

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

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ПЕТРУШКА КАТЕРИНА ІГОРІВНА

УДК 628.316.12:66.021.3

**ДИСЕРТАЦІЯ
УДОСКОНАЛЕННЯ АДСОРБЦІЙНО - ІОНООБМІННИХ ПРОЦЕСІВ
ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ТА ШАХТНИХ ВОД**

Спеціальність 21.06.01 – Екологічна безпека

Галузь знань 10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії)

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

Науковий керівник: **Мальований Мирослав Степанович**, доктор технічних наук, професор.

Івано-Франківськ – 2017

АНОТАЦІЯ

Петрушка К. І. Удосконалення адсорбційно - іонообмінних процесів очищення стічних та шахтних вод. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Національний університет «Львівська політехніка». - Івано-Франківський Національний технічний університет нафти і газу, Івано-Франківськ, 2017.

В дисертаційному дослідженні розв'язана актуальна науково-практична задача підвищення рівня екологічної безпеки гідросфери шляхом удосконалення адсорбційних процесів очищення від забруднень із застосуванням природних сорбентів та процесів обезсолювання із застосуванням електродіалізу з ціллю очищення стічних та шахтних вод.

Проаналізовано сучасний стан рівня екологічної безпеки стічних та шахтних вод ряду галузей промисловості (легкої, гірничовидобувної), які є не тільки високомінералізовані, а і містять значні концентрації високомолекулярних сполук. Запропоновано параметри удосконалення процесів сорбції забруднень природними сорбентами та параметри реалізації електродіалізу із міжмембранною засипкою іонітом для демінералізації стічних та шахтних вод. Теоретично розраховано та експериментально підтверджено, що залежність коефіцієнтів масовіддачі β від гідродинамічних умов дозволяє прогнозувати інтенсивність процесу адсорбції високомолекулярних сполук та радіоактивних компонентів (цезію та стронцію) на дрібнодисперсній фракції природного сорбенту, що дало можливість забезпечити екологічну безпеку очищення рідинних середовищ внаслідок обґрунтованого розрахунку адсорбційних процесів.

Встановлено зростання степені сорбції іонів стронцію (до 90%) композиційним сорбентом на основі модифікованих оксидом титану бентонітових порід Язівського родовища та монтморилоніту Дашуківського родовища у співвідношенні 1:1 та доведено, що максимальна ступінь інтенсифікації відповідає внутрішньодифузійному режиму, що дозволило використовувати залежність критерію Шервуда від гідродинамічних режимів перемішування для прогнозування інтенсивності сорбційних процесів в динамічних умовах.

Проведений аналіз параметрів розширеної трьохпроводної моделі провідності іонообмінної смоли КУ-2 в різній іонній формі, що дозволило прогнозувати процес демінералізації стічних та шахтних вод методом електродіалізу із міжмембранною засипкою іоніту.

Запропонована ефективна технологічна схема демінералізації стічних та шахтних вод із застосуванням електродіалізу із міжмембранною засипкою іонітом.

Ключові слова: екологічна безпека, природні сорбенти, сорбція, електродіаліз, стічні та шахтні води.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

В яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Петрушка І.М. Механізм сорбції Cs-137 та Cs-134z рідких радіоактивних відходів модифікованими Язівськими глинами / І.М. Петрушка, М.С. Мальований, К.І. Петрушка // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2012. – №4/б (58). – С.28-31.

2. Мальований М.С. Використання гелевої моделі для дослідження кінетики адсорбції прямих барвників з стічних вод природними сорбентами / М.С. Мальований, І.М. Петрушка, К.І. Петрушка // Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. – Випуск 2(79). – 2013. – С.129-132.

3. Петрушка І.М. Перспективність використання природних сорбентів для забезпечення екологічної безпеки водноресурсного потенціалу держави / М.С. Мальований, І.М. Петрушка, Ю.О. Малик, К.І. Петрушка // Науковий вісник НЛТУ України. Збірник науково-технічних праць. – 2013. – № 23.4. – С. 68-75.

4. Петрушка І.М. Характеристика розподілу діаметру пор природних та модифікованих сорбентів / І.М. Петрушка, О.Д. Тарасович, К.І. Петрушка // Науковий вісник НЛТУ України. Збірник науково-технічних праць. – 2013. – № 23.7. – С. 102-106.

5. Петрушка І.М. Інтенсифікація сорбції цезію комплексними природними сорбентами з рідких радіоактивних середовищ / І.М. Петрушка, Ю.Й. Ятчишин, К.І. Петрушка // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2014. – №5/10 (71) – С. 47-51.

6. Мальований М.С. Очищення стічних вод від іонів амонію шляхом адсорбції на природних дисперсних сорбентах /М. С. Мальований, К.І. Петрушка, Г.В. Сакалова, О.В. Стокалюк // Розвиток і відтворення ресурсного потенціалу суб'єктів еколого-економічних, туристичних та екоінформаційних систем. – Львів, Видавництво Львівської політехніки, 2015. – С.225-238.

7. Петрушка І.М. Методи прогнозування сорбційних процесів з використанням природних сорбентів / І.М. Петрушка, М.С. Мальований, Ю.Й. Ятчишин, К.І.

Петрушка // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. Міністерство освіти і науки України. – Одеса. – 2015. – № 47.-Том 1. – С. 48-52.

8. Петрушка І.М. Очищення цукровмісних розчинів від барвних речовин природними сорбентами / І. М. Петрушка, К.І. Петрушка // Цукор України. – №3(111). – 2015. – С. 13-17.

9. Петрушка І.М. Перспективи очищення водного середовища для забезпечення безпеки водноресурсного потенціалу в системі ресурсозберігаючих технологій/ І.М. Петрушка, І.З. Крет, К.І. Петрушка //Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія: «Логістика», 2015. – С. 72-81.

10. Петрушка І.М. Математичне моделювання ресурсозберігаючих технологій очищення стічних вод / І.М. Петрушка, О.І. Мороз, К.І. Петрушка // Актуальні проблеми економіки 2016.– №4 (178). – С. 433 –439.

11. Petrushka K. Methods of salt content stabilization in circulating water supply systems /V. Shmandiy, L. Bezdeneznych , O. Kharlamova , A. Syjatenko , M. Malovanyu , K. Petrushka , I. Polyuzhyn. // Chemistry & chemical technology 2017.- Vol. 11, No. 2, pp. 242–246.

Які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

12. Забезпечення безпеки рідинного середовища природними дисперсними сорбентами / І.М. Петрушка, К.І. Петрушка // Стан природних ресурсів, перспективи їх збереження та відновлення: II Міжнародна науково-практична конференція, 11 – 13 жовтня 2012 р.: тези доповідей. – 2012. – С. 128.

13. Мінімізація впливу рідких радіоактивних відходів на навколишнє середовище/ Петрушка І. М., Петрушка К.І., Ятчишин Ю. Й.// Збірник тез доповідей Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екологічної безпеки». Кременчуг, Україна. 8- 9 жовтня 2014 р. - С. 16-17.

14. Перспективи застосування комплексних сорбентів на основі глобулярної форми вуглецю для очищення стічних вод / І.М. Петрушка, О.Д. Тарасович, К.І. Петрушка // Збірник матеріалів 3-го міжнародного конгресу «Захист навколишнього середовища, енергоощадність. Збалансоване

природокористування». Національний університет «Львівська політехніка». Львів, 17- 19 вересня 2014р. – 2014. – С. 88.

15. Комплексні сорбенти в природоохоронних технологіях / І.М. Петрушка, К.І. Петрушка //Збірник матеріалів 3-го міжнародного конгресу «Захист навколишнього середовища, енергоощадність. Збалансоване природокористування». Національний університет «Львівська політехніка». Львів, 17- 19 вересня 2014р. – 2014. – С. 95.

16. Основи моделювання механізму сорбції забрудників з рідинних середовищ природними сорбентами / І.М. Петрушка, М.С. Мальований, К.І. Петрушка // Збірник наукових праць Вінницького політехнічного інституту. – “Екологія”, Україна. – 2015. – 80 с.

17. Математичне моделювання ресурсозберігаючих технологій очищення стічних вод / І. М. Петрушка, М.С. Мальований , К.І. Петрушка // Сучасні проблеми інформатики в управлінні, економіці та освіті : XIV Міжнародний науковий семінар / за наук. ред. д.е.н., проф. М. М. Єрмошенка; Національна академія управління; Міжнародна академія інформатики. Київ – оз. Світязь. – К. : СІК ГРУП УКРАЇНА, 29 червня – 3 липня 2015 р. : тези доповідей. – 2015. – С. 210-213.

18. Раціональне використання природно-ресурсного потенціалу для забезпечення екологічної безпеки водного середовища / І.М. Петрушка, О.І. Мороз, К.І. Петрушка // Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Регіон-2015: стратегія оптимального розвитку». – Харків. – 2015. – С. 286-288.

19. Перспективи використання електродіалізу для очищення шахтних вод» / М.С. Мальований, К.І. Петрушка // Прикладні аспекти техногенно-екологічної безпеки: збірник матеріалів Міжнародної науково-практичної конференції / Національний університет цивільного захисту України. – Х.: НУЦЗУ – 2015. – С.129.

20. Determination of Electrical Conductivity of Ion Exchange Resins / M. Malovanyu, K. Petrushka // V Міжнародний молодіжного наукового форуму

“Litteris et Artibus”, 26–28 листопада, 2015 р. : тези доповідей. – Україна, Львів: Видавництво Львівської політехніки. – 2015. – С. 454.

21. Очищення стічних вод методом електродіалізу / К.І. Петрушка, М.С. Мальований, І.М. Петрушка // Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг: Матеріали I Міжнародна науково-технічна конференція : тези доповідей. - Львів: ЗУКЦ –2015. – С. 109-111.

22. Перспективи застосування електродіалізу для обезсолювання стічних вод / К.І. Петрушка, М.С. Мальований, Н.А. Кононенко, І.М. Петрушка // Екологічна безпека як основа сталого розвитку суспільства. Європейський досвід і перспективи: II Міжнародна науково-практична конференція: тези доповідей. – Львів: ЛДУ БЖД – 2015. – С. 228-229.

23. Перспективи використання електродіалізу для очищення шахтних вод/ Мальований М.С., Петрушка К.І. // Прикладні аспекти техногенно-екологічної безпеки: збірник матеріалів Міжнародної науково-практичної конференції / Національний університет цивільного захисту України. -Х.: НУЦЗУ, 2015. С.129.

24. Способи прогнозування сорбційних процесів в природоохоронних технологіях / І.М.Петрушка, К.І. Петрушка // Збірник матеріалів 4-го міжнародного конгресу «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування», 21- 23 вересня 2016р. – Національний університет «Львівська політехніка», Львів – 2016. – С. 134.

25. Електродіаліз із використанням міжмембранної засипки іонообмінних смол / М.С. Мальований, К.І. Петрушка // Збірник матеріалів 4-го міжнародного конгресу «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування», 21- 23 вересня 2016р. – Національний університет «Львівська політехніка», Львів. – 2016.– С. 168.

26. Investigation of resin KU-2 conductivity for application in electro dialysis of wastewater / Myroslav Malovanyu, Kate Petrushka, Natalia Kononenko, Olga Demina // Ion transport in organic and inorganic membranes: International conference, 23 - 28 May, Krasnodar. – 2016. – P. 186.

27. Danger Pollution of the Hydrosphere Ammonium Salts / M. Malovanyu, K. Petrushka //Матеріали VI Міжнародного молодіжного наукового форуму “Litteris et Artibus”, 24–26 листопада, 2016 р. – Україна, Львів: Видавництво Львівської політехніки. – 2016. – С. 466.

28. Методи прогнозування ефективності очищення стічних та шахтних вод природними сорбентами / К. І. Петрушка, М.С. Мальований, І. М. Петрушка // Актуальні задачі сучасних технологій: V Міжнародна науково-технічна конференція молодих учених та студентів, 17-18 листопада 2016р.: тези доповідей. – Тернопіль, Україна: М-во освіти і науки України, ТНТУ ім. І. Пулюя. – 2016. – С. 22.

29. Шляхи оптимізації методів прогнозування сорбційних процесів з використанням природних сорбентів/Петрушка І.М., Мороз О.І., Петрушка К.І., Мокрий В.І.// Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Екогеофорум-2017. Актуальні проблеми та інновації». Івано-Франківськ, 22-25 березня 2017 р. – Івано-Франківськ, 2017. - С.142-144.

30. Моделювання дифузійних процесів очищення стічних вод/Петрушка І.М., Мороз О.І., Петрушка К.І.// Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Прикладні науково-технічні дослідження» (5-7 квітня 2017 р.). – Івано-Франківськ: Симфонія форте, 2017. -С. 13.

Які додатково відображають наукові результати дисертації:

31. Заявка на видачу патенту на винахід (КМ) України u201700842 від 30.01 2017р. Спосіб очищення стічних вод від прямих барвників / Мальований М.С., Петрушка К.І., Голодовська О.Я, Петрушка І.М.; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка».

32. Заявка на видачу патенту на винахід (КМ) України u201700911 від 01.03 2017р. Спосіб очищення сульфідних стоків / Мальований М.С., Ріпак Н.С., Голодовська О.Я.; Петрушка К.І., заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка».

ABSTRACT

Petrushka K.I . Improvement of adsorption - ion exchange processes of sewage and mine water treatment. - The manuscript.

Thesis for a candidate's of engineering sciences by specialty 21.06.01 – ecological safety.. - Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas.

The thesis is dedicated to providing environmental safety of water bodies through disposal of wastewater and mine water adsorption - ion-exchange methods. A complex method as sewage and mine water, based on the use of natural Dashukivski modified bentonite deposit. The dissertation's researches are based on dairy wastewater systems, existing modern methods of treatment and basic methods of sorption as the most economically and environmentally beneficial method of wastewater treatment.

The thesis investigates waste and mine water Chervonograd mining region, existing methods of modern cleaning and proposed a combined method of cleaning based on the method of sorption as the most economically and environmentally beneficial method of wastewater treatment and electro dialysis with intermembrane filling for demineralization highly concentrated solutions.

Methods of physical and chemical analysis of the structure of natural and modified bentonite before and after adsorption, frame structure, and pore size distribution. First theoretically and experimentally proved that the dependence of the coefficient β mass transfer the number of revolutions n to evaluate mass transfer coefficient in the process of adsorption on the sorbent fine fraction occurring in foreign-diffusion region.

The increase in degree of sorption of strontium (90%) composite sorbent based on modified titanium oxide bentonite rock Yazivskoho field and montmorillonite Dashukivski deposit ratio of 1: 1 and proved that the maximum degree of intensification of an internally-diffusion mode, allowing use dependency criterion Sherwood mixing of hydrodynamic regimes for predicting the intensity of sorption processes in dynamic conditions and to assess the value of β .

For the first time the analysis parameters extended three-wire models conductance ion exchange resin KU-2 in different ionic form, allowing to predict the demineralization process wastewater and mine water by electro dialysis intermembrane filling with resin.

A combined technological scheme of process wastewater and mine water mining complex.

Keywords: natural sorbent mass transfer, kinetics, isotherms, ion exchange process and mine water effluent, liquid radioactive waste, mathematical models.

ЗМІСТ

	стор.
ВСТУП	12
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРПЕЛ	18
1.1. Аналіз відомих методів з адсорбційно - іонообмінного очищення стічних та шахтних вод	18
1.2. Теоретичні основи адсорбційного та іонообмінного очищення	20
1.3. Теоретичні основи електродіалізу	24
1.4. Практичні аспекти і технологічні схеми використання адсорбційного та іонообмінного очищення для очищення стічних в та шахтних вод	30
1.5. Практичні аспекти і технологічні схеми використання електродіалізу для очищення стічних та шахтних вод	36
1.6. Цілі та завдання досліджень	39
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕНЬ	41
2.1. Загальна характеристика об'єкту та предмету дослідження.	41
2.2. Характеристика матеріалів, що використовувались для досліджень	44
2.2.1. Хлористий натрій	44
2.2.2. Катіоніт КУ-2-8	45
2.2.3. Хлористий амоній	46
2.2.4. Природні сорбенти	47
2.3. Опис експериментальної установки та загальної методики дослідження електродіалізу	49
2.4. Методики експериментальних досліджень	53
2.4.1. Методика експериментальна досліджень іонообмінних процесів з розчинами хлористого натрію	53
2.4.2. Методика дослідження електропровідності іонообмінних смол з використанням хлориду амонію	57

2.5.	Методика теоретичного дослідження сорбції забруднень із стічних вод природними мінералами	62
2.5.1.	Внутрішньодифузійна модель процесу адсорбції забруднювача природними сорбентами	63
2.5.2.	Зовнішньодифузійна модель процесу адсорбції забруднювача природними сорбентами	66
2.6.	Висновки та узагальнення до 2 розділу	69
РОЗДІЛ 3. ОЦІНКА РІВНЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ НЕБЕЗПЕКИ ВІД ЗАБРУДНЕННЯ СТІЧНИХ ТА ШАХТНИХ ВОД		70
3.1	Оцінка екологічної небезпеки від забруднення доквілля стічними та шахтними водами	70
3.2	Моніторинг забруднення гідросфери стічними водами та перспективні технології очищення	74
3.3.	Моніторинг забруднення гідросфери шахтними водами	81
3.4.	Висновки та узагальнення до 3 розділу	96
РОЗДІЛ 4. УДОСКОНАЛЕННЯ АДСОРБЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ		97
4.1.	Характеристика розподілу діаметру пор природних та модифікованих сорбентів	98
4.2.	Методи прогнозування сорбційних процесів із використанням природних сорбентів (на прикладі адсорбції прямих барвників)	102
4.3.	Встановлення оптимальних співвідношень природних та модифікованих сорбентів для інтенсифікації процесів зовнішньої дифузії (на прикладі сорбції цезію із радіоактивних відходів)	108
4.4.	Інтенсифікація внутрішньодифузійних процесів сорбції поліютантів за рахунок зміни гідродинамічних умов (на прикладі поглинання барвних речовин)	114
4.5.	Дослідження оптимальних умов відділення відпрацьованих сорбентів від очищених стоків (на прикладі осадження відпрацьованих сорбентів очищення стоків від барвників)	122

4.6.	Висновки та узагальнення до 4 розділу	126
РОЗДІЛ 5. УДОСКОНАЛЕННЯ ЕЛЕКТРОДІАЛІЗУ ШЛЯХОМ ВИКОРИСТАННЯ МІЖМЕМБРАННОЇ ІОНІТОВОЇ ЗАСИПКИ		128
5.1.	Аналіз існуючої інформації щодо перспектив опріснення стічних та шахтних вод із використанням електродіалізу	128
5.2	Дослідження електропровідності іонообмінної смоли КУ 2 як міжмембранної засипки в системі іонообмінна смола – розчин NaCl	130
5.3	Дослідження електропровідності іонообмінної смоли КУ-2 як міжмембранної засипки в системі іонообмінна смола – розчин NH ₄ Cl	136
5.4.	Розроблення математичної моделі процесів переносу в іонних провідниках з ціллю вибору оптимальних умов функціонування іонообмінних матеріалів	141
5.5.	Принципова технологічна схема опріснення стічних та шахтних вод із використанням електродіалізу із міжмембранною засипкою	150
5.6.	Висновки та узагальнення до 5 розділу	152
ВИСНОВКИ		154
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ		156
ДОДАТКИ		181

ВСТУП

Актуальність теми. Україна належить до найменш водозабезпечених держав Європи, оскільки запаси місцевих ресурсів річкового стоку на одну людину становлять близько 1,0 тис. м³ на рік. Основною причиною забруднення поверхневих вод є скидання неочищених та недостатньо очищених виробничих стічних вод. Особливо небезпечні стічні води ряду галузей промисловості (легкої, гірничовидобувної), які є не тільки високомінералізованими, але й містять високомолекулярні сполуки в значних концентраціях. У деяких гірничодобувних регіонах України відчувається дефіцит питної води, в той час як з підземних виробок у величезній кількості відкачуються шахтні води, скидання яких у поверхневі водойми створює негативний вплив на навколишнє середовище. Використання шахтної води допомогло б вирішити відразу дві проблеми: знизити її згубний вплив на довкілля і подолати дефіцит технічної води в небагатих водними ресурсами регіонах.

Одним із перспективних способів демінералізації стічних та шахтних вод є електродіаліз, за допомогою якого можливе знесолення та концентрування вод із солевмістом до 12 000 мг/л із досягненням ступеня отримання чистої води до 94%, тобто вихідний розчин може бути сконцентрований майже в 20 разів. Важливо, що термін служби мембран є економічно привабливим та довготривалим.

Не менш економічно доцільним методом очищення від забруднень стічних та шахтних вод є адсорбційний із використанням природних сорбентів (цеолітів, глауконітів, бентонітів, палигорськітів). Перспективність використання природних мінералів у технологічних процесах очищення стоків зумовлена не тільки їх достатньо високою адсорбційною ємністю, але й існуванням ефективних методів покращення адсорбційних властивостей мінералів та природи їх поверхні модифікуванням, широким розповсюдженням в надрах України та промисловим розробленням великої кількості родовищ природних адсорбентів, невисокою вартістю мінералів. Відпрацьовані природні адсорбенти доволі часто не

потребують регенерації (насичені вилученим компонентом сорбенти отримують нові якісні характеристики і часто можуть використовуватись в інших технологіях).

Тому дослідження, спрямовані на удосконалення адсорбційно-іонообмінних процесів очищення стічних та шахтних вод є актуальними і важливими для підвищення екологічної безпеки гідросфери.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку кафедри «Екології та збалансованого природокористування» і виконувалась згідно з тематикою науково-дослідницької роботи кафедри з проблеми "Адсорбційно-іонообмінні процеси очищення стічних та шахтних вод", № державної реєстрації 0117U004016 та «Очищення і утилізація змішаних стічних вод та забруднених водних середовищ біологічними, реагентними, коагуляційно-флотаційними, адсорбційними та фізичними методами», № державної реєстрації 0117U004017 Національного університету "Львівська політехніка"

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є підвищення рівня екологічної безпеки гідросфери шляхом удосконалення адсорбційних процесів очищення від забруднень природними сорбентами та процесів обезсолювання із застосуванням електродіалізу з ціллю очищення стічних та шахтних вод.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- провести аналіз екологічної небезпеки від забруднення довкілля стічними та шахтними водами;
- встановити залежність механізму процесів сорбції від характеристики розподілу діаметру пор природних та модифікованих сорбентів;
- дослідити методи прогнозування сорбційних процесів, в яких використовуються природні сорбенти;
- встановити умови інтенсифікації процесів зовнішньої дифузії (на прикладі сорбції іонів стронцію композиційним сорбентом);

- дослідити умови інтенсифікації відділення відпрацьованого сорбенту від очищених стоків із використанням флокулянтів;
- дослідити електропровідність іонообмінної смоли КУ-2, як міжмембранної засипки електродіалізерів в системах «іонообмінна смола – розчин NaCl» та «іонообмінна смола – розчин NH₄Cl»;
- встановити механізм перенесення струму в іоніті та розробити математичну модель процесу;
- розробити ефективну комплексну технологічну схему очищення стічних та шахтних вод із застосуванням процесу сорбції та електродіалізу із міжмембранною засипкою іонітом.

