технология воды*. 2010. № 6. С. 604–612.

86. Янчев В.К. Гидрохимические особенности использования золошлаков тепловых электростанций. Проблемы сбора, переработки и утилизации отходов: Сб. научн. статей. Одесса, 2000. С. 233-235.

87. Природные сорбенты СССР. У. Г. Дистанов, А. С. Михайлов, Т. П. Конюхова и др. М.: Недра, 1990. 208 с.

88. Дриц В.А., Косовская А.Г. Глинистые минералы. М.: Мир, 1980. 204 с.

89. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 784 с.

90. Аблаєва Л.А. Використання бентонітових глин Кудринського родовища для охорони навколишнього середовища: автореф. дис. канд. геол. наук: 04.00.19 / НАН України. Ін-т геохімії навколиш. середовища. К., 2002. 21 с.

91. Використання сорбентів із природних матеріалів і відходів при очищенні вод // Збірка тез доповідей науково-практичної конференції «Актуальні питання

гігієни та екологічної безпеки України». Київ: Інститут гігієни та медичної екології імені О.М.Марзєєва АМН України., 2003. 121 с.

92. Гребнев А.Н., Пыжов В.Х., Синфановская Л.К. Природные сорбенты для очистки сточных вод от тяжелых металлов, моющих средств, красителей и нефтепродуктов. *Инф. листок КРЦНТИ*. 1996. № 9. С.4.

93. Долина Л.Ф. Использование природных цеолитов Украины для доочистки сточных вод железнодорожного транспорта от радионуклидов. Тезисы докладов межгосударственной конференции «Химия радионуклидов и металл – ионов в природных объектах», АН Беларусь, Минск, 1992.

94. Мерабишвили М.С. Bentonитовые глины: Природные особенности, физико-химические свойства, области применения, основные месторождения СССР / Кавказский науч.-исслед. ин-т минер. сырья "КИМС" М-ва геологии и охраны недр СССР. М.: Госгеолтехиздат, 1962. 128 с.

95. Комплексная переработка и использование перлитов / А.А. Крупа, В.В. Наседкин, В.А. Свидерский и др. К.: Будівельник, 1988. 118 с.

96. Мдивнишвили О.М. Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов. Тбилиси: Мецниереба, 1983. 266 с.

97. Krishna G. B., Susmita S. G. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Assam. Chemical Engineering Journal*, 2008. – P.115 - 121.

98. E. Padilla-Ortega, R. Leyva-Ramos, J.V. Flores-Cano. Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 225, 1 June 2013, Pages 535-546.

99. Лассад Б. М. Активация и модифицирование бентонитовых глин месторождения Хаидуди (Тунис) и обоснование рациональных областей их применения: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.11.01 / М., 1995. 19 с.

100. Брэгг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967. 392 с.

101. Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Гойло Э.А. Метаморфозы глинистых материалов. М.: Природа, 1991. 54 с.

102. Гончарук А. Ю., Ильин А. П. Исследование сорбционных процессов на природных минералах и их термомодифицированных формах. *Химия и технология воды*. 2004. № 3. С. 287-298.

103. Осипов В. И., Соколов В. Н., Румянцева Н. А. Микроструктура глинистых пород. М.: Недра, 1989. 211 с.

104. Горная энциклопедия в 5 томах. Том 5-ый/ Гл. редактор Е.А. Козловский. М.: «Советская энциклопедия», 1991. С.375-376.

105. Нестеров А. В. Очистка нефтесодержащих сточных вод сочетанием экстракционных и адсорбционных методов: автореф. дис. канд. техн. наук.: 05.11.01 / Иваново, 2008. 16 с.

106. Адрышев А.К., Струнникова Н.А., Карибаева. Извлечение ионов металлов из загрязненных подземных вод цеолитами. *Вестник ВКГТУ*. 2008. №2. С. 49-54.

107. Лыгина Т.З., Михайлова О.А., Хацринов А.И., Коюхова Т.П. Технология активации неорганических природных минеральных сорбентов: монография. Казань: КГТУ, 2009. 117 с.

108. Бельчинская Л.И, Воищева О.В. Влияние кислотной обработки на адсорбционные и структурные свойства природного минерального сорбента. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2011. № 9. С. 1789-1795.

109. Грунтоведение / Под ред. В.Т. Трофимова. М.: МГУ, 2005. 1024 с.