Об'єкт дослідження – процеси очищення високомінералізованих та забруднених хімічними забрудненнями водних середовищ.

Предмет дослідження – очищення стічних та шахтних вод від забруднень природними сорбентами та знесолення цих вод методом електродіалізу.

Методи досліджень включають в себе розроблені методики експериментальних досліджень, хімічні методи визначення концентрацій. Електрохімічні методи: кондуктометричне визначення електропровідності розчинів. Структурний аналіз здійснювали рентгенофазовим методом, методом інфрачервоної спектроскопії. Площу питомої поверхні визначали методом БЕТ. Обробку та візуалізацію експериментальних даних виконували за допомогою пакетів прикладних програм (Microsoft Excel; Statistica 7.0; Origin 8.0).

Наукова новизна одержаних результатів. З ціллю підвищення екологічної безпеки гідросфери дисертантом отримані такі найбільш важливі наукові результати:

1. Вперше для підвищення екологічної безпеки запропоновано проводити очищення високомінералізованих стічних та шахтних вод, забруднених одночасно хімічними (високомолекулярними та радіоактивними) забрудненнями за двохстадійною адсорбційно-електродіалізною схемою, що дозволило досягти високого ступеня очищення забруднених водних середовищ.

2. Вперше досліджено сорбцію іонів стронцію композиційним сорбентом та доведено, що максимальна ступінь поглинання характерна для внутрішньодифузійного режиму, що дозволило використовувати залежність критерію Шервуда від гідродинамічних режимів перемішування для прогнозування інтенсивності сорбційних процесів в динамічних умовах.

3. Вперше проведений аналіз параметрів розширеної трьохпровідної моделі провідності іонообмінної смоли КУ-2 в різній іонній формі, що дозволило прогнозувати процес демінералізації стічних та шахтних вод методом електродіалізу із міжмембранною засипкою іоніту.

4. Отримали подальший розвиток дослідження щодо залежності механізму сорбції від характеристик розподілу діаметру пор природних та модифікованих сорбентів та впливу гідродинамічних умов на процес адсорбції на дрібнодисперсній фракції сорбенту, який протікає в зовнішньодифузійній області що дало можливість більш селективно використовувати природні сорбенти у природоохоронних технологіях.

Практичне значення одержаних результатів. Практичне значення експериментальних досліджень полягає розробленні та впровадженні методів інтенсифікації адсорбційних процесів очищення стічних вод від забруднень із використанням природних сорбентів, на які отримано позитивні рішення на 2 патенти України. Розроблено ефективну технологічну схему демінералізації стічних та шахтних вод із застосуванням електродіалізу із міжмембранною засипкою іонітом. Матеріали дисертаційних досліджень передано в ДП «Проектний центр ВАТ «Гірхімпром» для використання у проектуванні технологій очищення стічних та шахтних вод, що підтверджується відповідним актом. Матеріали дисертації використовуються в навчальному процесі НУ «Львівська Політехніка» для підготовки магістрів за спеціальністю «Екологія».

Особистий внесок здобувача. В дисертації узагальнені результати досліджень за період з 2012 по 2017 роки, в яких автор брав безпосередню участь. Наукові результати роботи базуються на дослідженнях, виконаних автором. Розробка завдань, формування мети й основних завдань досліджень, аналіз

літературних джерел, вибір методів, методології досліджень, основний комплекс експериментальних робіт (постановка експериментів, їх виконання, статистична обробка отриманих експериментальних даних), теоретичні узагальнення, положення дисертації, аналіз та інтерпретація отриманих даних автором виконані самостійно. В роботах, опублікованих у співавторстві [4, 6, 10, 11], автору належить— проведення оцінки ефективності очищення водного середовища від барвників та радіоактивних елементів природними сорбентами, проведення експериментальних досліджень та розрахунків механізму сорбційного процесу, підготовка матеріалів до опублікування; [1, 7] - проведення та аналіз експериментальних досліджень, підготовка матеріалів до опублікування, [3, 5, 8, 9] — дослідження впливу характеру розподілу пор природних сорбентів на степінь сорбції, розробка математичної моделі процесу, підготовка матеріалів до опублікування; [2] - проведення теоретичних досліджень та аналіз їх результатів, підготовка матеріалів до опублікування

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідалися, обговорювалися і були схвалені на таких міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях: II міжнародна науково-практична конференція „Стан природних ресурсів, перспективи їх збереження та відновлення”, 11 – 13 жовтня 2012 р., м. Дрогобич; V-й всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю (Екологія/Ecology-2015), 23 – 26 вересня 2015 р., м. Вінниця.; XIV Міжнародний науковий семінар «Сучасні проблеми інформатики в управлінні, економіці та освіті», 29 червня – 3 липня 2015 р., м. Київ, оз. Світязь; II міжнародна науково-практична конференція «Екологічна безпека як основа сталого розвитку суспільства. Європейський досвід і перспективи», 4-6 листопада, 2015 р., Львів; I міжнародна науково-технічна конференція «Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг», - 4-6 листопада, 2015 р., Львів; міжнародна науково-практична конференція «Регіон- 2015: стратегія оптимального розвитку», 5-6 листопада 2015 р., Харків; міжнародна науково-практична конференція Прикладні аспекти техногенно-екологічної безпеки, 4 грудня, 2015р., Харків; V міжнародний

молодіжний науковий форуму “Litteris et Artibus”, 26–28 листопада 2015 р., м. Львів; Conference Proceedings international conference «Ion transport in organic and inorganic membranes» Krasnodar, 23 - 28 May 2016; 4-й міжнародний конгрес «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування.» 21 – 23 вересня 2016 р., м. Львів; VI міжнародний молодіжний науковий форуму “Litteris et Artibus”, 24–26 листопада 2016 р., м. Львів; V міжнародна науково-технічна конференція молодих учених та студентів «Актуальні задачі сучасних технологій», 17-18 листопада 2016 р., м. Тернопіль.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 32 наукові праці: з них 1 розділ колективної монографії, 5 статей у виданнях, які входять до наукометричних баз даних, 5 статей у фахових виданнях, 19 публікацій у збірниках матеріалів конференцій, а також 2 позитивних рішення на видачу деклараційних патентів на винахід.

Структура та обсяг дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаної літератури та додатків. Матеріали дисертаційної роботи викладено на 180 сторінках машинописного тексту, ілюстровано 50 рисунками, текст містить 20 таблиць, у бібліографії наведено 230 літературних джерел, дисертація містить 4 додатки.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1.1. Аналіз відомих методів з адсорбційно - іонообмінного очищення стічних та шахтних вод

Кількість стічних вод зростає з року в рік. Для попередження збільшення кількості забруднених вод в промисловості найбільш перспективним є створення безвідходних технологічних процесів, розроблення та поетапне впровадження замкнених систем водокористування [1-3].

Всім без винятку методам водоочищення властиві недоліки, головними з яких є незначна продуктивність процесу та високий рівень матеріальних затрат на одиницю об'єму готового продукту, що обумовлює необхідність пошуку шляхів інтенсифікації процесу водоочищення. Порівняльну оцінку потенційних можливостей методів очищення здійснюють на підставі аналізу ефективності їх дії на комплекс факторів, що відображають ступінь очищення стічних вод на основній стадії обробки, до яких віднесено фільтрацію, сорбцію та екстракцію, її хімічну, термічну та електрохімічну деструкцію, тощо [4-6].

Для локального очищення стічних вод використовується такі методи, як сорбція на активованому вугіллі та макропористих іонітах, інших видах сорбентів, в тому числі на природних сорбентах, зворотній осмос, ультрафільтрація, пінна сепарація, електрофлотація. Ці методи, виключаючи два останніх, забезпечують високу ступінь очищення стічних вод [7-9].

Вибір методу очищення стічних та шахтних вод обумовлений: ступенем забруднення стічної води, вимогами споживача до якості очищеної води, техніко-економічним обґрунтуванням а також можливістю утилізації цінних компонентів і повернення очищеної води у виробництво [10-20].

Одним із найперспективніших напрямків вилучення речовин з рідких середовищ є сорбційні технології. До їх переваг можна віднести простоту апаратурного оформлення, низькі енергозатрати та високу ефективність [21].

В процесі вилучення сорбційними методами відбувається поглинання радіонуклідів твердою фазою за будь-яким механізмом – адсорбція, йонний обмін, співосадження, оклюзія, адгезія. Такий підхід є ширший за традиційне поняття сорбції, але для розгляду прикладної сторони питання, коли важливим є результат процесу, а не його механізм, він є цілком виправданим [22-23].

Сорбція може здійснюватися у статичних та динамічних умовах. У динамічній сорбції розчин фільтрується через нерухомий шар сорбенту у насипних або наливних фільтрах. Як сорбційні матеріали у динамічній сорбції часто використовують класичні йонообмінні смоли, деякі типи синтетичних неорганічних та природних йонообмінників [24].

Статична сорбція передбачає тимчасовий контакт фаз сорбенту та очищеної рідини. Процес статичної сорбції завершується операціями з розділення фаз, освітлення частини відходів та концентрування отриманих шламів. Фази відділяють фільтруванням, гравітаційним або інерційним розділенням, що реалізується у відстійниках або центрифугах [25].

Методи знесолення і опріснення води розділяють на дві основні групи: із зміною і без зміни агрегатного стану [26-28].

Метод знесолення води іонним обміном заснований на послідовному фільтруванні води через Н-катіонітові, а потім OH^- , HCO_3^- або CO_3^{2-} аніонітових фільтрів. В Н-катіонітових фільтрах містяться у воді катіони, головним чином Ca^{2+} , Mg^{2+} і Na^+ , які обмінюються на водень-катіони. У OH^- аніонітових фільтрах, які проходить вода після Н-катіонітових, аніони кислот обмінюються на іони OH^- . Утворений в процесі розкладання гідрокарбонатів CO_2 видаляється дегазатором [29].

Іонообмінне очищення води полягає в послідовному фільтруванні води, насиченої солями, через катіонні та аніонні фільтри, які періодично регенеруються кислотою чи лугом. Рентабельність застосування цього методу обмежується початковим вмістом розчинених солей 1,5-2,5 г/л. Однак за необхідності, коли собівартість води не відіграє великої ролі, можна опріснювати іонообмінним методом воду з достатньо високим солевмістом. Іонообмінний

спосіб опріснення має ряд переваг: простота обладнання, мала витрата вихідної води на власні потреби (15-20% продуктивності установки), незначна витрата електроенергії, об'єм скидних вод та ін.

Недолік іонообмінного методу полягає у збільшенні витрат реагентів; однак у деяких технологічних схемах витрати їх зведено до мінімуму. Верхня межа солевмісту, за якого застосування іонообмінного способу є доцільним, повинен визначатися економічними міркуваннями [30-33].

1.2. Теоретичні основи адсорбційного та іонообмінного очищення

Розрізняють два види адсорбції: фізична адсорбція та хімічна адсорбція (хемосорбція). Процес фізичної адсорбції оборотний, тому на практиці після стадії адсорбції проходить стадія десорбції. Необхідність десорбції зумовлена вимогою регенерації адсорбенту для його подальшого використання в процесі адсорбції, чи необхідністю виділити цільовий компонент у чистому або концентрованому вигляді [34].

Як адсорбенти використовують дрібнодисперсні матеріали: золу, торф, цеоліти, силікагель, тирсу, шлаки і глину [35]. Найбільш ефективний сорбент - активоване вугілля. Активоване вугілля отримують термічною обробкою дерева, вугілля (кам'яного і бурого), антрациту та інших вуглецевих речовин. Вони виготовляються і використовуються у вигляді гранул розміром 2-5 мм [36].

Силікагель отримують термообробкою аморфного кремнезему. Дрібнопористі силікагелі володіють високою адсорбційною здатністю у відношенні до молекул води та більш високою у порівнянні з активованим вугіллям механічною міцністю. Випускаються дрібно-, середньо- та великопористі силікагелі [37].

Іншим типом неорганічних адсорбентів, які широко застосовуються для осушування різних середовищ та інших процесів вибіркової адсорбції, є активний оксид алюмінію та алюмогелі, властивості і область використання яких близькі до силікагелю [38].

До ефективних природних сорбентів відносяться цеоліти та бентоніти.

Цеоліт - це каркасний алюмосилікат, у внутрішньо кристалічному просторі якого розміщені обмінні катіони лужних та лужноземельних металів і молекули води. Унікальні адсорбційні та іонообмінні властивості - хімічна і механічна стійкість, висока кислотостійкість і радіаційна стійкість обумовлюють широку область застосування цеолітів у промисловості, сільському господарстві, охороні природного середовища [39 – 49]. Промислові адсорбенти за рахунок пористої структури володіють розвиненою внутрішньою поверхнею, що дозволяє поглинати значні кількості забруднюючого компонента (до 0,3 кг/кг) [50].

Бентоніти високодисперсні, мають розвинену питому поверхню і для них, крім іонного обміну, можливий перебіг процесів фізичної та молекулярної сорбції. Фізична сорбція зумовлена існуванням деякого надлишкового негативного заряду на гранях кристалів та поверхневих гідроксильних груп кислотного та лужного характеру, які здатні до іонізації. Молекулярна сорбція зумовлена тим, що речовини, які сорбуються, розміщені між площинами пакетів. Під час адсорбції вони руйнують аквакомплекс, але не порушують будову шарів. Бентоніт набрякає внутрішньоламінарно, відстань між шарами збільшується. Завдяки такій властивості цей мінерал має високу вибірковість щодо органічних іонів та молекул, навіть більшу, ніж до неорганічних іонів. Головним структуроутворюючим мінералом бентонітів, який і визначає їх адсорбційні властивості, є монтморилоніт [51-56].

Іонообмінні сорбенти використовують для синтезу нових хімічних сполук, вилучення цінних компонентів із відходів промислових виробництв, вивчення процесів комплексоутворення в розчинах тощо [57-62].

Іонообмінники можна розглядати як сорбенти, що складаються із двох частин – "каркасу" (матриці), котрий не бере участі безпосередньо в реакції іонного обміну, та іоногенних груп, до складу яких входять здатні до обміну іони. Залежно від природи "каркасу" іонообмінники поділяють на дві групи: неорганічні іонообмінні сорбенти (природні мінеральні іонообмінники, синтетичні неорганічні іоніти, окиснене вугілля тощо) та органічні іонообмінні сорбенти (іонообмінні смоли, целюлозоіоніти, рідкі високомолекулярні іоніти

тощо). Залежно від природи іоногенних груп іонообмінні сорбенти поділяють на катіоніти, аніоніти, біполярні (амфотерні) іонообмінники та комплексоутворювальні іоніти.

Перевагами органічних іонітів є стійкість до дії високоіонних, сильноокислих і сильноосновних рухомих фаз; більша обмінна ємність, ніж неорганічних іонітів; більша швидкість обміну; велика механічна стійкість. Недоліком їх є те, що полімерна структура здатна по-різному набухати або усаджуватись в процесах вбирання рухомої фази чи її втрати [63-64].

На підставі теорії іонообмінної сорбції можна окреслити основні фактори, що впливають на сорбцію іонів іонітами різної природи: електростатична взаємодія сольватованих (гідратованих) іонів із гідрогенними групами іонітів; енергія сольватації (гідратації) іонів у розчині та у фазі іоніту; вплив сольватації (гідратації) іонів на структуру розчинника (води) у зовнішньому розчині та у фазі іоніту; утворення донорно-акцепторного зв'язку між іонами, які сорбуються, та іоногенними або іншими групами іоніту; здатність до набухання та розміри пор іонообмінного сорбенту.

Теорія іонообмінної сорбції складніша за молекулярну, що зумовлено а основному міжіонною взаємодією як у розчині, так і у фазі сорбенту. Вона складається зі статички (рівноваги), кінетики й динаміки іонообмінних процесів. Однак, незважаючи на складніший хімізм іонообмінної сорбції порівняно з молекулярною, кількісні характеристики сорбції іонів, важливі для вирішення аналітичних задач, можна описати за певних умов такими самими рівняннями, як і в разі сорбції молекул [65].

Методи очищення шахтних вод обумовлюються їх фізико-хімічними та технологічними властивостями, а також кліматичними умовами вугільних родовищ. У вітчизняній і зарубіжній практиці застосовують механічне (безреагентне) очищення шахтних вод, фізико-хімічне, хімічне (реагентне), електрохімічне та ін.; найбільшого поширення набули безреагентне та реагентне очищення [66].

Іонообмінний метод очищення води застосовують для знесолення та очищення води від іонів металів та інших домішок. Сутність іонного обміну полягає в здатності іонообмінних матеріалів забирати з розчинів електроліту іони в обмін на еквівалентну кількість іонів іоніту. Очищення води здійснюють іонітами - синтетичними іонообмінними смолами, виготовленими у вигляді гранул розміром 0,2 - 2 мм. Розрізняють сильно та слабокислотні катіоніти (в H^+ - або Na^+ формі) і сильно і слабоосновні аніоніти (у OH^- або сольовий формі), а також іоніти змішаної дії. Дифузія іонів через плівку є найважливішим етапом процесу. Вибіркове поглинання молекул поверхнею твердого адсорбенту відбувається внаслідок впливу на них неврівноважених поверхневих сил адсорбенту [67].

Іонообмінні смоли мають можливість регенерації. Після виснаження робочої обмінної ємності іоніт втрачає здатність обмінюватися іонами і його необхідно регенерувати. Регенерація проводиться насиченими розчинами, вибір яких залежить від типу іонообмінної смоли. Іонообмінну очистку реалізують послідовним фільтруванням води через катіоніти та аніоніти. Залежно від виду та концентрації домішок у воді, необхідної ефективності очищення використовують різні схеми іонообмінних установок [68].

Ефективність іонного обміну залежить від структури макромолекул іоніту. Якщо зерна іоніту мало набухають, то ступінь проникнення зерен залежить в основному від площі поверхні і розміру пор зерна. Якщо зерна іоніту сильно набухають, то доступ іонів до функціональних груп полегшується, сорбційна ємність збільшується, швидкість встановлення іонної рівноваги між зернами і розчином зростає. Набухання зерен залежить від рН розчину, хімічної природи сорбованого іона і температури. Зернам іонітів, які добре набухають, надають сферичної форми. Сферичні зерна щільніше заповнюють колонку і забезпечують добру фільтрацію рідини. Переводити зерна іоніту в будь-яку форму можна безпосередньо в колонці. Такий процес називають регенерацією іоніту, оскільки його треба повторювати перед кожним новим використанням однієї й тієї ж самої порції іоніту [70, 71].

1.3. Теоретичні основи електродіалізу

Процес очищення стічних вод електродіалізом базується на поділі іонізованих речовин під дією електрорушійної сили, яка створюється в розчині по обидві сторони мембран. Він зумовлений міграцією іонів через мембрану під дією прикладеної різниці потенціалів [72].

Проте внаслідок дифузії відбувається одночасно і безладне переміщення іонів H^+ і OH^- , а також іонів солей, внаслідок чого останні знову повертаються із анодної та катодної камер в центральну. Для того, щоб виключити процес дифузії, необхідно, щоб іонопроникні мембрани володіли селективністю, тобто здатністю пропускати іони із зарядом одного знаку. Іншими словами, позитивно заряджені мембрани (аніоноактивні) повинні пропускати тільки аніони, а негативно заряджені (катионоактивні) – тільки катіони [73].

Електродіаліз як метод опріснення солоних вод отримав промислове значення лише після освоєння виробництва селективних іонообмінних мембран із іонітних смол. Отримання селективних іонопроникних (іонообмінних) мембран визначило можливість застосування багатокамерних електродіалізаторів із багатьма парами катионо- та аніоноактивних мембран [74].

Іонообмінні мембрани, які використовуються у електролізі, розрізняються за функціональним призначенням, складом полімерної плівки, конструкції [75].

За функціональним призначенням мембрани можуть бути катионообмінні, аніонообмінні та біполярні. За складом полімерної плівки - гомогенними та гетерогенними. Гетерогенна мембрана є сумішшю іоніту та в'язучого, в якому іоніт не утворює суцільну фазу. Плівка гомогенної мембрани виконується із іонообмінного матеріалу, що утворює суцільну фазу. Як правило, гетерогенні мембрани через неоднорідність структури (вміст гелевих, інертних та проміжних ділянок) мають більш низькі електрохімічні характеристики (рис. 1.1) [76].

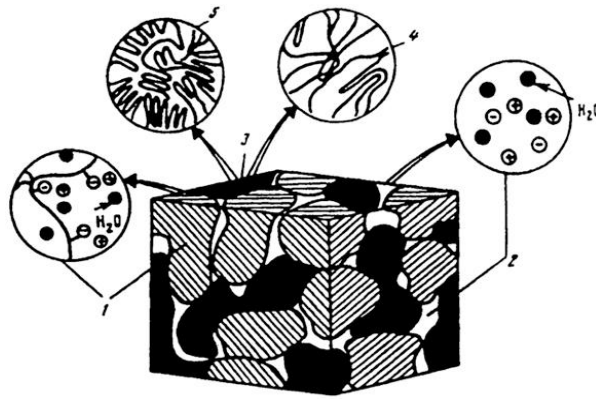


Рис. 1.1 - Схематичне зображення багатофазної структури іоніту: 1 - гелеві ділянки, що містять полімерні ланцюги з гідратованими фіксованими іонами, заряд яких компенсується гідратованими протиіонами та котіонами; 2 - межгелеві проміжки, заповнені рівноважним нейтральним розчином; 3 - гідрофобні ділянки, що включають скупчення полімерних ланцюгів без йоногенних груп (4) і (або) інертний сполучний матеріал (поліетилен) (5)

Іонообмінні мембрани відрізняються від традиційно застосовуваних в електрохімії пористих перегородок тим, що з їх допомогою забезпечується переважно перенесення однойменно заряджених іонів. Через катіонообмінну мембрану здійснюється перенесення тільки катіонів, через аніонообмінну - тільки аніонів. У реальних умовах мембрани переносять іони обох зарядів, оскільки не володіють ідеальною селективністю.

Якщо такою мембраною розмежувати розчин кухонної солі (або іншого електроліту), а потім по обидві сторони мембрани помістити електроди, з'єднані з джерелом постійного струму, то мембрана буде проявляти властивості уніполярного провідника. З допомогою іонів мембрана проводить струм лише одного знаку. Це властивість називається селективністю іонообмінних мембран, на ньому ґрунтується метод електродіалізного (електроіонітного) опріснення води [77].

Мембрани виготовляють із термопластичного полімерного сполучного матеріалу (поліетилен, поліпропілен та інш.) і іонообмінних смол (КУ-2, ЕДЕ-10П та ін.) у вигляді гнучких листів прямокутної форми. Вони мають велику

механічну міцність, високу селективність та низький електроопір. Термін служби мембран - три - п'ять років.

Іонітні мембрани використовують також для виготовлення іоноселективних електродів. Мембранний електрод – це трубка, один кінець якої запаяний іонітною плівкою. Трубку заповнюють розчином електроліту, іонами якого "заряджена" іонітна мембрана. Після занурення такого електроду в розчин, що містить такі самі іони, на іонітній плівці виникає концентраційний потенціал, величина якого залежить від різниці концентрацій іонів по обидва боки мембранної плівки [78].

У процесі електродіалізу за рахунок направленою потоку іонів утворюються два потоки: розбавлений щодо концентрації електроліту розчин та концентрований розчин. В процесі електродіалізу спостерігається головним чином зміна іонного складу рідин, а електродні реакції, що протікають в крайніх камерах, відіграють допоміжну роль.

Як правило, очищення розчинів здійснюється в камерах знесолення за одночасного підвищення концентрації електроліту в камерах концентрування. Винятком є процеси концентрування органічних сполук з добавкою солі. У цьому випадку процес здійснюється за рахунок перенесення води через мембрану з іонами солі [79-80].

Процес електродіалізу поєднує явища електролізу, що включає розряд іонів та їхній транспорт до поверхні електродів, діалізу та осмосу. Поділ та концентрування іонних домішок у воді здійснюється шляхом переносу іонів через мембрану під дією різниці потенціалів, прикладеної до електродів.

Електродіалізний метод знесолення води і виділення цінних продуктів розвивається у двох основних напрямках: збільшення продуктивності установок поряд із удосконаленням конструкцій та оптимізацією технологічних режимів (розробка селективних процесів, що забезпечують виділення іонів певного виду або отримання нових хімічних сполук). Перспективною областю застосування мембран в електрохімічному синтезі є виробництво хлору та лугів. Поширенню електродіалізу сприяє і той факт, що використання іонообмінних матеріалів

дозволяє отримувати сполуки високого ступеня чистоти. Проведеними дослідженнями доведено, що застосування інтенсивної турбулізації потоку води дозволило значно розширити межі економічного використання електродіалізної технології знесолення до отримання залишкового солевмісту у воді 20-50 мг/л (енерговитрати складають 1,5 кВт-год/м³) [81-82]. У таблиці 1. наведені основні напрями використання цього методу [83].

Таблиця 1.1

Напрями використання електродіалізу

Очищення неелектролітів та їх розчинів, суспензій, емульсій	Очищення від солей розчинів та водних сумішей органічних сполук і речовин: сироваток, амінокислот, вітамінів, вакцин, вірусів, крові, молока, цукру, патоки і напівпродуктів їх виробництва, соків, латексів, фотографічних емульсій, целюлозної пульпи, чорного лугу.
Очищення неелектролітів та їх розчинів, суспензій, емульсі	Очищення від солей гліцерину, органічних кислот, мономерів, напівпродуктів органічного синтезу. Очищення молока від радіоактивних елементів. Отримання особливо чистих речовин очищенням від солей.
Очищення вод і водних розчинів електролітів	Знесолення розчинів електролітів. Отримання питної або технічної води з морської. Опріснення солонуватих вод. Очищення радіоактивних стічних вод. Демінералізація стічних вод (виробництв аміачної селітри, гальванічних, травильних, побутових). Попереднє очищення води для теплоенергетичних установок.
Концентрування розчинів	Отримання кухонної солі та інших солей з морської води. Концентрування стічних вод, що містять цінні

	<p>компоненти, зокрема, рідкісні і дорогоцінні метали, для подальшого їх вилучення.</p> <p>Концентрування розчинів солей урану, наприклад, тетрафторида урану; скидних карбонат-сульфатних розчинів, азотної кислоти. Концентрування розчинів електролітів перед випарки. Концентрування радіоактивних вод.</p> <p>Концентрування недіалізуючих сполук, наприклад, глюкози, органічних кислот з додаванням до них солі.</p>
<p>Реакції іонного обміну</p> <p>Реакції іонного обміну</p>	<p>Отримання кислот і лугів із солей, наприклад, NaOH і мурашиної кислоти з формиату натрію, золю кремнієвої кислоти з силікату натрію, бромистоводневої кислоти і аміаку з броміду амонію, кристалічної лимонної кислоти.</p> <p>Реакції подвійного обміну типу $AB + CD \rightarrow AD + CB$, наприклад, отримання NaOH з HCl і гідроксиду кальцію, приготування фотографічних емульсій на основі AgBr, отримання амінокапронової кислоти з її хлоргідрата, гідроліз солей в розчинах поліелектролітів.</p> <p>Регенерація кислоти з кислих травильних розчинів.</p>
<p>Процеси фракціонування</p>	<p>Відділення багатовалентних катіонів від одновалентних.</p> <p>Розділення однозарядних катіонів, наприклад, K^+ від Na^+.</p> <p>Розділення білкових сполук на амінокислотні фракції.</p> <p>Розділення амінокислот .</p> <p>Зміна іонного складу рідин, наприклад, збільшення відношення Ca: Na в молоці.</p> <p>Відділення амфотерних катіонів від неамфотерних.</p>

Основною перевагою електродіалізу перед іонообмінної технологією є те, що у цьому методі не використовуються хімічні реактиви, процес можна проводити безперервний.

До істотних недоліків методу електродіалізу, насамперед, варто віднести незначну інтенсивність процесу очищення. Крім того, для реалізації електродіалізу необхідно витримувати специфічні вимоги до води, яка подається на очищення. Вони обумовлені тим, що багато речовин, для яких іонообмінні мембрани не проникні, осаджуються в камерах апарату, збільшуючи їх електричний та гідродинамічний опір. Наслідком цього є збільшення витрати електроенергії [84].

Сфера застосування методу електродіалізу не обмежується опрісненням солоних вод та знесолюванням прісних. Метод застосовується для концентрування електролітів, видалення електролітів із органічних розчинів, сепарації різних речовин, отримання кислот та лугів та ін., що дає змогу створювати додаткові виробничі умови. Певне місце електродіаліз займає і серед методів очищення стічних вод. Здебільшого процеси електродіалізу проводять у розчинах, які очищені від іонів жорсткості, або концентрація яких у цих розчинах невисока [85].

1.4. Практичні аспекти та технологічні схеми використання адсорбційного та іонообмінного очищення для очищення стічних в та шахтних вод

Технологія очищення шахтних вод складається, як правило, із трьох послідовних процесів: поділ на рідку та тверду фазу; знезараження; обробка осаду.

Традиційні технології очищення шахтних вод полягають у їх освітленні в шахтних відстійниках та в ставках-освітлювачах із подальшим знезараженням. Відомі недоліки таких схем: низький ефект освітлення води у відстійниках і проблеми регулярного видалення осаду з них, великі земельні площі під ставки.

Покращання ступеня освітлення шахтної води на спорудах можна досягти застосуванням реагентів, але за традиційної конструкції відстійників (горизонтальне рух води) не вирішуються проблеми видалення великих обсягів осаду [86].

Вибір технологічної схеми, яка дозволяє попереджувати забруднення поверхневих вод та вилучати шкідливі домішки із шахтних, ускладнюється у зв'язку із величезною різноманітністю водопритоків із шахт.

Технологічна схема очищення шахтних вод включає в себе усереднення вод. Для реагентного пом'якшення шахтної води рекомендується використовувати освітлювачі (за великих витрат), які забезпечують глибину очищення до 1 мг-екв/л.

Після відстоювання шахтна вода обробляється хлором і надходить в резервуар очищеної води. Така технологія дозволяє очищати воду від зважених та колоїдних домішок і знезаражувати її. Для більш глибокого пом'якшення схема передбачає використання катіонітових фільтрів, які дозволяють знизити жорсткість до 0,01 [87].

Існуючі на сьогодні технології очищення стічних вод дозволяють ефективно вилучати із них органічні домішки, нерозчинні неорганічні домішки і мало впливають на рівень мінералізації стічних вод, а в окремих випадках і призводять до підвищення концентрації солей у воді. Для реалізації маловідходних технологічних процесів та безстічних систем водопостачання потрібне застосування опріснювальних установок. Найбільш перспективним, вивченим та широко поширеним методом опріснення є електродіаліз [88].

Для знесолення мінералізованих шахтних вод доцільно використовувати нанофільтраційні технології. Проявляючи високу економічність і ефективність, цей метод забезпечує не тільки знесолити мінералізовані води, але й їх очистити їх від більшості видів забруднень, у тому числі і радіоактивних. Проте у випадку застосування зворотноосмотичного очищення утворюються великі об'єми концентратів із високим ступенем мінералізації, як правило, такі води характеризуються підвищеним вмістом іонів жорсткості та сульфатів.

На сьогодні не існує економічно доцільних методів переробки таких концентратів, а збереження їх в шламосховищах не лише не вирішує проблему, але і погіршує і без того складну екологічну ситуацію. Тому актуальним є проведення досліджень, направлених на переробку концентратів, що

утворюються в процесі нанофільтраційного очищення природних та шахтних вод із високим рівнем мінералізації [89-91].

Споруди з очищення шахтних вод можуть розташовуватися як на поверхні, так і під землею у спеціально обладнаних камерах. Вибір місця їх розташування в основному залежить від характеристик водовідливу.

Споруди для очищення шахтних вод з метою їх подальшого використання для пиловловлення можна розташовувати безпосередньо в шахті, якщо водопріток не перевищує об'єму води, необхідного для потреб комплексу знепилювання. Це повністю виключає необхідність підйому води на поверхню, тим паче, що в перспективі на багатьох шахтах країни намічається розробка пластів, розташованих на глибині 800-1200 м, і підйом шахтних вод на поверхню із таких глибин за водопритоків 50-70 м³ /год є недоцільним за економічними міркуваннями. Проте, така схема може бути запроваджена на обмеженій кількості шахт у зв'язку із переважанням водопритоку над об'ємом води, необхідної для технічного водопостачання більшості шахт [92].

Відповідно до необхідного глибокого знесолення води проектують одно-, двох та трьохступеневі установки, але у всіх випадках для видалення із води іонів металів застосовують сильнокислотний Н-катіоніт із великою обмінною здатністю.

Одноступінчаті іонообмінні установки застосовують для отримання води із солевмістом до 1 мг/л (але не більше 20 мг/л), це може бути: отримання питної води; отримання води, що використовується у деяких технологічних процесах; підготовка води перед стадією глибокого знесолення; у деяких випадках для доочищення стічних вод.

У одноступінчатих іонітових установках воду послідовно пропускають через групу фільтрів із Н-катіонітів, а потім через групу фільтрів зі слабоосновним аніонітом; вільний оксид вуглецю (CO₂) видаляється дегазатором, що встановлюється в розчині CaCl₂ після катіонітових або аніонітових фільтрів, якщо вони регенеруються розчином соди або гідрокарбонату. У кожній групі повинно бути не менше двох фільтрів. Через іонітову установку пропускається

лише частина води, для того щоб після змішування її з рештою води отримати в опрісненій воді солевміст, що відповідає лімітам споживача [93, 94].

Спосіб іонного обміну є найбільш ефективним методом очищення маломінералізованих вод, заздалегідь звільнених від розчинених органічних речовин. Адсорбція радіоколоїдів на іонообмінних смолах має фізичний характер; ємкість смол у відношенні до колоїдів набагато нижча, ніж до іонів. Коефіцієнт очищення збільшується приблизно в 10 разів за умови використання іонітів у змішаному шарі (рівномірно перемішані катіоніт та аніоніт), тому останні ступені установок обладнують фільтрами із змішаним завантаженням.

Особливо ефективно сумісне Н-ОН-іонування, але відсутність селективних іонообмінних матеріалів призводить до того, що іонообмін може бути використаний лише для води із невеликим вмістом солей. Висока вартість іонітів складність їх регенерації, велика кількість радіоактивних відходів ускладнюють процес. Тому іонообмін рекомендується застосовувати на невеликих пересувних та індивідуальних установках, а також як завершальний етап дезактивації води, як доповнення до вищерозглянутих методів. Фільтруючий матеріал не регенерується, а після виснаження видаляється на захоронення і замінюється свіжим. Забруднений фільтр промивають водою [95].

Очищення стічних вод методом іонного обміну дозволяє вилучати та утилізувати цінні домішки (мідь і цинк), очищати воду до ГДК із подальшим її використанням у технологічних процесах або в системах оборотного водопостачання. Принципова схема установки для очищення стічних вод показана на рис. 1.2 [70].

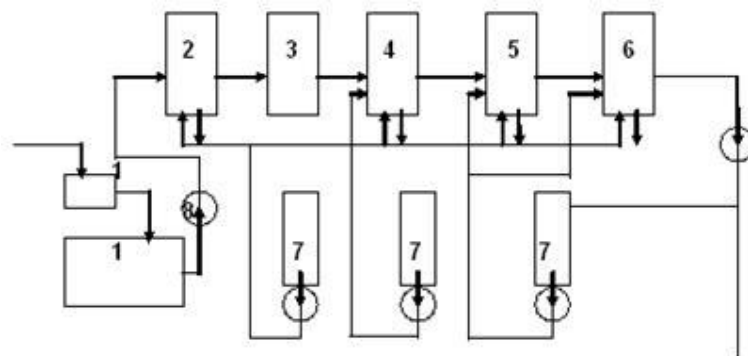


Рис. 1.2 - Схема іонообмінної установки для очищення стічних вод: 1 – ціаністі стоки; 2 - піщано-гравійний фільтр; 3 - очищення активованим вугіллям; 4 – катіонообмінник; 5,6 – аніонообмінники; 7 - збірник чистої води для промивки колон; 8 – усереднювач.

Ціаністі стоки із ємності 1 для усереднювання складу та часткового відділення механічних домішок направляють в усереднювач 8. Із апарату 8 стоки насосом подаються в піщано-гравійний фільтр 2 для очищення від механічних домішок. Швидкість руху рідини - 5-7 м/год. Наступна ступінь - очищення активованим вугіллям в апараті 3 від маслопродуктів, ПАВ, біологічних домішок і т.д. Відфільтрована вода поступає в катіонообмінник 4, заповнений смолою КУ-2, КУ-8 або КУ-23 у водневій формі. Лінійна швидкість руху рідини в цьому апараті досягає 10-20 м/год. Після досягнення на виході концентрації сорбуючих іонів 0,02-0,03 мг.екв/л катіоніт піддається регенерації. Звільнена від катіонів вода поступає в аніонообмінники 5 і 6, заповнені смолами АВ-17-8, АН-221 і ін. За вмісту сорбуючих аніонів на виході із апарату 0,05-0,1 мг/л аніоніт регенерують.

Головний недолік технології іонного обміну полягає в тому, що для виділення із води елементів або солей для регенерування необхідні кислоти або луги, які згодом у вигляді солей поступають в навколишнє середовище, викликаючи його вторинне забруднення [69].

Для очищення стічних вод від різних розчинних та диспергованих домішок застосовують процеси анодного окиснення та катодного відновлення, електрокоагуляції, електрофлокуляції та електродіалізу. Всі ці процеси протікають на електродах в процесі проходження через стічну воду постійного електричного струму.

Електрохімічні методи дозволяють вилучати із стічних вод цінні продукти із застосуванням відносно простої технологічної схеми очищення без використання хімічних реагентів. Основний недолік цих методів - велика витрата електроенергії. Очищення стічних вод електрохімічними методами можна проводити періодично або безперервно.

Окрім основних процесів електроокислення та відновлення одночасно можуть протікати електрофлотація, електрофорез та електрокоагуляція [67].

Адсорбційне очищення вод буває регенеративним (вилучення речовин із адсорбенту та їхня утилізація) і деструктивним (вилучення речовини із адсорбенту та її утилізація разом із адсорбентом) [96].

У інженерній практиці застосовують адсорбційні установки із послідовним (рис. 1.3, а) та протитечійним (рис.1.3, б) введенням адсорбенту.

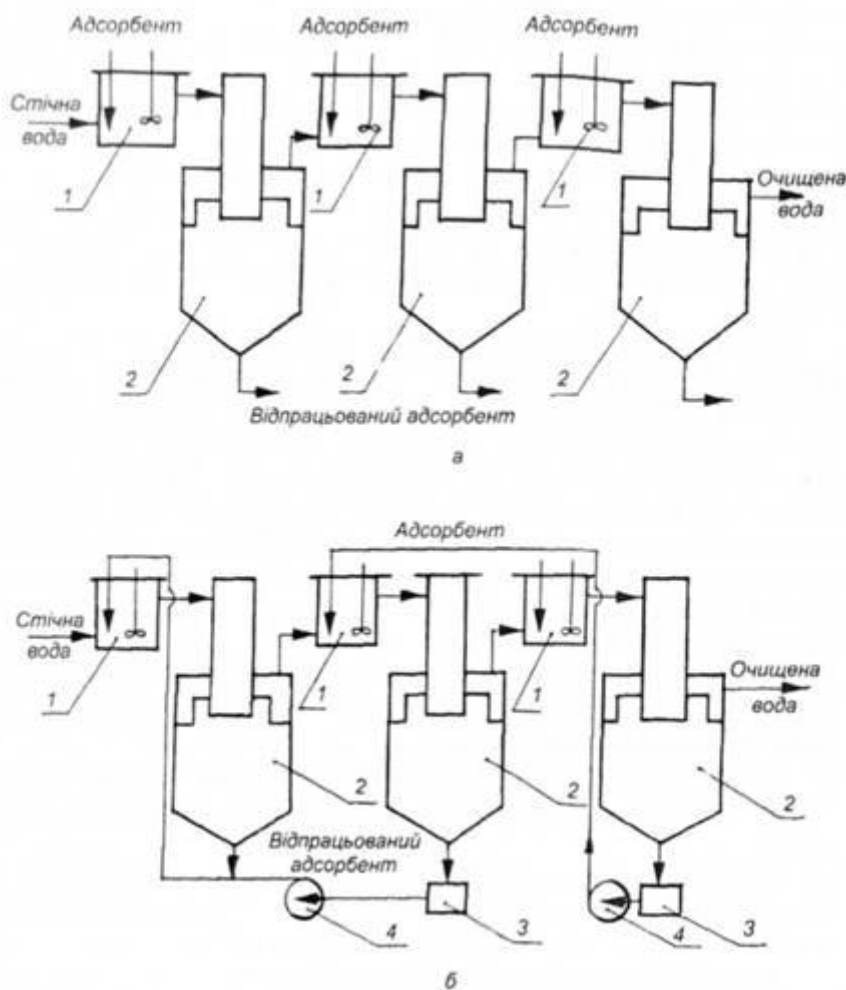


Рис.1.3 - Схема адсорбційних установок: а - з послідовним введенням адсорбенту: 1 - змішувачі; 2 - відстійники; б - з протитечійним введенням адсорбенту: 1 - змішувачі; 2 - відстійники; 3 - приймачі; 4 – насоси.

Процес адсорбційного очищення стічних вод відбувається за інтенсивного перемішування адсорбенту з водою, а також у випадку фільтрування води через

шар адсорбенту. За змішування адсорбенту із водою використовують активоване вугілля. Процес може мати один або декілька ступенів. Економічно доцільними є багатоступеневі установки (рис. 1.3, а). На першому етапі вводять стільки адсорбенту, скільки необхідно для зменшення концентрації забруднювальних речовин від C_n до C_1 , після цього адсорбент виводять із циклу через відстоювання або фільтрування, а стічну воду спрямовують на другий етап очищення, де вводиться свіжий адсорбент. Після закінчення процесу адсорбції на другому етапі концентрація забруднювальних речовин у воді зменшується від C_1 до C_2 тощо [97].

Швидкість фільтрування стічних вод через шар адсорбенту залежить від концентрації розчинених речовин і коливається від 2—4 до 5—6 м³/(м²/год). Вода в адсорбері рухається знизу вгору, поступово заповнюючи його. Розмір частинок адсорбенту приймають у межах 1,5—5 мм. За менших розмірів зерен активованого вугілля зростає гідравлічний опір. Вугілля укладають на шар гравію, розміщеного на решітці. Ефективність адсорбційного очищення стічних вод досягає 80—96% [98].

Мембранні методи розділення використовуються в хімічній та нафтохімічній промисловості, в мікробіології, у фармацевтичній промисловості та в інших галузях народного господарства. Особливо широко ці методи застосовуються для знесолення та очищення стічних вод. В основі методу мембранного електролізу лежить явище переносу іонів через іонообмінні мембрани під дією електричного струму [99].

В останні роки увагу привертає новий метод опріснення, який полягає у фільтруванні води через спеціальні напівпроникні мембрани. Тиск, під яким здійснюється фільтрування, не повинен перевищувати осмотичний, це обумовлюється розходженням концентрацій солей у прісній і солоній воді (для води з океану солевмістом 35 г/л осмотичний тиск становить приблизно 24 кгс/см²). Прісна вода проходить через мембрану, а іони солей затримуються. Цей метод опріснення в нашій країні названий «гіперфільтрацією», в зарубіжній літературі його часто називають «зворотним осмосом». Метод володіє рядом

переваг: мінімальний витрата енергії (7-8 кВт-год/м³ прісної води, що одержують із солоної з вмістом солей 35 г/л), простота конструкції і експлуатації установок [100].

1.5. Практичні аспекти та технологічні схеми використання електродіалізу для очищення стічних та шахтних вод

Метод електродіалізу використовує:

- 1) електролітичну дисоціацію у воді молекул розчинених речовин на іони;
- 2) спрямований рух іонів в електричному полі;
- 3) селективні властивості іонообмінних мембран по відношенню до іонів, що мають заряди різних знаків.