110. Методика МВВ № 081/12 – 0178 – 05. Вимірювання масової концентрації нікелю у поверхневих, підземних та зворотних водах.

111. Методика виконання вимірювань МВВ 081/12 – 0114 – 03 масової концентрації хрому загального, хрому (VI), хрому (III) в поверхневих, підземних та зворотних водах.

112. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 407 с.

113. Мальований М.С., Одноріг З.С. Кислотна модифікація клиноптилоліту. *Вісник Державного ун-ту «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2000. № 3(95). С. 108 – 110.

114. Адрышев А.К., Струнникова Н.А., Идришева Ж.К.. Адсорбционно-структурные, ионообменные и каталитические характеристики природного и модифицированного сорбента Сокирницкого месторождения. *Вестник ВКГТУ*. 2009. №4. С. 64-66.
115. Гоба В.Е., Ставицкая С.С. Сорбционная очистка сточных вод химических производств с помощью активных антрацитов. *Химия и технология воды*. 2003. №5. С. 476-485.
116. Тарасевич Ю.И., Климова Г.М. Получение модифицированных полифосфатами сорбентов и их применение для очистки воды от ионов тяжелых металлов *Химия и технология воды*. 2006. №2. С. 107-116.
117. Лыгина Т.З. Михайлова О.А., Хацринов А.И., Коюхова Т.П.. Технология активации неорганических природных минеральных сорбентов: монография. Казань: КГТУ, 2009. 117 с.
118. Михайлова О.А. Технологии химической активации природных минеральных сорбентов: дис. канд. техн. наук: 05.17.01. – Казань, 2007. 148 с.
119. Кваша Ф.С., Волкомич А.А., Туманова Л.П., Воронцова Т.В. Способ активации бентонита. *Литейное производство*. 1997. №10. С. 10-11.
120. Способ подготовки сорбционного фильтрующего материала: патент РФ №2234976. Приоритет 13.08.2002. Зарег.27.08.04. Опубл. 27.08.04. Бюл. № 24.
121. Jozefaciuk G. Effect of acid and alkali treatments on surface-charge properties of selected minerals. *Clays Clay Minerals*. – 2002. V.50 – P. 647-656.
122. Ветошкин А.Г. Надежность технических систем и техногенный риск. Пенза: Изд-во ПГУАиС, 2003. 155 с.
123. Киселев А.В., Саватеева Л.А. Методические рекомендации по оценке риска здоровью населения от загрязнения атмосферного воздуха. СПб.: Машиностроение, 1995. 104 с.
124. Методи гідрологічних досліджень поверхневих вод / О.М. Арсан, О.А Давидов, Т.М. Дьяченко та ін. // За ред. В.Д. Романенка. – НАН України. Ін-т гідробіології. – К.: ЛОГОС, 2009. – 408 с.

125. ДСанПіН 2.2.4-171-10. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною. [Чинний від 2010-05-12]. Вид. офіц. Київ: Міністерство охорони здоров'я України, 2010. 180 с.

126. Кіпніс Л.С., Ситник Ю.М., Коновець І.М. Біотестування якості води озер міської зони Києва. *Наукові записки. Періодичне видання*. 2001. №3(13). С. 198–199.

127. Строганов Н. Н. Методика определения токсичности водной среды. Методики биологических исследований по водной токсикологии. М.: Наука. 1971. 146 с.

128. A. Ronco, P. Gagnon, M. C. Diaz-Baez, V. Arkhipchuk, G. Castillo, L. E. Castillo, B. J. Dutka, Y. Pica-Granados, J. Ridal, R. C. Srivastava and A. Sánchez, Overview of results from the WaterTox intercalibration and environmental testing phase II program: Part 1, statistical analysis of blind sample testing, *Environmental Toxicology*, 17, 3, (232-240), (2002).

129. SSPS: искусство обработки информации. Анализ статистических данных и восстановление скрытых закономерностей: Пер. с нем. / Ахим Бююль, Петер Цёфель – СПб.: ООО «ДиаСофтЮП», 2005. 608 с.

130. Справочник по прикладной статистике. Под ред. Э. Ллойда, У. Ледермана. Том. 2. Перевод с английского под редакцией С.А. Айвазяна и Ю. Тюрина. М.: Финансы и статистика, 1990. 526 с.

131. Корн Г. Справочник по математике (для научных работников и инженеров) / Г. Корн, Т. Корн. М.: Наука, 1973. 832 с.

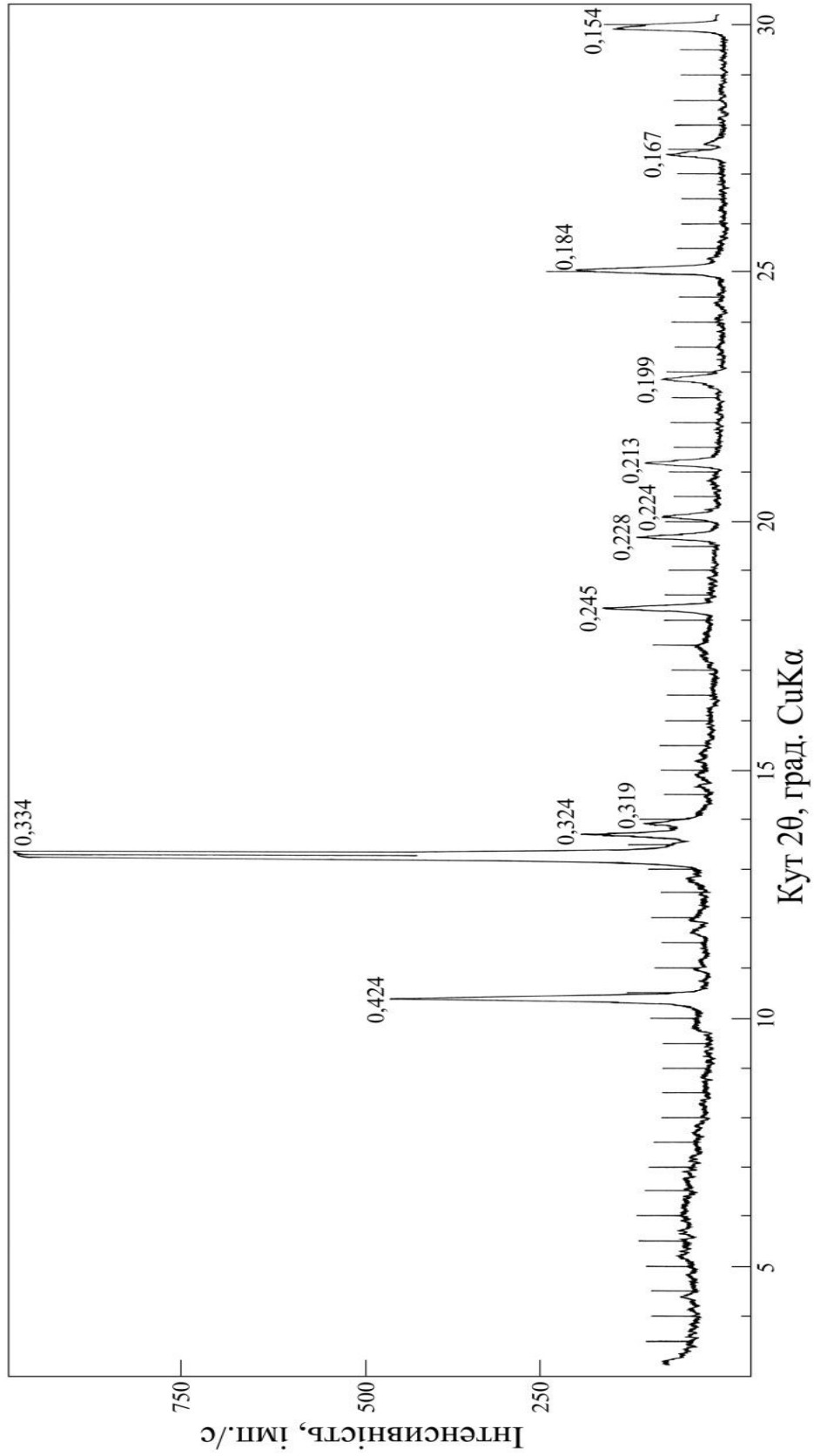
132. Гідроекологічна токсикометрія та біоіндикація забруднень. Львів.: Світ, 1995. 440 с.

133. Генцер И. В. Обеспечение экологической безопасности утилизации гальванических шламов путем стабилизации отходов. *Известия вузов. Строительство и архитектура*. 1999. №6. С. 43–46.

134. Генцер И. В. Влияние гальванических осадков на свойства бетонных смесей и бетонов. *Известия вузов. Строительство и архитектура*. 1996. №7. С. 67-70.