Розчинення солей у воді із утворенням іонних пар відбувається під впливом диполей, утворених молекулами води через особливості розташування в них атомів водню та кисню. У постійному електричному полі іони отримують спрямований рух згідно із орієнтацією поля, принцип електронейтральності розчину зберігається в будь-якій його точці.

Принцип роботи електродіалізу на прикладі знесолення розчину NaCl показаний на рис. 1.4. [101].

Засолену воду поділяють катіонообмінними С та аніонообмінними А мембранами, які утворюють знесолюючі (диліюатні) камери 2-4 і концентруючі камери 3-5, розташовані між парою електродів: 6 анодом і катодом 1. Трубопроводом 11 подають вихідну воду на знесолення у камери 2-4, на концентрування - у камери 3-5. Знесолену воду із камер 2-4 та розсіл із камер 3-5 видаляють окремими трубопроводами 7 і 8.

На сьогодні для демінералізації шахтних вод поряд із реагентними методами, які рекомендується застосовувати для вилучення із води сульфатів, баромембранними та іонообмінними процесами, широко використовуються методи електродіалізу. Здебільшого процеси електродіалізу проводять у розчинах, які очищені від іонів жорсткості, або концентрація яких у цих розчинах невисока.

За вмісту у воді іонів жорсткості у високих концентраціях застосовують електролізери із двома аніонними мембранами [106].

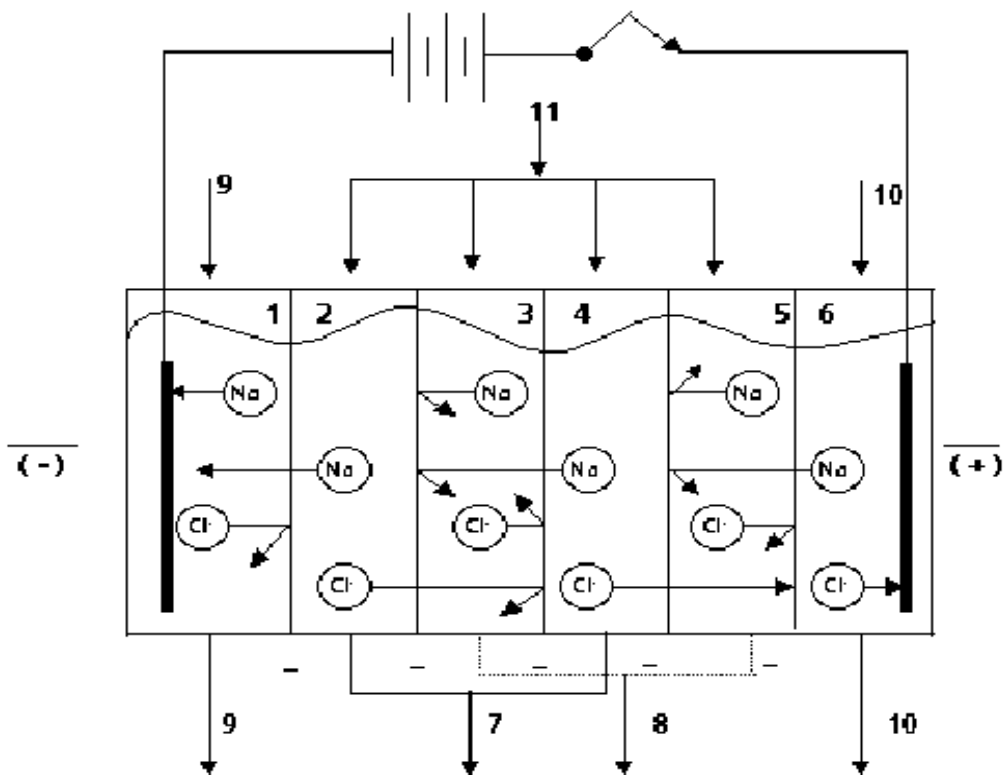


Рис. 1.4 - Принципова схема електродіалізу.

Електродіаліз застосовують для вилучення із води радіоактивних елементів в іонній формі. Основний недолік електродіалізу - необхідність попередньої коагуляції та фільтрування для видалення колоїдних та псевдоколоїдних форм радіоактивних ізоотопів. Не зважаючи на високу вартість, недостатню міцність мембран, великі енергетичні витрати у електродіалізі сильно мінералізованих вод, електродіалізні установки рекомендуються для дезактивації невеликих кількостей прісних та слабкомінералізованих вод.

Принципова технологічна схема ЕДУ показана на рис. 1.5. У ній передбачені попередня, перед подачею на ЕДУ, декарбонізація води та збір її в баку декарбонізованої води. Із нього вода подається двома автономними насосами у роздільні тракти розсолу та дилюата. Вода, що пройшла електродіалізну обробку, зливається у відповідні проміжні ємності і звідти подається насосом дилюата в технологічну схему, а насосом розсолу - на рециркуляцію розсолу в тракт. Таким

чином, розсіл циркулює замкнутим контуром і компенсується продувкою із бака розсолу. Величина її визначається ступенем концентрації солей і зазвичай становить 5-10%. Продувні води відводяться в дренажну систему [102].

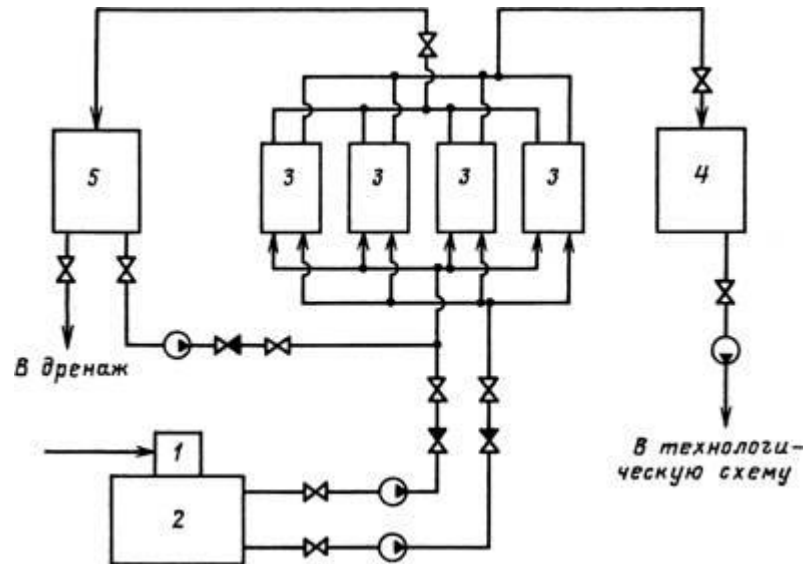


Рис. 1.5 - Принципова проектна технологічна схема ЕДУ: 1 - декарбонізатор ; 2 - бак декарбонізованої води; 3 - модулі ЕДУ; 4 - бак дилюата; 5 - бак розсолу

Основна технологічна схема ДОНВугілля (рис. 1.6) передбачає очищення шахтної води високої каламутності із метою її подальшого використання для потреб комплексного знепилювання. До складу очисних споруд входять піскоуловлювач; резервуар мулу, до якого після піскоуловлювача відводяться грубодисперсні домішки; регулююча ємкість для рівномірного живлення установки у випадку періодичної роботи насосів головного водовідливу; камери утворення пластівців, обладнані електролізерами та з'єднані із тонкошаровими похилими відстійниками; проміжна ємкість, звідки вода подається у резервуар чистої води, потім прямує споживачам. Промивні води та шлами подають насосами на центрифугу. Фугат центрифуги повертається у процес, а згущений продукт прямує у вагонетках у відвал [103]. Установа забезпечена повітродувками для розчинення коагулянту і за необхідності – перемішування осаду.

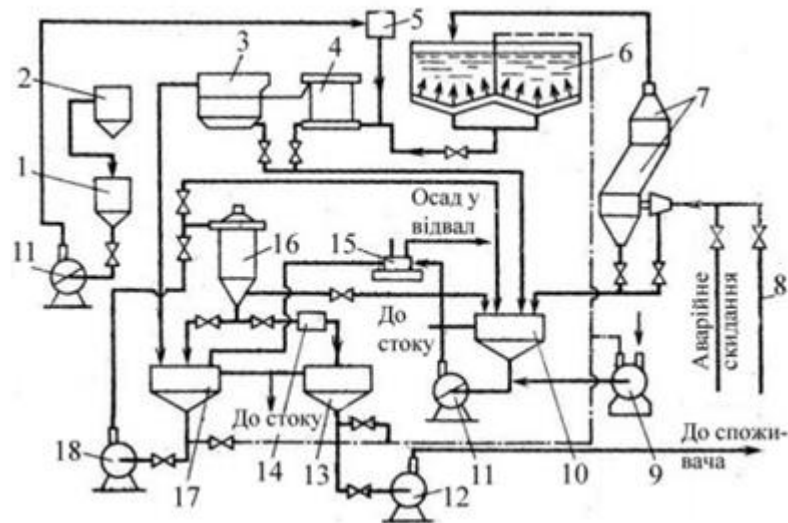


Рис. 1.8 - Технологічна схема очищення шахтних вод: 1, 2 – баки для розчинення і витратний; 3 – тонкошаровий відстійник; 4 – камера утворення пластівців; 5 – дозатор; 6 – регулюючі резервуари; 7 – піскоуловлювач; 8 – подача шахтної води; 9 – повітродувка; 10 – резервуар-відстійник промивної води; 11 – насос; 12 – насос подачі чистої води споживачу; 13 – проміжний резервуар; 14 – бактерицидна установка; 15 – центрифуга; 16 – напірний освітлювальний фільтр; 17 – проміжний резервуар; 18 – резервуар фільтрованої води; 18 – насос подачі води на фільтр

1.6. Цілі та завдання досліджень

У результаті проведеного аналізу літературних джерел встановлено, що для підвищення екологічної безпеки гідросфери необхідно вирішити такі завдання:

- провести оцінку екологічної небезпеки від забруднення довкілля стічними та шахтними водами;
- встановити характеристики розподілу діаметру пор природних та модифікованих сорбентів та залежність механізму процесів сорбції від цих характеристик;
- дослідити методи прогнозування сорбційних процесів із використанням природних сорбентів;
- встановити умови інтенсифікації процесів зовнішньої дифузії на прикладі сорбції іонів стронцію композиційним сорбентом;

- дослідити умови інтенсифікації відділення відпрацьованого сорбенту від очищених стоків із використанням флокулянтів;
- дослідити електропровідність іонообмінної смоли КУ-2 як міжмембранної засипки електродіалізерів в системах «іонообмінна смола – розчин NaCl» та «іонообмінна смола – розчин NH₄Cl»;
- встановити механізм перенесення струму в іоніті із використанням математичної моделі процесу;
- розробити ефективну технологічну схему демінералізації стічних та шахтних вод із застосуванням електродіалізу із міжмембранною засипкою іонітом.

РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРІАЛІВ, МЕТОДИКИ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Загальна характеристика об'єкту та предмету дослідження

Об'єктом дисертаційних досліджень є процеси очищення стічних та шахтних вод. Стічні та шахтні води у випадку їх недостатнього очищення потрапляючи в поверхневі водойми, ґрунтові води, водоносні пласти створюють загрозу забруднення цих середовищ, а оскільки гідросфера є однією із складових біосфери - відповідно і загрозу для довкілля в цілому. Тому в дисертаційній роботі досліджувалось удосконалення процесів очищення водних середовищ від забруднень та обезсолювання цих небезпечних для навколишнього середовища джерел забруднень. Зокрема ефективним способом очищення водних середовищ від забруднень є адсорбція їх природними дисперсними сорбентами, які є недорогими і ефективними адсорбентами, широко розповсюдженими у надрах України. Але не дивлячись на велику зацікавленість у цьому адсорбенті науковців та практиків (що призводить до розширення застосування природних сорбентів в технологіях водоочищення), використання певних конкретних типів природних сорбентів (цеоліту, бентоніту, палигорськиту, глауконіту) характеризується відсутністю системності, необґрунтованістю вибору типу сорбенту, його гранулометричного складу, гідродинамічних умов очищення, оптимальності інтегрування процесу очищення у технологічну схему. Тому дослідження щодо удосконалення процесів очищення стічних та шахтних вод від забруднень, їх оптимізації є актуальними для підвищення рівня екологічної безпеки держави.

Проте застосування природних сорбентів для очищення стічних та шахтних вод від небезпечних забруднень не дозволяє добитись обезсолювання цих вод. Одним із найбільш ефективних методів обезсолювання є електродіаліз [104]. Для удосконалення процесу електродіалізу нами запропоновано заповнення міжмембранного простору іонопровідними турбулізаторами, якими можуть бути гранульовані іонообмінні матеріали. Роль цих іонообмінних матеріалів в тому, що

на їх гетерополярних границях із іонообмінними мембранами проходить необоротна дисоціація води, в процесі якої генеруються водневі та гідроксильні іони, які беруть участь в безперервній електрохімічній регенерації іонообмінного матеріалу і виникає поєднаний транспорт із іонами мінеральних домішок води [105]. Використання прокладок із електроізоляційних матеріалів приводить у електродіалізі до суттєвого збільшення падіння напруги та зменшення робочої поверхні мембран. Тому значний інтерес викликає використання іонітів у формі гранул як міжмембранної засипки. Але для успішного застосування в електродіалізі прокладок із електроізоляційних матеріалів необхідною умовою є попереднє дослідження електропровідності матеріалів, які будуть застосовуватись для міжмембранної засипки [106].

Удосконалення процесів очищення водних середовищ від забруднень та обезсолювання стічних та шахтних вод і складала предмет досліджень дисертаційної роботи.

У відповідності із метою, об'єктом та предметом досліджень, була розроблена логічно структурна схема дисертаційних досліджень, яка представлена на рис.2.1. У відповідності із цією схемою першим етапом дисертаційних досліджень є проведення моніторингу із ціллю встановлення об'ємів забруднень та особливості їх локалізації в границях України. На другому етапі встановлюються параметри удосконалення процесів сорбції забруднень природними сорбентами та параметри реалізації електродіалізу із міжмембранною засипкою іонітом. Результати цих досліджень (які і становлять предмет досліджень) використовуються для формування рекомендацій щодо удосконалення процесів очищення.



Рис. 2.1 - Логічно-структурна схема дисертаційних досліджень

2.2. Характеристики матеріалів, що використовувались для досліджень

2.2.1. Натрій хлористий. Речовина у вигляді безбарвних кристалів без запаху, але із характерним смаком (солоним). Чистий натрій хлористий відрізняється невеликою гігроскопічністю, проте з деякими домішками (наприклад, солей магнію) його здатність поглинати вологу значно збільшується [107].

Таблиця 2.1

Фізико-хімічні показники технічної солі

Показник	Норма
Масова частка хлористого натрію, %	не менше 97
Масова частка важких металів, %	не більше 0,0005
Масова частка вологи, %	не більше 4,5
Масова частка нерозчинних в воді речовин, %	не більше 0,85
Масова частка оксиду заліза, %	не більше 0,01
Масова частка кальцій-іону, %	не більше 0,65
Масова частка магній-іону, %	не більше 0,20
Масова частка калій-іону, %	не більше 0,25
Масова частка сульфат-іону, %	не більше 1,50
pH розчину препарату с масовою часткою 5%	5-8

Більшість розчинників органічного типу не здатні розчинити цю речовину, на відміну від рідкого аміаку, який легко розчиняє NaCl. Його розчинність у воді становить близько 26% (за нормальних умов).

У природі натрій хлористий, (NaCl) часто постає у вигляді галіту (відомий, як кам'яна сіль). Найчастіше речовина залягає разом з іншими солями, наприклад, калію та магнію. У величезних обсягах є у морській воді, ропі лиманів або соляних озер і т.п.

Висока чистота (ступінь вмісту речовини мінімум 99,9%) сприяє його широкому застосуванню в багатьох галузях. Застосовується: в побуті (у вигляді харчового продукту) для приготування страв або консервування, в медицині (у вигляді 0,9% ізотонічного розчину) як засіб дезінтоксикації, корекції стану організму у випадку зневоднення, або як розчинник багатьох лікарських препаратів. Розчин застосовується в станах із характерною нестачею іонів натрію або хлору, в разі інтоксикації нітратом срібла, а також для місцевої обробки гнійних ран. Як місцевий засіб, що володіє протинабряковою дією використовується в офтальмології. Широко використовується в промисловості (машинобудівній, хімічній, а також фармацевтичній, косметичній та ін.) [108].

2.2.2. Катіоніт КУ-2-8. Високомолекулярна полімерна сполука тривимірної гелевої та макропористої структури, що містить функціональні групи кислотного характеру, здатні до реакцій катіонного обміну. Є багатофункціональним сильнокислотним катіонітом полімералізаційного типу.

Катіоніт нерозчинний у воді, розчинах мінеральних кислот, лугів та в органічних розчинниках. За основними характеристиками відрізняється стабільністю до зміни осмотичного тиску, високою стійкістю проти хімічного та фізичного впливу, високим ступенем стійкості до стирання гранул, до впливу окиснювачів, лугів, термічного впливу [109].

Катіоніт КУ-2-8 неплавкий, негорючий, вибухобезпечний, неотруйний, не містить радіоактивних та озоновміних речовин, незаймистий і не створює токсичного впливу на організм людини. Випускається у вигляді зерен від світло-жовтого до темно-коричневого кольору. Гранули катіоніту КУ-2-8 не вимиваються і не розчиняються в розчинах та воді. В процесі взаємодії з водою набухають.

Аналоги: катіоніт сильнокислотний Dowex HCR-S, Lewatit S-100, Purolite C-100, Marathon C, Monosphere 650 C, Monosphere 500 C.

Області застосування: водопідготовка, гідрометалургія, гальванотехніка, очищення стічних вод. Катіоніт КУ-2-8 застосовується для пом'якшення та знесолення води на теплових і атомних електростанціях і котельнях. Призначений

також для очищення, вилучення, концентрування та розділення речовин у різних галузях промисловості, а також як каталізатор у органічному синтезі [110].

Процес пом'якшення та очищення води здійснюється шляхом пропускання її через фільтр із розташованим всередині катіонітом. В процесі фільтрації відбувається хімічна реакція, в результаті якої іони жорсткої води замінюються на іони натрію (у випадку Na - катіонування). Після цього, катіоніт у фільтрі регенерують, і через деякий час процес може бути повторений [111].

Таблиця 2.2

Характеристики катіоніту

Характеристики	Значення
Розмір зерн, мм	0,315-1,25
Осмотична стабільність, %	не менше 94,5
Ефективний розмір зерен	0,40-0,55
Коефіцієнт однорідності	не більше 1,6
Масова частка вологи, %	48-58
Питомий об'єм, см ³ /г	не більше 2,8
Повна статична обмінна ємність, ммоль/см ³	не менше 1,8
Динамічна обмінна ємність з заданою витратою регенеруючого розчину, моль/м ³	не менше 526
Вміст робочої фракції, %	не менше 96

2.2.3. Хлористий амоній. Це порошок або гранульований продукт білого, жовтого або рожевого кольору. Хімічна формула: NH_4Cl .

Добре розчинний у воді та аміаку, дещо гігроскопічний, солонуватий на смак, без запаху. Містить 33,72% NH_4 і 66,28% Cl . Питома вага 1,53, густина 1532 кг/м³. Твердість 1,5-2. Пластичний. В процесі нагрівання до 350⁰С розкладається.

Його водні розчини мають слабокислу реакцію, хлористий амоній реагує з лугами та нітритом натрію. Одержують реакцією аміаку з хлоридом натрію.

Утворює безбарвні та білі кристали (часто з викривленими гранями), нальоти [112].

Застосовують у машинобудуванні, кольоровій металургії, хімічній, лісовій, деревообробній, електротехнічній, медичній та інших галузях промисловості. Зареєстрований як харчова добавка E510 (як харчовий емульгатор). Найчастіше хлорид амонію використовують у складі таких продуктів харчування: борошно, а також борошняні вироби і готова випічка; макаронні вироби; кондитерські вироби; пекарські дріжджі; плодово-ягідні вина.

У медицині його використовують для лікування набряку серцевого походження і для посилення дії діуретиків. Пари нашатирного спирту викликають дуже сильне подразнення дихальних центрів, завдяки цьому він допомагає привести людину до тями і вивести з переднепритомного стану. Але вдихання великої кількості парів нашатирного спирту досить небезпечно, оскільки може викликати зупинку дихання.

Амоній хлористий застосовується в сільському господарстві як азотне добриво, в металургії для травлення металів, у текстильній промисловості для фарбування тканин, в хімічній амоній хлористий застосовується як затверджувач лаків та клеїв [113].

2.2.4. Природні сорбенти. Бентоніт (основний мінерал, який визначає сорбційні властивості – монтморилоніт) відносять до мінералів типу 2:1 (сітка октаедрів укладена між двома сітками тетраедрів). В процесі адсорбції полярних речовин гратки монтморилоніту в залежності від електронної та геометричної структури адсорбату розширюються на 0,3...1,2 нм і в міжпакетному просторі розташовуються один чи кілька молекулярних шарів адсорбуючої речовини. Монтморилоніт відносять до мікропоруватих сорбентів із змінним в процесі адсорбції розміром пор. Крім первинної мікропоруватості, обумовленої кристалічною будовою, ці мінерали мають вторинні (перехідні пори), утворені зазорами між контактуючими лусочками. Їх радіус складає 5...9 нм. Поверхня вторинних пор та їх об'єм набагато менші за поверхню і об'єм первинних пор [114].

Основні характеристики монтморилоніту: питома поверхня - 311 м²/г; густина - 2,7 г/см³; дисперсність - 5,8 нм; кількість зв'язаної води - 17,3 мл/г; об'єм пор 0,30 см³/г; радіуси пор до 5 нм; ємність катіонного обміну - 0,71 мг-екв/г; розмір кристаліту менший 1 мг-екв/100г. Хімічний склад монтморилоніту, %: SiO₂–58,41; Al₂O₃–19,26; Fe₂O₃–8,92; MgO–1,33; CaO–1,72; K₂O+Na₂O–0,24; решта елементів – 10,1.

Палигорськіт – глина світло-сірого кольору, має вид дрібних кутастих уламків із шорсткою поверхнею, є водним алюмосилікатом магнію. Цей мінерал – проміжна ланка між шаруватими та стрічковими силікатами і відноситься до класу високодисперсних мінералів, володіє розвиненою питоною поверхнею і здатен до катіонного обміну [115,116]. Палигорськіт характеризується трьохмірною структурою, яка захищає його від набухання, він належить до мінералів, що складаються зі спарених в стрічки піроксенових ланцюжків. Сусідні стрічки з'єднуються вздовж основ тетраєдрів так, що їхні кінцеві вершини в кожній стрічці спрямовані в протилежні боки. Завдяки цьому через кожну наступну стрічку в одному й тому ж напрямку повторюється простір або канал, що йде паралельно стрічці. Палигорськіт характеризується високою поглинальною здатністю. Пакуючись, стрічки утворюють пори різної форми – вторинні пори [117]. Активна адсорбційна поверхня складає близько 125 м²/г, зумовлюється розірванням зв'язків на ребрах та торцях кристалів та присутністю обмінних іонів на поверхні мінералу. Вторинні пори палигорськіту виявляють високі адсорбційні властивості у відношенні до речовин органічного походження.

Основні характеристики палигорськіту: питома поверхня - 71 м²/г; густина – 2,7 г/см³; масова доля зерен розміром 2,5...5,0 мм – не менше 90%; радіус пор складає 6,9 нм; об'єм пор 0,6 см³/г; ємність катіонного обміну - 0,23 мг-екв/г; розмір кристаліту - 0,1...5 мг-екв/100г. Хімічний склад палигорськіту, %: SiO₂–52,85; Al₂O₃–10,63; Fe₂O₃–7,44; FeO–0,42; MgO–7,21; CaO–0,30; Na₂O+K₂O–0,38; H₂O–9,94; решта елементів – 10,8.

Глауконіт - мінерал світло-зеленого, темно-зеленого або майже чорного кольору. Забарвлення залежить від вмісту в структурі трьохвалентного заліза.

Глауконіт характеризується гетерогенністю катіонного складу октаедричних сіток 2:1 шару, який складається з октаедричної сітки, серцевини, зверху і знизу обгорнутих тетраедричними сітками. Октаедрична сітка утворена октаедрами, зв'язаними боковими ребрами. В кожному октаедрі чотири вершини, дві з них представлені атомами кисню, тоді як дві інші - зайняті ОН⁻ групами. Адсорбовані іони не змінюють кристалічної структури глауконіту, а іонообмінні реакції проходять на поверхні мінералу [118].

Основні характеристики глауконіту: питома поверхня - 120 м²/г; густина – 2,2...2,8 г/см³; розмір первинних пор - 1,5...2 нм; розмір вторинних пор – 3...4 нм; ємність катіонного обміну – 60 мг-екв/100г; твердість 2...3. Хімічний склад глауконіту, %: SiO₂–48,84; Al₂O₃–8,45; Fe₂O₃–18,88; MgO–3,76; CaO–2,03; K₂O–6,14; Na₂O–0,31; TiO₂– 0,68; H₂O–4,75; решта елементів – 5,24.

2.3. Опис експериментальної установки та загальної методики дослідження електродіалізу

Електропровідність іонообмінних смол тісно пов'язана із такими важливими характеристиками іонітів, як обмінна ємність, константи іонообмінної рівноваги, коефіцієнти дифузії різних іонів, гомогенність іонообмінного матеріалу та ін. Визначення електропровідності зводиться до вимірювання електропровідності, оскільки вона є величиною обернено пропорційною опоріві.

Еквівалентна електропровідність рівна електропровідності такого об'єму розчину, який поміщається між двома паралельними електродами, розміщеними на відстані 1 см, який містить 1 моль речовини [119].

Кондуктометрію використовують для оцінки забруднення стічних вод, контролю процесу очищення води, зокрема, для контролю якості дистильованої води для визначення загального вмісту солей в мінеральній, морській та річковій воді. Методом кондуктометрії здійснюють контроль операцій промивки осадів та регенерації іонітів. Кондуктометрія базується на безпосередньому вимірюванні електропровідності досліджуваного розчину індивідуальної речовини [120].

Визначення обмінної ємності іонообмінної смоли проводили за стандартною методикою[121].

Для переведення смоли в H^+ - форму необхідно залити її на 24 години 2М розчином соляної кислоти. Після цього смола промивалась дистильованою водою до повного видалення кислоти (інакше обмінна ємність вийде завищеною). Через 24 години після контакту зі смолою вимірювався опір, який повинен бути однаковим для вихідного дистиляту і після добового контакту з водою.

Підготовлену і відмиту дистилятом смолу КУ-2 в H^+ - формі масою $2,0 \pm 0,2$ г пересипали в попередньо зважений сухий бюкс з кришкою, і зважували. При зважуванні бюкс повинен бути закритий, щоб вода не випаровувалася і маса не змінювалася (маса сухого чистого бюкса з кришкою – 42,1007 г, маса цього ж бюкса з кришкою і набряклою смолою – 44,1121 г).

Зважену смолу пересипали в суху конічну колбу місткістю 250 мл і доливали 100 мл розчину лугу (0,1 М NaOH). Колбу щільно закривали пробкою і періодично перемішували. Тривалість взаємодії іоніту з розчином 24 години. Після цього титрували вихідний розчин NaOH і розчин, що контактував зі смолою протягом 24 год. Для цього відбирали піпеткою на 20 мл аліквоту розчину лугу і виливали її в конічну колбу на 100 мл. Додавали індикатор – метилоранж і титрували 0,1 М розчином HCl. Заливали кислоту в бюретку на 25 або 50 мл, виставляли рівень розчину в бюретці на нуль по нижньому меніску. Поступово додавали кислоту в колбу з лугом до зміни забарвлення індикатора (метилоранж змінить забарвлення з жовтою на червоний). Обсяг титранту (0,1 М HCl), який пішов на титрування аліквоти (20 мл) вихідного лугу ($V_1 = 19,7$ мл, $V_2 = 19,65$ мл, $V_3 = 19,65$ мл), обсяг титранту (0,1 М HCl), який пішов на титрування аліквоти (20 мл) лугу після контакту зі смолою протягом 24 год ($V_1 = 9,7$ мл, $V_2 = 9,65$ мл, $V_3 = 9,65$ мл). Повторювали титрування ще 2 рази.

Визначення вмісту вологи іонообмінної смоли проводили за методикою наведеною в [122].

Спочатку смолу переводили в NH_4^+ - форму. Для цього заливали її на 24 години 2М розчином NH_4Cl . Після цього неодноразово промивали дистильованою

водою до повного видалення солі. Через 24 години вимірювали опір води. Опір повинен бути однаковим для вихідного дистиляту і після добового контакту з водою.

Підготовлену і відмиту дистилятом смолу КУ-2 в NH_4^+ -формі масою приблизно $2,0 \pm 0,2$ г висипали на фільтрувальний папір, а потім в попередньо зважений сухий бюкс з кришкою, і зважували. В процесі зважування бюкс повинен бути закритий, щоб вода не випаровувалася і маса не змінювалася (маса порожнього бюкса з кришкою – 30,3540 г; маса бюкса з кришкою і набряклою смолою – 32,2485 г).

Для видалення залишкової вологи просували зразок в сушильній шафі за температури $100-105^{\circ}\text{C}$ 2 години. Після сушіння закривали бюкс кришкою та охолоджували. Перед зважуванням для вирівнювання тиску на секунду відкривали кришку бюкса і зважували (маса бюкса з кришкою і сухою смолою: $m_1 = 31,3956$ г; $m_2 = 31,3950$ г; $m_3 = 31,3949$ г). Повторювали всі операції ще 2-3 рази. Відмінності в сухій масі не повинні перевищувати 1 мг.

Основу експериментальної установки (рис. 2.2.) складає U-подібна трубка заповнена іонообмінним матеріалом та ділильна лійка на 2 л заповнена розчином. Як іонообмінний матеріал використовувався катіоніт КУ-2-8, через який пропускався експериментальний розчин NaCl з концентраціями від 0,025 до 0,5 М. Відомі способи вимірювання питомої електропровідності гранульованого іоніту не дають можливості проводити вимірювання в широкому діапазоні концентрації рівноважного розчину. Значення електропровідності в точці ізоелектропровідності визначається експериментально методом U-подібної трубки (рис. 2.3.).

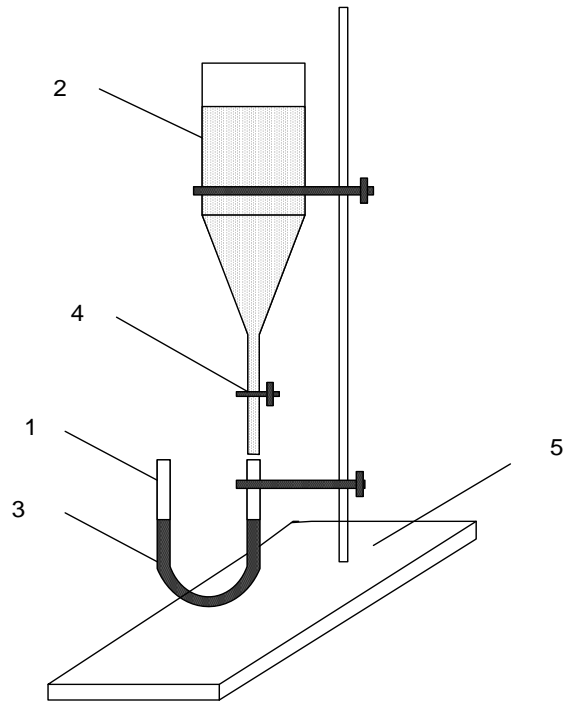


Рис. 2.2 - Схема експериментальної установки: 1- U-подібна трубка, 2- мірна колба, 3-іоніт. 4- кран, 5-штатив.

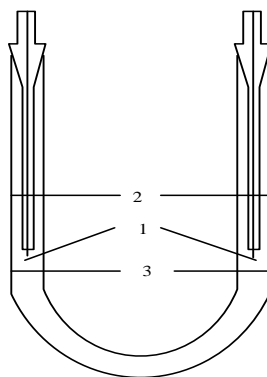


Рис. 2.3 - U-подібна трубка для визначення точки електропровідності іону і розчину електроліту: 1-електроди, 2 і 3- рівень наповнення комірки розчином і смолою

Електропровідність іону за різних концентрацій рівноважного розчину можна виміряти за допомогою комірки. Коміркою є іонообмінна колонка циліндричної форми із пористим дном та двома зафіксованими в стінці колонки електродами для вимірювання (рис. 2.4.).

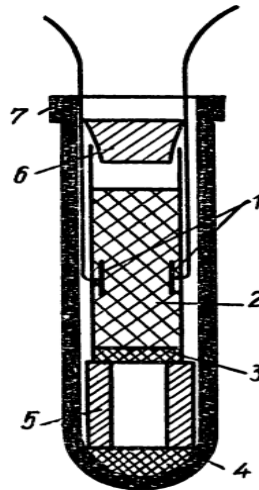


Рис. 2.4 – Комірка для визначення електропровідності іоніту: 1- електроди, 2- іоніт, 3- пористе дно, 4- вата, 5- гумова втулка, 6-пробка комірки, 7- патрон центрифуги.

2.4. Методики експериментальних досліджень

2.4.1. Методика експериментальна досліджень іонообмінних процесів з розчинами хлористого натрію. Іонообмінні смоли або іоніти - це речовини, здатні поглинати із розчинів іони в обмін на еквівалентну кількість інших іонів того ж знаку заряду. Іоніти - порівняно новий хімічний матеріал. Перший їх синтез відноситься до початку минулого сторіччя. В даний час виробництво іонообмінних матеріалів перетворилося на багатотоннажне, а іонообмінні технології зайняли провідне місце в багатьох виробництвах, успішно доповнивши такі процеси, як дистиляція, адсорбція, фільтрація та ін. Водопостачання, очищення стічних вод, вилучення цінних продуктів із відходів виробництва, регенерація розчинів, гідрометалургія кольорових, рідкісних і дорогоцінних металів, очищення хімічних, фармацевтичних і харчових продуктів - ось далеко не повний перелік областей застосування іонітів. Іоніти застосовуються зазвичай або в насипному вигляді у формі гранул або у вигляді плівок – мембран [123].

Іоніти поділяються на аніоніти та катіоніти, що обмінюють відповідно негативно або позитивно заряджені іони, і амфоліти, здатні обмінювати одночасно ті й інші іони. Найбільш поширені синтетичні органічні іоніти -

іонообмінні смоли. Отримують іонообмінні смоли полімеризацією або поліконденсацією органічних сполук, а також шляхом хімічних перетворень готових полімерів. Широко поширені іонообмінні смоли на основі кополімерів стиролу з дивінілбензола, феноло-формальдегідних смол, поліамінів.

Існує декілька методів виробництва іонообмінних смол - катіонітів:

а) перший метод виробництва заснований на сульфохлорванні кополімеру стиролу з дівінілбензол хлорсульфоновою кислотою (HSO_3Cl_2) із подальшим омиленням сульфохлоридів водою та відмивання катіоніту від кислот пом'якшеною водою.

б) другий метод виробництва сильнокислотних катіонітів заснований на методі прямого сульфуровання концентрованої сірчаної кислоти за підвищеної температури після попереднього набрякання у дихлоретані кополімеру стиролу із дівінілбензол гелієвою структурою із подальшим промиванням катіоніту від кислоти, знесолоної водою.

Для дослідження іонообмінних процесів застосовують колони різних об'ємів із різною кількістю іонообмінного матеріалу. Швидкість подачі розчину та кількість іонообмінного матеріалу дає змогу порівнювати результати, отримані із використанням різних концентрацій розчину. Завдяки промиванню іонообмінних колон перед використанням, з них вилучались бульбашки повітря, що покращувало контакт іонообмінного матеріалу із рідиною [124,125].

Одним із головних методів мембранних технологій є електродіаліз із іонітовою міжмембранною засипкою. Цей комбінований метод поєднує процеси електролізу та діалізу. Використання прокладок із електроізоляційних матеріалів приводить у електродіалізі до суттєвого збільшення падіння напруги та зменшення робочої поверхні мембран. Тому значний інтерес викликає використання іонітів у формі гранул як міжмембранної засипки. Але для успішного застосування в електродіалізі прокладок із електроізоляційних матеріалів необхідною умовою є попереднє дослідження електропровідності матеріалів, які будуть застосовуватись для міжмембранної засипки.

У випадку застосування слабокислотних катіонітів в кислій формі перед мембранним очищенням води буде відбуватись часткове пом'якшення води з повною її декарбонізацією і за умови зниження рН до $3 \div 4$ і це ніяк не впливатиме на роботу мембран [27,126].

Нами запропоновано спосіб вимірювання опору шару зерен гранульованого іоніту після видалення рівноважного розчину за допомогою центрифугування.

Для досліджень готувалась серія розчинів NaCl (0,025, 0,05 ... 0,5 М). Вимірювався опір кожного розчину в U-подібній трубці, не заповненій смолою за допомогою занурених на однакову глибину електродів. Для стабілізації положення електроди були закріплені на однаковий фіксований рівень (25 мм).

Висота шару катіоніту КУ-2-8 в Н-формі становила 35 мм. Після уточнення маси порожньої трубки, і маси трубки з катіонітом визначили масу сухого катіоніту, яким заповнювали трубку (складала 24,86 г). Маса сухого хімічно чистого хлористого натрію, що використовувався у експерименті, складала від 29,5 г до 1,46 г відповідно.

Іоніт поміщали у вимірювальну комірку і приводили в рівновагу з досліджуваним розчином. Для цього в U-подібну трубку поміщали смолу, і над одним коліном U-подібної трубки встановлювали ділительну лійку із якої з малою швидкістю подавався розчин відповідної концентрації. Під час фази насичення опір розчину, який перетікав з трубки через інше коліно, періодично фіксували. Подача розчину з ділительної лійки припинялась, коли опір вхідного та вихідного розчинів ставав однаковим. Після того, коли система прийшла в рівновагу, у розчині на виході вимірювався опір системи іоніт-розчин шляхом періодичного контролю величини опору вхідного та вихідного розчину за допомогою електродів, занурених в U-подібну трубку.

Насичення іонообмінного матеріалу іонами натрію у експериментах проводилось за однакової об'ємної витрати експериментального розчину, яка вибиралась таким чином, щоб запобігти псевдозрідженню іонообмінного матеріалу та перемішуванню шару іоніту.

Визначення точки електропровідності полягає у визначенні концентрації рівноважного розчину, коли електропровідність фази іоніту і розчину однакова. Рухливість іонів у іоніті значно менша, ніж у воді, але їх концентрація відносно висока і залежить від концентрації розчину. Тому електропровідність іоніту вища ніж у рівноважних розчинах.

За отриманими даними в одних і тих же координатах будувалась концентраційна залежність електропровідності: перша крива відноситься до U-подібної трубки, що наповнена тільки розчином, а друга – до U-подібної трубки, що містить смола та рівноважний розчин. Точка перетину отриманих залежностей для чистого розчину та системи іоніт-розчин дозволяла визначити концентрацію ізопровідного розчину (за цієї концентрації електропровідність розчину така ж, як і у іоніту). Після цього готувався розчин із концентрацію ізопровідного розчину. За описаною вище методикою приводилась в рівновагу іонообмінна смола, рівноважна до концентрації ізопровідного розчину.

Почергово приготовлені рівноважні до певних концентрацій зразки іонообмінної смоли переносились в центрифужну комірку. Комірка мала розміри, які дозволяли їй входити в центрифугу (приблизно 5 см заввишки і потрібного діаметру). Електроди були розташовані приблизно на 1 см від пористого дна комірки, іонообмінна смола засипалась в центрифужну комірку вище електродів. Вимірювався опір комірки із іонообмінною смолою.

Після 5-ти хвилинного центрифугування за 3000 об/хв надлишок розчину видалявся. За довідником знаходилась і будувалась концентраційна залежність питомої електропровідності розчину NaCl і з її допомогою знаходилось k_{iso} для C_{iso} .

Комірку поміщали в гумовий футляр і витримували в термостаті за постійної температури 25⁰С. За допомогою моста змінного струму (1000 Гц) вимірювали опір комірки (R_x), за величиною якого обчислювали питому електропровідність іоніту k_{cm} .

$$k_{cm} = \frac{\Gamma}{R_x} \quad (2.1),$$

де Γ - постійна комірки.

Ця величина визначалась за відомою електропровідністю іоніту в точці ізоелектропровідності, знайденої експериментально:

$$\Gamma = k_{iso} R_{iso} \quad (2.2)$$

R_{iso} - опір комірки із іонообмінною смолою після центрифугування, яка приведена в рівновагу з ізоелектропровідним розчином.

Із використанням значення константи Γ , розраховувалась величина питомої електропровідності для кожної концентрації розчину.

Усі експерименти проводились за кімнатної температури, рівної 18-25°C.

2.4.2 Методика дослідження електропровідності іонообмінних смол із використанням хлориду амонію. Одним із поширених методів оцінки електропровідності іонітів є так званий «спосіб точки ізоелектропровідності». Він заснований на виявленні певної концентрації рівноважного розчину, за якої електропровідність фази іоніту та розчину однакові. Таку концентрацію розчину знаходять, користуючись тим, що рухливість іонів в іоніті набагато нижча, ніж у воді. Тому в області концентрованих рівноважних розчинів електропровідність іоніту менше, ніж електропровідність розчину. У розведених же рівноважних розчинах, навпаки, електропровідність іоніту вища електропровідності розчину. Тут вже позначається більше число переносників струму в іоніті. Отже, можна знайти таку концентрацію рівноважного розчину, за якої питомі електропровідності обох фаз однакові. Точка ізоелектропровідності дозволяє характеризувати електропровідність іоніту тільки за фіксованої концентрації рівноважного розчину [69].

Перед початком експерименту смолу переводили в сольову форму: суха смола КУ-2 спочатку набрякала, тоді її переводили в NH_4^+ -форму. Для цього суху смолу заливали концентрованим 2 М розчином хлориду амонію на 24 години, потім більш розведеним розчином хлориду амонію (1 М) ще на 24 години, а потім

відмивали дистиллятом. Смола набрякала (без деструкції, яка може статися, якщо її відразу залити дистиллятом) і переходила в NH_4^+ -форму. Після промивки дистиллятом всередині відсутній сорбований електроліт, що дозволяло приводити іоніт в рівновагу з розчинами хлориду амонію потрібних концентрацій. Ця передпідготовка може проводитися в склянці або ділильній воронці. Але для всіх наступних дослідів, які проводились в U-подібній трубці (це фактично іонообмінна колонка), або центрифужній комірці, використовувалась одна і та ж смола, яка не висипалась з трубки або комірки з ціллю збереження геометрії цієї колонки або комірки.

Готувалась серія розчинів NH_4Cl (0,1, 0,2 ... 0,8 М). Вимірювався опір кожного розчину в U-подібній трубці, не заповненій смолою за допомогою занурених на однакову глибину електродів (рис. 2.5.).



Рис. 2.5 - Світлина вимірювання опору за допомогою кондуктометра фірми «Елвро» марки N5721M.

Смола в U-подібній трубці приводилась в рівновагу із розчином з ціллю визначення ізоконцентрації. Для цього в U-подібну трубку поміщали смолу, попередньо переведену в сольову форму (рис. 2.6.), і над одним коліном U-

подібної трубки встановлювали ділильну лійку із якої малою швидкістю подавався розчин відповідної концентрації (рис. 2.7.).



Рис. 2.6 - Світлина рівня заповнення U-подібної трубки смолою.

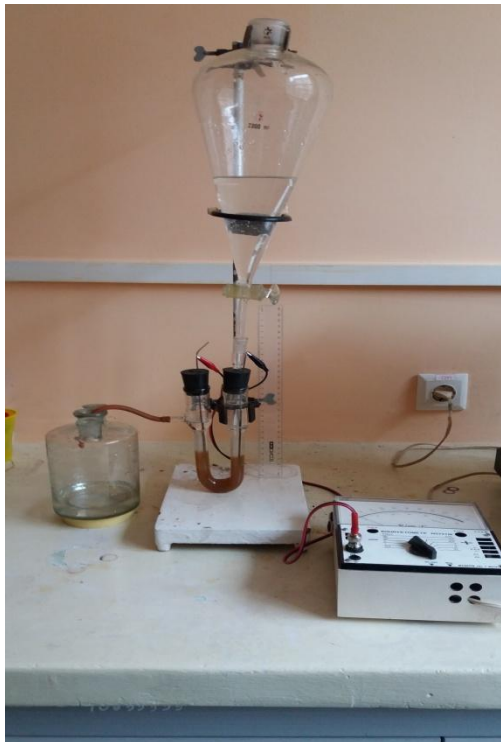


Рис. 2.7 - Світлина експериментальної установки.