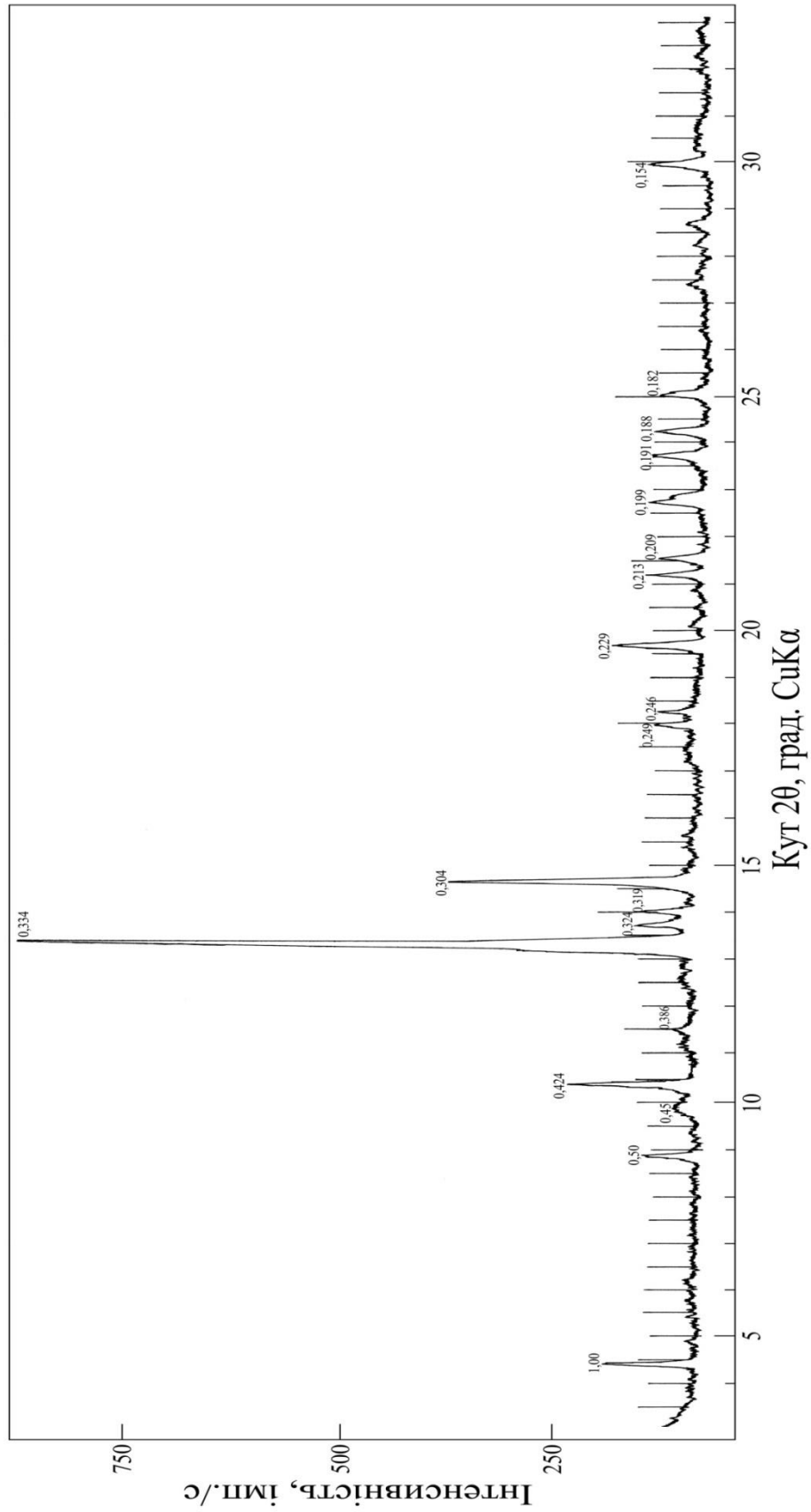
135. Зубарева Г. И. Утилизация шламов гальванических производств. *Химическая промышленность*. 1999. №5. С. 296–298.
136. Скручинская Ж. В., Кривенко П. В., Лавриненко Л. В. Утилизация гальваношламов на производстве шлакощелочных вяжущих. *Цемент*. 1993. №5–6. С. 37–39.
137. Радовенчик В. М. Утилізація сорбентів після очищення стічних вод в процесах виготовлення будівельних матеріалів та конструкцій / В. М. Радовенчик, С. І. Лук'яник // Сб. науч. статей «Проблемы сбора, переработки и утилизации отходов» (8-9 апреля 2004., г. Одесса). Одесса, 2004. С. 345 - 349.
138. ДСТУ Б В.2.7-176:2008. Будівельні матеріали. Суміші бетонні та бетон. Загальні технічні умови. [Чиний від 2010-04-01]. К.: Мінрегіонбуд України, 2010. 109 с.
139. ДСТУ Б В.2 7-32-95. Будівельні матеріали. Пісок щільний природний для будівельних матеріалів, виробів, конструкцій і робіт. [Чинний від 1996-01-01]. К.: Держкоммістобудування України, 1996. 35 с.
140. Коваленко І.В., Малиновский В.В.. Розрахунки основних процесів, машин та апаратів хімічних виробництв: навчальний посібник. К.: “Норіта-плюс”, 2006. 212 с.
141. Вербавичус Е.Б. Утилизация токсичных отходов различных отраслей промышленности на Палемонасском керамическом заводе. *Проблемы окружающей среды и природных ресурсов*. 1987. Вып. 5-6 (68-69). С. 73 – 80.
142. Личманенко О.Г. Утилізація відпрацьованих глинистих сорбентів. *Наука і молодь. Прикладна серія: збірник наукових праць*. – К.: 2013. №13. С. 45 – 47.
143. Будівельні матеріали. Пісок стандартний для випробувань цементів. Технічні умови ДСТУ Б В.2.7-189:2009. [Чинний від 2010-08-01]. К.: Мінрегіонбуд України, 2010. 16 с.