Під час фази насичення опір розчину, який перетікав із трубки через інше коліно, періодично реєструвався. подача розчину із ділильної лійки припинялась, коли опір вхідного і вихідного розчинів був однаковим. Після того, коли система

приходила в рівновагу, у розчині на виході вимірювався опір системи іоніт-розчин. (проводився періодичний контроль опору вхідного і вихідного розчину) за допомогою електродів, занурених в U-подібну трубку.

Насичення іонообмінної смоли розчином хлористого амонію в експериментах проводилось за приблизно однакового об'єму розчину.

За отриманими даними в одних і тих же координатах будувалась концентраційна залежність електропровідності: перша крива відноситься до U-подібної трубки, що наповнена тільки розчином, а друга - U-подібній трубці, що містить смолу і рівноважний розчин. Точка перетину отриманих залежностей для чистого розчину та системи іоніт-розчин дозволяла визначити концентрацію ізопровідного розчину (за цієї концентрації електропровідність розчину така ж, як і іоніту). Після цього готувався розчин з концентрацію ізопровідного розчину. За описаною вище методикою приводилась в рівновагу іонообмінна смола до концентрації ізопровідного розчину.

Електропровідність іоніту для різних концентрацій експериментального розчину можна виміряти за допомогою комірки (рис. 2.8.). Комірка мала розміри, які дозволяли їй входити в центрифугу. Електроди були розташовані приблизно на 1 см від пористого дна комірки, іоннообмінна смола засипалась в центрифужну комірку вище електродів.



Рис. 2.8 - Світлина центрифужної комірки.



Рис. 2.9 - Світлина вимірювання електропровідності за допомогою кондуктометра sensION 5 фірми «Hach».

Іоніт поміщають в вимірювальну комірку і приводився в рівновагу з досліджуваними розчинами хлористого амонію. Після того як опір вхідного і вихідного розчину ставав однаковий, систему іонообмінна смола - розчин починали центрифугувати. Вимірювався опір комірки із іонообмінною смолою (рис. 2.9.).

Після чого центрифугуванням протягом 30 хв при 5000 об/хв надлишок розчину видалявся центрифугуванням (рис. 2.10.).

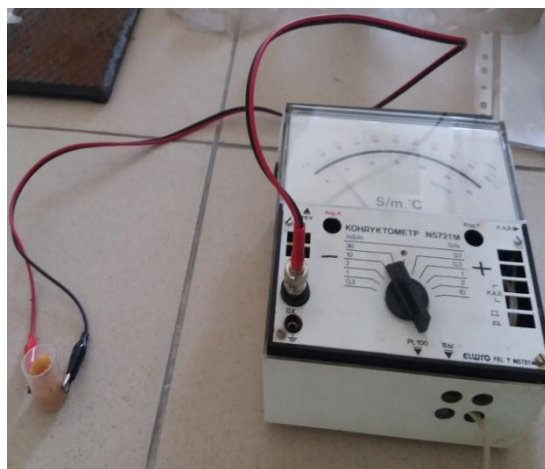


Рис. 2.10 - Світлина вимірювання електропровідності за допомогою кондуктометра фірми «Елвро» марки N5721M.

За довідником знаходилась і будувалась концентраційна залежність питомої електропровідності розчину NH_4Cl і з її допомогою знаходилось k_{iso} при C_{iso} . Із використанням значення константи розраховувалась величина питомої електропровідності для кожної концентрації розчину.

Усі експерименти проводились за кімнатної температури (18 - 25)°C.

2.5. Методика теоретичного дослідження сорбції забруднень із стічних вод природними мінералами

Кінетичні закономірності адсорбційних процесів дозволяють розрахувати час насичення адсорбенту. Проте, якщо час циклу адсорбції є значно коротшим від часу дифузії в частинках адсорбенту, використання відомих кінетичних рівнянь адсорбції, які описують процес з достатньо довготривалим періодом насичення адсорбенту, ускладнює їх розрахунок. Окрім цього, враховуючи незначний ступінь насичення адсорбенту за короткий час, дифузійний опір в частинці може бути настільки малий, що найбільш значний опір може створюватися в зовнішньодифузійній області. Це спричиняє необхідність прийняття до уваги саме цього параметру в кінетичних рівняннях.

В сорбційних процесах основне значення мають три види дифузії: конвекційна дифузія, зовнішня дифузія та дифузія внутрішня. Для пористих сорбентів розрізняють 2 види дифузії в порах:

- ◆ дифузія типу „кнудсенівської”, яка проходить тоді, коли діаметри пор є менші від довжини вільного пробігу в частинках;
- ◆ дифузія типу „вольмерівської” - дифузія вздовж стінок пор.

Промислові адсорбційні процеси протікають найчастіше в асоціаціях частинок, розміри яких є кратними багатьом діаметрам зерен адсорбенту. Швидкість процесу визначається швидкістю насичення окремих частинок. Етапом, який лімітує швидкість насичення, у більшості випадків є дифузія. Більшість гіпотез, які використовуються для побудови математичної моделі масообміну в процесі адсорбції на зерні адсорбенту та встановлення швидкості адсорбційного процесу, допускають, що адсорбція проходить на доступній для

рідини границі фаз «рідина – тверде тіло». Поверхня цієї границі фаз складається як із зовнішньої поверхні частинки сорбенту, так і з поверхні його пор. Кінетична характеристика сорбенту пов'язана з пористістю частинки адсорбенту, а сумарна швидкість багатоступеневого процесу визначається швидкістю найповільнішої стадії (так званої лімітуючої стадії). Встановлення найповільнішої стадії є метою дослідження кінетики адсорбції [130].

Кунін і Маєрс на підставі досліджень залежності швидкості масообміну від розмірів зерен сорбенту, концентрації забрудника в розчині, температури та інших параметрів, дійшли до висновку, що механізм, який визначає швидкість процесу, це механізм дифузії.

Після встановлення лімітуючої стадії процесу сорбції наступним кроком є визначення загальної швидкості процесу, який залежить від впливу зовнішніх факторів.

2.5.1. Внутрішньодифузійна модель процесу адсорбції забруднювача природними сорбентами. Гідродинамічний режим руху рідини поблизу частинки сорбенту значно впливає на перенесення розчиненої речовини з об'єму розчину до поверхні сорбенту [127]. У випадку ламінарного режиму руху рідкої фази із зменшенням концентрації розчиненої речовини внаслідок адсорбції, концентрація вирівнюється в напрямку градієнта з невеликою швидкістю. Збільшення швидкості потоку викликає більш інтенсивне перемішування всієї маси рідини (турбулентний режим). У цьому випадку якщо виникає градієнт концентрації, він миттєво зникає, і у всьому об'ємі концентрація розчиненої речовини залишається практично однаковою. На межі частинки сорбенту швидкість потоку зменшується за рахунок тертя рідини, що призводить до утворення приграничного в'язкого шару. Розчинена речовина досягає поверхні сорбенту через приграничний шар за рахунок молекулярної дифузії. Товщина приграничного шару біля межі частинки сорбенту швидко зменшується зі збільшенням числа Рейнольдса, тобто інтенсифікація перемішування збільшує ефективність процесу сорбції лише у випадку зменшення товщини приграничного шару рідини [128].

Визначення коефіцієнту внутрішньої дифузії базується на загальноприйнятій у адсорбційних процесах методиці, яка полягає в тому, що адсорбція відбувається з достатньо великого об'єму рідини, концентрація компонента у рідині змінюється повільно. Відповідно можна прийняти її постійною на поверхні зерна адсорбенту, а математичну задачу записати, як задачу дифузії з граничними умовами першого роду.

Розв'язком цієї задачі для внутрішньодифузійного процесу адсорбції за початкової ($\tau=0$; $C_0=0$) та граничної умов першого роду, із прийняттям допущення, що форма частинок - сферична, для сорбції компонента в апараті з мішалкою є рівняння, що визначає зміну концентрації компонента у рідкій фазі з часом [129]:

$$\frac{C_1}{C_0} = 1 - \frac{1}{1+\alpha} \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(1+\alpha) \exp(-\mu_n^2 \tau)}{9+9\alpha+\alpha^2 \mu_n^2} \right], \quad (2.3)$$

де C_0 - початкова концентрація компонента в розчині мг/дм³; C_1 - концентрація компонента в певний момент часу мг/дм³; μ_n - додатні корені характеристичного рівняння, які визначаються згідно залежності:

$$\frac{tg \mu_n}{\mu_n} = \frac{3}{3 + \alpha \mu_n^2}. \quad (2.4)$$

Коефіцієнт заповнення пор - α визначається із рівняння [129]:

$$\alpha = \frac{Vc_0}{mq_0}. \quad (2.5)$$

За умови наближення процесу до рівноваги кінцеве значення концентрації компонента в розчині буде рівне:

$$\frac{c_{кр}}{c_0} = \frac{\alpha}{1+\alpha} \quad (2.6)$$

Параметр τ - безрозмірна величина, яка є аналогом числа Фур'є - $Fo_o = \frac{D_{вн} \cdot t}{R^2}$

та враховує фізичні і сорбційні параметри [131]:

$$\tau = \frac{D_{вн} \cdot t}{R^2} * \frac{\varepsilon_p}{1-\varepsilon_p} * \frac{C_0}{\rho_s * q_0} \quad (2.7)$$

де t – час сорбції, с; $D_{вн}$ - коефіцієнт внутрішньої дифузії, м²/с; R - радіус частинки, м; ρ_s - густина твердої пористої фази, кг/м³; ε_p - пористість частинки.

Очевидно, що великим значенням часу відповідають низькі значення експоненти, тому починаючи із деякого часу, можемо нехтувати коренями характеристичного рівняння μ_n , представляючи рівняння (2.6) у вигляді :

$$\ln\left(\frac{C_1}{C_0} - \frac{\alpha}{1+\alpha}\right) = \ln B - \mu^2 \tau \quad (2.8)$$

одержимо лінійну залежність:

$$\ln\left(\frac{C_1}{C_0} - \frac{\alpha}{1+\alpha}\right) = f(\tau) \quad (2.9)$$

Із тангенса кута нахилу прямої можна визначити коефіцієнт внутрішньої дифузії $D_{вн}$:

$$D_{вн} = \frac{tg \alpha R^2}{\mu_1^2} * \frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p} * \frac{\rho_s q_0}{C_0} \quad (2.10)$$

Отримані результати експериментальних досліджень дають змогу визначити ефективні коефіцієнти внутрішньої дифузії процесу сорбції

забрудників природними сорбентами у нативній та модифікованій формах і оцінити інтенсивність процесу адсорбції.

2.5.2. Зовнішньодифузійна модель процесу адсорбції забруднювача природними сорбентами. Відомо, що адсорбційні системи характеризуються різною формою ізотерм рівноваги [131-134]. Для багатьох адсорбційних систем властива форма ізотерми Ленгмюра, яка відноситься до типу 1 згідно класифікації запропонованій Брунауером, Демингом, Демингом та Теллером (БДДТ). Характерною рисою цього типу адсорбційних ізотерм є те, що за певного значення концентрації компонента в розчині, рівноважна концентрація у твердій фазі досягає значення, яке можна вважати практично постійним. Характер ізотерм адсорбції визначає кінетику процесу. Так, в області високих концентрацій компонента в розчині кінетика є внутрішньодифузійною. В області низьких концентрацій відповідних лінійному характеру ізотерм адсорбції кінетика є зовнішньодифузійною. У проміжному інтервалі концентрацій кінетика є змішаною.

Відомо, що зовнішньодифузійний опір може бути зменшено за рахунок інтенсифікації гідродинаміки в апараті. Очевидно, що чисто зовнішньодифузійний процес має місце тільки в початковій проміжки часу, коли на поверхні адсорбенту концентрація молекул забруднення дорівнює 0, а в розчині - початковій концентрації. Для цих умов представляється можливість визначення коефіцієнта масовіддачі згідно залежності [131]:

$$\beta = \frac{\Delta M}{\sum F(C_n - 0) \cdot \Delta \tau}, \quad (2.11)$$

де C_n - концентрація забрудника в розчині, $\text{кг}/\text{м}^3$; $\sum F$ - загальна площа частинок сорбенту, м^2 ; $\Delta \tau$ - час, с.

Масу поглинутого забрудника визначали згідно рівняння матеріального балансу [131]:

$$\Delta M = V \cdot (C_n - C_1), \quad (2.12)$$

де V - об'єм розчину, м^3 ; C_1 - концентрація забрудника в розчині за певний час, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Для визначення коефіцієнтів масовіддачі на поверхні частинок сорбенту

необхідно визначити загальну поверхню та середній діаметр частинок сорбенту на основі гранулометричного складу, наведеного в табл.2.4.

Таблиця 2.4

Гранулометричний склад сорбентів

Позначення фракції частинок	Діаметр фракції, мм	Масова частка частинок, %
d_1	0.13	13
d_2	0.13-0.25	10
d_3	0.25-0.5	85
d_4	0.5-1.0	2

Визначення сумарної кількості частинок N проводили відповідно кожній з фракцій згідно залежності [131]:

$$N_{ч1} = \frac{6 * m_{ч1}}{\pi * d_c^3 * \rho_{ч}}, \quad (2.13)$$

де $m_{ч}$ – маса частинок, кг; d_c - середній діаметр частинок адсорбенту, м; $\rho_{ч}$ - густина частинок адсорбенту, кг/м³.

Загальна маса частинок рівна сумі частинок відносно фракцій:

$$\sum_n^{n=1} N = N_{ч1} + N_{ч2} + N_{ч3} + N_{ч4} \quad (2.14)$$

Визначивши ці величини розраховуємо середню площу частинок сорбенту:

$$F_{сер} = \sum_n^{n=1} N \cdot \pi \cdot d_c^2 \quad (2.15)$$

Для конкретного гранулометричного складу середній діаметр частинок дорівнює $d_{сер} = 0,253 * 10^{-3}$ м.

Для інтенсифікації процесу сорбції дослідження проводили в апараті з мішалкою за різних чисел обертів (50, 100, 200, 300 об/хв) .

В [136] наводиться методика розрахунку теоретичного коефіцієнту

масовіддачі на підставі теорії локальної ізотропної турбулентності для апаратів з механічними пристроями для випадку розчинення твердих частинок, розміри яких перевищують товщину дифузійного пограничного шару.

Згідно цієї теорії коефіцієнт масовіддачі β_p дорівнює [136]:

$$\beta_p = 0,267 \cdot (\varepsilon_0 \cdot \nu)^{\frac{1}{4}} \cdot Sc^{-\frac{3}{4}}, \quad (2.16)$$

де ε_0 – питома енергія дисипації, ν - кінематична в'язкість рідини, м²/с, D_0 - коефіцієнт дифузії забрудника в розчині, м²/с; $Sc = \frac{\nu}{D}$ - число Шмідта.

Коефіцієнт дифузії забрудника в розчині визначали за залежністю Уїлкі і Чанга [132]:

$$D_p = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{T(x \cdot M_{\text{води}})}{\mu \cdot \nu^{0,6}}, \quad (2.17)$$

де: T – температура, К; x – початкова концентрація забрудника у воді, г/дм³; $M_{\text{води}}$ - молекулярна маса води; μ - динамічний коефіцієнт в'язкості води, Па*с; ν - об'ємна молекулярна маса забрудника, см³/моль.

У випадку, коли в процесі адсорбції здійснюється масообмін між частинками адсорбенту і розчином, доцільно застосувати рівняння (2.16), в результаті чого можна теоретично визначити коефіцієнт масовіддачі - β .

Потужність на перемішування визначається згідно [131]:

$$N = K_N \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d_m^5, \quad (2.18)$$

де: K_N - коефіцієнт перемішування (залежить від числа Рейнольдса); ρ – густина рідини, кг/м³; d_m - діаметр мішалки, м; n – кількість обертів мішалки, 1/с.

Величину питомого значення енергії дисипації в одиниці маси рідини ε_0 визначали за залежністю [136]:

$$\varepsilon_0 = \frac{N}{\rho \cdot V} \quad (2.19).$$

Згідно з дослідженнями Л.Н. Брагінського, В.І. Богачова, В.М. Барабаша, для апаратів малого діаметру без відбивних перегородок, внаслідок радіальної сепарації твердих частинок спостерігається збільшення коефіцієнта масовіддачі порівняно з розрахунковим згідно рівнянню (2.17) [136].

Автори [136] рекомендують вводити поправковий коефіцієнт k_β значення якого і його визначення пов'язане із радіальною неоднорідністю розподілу часток. Коефіцієнт k_β визначається в залежності від відношення концентрації частинок біля стінок апарату до середньої концентрації твердої дисперсії в розчині. Автори роботи стверджують, що чим менше розміри апарату, тим вище значення коефіцієнта k_β .

Таким чином, враховуючи поправочний коефіцієнт k_β значення експериментального коефіцієнта масовіддачі значно наблизяться до теоретичного коефіцієнта масовіддачі.

2.6. Висновки та узагальнення до 2 розділу

Таким чином, у другому розділі сформульована загальна характеристика об'єкту та предмету дослідження, розроблена логічно-структурна схема дисертаційних досліджень. Приведена характеристика матеріалів, що використовувались для досліджень (натрію хлористого, катіоніту КУ-2-8, хлористого амонію).

Приведений опис експериментальної установки, детально описані розроблені методики експериментальна досліджень іонообмінних процесів з розчинами хлористого натрію та розчинами хлориду амонію.

Детально описана методика розрахунку сорбції забруднень із стічних вод природними мінералами.

Основні результати досліджень, описаних у 2 розділі дисертаційної роботи, відображені в публікаціях [137-150].

РОЗДІЛ 3

ОЦІНКА РІВНЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ НЕБЕЗПЕКИ ВІД ЗАБРУДНЕННЯ СТІЧНИХ ТА ШАХТНИХ ВОД

3.1. Оцінка екологічної небезпеки від забруднення довкілля стічними та шахтними водами

Надзвичайно важливим фактором, що істотно впливає на територіальну організацію соціально-економічного життя та ефективність виробництва, є екологічна ситуація. В останні десятиліття в Україні вона суттєво погіршилася. Одним із основних факторів, що вплинули на екологічну ситуацію, є розвиток промисловості із застосуванням застарілих технологій і пов'язана із цим надмірна урбанізація багатьох регіонів України.

Висока концентрація промислового та сільськогосподарського виробництва, транспортної інфраструктури у поєднанні з високою щільністю населення створили надзвичайно високе техногенне та антропогенне навантаження на біосферу в регіоні розташування шахт- найвище в Україні та Європі. Сумарне техногенне навантаження на одиницю території регіону в 4 рази вище середнього по Україні. Слід відмітити, що в значній мірі забруднення гідросфери пов'язане із забрудненнями, які потрапляють у поверхневі та підземні горизонти із стічними та шахтними водами [151].

У дослідженні стічних вод, на відміну від досліджень питної води, основне значення надається не окремим компонентам, а груповим, що характеризують ступінь розпаду органічних речовин. Відбір проб стічної води для аналізу необхідно проводити із врахуванням таких факторів:

а) З огляду на нерівномірність надходження стоків, їхнього складу в часі, для аналізу повинні відбиратися середньодобові проби;

б) До початку аналітичних досліджень необхідно витримувати однакові інтервали часу.

Значна частина поверхневих та підземних водних ресурсів, особливо в районах розташування потужних промислових комплексів піддаються антропогенному впливу, що підтверджується щорічним зростанням об'ємів скиду

умовно та нормативно очищених стічних вод. У 2014 р. в поверхневій водній об'єкти скинуто 8697 млн. м³ стічних вод, а частка забруднених стічних вод у загальному водовідведенні у 2014 р. (36,7 %) в порівнянні з 2013 р. зросла майже на 6 %.

На реалізацію комплексу заходів для охорони водних ресурсів від забруднення та виснаження у всіх розвинутих країнах виділяються асигнування, що досягають (2 -4)% національного доходу. Орієнтовно (на прикладі США) відносні витрати складають (у %): охорона атмосфери – 35,2, охорона водойм – 48,0, ліквідація твердих відходів – 15,0, зниження шуму – 0,7, інші – 1,1. Як видно із прикладу, велика частина витрат – витрати на охорону водойм. Витрати, пов'язані з одержанням коагулянтів та флокулянтів, частково можуть бути знижені за рахунок більш широкого використання для цих цілей відходів виробництва різних галузей промисловості, а також осадів, що утворюються в процесі очищення стічних вод, особливо надлишкового активного мулу, який можна використовувати як флокулянт, точніше біофлокулянт [152,153].

Перспективним методом очищення стоків у випадку високої концентрації у їх складі монозабруднень є використання їх як сировини для виробництва інших продуктів. Так, у випадку концентрованого сульфідного забруднення, нами запропоновано використовувати їх для розчинення додаткової кількості сірки із утворенням полісульфідів, а потім отриманий розчин використовувати для окиснення полісульфідних стоків киснем повітря у флотомашині із отриманням дрібнодисперсної сірки і повністю очищеного від сульфідів розчину[154].

Програма реструктуризації вугільної промисловості та закриття шахт стали джерелом непередбачених екологічних проблем, які за своєю значимістю вийшли на один рівень із соціально-економічними питаннями. Багато проблем пов'язані із недотриманням належних заходів безпеки в процесі закриття шахт. Не викликає сумнівів об'єктивність оцінок вчених та фахівців щодо екологічних наслідків масового закриття шахт для стану навколишнього природного середовища та здоров'я людини, а також рекомендацій щодо ліквідації їх негативних впливів.

У результаті сукупної дії негативних факторів в процесі закриття шахт проявляється стійке зростання площ територій із активним розвитком процесів

підтоплення житлово-комунальних та промислових об'єктів, сільгоспугідь, комунікаційних об'єктів, транспортних магістралей і т.д. Внаслідок цього активізуються процеси забруднення поверхневих та підземних вод, осідання денної поверхні, накопичення потенційної енергії в затоплених гірських виробках з формуванням гідрогеомеханічних напруг та зниженням стійкості породних масивів. Одночасно змінюється структура потоків вибухонебезпечних газів, що може ускладнити газогеохімічні умови діючих шахт та прилеглих промислово-міських агломерацій [155].

Практично повсюдно спостерігається геохімічне забруднення ландшафтів промислово-міських та сільськогосподарських районів, що виражається у зростанні концентрацій важких металів, нафтопродуктів та інших забруднень у ґрунтах, сніговому покриві, донних відкладах. Відбувається стійке підвищення мінералізації та забруднення нітратами, важкими металами підземних і поверхневих вод. На окремих ділянках проявляється радіохімічне забруднення ґрунтів та підземних вод уран- та радійвмісними мінералами, в основному, в зонах впливу шламонакопичувачів [156].