Додаток А



Рентгенографічний спектр суглинку темно-бурого (кар'єр Роїще)

Додаток Б



Рентгенографічний спектр глини зеленої спонділової (кар'єр Мостище)

Додаток В

Таблиця В.1

Значення оптичної густини проб іонів нікелю (II)

№ проби	Концентрація, мг/дм ³	А _{сер.} , сер. знач. оптичної густини	А, оптична густина	
1	0,5	0,180	0,181	0,183
			0,179	0,179
			0,178	0,178
2	0,7	0,276	0,282	0,273
			0,276	0,273
			0,276	0,273
3	1,0	0,420	0,423	0,417
			0,424	0,415
			0,420	0,420
4	1,5	0,634	0,637	0,635
			0,635	0,631
			0,632	0,635
5	2,0	0,845	0,843	0,849
			0,842	0,846
			0,849	0,842

Таблиця В.2

Значення оптичної густини проб іонів хрому (III)

№ проби	Концентрація, мг/дм ³	А _{сер.} , сер. знач. оптичної густини	А, оптична густина	
1	0,01	0,022	0,026	0,021
			0,024	0,020
			0,023	0,020
2	0,02	0,047	0,046	0,046
			0,048	0,047
			0,047	0,046
3	0,05	0,169	0,167	0,170
			0,168	0,170
			0,165	0,172
4	0,1	0,339	0,340	0,341
			0,342	0,338
			0,339	0,338
5	0,2	0,658	0,669	0,652
			0,667	0,651
			0,667	0,651

Додаток Г

Таблиця Г.1

Результати тесту Колмагорова-Смирнова для даних біотестування проб води на тест об'єкті *Allium cepa L.*, очищеної від іонів Ni^{2+} за допомогою ГСЗ

Концентрація сорбенту, г/дм ³	Час відбору стічної води, хв.	Значення параметрів					
		Обсяг вибірки, N	Різниця екстремумів			Статистика Z Колмогорова-Смирнова	Статистична значимість, P
			Модуль	Додатні	Від'ємні		
5	0	141	0,084	0,084	-0,073	0,992	0,279
	5	63	0,149	0,090	-0,149	1,185	0,120
	15	142	0,083	0,083	-0,063	0,986	0,286
	30	63	0,149	0,090	-0,149	1,185	0,120
20	0	141	0,084	0,084	-0,073	0,992	0,279
	5	142	0,082	0,082	-0,060	0,973	0,300
	15	164	0,100	0,100	-0,076	1,282	0,075
	30	164	0,100	0,100	-0,072	1,277	0,077
40	0	141	0,084	0,084	-0,073	0,992	0,279
	5	116	0,083	0,083	-0,077	0,894	0,401
	15	116	0,092	0,092	-0,078	0,993	0,278
	30	142	0,082	0,082	-0,060	0,973	0,300

Продовження Додатку Г

Таблиця Г.2

Результати тесту Колмагорова-Смирнова для даних біотестування проб води на тест об'єкті *Allium cepa L.*, очищеної від іонів Cr^{3+} за допомогою ГСЗ

Концентрація сорбенту, г/дм ³	Час відбору стічної води, хв.	Значення параметрів					
		Обсяг вибірки, N	Різниця екстремумів			Статистика Z Колмогорова-Смирнова	Статистична значимість, P
			Модуль	Додатні	Від'ємні		
5	0	96	0,121	0,121	-0,080	1,190	0,117
	5	99	0,126	0,126	-0,083	1,252	0,087
	15	183	0,080	0,080	-0,035	1,084	0,191
	30	138	0,075	0,055	-0,075	0,880	0,421
20	0	96	0,121	0,121	-0,080	1,190	0,117
	5	138	0,075	0,055	-0,075	0,880	0,421
	15	84	0,106	0,076	-0,106	0,969	0,305
	30	138	0,071	0,059	-0,071	0,838	0,483
40	0	96	0,121	0,121	-0,080	1,190	0,117
	5	99	0,129	0,129	-0,093	1,364	0,058
	15	138	0,075	0,055	-0,075	0,880	0,421
	30	138	0,071	0,059	-0,071	0,838	0,483

Продовження Додатку Г

Таблиця Г.3

Результати тесту Колмагорова-Смирнова для даних біотестування проб води на тест об'єкті *Lactuca sativa L.*, очищеної від іонів Ni^{2+} за допомогою ГСЗ

Концентрація сорбенту, г/дм ³	Час відбору стічної води, хв.	Значення параметрів					
		Обсяг вибірки, N	Різниця екстремумів			Статистика Z Колмогорова-Смирнова	Статистична значимість, P
			Модуль	Додатні	Від'ємні		
5	0	141	0,084	0,084	-0,073	0,992	0,279
	5	63	0,149	0,090	-0,149	1,185	0,120
	15	142	0,083	0,083	-0,063	0,986	0,286
	30	63	0,149	0,090	-0,149	1,185	0,120
20	0	141	0,084	0,084	-0,073	0,992	0,279
	5	63	0,082	0,082	-0,060	0,973	0,300
	15	142	0,100	0,100	-0,076	1,282	0,075
	30	63	0,100	0,100	-0,072	1,277	0,077
40	0	141	0,084	0,084	-0,073	0,992	0,279
	5	63	0,083	0,083	-0,077	0,894	0,401
	15	142	0,092	0,092	-0,078	0,993	0,278
	30	63	0,082	0,082	-0,060	0,973	0,300

Продовження Додатку Г

Таблиця Г.4

Результати тесту Колмагорова-Смирнова для даних біотестування проб води на тест об'єкті *Lactuca sativa L.*, очищеної від іонів Cr^{3+} за допомогою ГСЗ

Концентрація сорбенту, г/дм ³	Час відбору стічної води, хв.	Значення параметрів					
		Обсяг вибірки, N	Різниця екстремумів			Статистика Z Колмогорова-Смирнова	Статистична значимість, P
			Модуль	Додатні	Від'ємні		
5	96	0,121	0,121	-0,080	1,190	0,117	96
	99	0,126	0,126	-0,083	1,252	0,087	99
	183	0,080	0,080	-0,035	1,084	0,191	183
	138	0,075	0,055	-0,075	0,880	0,421	138
20	96	0,121	0,121	-0,080	1,190	0,117	96
	138	0,075	0,055	-0,075	0,880	0,421	138
	84	0,106	0,076	-0,106	0,969	0,305	84
	138	0,071	0,059	-0,071	0,838	0,483	138
40	96	0,121	0,121	-0,080	1,190	0,117	96
	99	0,129	0,129	-0,093	1,364	0,058	99
	138	0,075	0,055	-0,075	0,880	0,421	138
	138	0,071	0,059	-0,071	0,838	0,483	138

Продовження Додатку Г

Таблиця Г.5

Результати тесту Колмагорова-Смирнова для даних біотестування проб води на тест об'єкті *Allium cepa L.*, очищеної від іонів Ni^{2+} за допомогою СТБ-КМ