Подальше зростання кількості закритих шахт в регіоні і розширення площ, де інтенсивно розвиваються процеси техногенних змін навколишнього природного середовища, зумовлюють необхідність проведення таких заходів:

- Випереджувальна оцінка впливу закриття шахт на екологічний стан навколишнього середовища;
- Виявлення ділянок потенційного підтоплення та затоплення місць складування рідких та твердих відходів, геохімічного забруднення ландшафтів (проммайданчики, терикони та ін.);
- Розробка на основі випереджуючих прогнозів басейнових та територіальних схем управління режимом підземних вод;
- Розроблення регіонального прогнозу зміни якості підземних вод із метою обґрунтування складу заходів щодо їх охорони та підвищення екологічної стійкості систем господарсько-питного водопостачання;

- Створення прогностичних моделей зміни навколишнього природного середовища, підготовка рекомендацій для прийняття рішень щодо запобігання екологічних катастроф;

- Удосконалення систем моніторингу на локальному та регіональному рівнях, в першу чергу, геологічного середовища (рівневого та гідрогеохімічних режимів підземних вод, небезпечних геологічних процесів, міграції метану та ін);

- Розроблення для зазначених цілей на основі GIS-технологій постійно діючих моделей із формуванням функціональних баз даних;

- Утилізація техногенних відходів, які є з одного боку фактором шкідливого впливу на навколишнє середовище і з іншого боку - нетрадиційним джерелом ряду дефіцитних корисних компонентів;

- Для вирішення проблем, пов'язаних із наслідками закриття шахт, більш широко використовувати потенціал наукових, проектних та виробничих організацій;

- Забезпечення фінансування природоохоронних заходів із вивчення, попередження та ліквідації наслідків масового закриття шахт з бюджетів різних рівнів.

Внаслідок забруднення гідросфери стічними та шахтними водами високий ступінь мінералізації питної води (особливо підземних питних вод), який спостерігається в південній частині України, збільшує кількість захворювань на хвороби шлунково-кишкового тракту, у тому числі на гастрити, жовчно-кам'яну та сечокам'яну хвороби. Якість води у Карпатському, Дніпровсько-Придніпровському регіонах, на Поліссі та в деяких інших місцевостях України, де спостерігається нестача мікроелементів (I, Zn, Cu, F тощо), також впливає на виникнення і перебіг хвороб [157,158].

Таким чином, охорона і раціональне використання водних ресурсів – це одна із ланок комплексної світової проблеми охорони природи.

3.2. Моніторинг забруднення довкілля стічними водами та перспективні технології їх очищення

Класифікація стічних вод включає три основні категорії в залежності від їх складу, походження та якісних показників домішок і забруднень [158, 159]:

- Побутові, або господарсько-фекальні, до яких відносяться стічні води, які видаляються із різних побутових приміщень, таких як туалети, душові і ванні кімнати, кухні, пральні, лазні, лікарні, їдальні і т.д. Основними їх забрудненнями є господарсько-побутові та фізіологічні відходи, а для їх скидання діють спеціальні правила приймання стічних вод у міську каналізацію;

- Промислові або виробничі, які використовуються у різних технологічних процесах (промивання сировини та продукції, охолодження обладнання тощо), а також відкачані на поверхню в процесі добування корисних копалин. Найчастіше промислові стоки забруднені виробничими відходами, в яких можуть міститися такі шкідливі та отруйні речовини, як азот амонійний, синильна кислота, солі свинцю, ртуті та міді, феноли, анілін тощо).

Промислові стоки можуть бути розділені на дві категорії: забруднені, для яких перед повторним використанням або випусканням у водойми проводиться попереднє очищення стічних вод, і умовно чисті, які не вимагають попередньої обробки.

- Атмосферні стічні води, до яких відносяться талі та дощові води, а також води від поливу зелених насаджень і вулиць. Ця категорія стічних вод містить в собі в основному забруднення мінерального походження і створює меншу санітарну небезпеку, ніж виробничі та побутові стоки, тому очищення зливових стічних вод є найменш вимогливою процедурою.

Основним джерелом забруднення водойм є погано очищені стоки комунальних та промислових підприємств. Забруднюючі речовини якісно змінюють склад води. Це проявляється у зміні її фізичних властивостей, з'являється неприємний запах, присмак, в ній з'являються шкідливі речовини, які або плавають на поверхні водойм, або відкладаються на дні.

Залежно від напрямку розвитку промисловості, технології виробництва, питомої ваги промислових стічних вод у загальноміському стоці змінюється склад міських стічних вод. Хімічний склад дає можливість широко використовувати стічні води для зрошення, проте в окремих випадках, особливо в умовах Донбасу, півдня України, вони потребують поліпшення, яке полягає у зниженні загальної мінералізації, внесенні у воду чи зрошувальний ґрунт речовин, що містять кальцій (гіпс, хлористий кальцій, вапняковий шлам та ін.) для запобігання осолонцюванню земель.

Види та склад забруднень стічних вод надзвичайно різноманітні. Але дбайливе витрачання водних ресурсів і їх охорона є однією із основних ланок у комплексних заходах охорони довкілля.

Основні завдання моніторингу стічних вод полягають в:

- а) визначенні кількості та складу забруднень (за хімічними та бактеріологічними показниками), на підставі яких може бути зроблений вибір методів очищення та конструкцій біологічних очисних споруд;
- б) визначенні концентрацій ресурсноцінних домішок, які доцільно вилучати із стічних вод у процесі очищення;
- в) встановленні впливу стоків на матеріали, з якими вони контактують;
- г) встановленні вмісту токсичних домішок;
- д) об'єктивній оцінці ефективності роботи очисних споруд.

Стічні води різноманітні за своїм складом, який залежить від виду їхніх забруднень. Дуже шкідливими є стоки хімічної промисловості, збагачувальних та гірничодобувних підприємств, стічні води, що містять нафтопродукти, синтетичні мийні засоби. Оскільки стоки, забруднені нафтопродуктами та синтетичними мийними засобами, стоки збагачувальних та гірничодобувних підприємств є предметом окремих досліджень із використанням спеціалізованих методів, наша увага була повернута до технологій очищення стоків, де можуть ефективно застосовуватись природні сорбенти [160].

Накопичення токсичних складових стічних вод створює суттєву техногенну небезпеку водноресурсному потенціалу держави. Повною мірою це стосується і

стоків, забруднених речовинами, які відносяться до 2-го та 4-го класу небезпеки такі як органічні барвники, органічні розчинники та радіонукліди, які є одними із найнебезпечніших для гідросфери.

Утворення основних джерел забруднення стічних вод синтетичними барвниками на підприємствах, де ці барвники виробляються, так і на підприємствах, де їх використовують в технологічних процесах, можна умовно розділити на 3 групи:

- стічні води, які утворюються на стадіях фільтрування (виділення барвника у технологіях його отримання та відділення пофарбованої субстанції у технологіях фарбування;

- стічні води, які утворюються шляхом промивання технологічного обладнання;

- поверхневі води, які утворюються внаслідок промивання забруднених поверхонь.

Найбільш забрудненими стічними водами є води 1 – ої групи які потребують більш глибокого очищення. Стічні води від промивання технологічного обладнання є менш концентровані за забрудниками. Що ж до поверхневих вод, то концентрація в них барвника в великій мірі залежить від культури виробництва та повноти реалізованих заходів щодо захисту навколишнього середовища від шкідливих факторів виробництва [161].

Проведений моніторинг стосовно розташування підприємств - виробників та споживачів готової продукції (рис.3.1) надає можливість стверджувати, що:

- щільне розташування підприємств-виробників сплановане відносно запасів води та районів розвинутої хімічної промисловості;

- концентрування підприємств-споживачів прив'язане до промислово розвинених районів.

Розташування підприємств із виробництва барвників у місцях наявності сировини, якою часто служать продукти хімічної та нафтохімічної промисловості та значною потребою у технічній воді в їх виробництві можна пояснити першу тенденцію.

Стосовно другої тенденції, необхідно відмітити, що розташування підприємств-споживачів барвників сплановане стосовно місць збуту готової продукції, хоча не менш важливою умовою залишається для основної кількості цих підприємств барвників також і забезпечення технічною водою.



Рис.3.1- Карта розташування підприємств – виробників та споживачів органічних барвників в Україні.

Аналізуючи дані рис.3.1 в цілому можна стверджувати, що в основному небезпека забруднення поверхневих вод насичених синтетичними барвниками, відноситься до басейну ріки Дніпро. Незначна частина підприємств, в основному споживачів, зосереджена в Західній Україні і відноситься до басейну Дністра. Таким чином, з врахуванням кількості потенційних забруднювачів поверхневих вод стоками, що містять барвники, розроблення ефективних та недорогих в експлуатації технологій, які б дозволили очищати стоки від барвників є актуальною задачею.

Не менш токсичними забрудненнями водного середовища є органічні розчинники (гексан, етилацетат, ізопропанол та циклопентанол), які в основному є безбарвними.

Розчинники на основі гексану використовуються в хімічній та легкій промисловості, в процесі екстрактивного очищення білково-вітамінного концентрату; в харчовій промисловості для екстракцій харчових жирів, для екстракцій ефірних олій з ефірооливної сировини та інших технічних потреб. Етилацетат застосовують, як розчинник для нітроцелюлози, целюлоїда, алкідних, вінілових, полівінілацетатних смол, лаків, екстракції оцтової кислоти із водних розчинів, його використовують в харчовій промисловості для виготовлення фруктових есенцій, в хімічній промисловості - для отримання ацетооцтового ефіру, адетилацетону та інших сполук. Ізопропанол та циклопентанол використовують в хімічній та лакофарбовій промисловості як реагент та розчинник, як антифриз та в складі суміші для синтезу антифризу.

Аналіз даних, представлених на рис.3.2, свідчить, що виробники та споживачі органічних розчинників нерівномірно розміщені на території України.

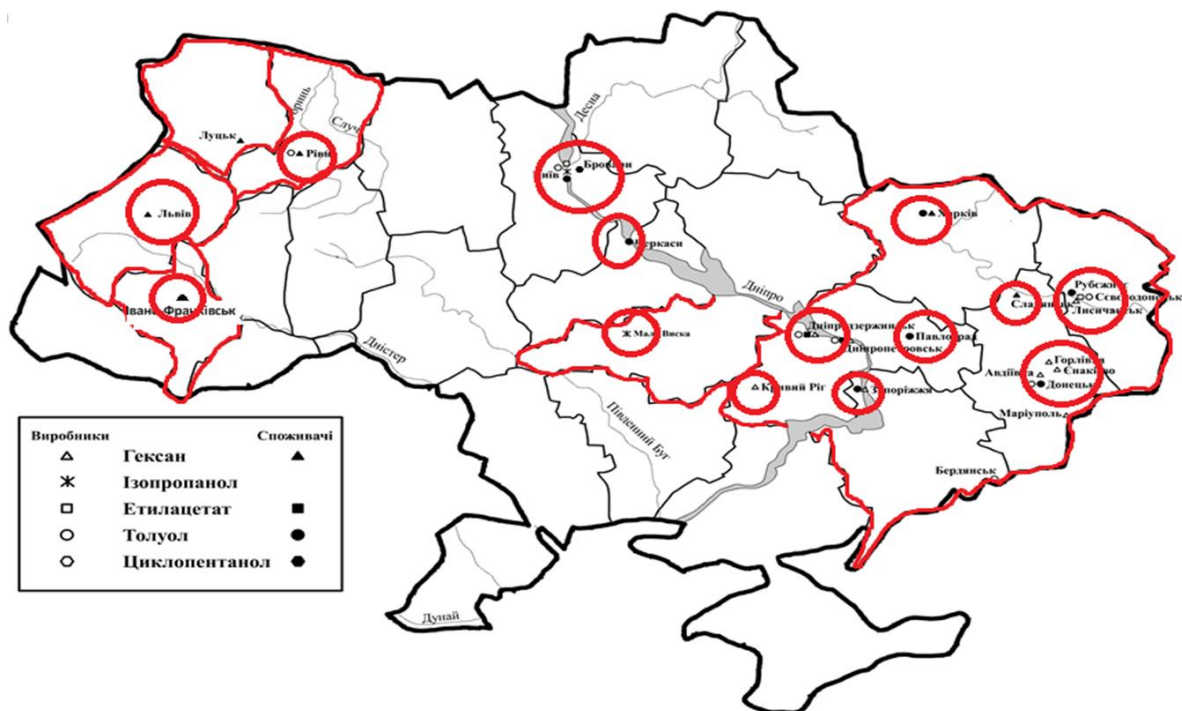


Рис. 3.2 - Карта розташування підприємств – виробників та споживачів розчинників в Україні.

Рисунок 3.2. свідчить, що центральна частина України має найменше техногенне навантаження на водне середовище стосовно органічних розчинників.

Незначна частина промислових підприємств із використання розчинників розташована в Західній Україні, причому всі вони є монозабруднювачами. Проте в басейні Дніпра знаходиться ряд підприємств, стоки яких забруднені органічними розчинниками, часто в композиції 2 чи 3 розчинників. Що значно ускладнює технологію очищення стічних вод.

Результати моніторингу стоків, забруднених органічними розчинниками, свідчать про актуальність досліджень щодо розроблення та впровадження технологій очищення стоків від одного або декількох органічних розчинників – забруднювачів для забезпечення екологічної безпеки України.

Таким чином з врахуванням класу небезпеки забруднень водного середовища, та на основі моніторингових досліджень пропонується класифікація, в основі якої закладені шляхи використання природних та модифікованих природних сорбентів в залежності від виду та концентрації забрудника в стічних водах (рис. 3.3) [162- 164].



Рис. 3.3 - Використання природних та модифікованих сорбентів в технологіях очищення стічних вод від забруднень 2 - 4-го класу небезпеки.

До найбільш небезпечних забрудників водного середовища відносяться радіоактивні матеріали та джерела іонізуючого випромінювання, які широко використовуються в ядерно-енергетичній індустрії, медицині, багатьох галузях промисловості та в наукових дослідженнях, відповідно в менших чи більших масштабах утворюються рідкі радіоактивні відходи (РРВ) у кожній із цих областей. Радіоактивні водні розчини складають більше 99% всіх утворених РРВ [165,166]. Потенційна радіоекологічна небезпека у регіонах України формується за рахунок діяльності таких підприємств, як зона відчуження Чорнобильської атомної електростанції (ЧАЕС); атомні електростанції; державне об'єднання „Радон” (УкрДО„Радон”); урановидобувна та переробна промисловість; навчальні та науково-дослідні установи із дослідницькими реакторами та нейтронними пришвидшувачами; медичні та промислові підприємства, що використовують у своїй діяльності джерела іонізуючого випромінювання.

Нейтралізація забруднених рідких радіоактивних відходів пов'язана із складними та ресурсозатратними операціями, вимагає дорогого устаткування та реагентів, що суттєво впливає на їх вартість та унеможлиблює їх застосування для розв'язання проблем, пов'язаних із переробкою великих об'ємів РРВ.

Зважаючи на технологічні та економічні аспекти, особливої уваги заслуговують сорбенти на основі природної сировини.

Поряд із синтетичними адсорбентами, які традиційно застосовуються у цих процесах (активоване вугілля, силікагелі, штучні цеоліти) в останній час проводиться ряд досліджень та практичних впроваджень як адсорбентів природних дисперсних мінералів [52,57,167]. Доцільність та перспективність використання природних сорбентів доведена працями таких вчених школи академіка Овчаренка Д.Р. (Тарасевич Ю. І., Манк В.В., Мельник Л.М).

Завдяки унікальним властивостям (пористій структурі та високорозвиненій поверхні, високій адсорбційній здатності) такі мінеральні сорбенти як бентоніт, палигорськіт, глауконіт здатні вибірково поглинати з водних розчинів речовини різних класів, в тому числі і радіоактивні ізотопи.

Величезної шкоди водоймам завдають пестициди, що поступають в них разом із талими та дощовими водами із полів, а також разом з водами бавовняних та рисових плантацій. Небезпечним для життя і здоров'я людей є радіоактивне забруднення, яке виникає внаслідок випробувань ядерної зброї під водою, порушення режиму очищення уранової руди, а також в процесі переробки ядерного пального.

В процесі моніторингових дослідженнях міських стічних вод на радіоактивні домішки доцільно:

- а) аналізувати середньодобові проби;
- б) проводити епізодичні дослідження;
- в) аналізувати разові, погодинні проби.

Така схема досліджень необхідна для того, щоб:

- 1) не пропустити якого-небудь випадкового або залпового скидання радіоактивних домішок;
- 2) не допустити опромінення персоналу, що працює на біологічних очисних спорудах, оскільки існують радіоактивні ізотопи з коротким періодом напіврозпаду, які хоча й не представляють небезпеки для водойми, але можуть впливати на оператора.

Практично всі поверхневі та значна частина підземних водних ресурсів, особливо в районах розташування потужних промислових комплексів, відчують антропогенний вплив, що підтверджується щорічним зростанням об'ємів скиду умовно та нормативно очищених стічних вод. У 2014 р. в поверхневі водні об'єкти скинуто 7524 млн. м³ стічних вод, а частка забруднених стічних вод у загальному водовідведенні у 2014 р. (38,2 %) в порівнянні з 2013 р. зросла майже на 6 % [1].

3.3. Моніторинг забруднення гідросфери шахтними водами

Для України характерне як кількісне, так і якісне виснаження водних ресурсів через їх забруднення. Забезпеченість населення України ресурсами річкового стоку досить низька. У розрахунку на одного жителя показник водозабезпеченості в Україні у 2-8 разів менший, ніж у країнах, розташованих на

пострадянському просторі. На одну людину річна водозабезпеченість ресурсами місцевого стоку становить 1,1 тис. м³. В нашій країні близько 75 % населення споживає воду із відкритих водоймищ, а із загальної кількості водопроводів 6% не відповідають санітарним нормам. Ця проблема є надзвичайно гострою. Найбільш кризова ситуація сьогодні склалася у Луганській та Донецькій областях. В цих областях зосереджена значна кількість підприємств, в результаті роботи яких утворюються великі об'єми шахтних вод. Шахтні води характеризуються підвищеною кислотністю, великою концентрацією різних солей та високим вмістом сульфат-іонів. Отже, необхідно шукати різноманітні шляхи та засоби для очищення цих вод.

Високі темпи господарського освоєння територій супроводжуються техногенною трансформацією природного середовища. Головними екологічними проблемами вугільних районів є зсуви території, підтоплення, зміна геохімічних полів та забруднення ґрунтів, утворення техногенних ландшафтів, забруднення гідросфери та атмосфери. Одним із основних джерел забруднення поверхневих та пов'язаних із ними підземних вод є шахтні води [168,169].

Шахтні води спричиняють негативний вплив на навколишнє середовище. Унаслідок взаємодії в гірничих виробках із гірськими породами на шляху руху до водозбірників шахтні води досягають високої мінералізації, збагачуються продуктами руйнування гірських порід та вугілля. У результаті цього накопичуються сульфати, збільшується вміст лужноземельних елементів. Також шахтні води стікаючи відпрацьованим простором збагачуються розчинами мінерального та механічного походження та завислими речовинами, що надають їм нові властивості і склад, що у свою чергу змінює якісні показники навколишнього середовища.

Шахтні води у залежності від генезису їх утворення мають досить різноманітний хімічний склад. Вміст мінеральних домішок у них становить від 0,5 до 50 г/дм³. Класифікувати шахтні води за ступенем мінералізації на класи: 1 – прісна до 1 г/дм³; 2 – слабосолонувата 1–3 г/дм³; 3 – солонувата 3–5 г/дм³; 4 – сильносолонувата 5–10 г/дм³, 5 – солоната 10–25 г/дм³, 6 – сильно солоната 25–50

г/дм³; 7 – розсоли більше 50 г/дм³. Шахтні води характеризуються також різними значеннями кислотно-лужного потенціалу (рН). За величиною рН шахтні води розділяють на 3 класи: кислі – менше 6,5; нейтральні – 6,5–8,5; лужні – більше 8,5.

Результати дослідження компонентного складу шахтних вод можна використовувати для вибору оптимального способу очищення цих вод і прогнозу змін стану довкілля під їх впливом. Вибір оптимальної технологічної схеми очищення шахтних вод – достатньо складне завдання, що обумовлене складом цих вод та різноманітням домішок, що знаходяться у воді. Відповідно, знання хімічного складу дає можливість здійснити вибір найбільш ефективного й низькозатратного способу очищення. У зв'язку з цим необхідно вивчати хімічний склад шахтних вод та динаміку його зміни для того, щоб можна було вибрати оптимальний спосіб очищення цих вод і прогнозувати зміни стану довкілля під їх впливом. Отримані результати також можуть бути використані на вугільних підприємствах для прогнозу хімічного складу шахтних вод [170].

Львівсько-Волинський вугільний басейн розташований у Львівській та Волинській областях України, у західному напрямку продовжується на території Польщі. У Львівсько-Волинському кам'яновугільному басейні знаходиться 80 вугільних пластів максимальною потужністю 2 м, основна потужність 0,5–1,1 м. Львівсько-Волинський кам'яновугільний басейн у геоструктурному відношенні є пологою асиметричною западиною. Червоноградський гірничо-промисловий район (ЧГПР) займає центральну частину Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну та на північному сході межує з Нововолинським гірничопромисловим районом. Він вважається основним у басейні, де експлуатація шахт розпочалася ще в 1957 році. Гірничо-геологічні умови складні через малу й невитриману товщину пластів, нестійкість вміщуючих порід, високий вміст метану у вугіллі та породі. У цьому районі пласти залягають під малими кутами (5–10°) на глибинах (250–750)м, мають середню товщину 0,7–1,2 м. ЧГПР у структурному плані включає Забузьку монокліналь, Межирічанську та Сокальську синклінальні складки

У Львівсько-Волинському гірничопромисловому регіоні налічується 20 териконів, під якими зайнято 1400 га якісних родючих земель (рис.3.4).

У водах Львівсько-Волинського басейну у незначних кількостях виявлені молібден, свинець, ванадій, бром, нікель, у золі вугілля є цинк, цирконій, олово, германій, берилій, які присутні постійно. Детальної картини про вміст мікроелементів у шахтних водах Львівсько-Волинського басейну немає [171,172].

Шахтні води ЧГПР характеризуються величинами мінералізації від 3 до 10г/дм³, Донбасу – від 1–2 до 30 г/дм³. Встановлено, що у ЧГПР домінують аніони хлору, а в Донбасі – іони хлору та сульфат іони. Серед катіонів у ЧГПР переважають іони натрію, а шахтні води Донбасу мають різний катіонний склад. Нижче подано детальний аналіз хімічного складу шахтних вод Червоноградського гірничопромислового району та Центрального Донбасу (табл.3.1.) [173].