Концен-трація сорбенту, г/дм ³	Час відбору стічної води, хв.	Значення параметрів					
		Обсяг вибірки, N	Різниця екстремумів			Статистика Z Колмогорова-Смирнова	Статистична значимість, P
			Модуль	Додатні	Від'ємні		
5	0	141	0,084	0,084	-0,073	0,992	0,279
	5	63	0,149	0,090	-0,149	1,185	0,120
	15	142	0,083	0,083	-0,063	0,986	0,286
	30	63	0,149	0,090	-0,149	1,185	0,120
20	0	141	0,084	0,084	-0,073	0,992	0,279
	5	142	0,082	0,082	-0,060	0,973	0,300
	15	164	0,100	0,100	-0,076	1,282	0,075
	30	164	0,100	0,100	-0,072	1,277	0,077
40	0	141	0,084	0,084	-0,073	0,992	0,279
	5	116	0,083	0,083	-0,077	0,894	0,401
	15	116	0,092	0,092	-0,078	0,993	0,278
	30	142	0,082	0,082	-0,060	0,973	0,300

Продовження Додатку Г

Таблиця Г.6

**Результати тесту Колмагорова-Смирнова для даних біотестування
проб води на тест об'єкті *Allium cepa L.*, очищеної від іонів Cr^{3+}
за допомогою СТБ-КМ**

Концентрація сорбенту, г/дм ³	Час відбору стічної води, хв.	Значення параметрів					
		Обсяг вибірки, N	Різниця екстремумів			Статистика Z Колмогорова-Смирнова	Статистична значимість, P
			Модуль	Додатні	Від'ємні		
5	0	96	0,121	0,121	-0,080	1,190	0,117
	5	99	0,126	0,126	-0,083	1,252	0,087
	15	183	0,080	0,080	-0,035	1,084	0,191
	30	138	0,075	0,055	-0,075	0,880	0,421
20	0	96	0,121	0,121	-0,080	1,190	0,117
	5	138	0,075	0,055	-0,075	0,880	0,421
	15	84	0,106	0,076	-0,106	0,969	0,305
	30	138	0,071	0,059	-0,071	0,838	0,483
40	0	96	0,121	0,121	-0,080	1,190	0,117
	5	99	0,129	0,129	-0,093	1,364	0,058
	15	138	0,075	0,055	-0,075	0,880	0,421
	30	138	0,071	0,059	-0,071	0,838	0,483

Продовження Додатку Г

Таблиця Г.7

**Результати тесту Колмагорова-Смирнова для даних біотестування
проб води на тест об'єкті *Lactuca sativa L.*, очищеної від іонів Ni^{2+}
за допомогою СТБ-КМ**

Концентрація сорбенту, г/дм ³	Час відбору стічної води, хв.	Значення параметрів					
		Обсяг вибірки, N	Різниця екстремумів			Статистика Z Колмогорова-Смирнова	Статистична значимість, P
			Модуль	Додатні	Від'ємні		
5	0	141	0,084	0,084	-0,073	0,992	0,279
	5	63	0,149	0,090	-0,149	1,185	0,120
	15	142	0,083	0,083	-0,063	0,986	0,286
	30	63	0,149	0,090	-0,149	1,185	0,120
20	0	141	0,084	0,084	-0,073	0,992	0,279
	5	142	0,082	0,082	-0,060	0,973	0,300
	15	164	0,100	0,100	-0,076	1,282	0,075
	30	164	0,100	0,100	-0,072	1,277	0,077
40	0	141	0,084	0,084	-0,073	0,992	0,279
	5	116	0,083	0,083	-0,077	0,894	0,401
	15	116	0,092	0,092	-0,078	0,993	0,278
	30	142	0,082	0,082	-0,060	0,973	0,300

Продовження Додатку Г

Таблиця Г.8

**Результати тесту Колмагорова-Смирнова для даних біотестування
проб води на тест об'єкті *Lactuca sativa L.*, очищеної від іонів Cr^{3+}
за допомогою СТБ-КМ**

Концен-трація сорбенту, г/дм ³	Час відбору стічної води, хв.	Значення параметрів					
		Обсяг вибірки, N	Різниця екстремумів			Статистика Z Колмогорова-Смирнова	Статистична значимість, P
			Модуль	Додатні	Від'ємні		
5	0	96	0,121	0,121	-0,080	1,190	0,117
	5	99	0,126	0,126	-0,083	1,252	0,087
	15	183	0,080	0,080	-0,035	1,084	0,191
	30	138	0,075	0,055	-0,075	0,880	0,421
20	0	96	0,121	0,121	-0,080	1,190	0,117
	5	138	0,075	0,055	-0,075	0,880	0,421
	15	84	0,106	0,076	-0,106	0,969	0,305
	30	138	0,071	0,059	-0,071	0,838	0,483
40	0	96	0,121	0,121	-0,080	1,190	0,117
	5	99	0,129	0,129	-0,093	1,364	0,058
	15	138	0,075	0,055	-0,075	0,880	0,421
	30	138	0,071	0,059	-0,071	0,838	0,483

Додаток Д

«УЗГОДЖЕНО»

Проректор з навчальної та
методичної роботи НАУ

_____ Іванова Т.В.

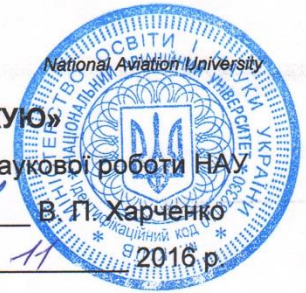
« 13 » _____ 2016 р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з наукової роботи НАУ

_____ В. П. Харченко

« 14 » _____ 2016 р.



А К Т

**упровадження виконаної дисертаційної роботи у навчальний процес
Національного авіаційного університету**

Ми, що нижче підписалися, директор Навчально-наукового інституту Екологічної безпеки, доктор техн. наук, професор Запорожець О.І., завідувач кафедри екології, доктор техн. наук, професор Бойченко С.В., професор кафедри екології, к.т.н., доцент Матвєєва О.Л., доцент кафедри екології, канд. фіз.-мат. наук, доцент Гай А.Є., склали цей акт про те, що результати дисертаційного дослідження Рячевського Олега Володимировича (асистента кафедри екології ННІЕБ НАУ) на тему: "Екологічно безпечне очищення стічних вод від іонів хрому та нікелю глинистими сорбентами" використовується у навчальному процесі Національного авіаційного університету на кафедрі екології.

Назва результату НДР, що запроваджується	Форма запровадження (монографія, підручник, навчальний посібник, конспект лекцій, методична розробка, лабораторний практикум, програма курсу, постановка лабораторної роботи, програма, продовження розробки у курсовій, дипломній роботі та ін.)	Ефект від запровадження
Екологічно безпечне очищення стічних вод від іонів хрому та нікелю глинистими сорбентами	Результати дисертаційного дослідження використовуються під час викладання навчальної дисципліни «Природоохоронні технології авіапідприємств», що викладається для студентів напряму підготовки 6.040106 "Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування"	Покращення якості викладання матеріалів та підвищення рівня підготовки фахівців. Студентський науковий гурток «Нові екологічно чисті технології в авіатранспортній галузі».

Директор ННІЕБ

О.Запорожець

Завідувач кафедри екології ННІЕБ

С.Бойченко

Професор кафедри екології ННІЕБ

О.Матвєєва

Доцент кафедри екології ННІЕБ

А.Гай

Продовж. дод. Д

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ТОВ НВП «БілоцерківМАЗ»

Магдич А.А.

2016 р



АКТ


впровадження результатів науково-дослідної роботи

Ми, що нижче підписалися, цим актом засвідчуємо впровадження результатів дисертаційного дослідження Рябчевського Олега Володимировича на тему «Екологічно безпечне очищення води від іонів хрому, нікелю та інших металів глинистими сорбентами» в технологічному процесі роботи плазмової установки (без взаємних фінансових зобов'язань).

Назва результату НДР, що упроваджується	Ефект від упровадження	
Спосіб очищення охолоджуючої рідини (води) в технологічному процесі плазмової різки деталей. (Спосіб очистки стічних вод від сполук нікелю, хрому та інших металів). Патенти України: №№70874, 64836	Підвищення рівня ефективності виробництва та ресурсозбереження через повторне використання охолоджуючої рідини в процесі роботи плазмової установки, з можливим застосуванням відходів в ремонтно-будівельних роботах	Економічний ефект 5 000 грн./рік (п'ять тисяч грн./рік)

Комісія у складі:

Голова – Гол. інженер  Чижевський В.В.
посада, ПІБ

Члени комісії – Нач. техвідділу  Матвеев В.О.
посада, ПІБ

Інжен.-технолог  Савчук М.П.
посада, ПІБ