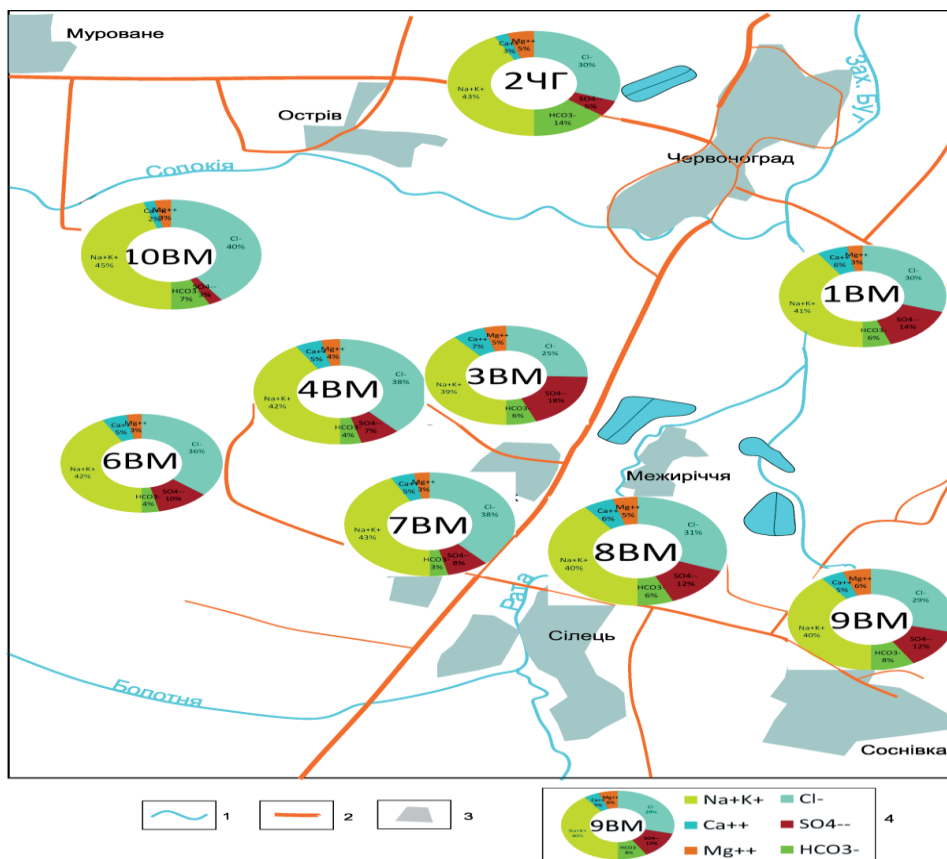


Рис. 3.4 - Географічна поширеність гідрохімічних типів шахтних вод ЧГПР: 1 – річки; 2 – автомобільні шляхи; 3 – населені пункти; 4 – аніонно-катіонний склад шахтних вод у %-екв. (усередині – номери вугільних шахт: ЧГ – Червоноградські, ВМ – Великомоствівські).

Таблиця 3.1

Характеристика й класи шахтних вод Донбасу та ЧГПР

Показник		ЧГПР	Центральний Донбас		
рН		Нейтральні 6,5-8,5	Нейтральні 6,5-8,5	Кислі 6,5	Лужні 8,5
Мінералізація г/дм ³		3-10	0,5-3,5	1-10	2-7
Глибина відбору проб, м		-410-550	До -500	-67/-1200	-500/-1300
Переважаний клас шахтних вод ДСТУ 7369:2013 – Стічні води	аніони	Cl ⁻ > SO ₄ ²⁻ > HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻ > HCO ₃ ⁻ > Cl ⁻	SO ₄ ²⁻ > Cl ⁻	SO ₄ ²⁻ > HCO ₃ ⁻ > Cl ⁻
	катіони	Na ⁺ >Ca ²⁺ > Mg ²⁺	Na ⁺ >Ca ²⁺ > Mg ²⁺	Na ⁺ >Ca ²⁺ > Mg ²⁺	Na ⁺ >Ca ²⁺

У ЧГПР зустрічаються води від слабосолонуватих до солоних. Шахтні води ЧГПР з нейтральною реакцією рН характеризуються зміною мінералізації 3–10 г/дм³ (табл.3.2). Глибини залягання цих вод до 500 м. Шахтні води ЧГПР є сульфатно-хлоридними кальцієво-магнієво-натрієвими [174].

Таблиця 3.2

Хімічний склад шахтних вод ЧГПР

Назва шахти	Глибина відбору проб, м	Формула Курлова
1	2	3
Великомостівська (1ВМ)	-495	$M_{6,5} \frac{Cl_{60}SO_4_{29}HCO_3_{11}}{Na + K_{82}Ca_{12}Mg_6} pH_{7,9}$
Червоноградська (2ЧГ)	-500	$M_3 \frac{Cl_{61}HCO_3_{29}SO_4_{10}}{Na + K_{85}Mg_{10}Ca_5} pH_8$
Межирічанська (3ВМ)	-510	$M_5 \frac{Cl_{51}SO_4_{37}HCO_3_{12}}{Na + K_{78}Ca_{13}Mg_9} pH_{7,6}$
Відродження (4ВМ)	-550	$M_{5,8} \frac{Cl_{77}SO_4_{15}HCO_3_8}{Na + K_{83}Ca_{10}Mg_6} pH_{7,6}$
Лісова (6ВМ)	-550	$M_{9,2} \frac{Cl_{72}SO_4_{21}HCO_3_7}{Na + K_{84}Ca_{10}Mg_6} pH_{7,7}$
Зарічна (7ВМ)	-516	$M_{7,8} \frac{Cl_{77}SO_4_{16}HCO_3_7}{Na + K_{85}Ca_9Mg_6} pH_{7,9}$

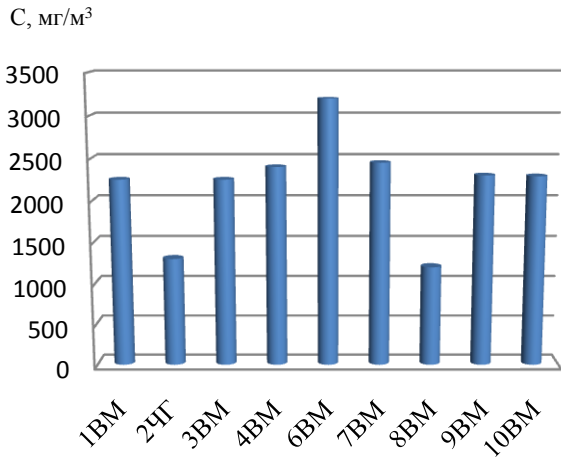
1	2	3
Візейська (8ВМ)	-435	$M_{5,3} \frac{Cl62SO_4 25HCO_3 13}{Na + K80Ca9Mg11} pH7,6$
Надія (9ВМ)	-410	$M_{3,1} \frac{Cl58SO_4 25HCO_3 17}{Na + K80Ca9Mg11} pH7,3$
Степова (10ВМ)	-550	$M_{4,3} \frac{Cl81HCO_3 14SO_4 5}{Na + K90Mg6Ca4} pH7,9$

За отриманими результатами в усіх шахтних водах вміст деяких компонентів перевищує гранично допустиму концентрацію (ГДК), згідно з ДСТУ 7369:2013 – Стічні води (рис. 3.5). Для K^+, Na^+ характерне максимальне перевищення в шахтній воді шахти Лісової - 3 220 мг/дм³ (за ГДК 220 мг/дм³). Мінімальні значення зафіксовано для шахт Червоноградська (1315 мг/дм³) і Візейська (1258 мг/дм³).

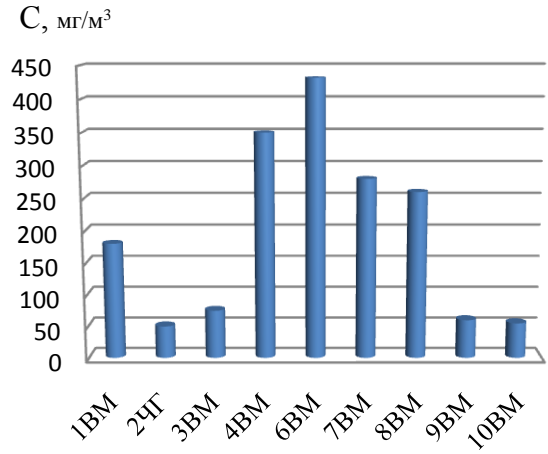
У воді решти шахт вміст K^+, Na^+ середній (див. рисунок, 3.5, а) [174]. Перевищення вмісту кальцію в шахтних водах (за ГДК 200 мг/дм³) характерне тільки для чотирьох шахт: максимальні значення – на шахтах Лісова (432 мг/дм³) і Відродження (362 мг/дм³). Незначне перевищення виявлено на шахтах Зарічна і Візейська, на інших показники Ca^{2+} нижчі щодо ГДК (див. рисунок, 3.5, б). Вміст магнію в шахтній воді всіх шахт щодо ГДК (150 мг/дм³) нижчий.

Максимальне значення вмісту Mg^{2+} характерне для шахти Лісова – 125 мг/дм³ (див. рисунок, 3.5, в). Вміст аніона хлору в шахтних водах усіх шахт перевищує значення ГДК (див. рисунок, 3.5, г), яке становить 350 мг/дм³.

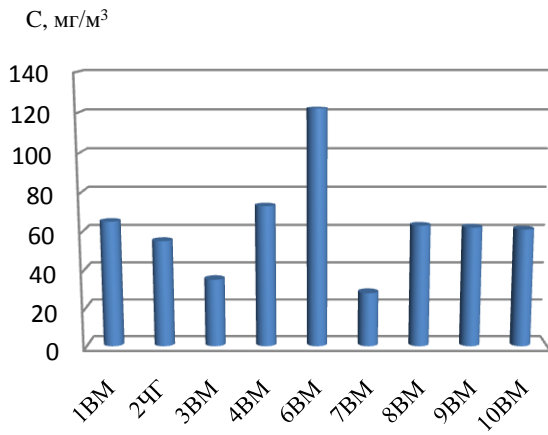
Максимальне значення Cl^- зафіксоване на шахті Лісова (4420 мг/дм³), а мінімальне – на Червоноградській (1358 мг/дм³). Перевищення вмісту сульфат-іона SO_4^{2-} характерне для таких шахт (ГДК становить 500 мг/дм³): Великомоствівська – 1894 мг/дм³, Лісова – 1354, Зарічна – 1327, Межирічанська – 1017, Візейська – 916, Відродження – 812, Надія – 664 мг/дм³. У шахтних водах шахт Степова і Червоноградська перевищення не зафіксовано (див. рисунок, 3.5, д).



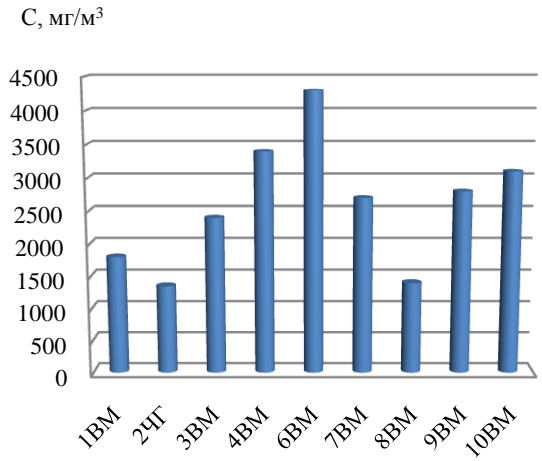
a



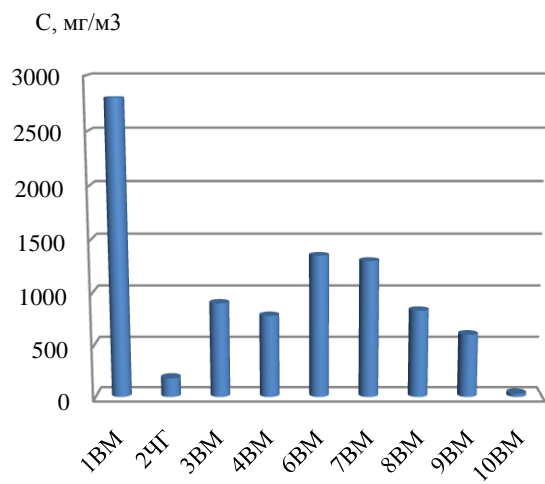
б



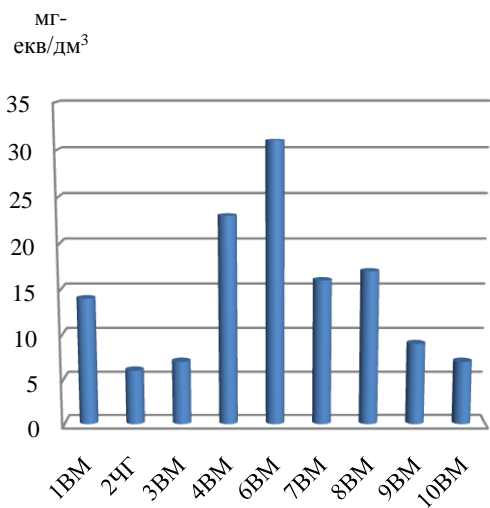
в



г



д



е

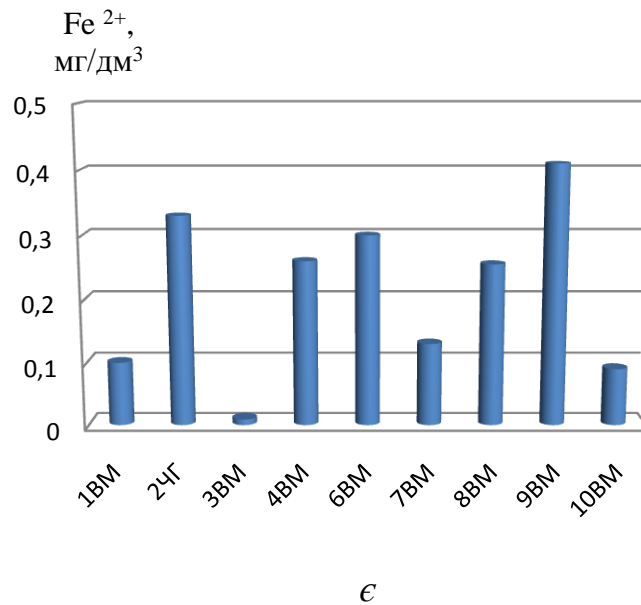


Рис. 3.5 - Діаграми вмісту компонентів у шахтних водах, мг/дм³: *a* – вміст K^+, Na^+ ; *b* – Ca^{2+} ; *в* – Mg^{2+} ; *г* – Cl^- ; *д* – SO_4^{2-} ; *e* – твердість води, мг-екв/дм³; *є* – вміст Fe заг.; шахти: 1ВМ – Великомоствівська, 2ЧГ – Червоноградська, 3ВМ – Межирічанська, 4ВМ – Відродження, 6ВМ – Лісова, 7ВМ – Зарічна, 8ВМ – Візейська, 9ВМ – Надія, 10ВМ – Степова.

Відомо, що вміст у воді солей кальцію та магнію зумовлює її твердість. У разі значної кількості цих солей вода не придатна для багатьох технічних цілей. На всіх досліджуваних шахтах твердість шахтних вод перевищує значення ГДК (7 мг-екв/дм³). Більші значення зареєстровано на таких шахтах (мг-екв/дм³): Лісова – 31,9, Відродження – 24,3, Візейська – 19,3, Зарічна – 17,1, Великомоствівська – 15,1. На інших шахтах значення твердості шахтних вод близьке до ГДК (див. рисунок, 3.5, *e*). Щодо заліза, то незначне перевищення його вмісту характерне тільки для трьох шахт (див. рисунок, 3.5, *є*): Надія – 0,42 мг/дм³, Червоноградська – 0,34, Лісова – 0,31 мг/дм³. У воді всіх інших шахт показники вмісту заліза нижчі ГДК (0,3 мг/дм³). На всіх шахтах вміст NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- не перевищує значень ГДК (відповідно, 1, 45 та 3 мг/дм³) [175].

Площа промислової вугленосності Нововолинського гірничопромислового району – 3,2 тис. км² (рис.3.6). Геологічні запаси вугілля – 2,1 млрд. т, з них балансові запаси – 1,05 млрд. т. Басейн включає 6 вугільних родовищ: Міжріченське, Забузьке, Волинське, Сокальське, Тяглівське, Карівське. У регіоні

видобуток вугілля ведуть 9 шахт, які входять у ВАТ «Львіввугілля» з центром в м. Сокалі та 4 шахти ВО «Волиньвугілля» в м. Нововолинськ. Глибина розробки (330–600) м. Видобуток вугілля в басейні 8,1 млн.т на рік (дані 2014 р.).

На території Нововолинського гірничопромислового району функціонують 4 шахти, одна будується та 6 шахт ліквідовано. Щорічно із шахт Нововолинська переміщається на поверхню майже 200 тис. т породи. Розробка вугільних родовищ супроводжується істотними змінами геологічного середовища, обумовленими переміщеннями значної кількості масивів гірничих порід. На поверхню надходять вугілля, відвальна маса, підземні води [176].

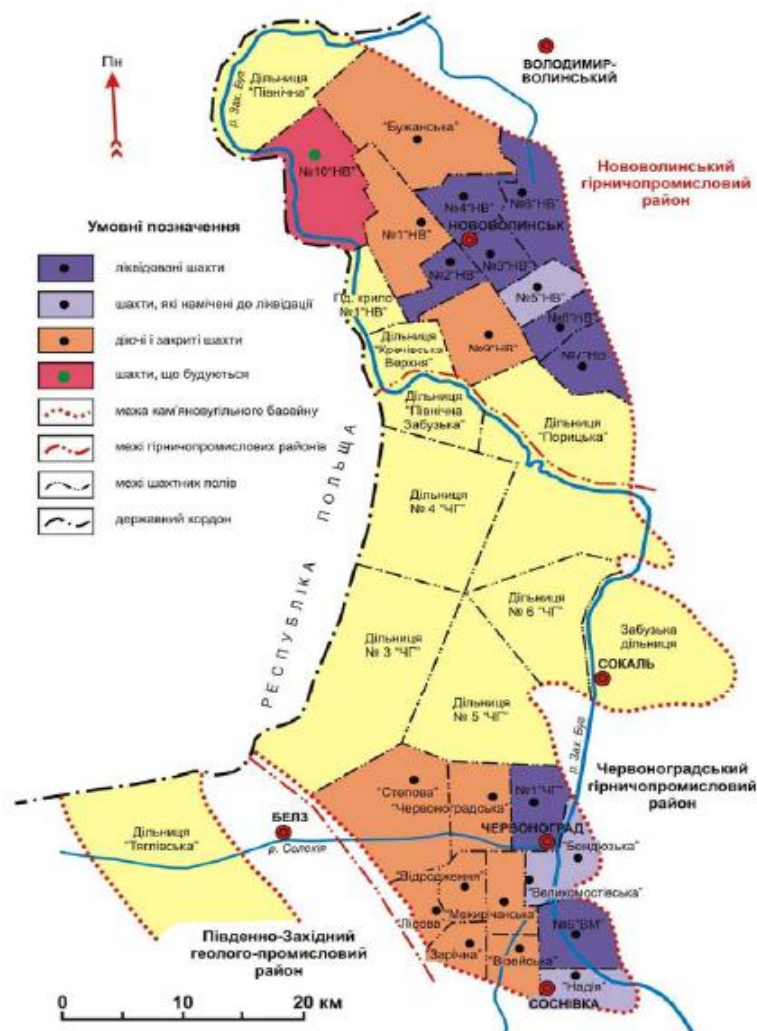


Рис. 3.6 - Географічне положення Нововолинського ГПР у межах Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну

Всього на породних відвалах (териконах) накопичено понад 31 млн. т шахтної породи. До складу цієї породи входить велика кількість мінеральних та хімічних речовин, що в деяких випадках призводить до самозаймання. Під час процесу самозаймання шахтних териконів регіону спостерігається гальмування процесу рекультивації внаслідок вигорання саджанців деревних порід; виникнення завалів, зсувів; підвищення температури навколишнього середовища; шкідливих викидів пилу та газів у атмосферу; великої концентрації небезпечних хімічних сполук в навколишньому середовищі, тощо.

Скид забруднених шахтних вод у річку Західний Буг (притоку ріки Вісла), складування відходів на берегах призводять до зміни гідрохімічного та гідродинамічного режиму. Вода набуває підвищеної кислотності (рН 2,3-3,1), збагачується оксидами заліза, сульфат-іонами, сполуками кремнію та іншими небезпечними речовинами. Довготривалий скид неочищених вод супроводжується зниженням здатності ріки до самоочищення, накопиченням намулу, забрудненню небезпечними хімічними сполуками. Варто зазначити, що стан поверхневих та підземних вод найінформативніше відображає геоекологічний стан природно-господарських систем Нововолинського гірничопромислового району [177].

У природних умовах води річок Нововолинського гірничопромислового району були прісними з невеликою кількістю завислих речовин. Поверхневі води мають гідрокарбонатно-кальцієвий, гідрокарбонатно-натрієво-кальцієвий склад із мінералізацією до 0,4–0,6 г/дм³. Переважають гідрокарбонати (300 мг/дм³) із незначним вмістом сульфатів (до 30 мг/дм³). Характерні невеликі сезонні зміни компонентного складу в межах ГДК. Води близькі до нейтральних (рН близько 7), помірно жорсткі (7 моль/м³) з підвищеним вмістом барію та заліза та малим вмістом фтору.

Авторами [178] розглянуто детальну специфіку трансформації складу вод на прикладі аналізу різночасових проб води (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

Хімічний склад шахтних вод Нововолинського гірничопромислового району

Місце відбору проб Гідрохімічний показник	Дренажний канал біля с. Будятичі	Інфільтраційний канал довкола терикону шахти №3 «НВ»	Відстійник шахтних вод шахти №5 «НВ»	ГДК, мг/дм ³
рН	8,5	5,5	8,4	6,0-9,0
Сухий залишок , мг/дм ³	310	690	2030	1000
Загальна твердість, моль/м ³	4,2	16	30,4	7,0
Гідрокарбонати, мг/дм ³	238	171	171	-
Сульфати, мг/дм ³	50	110	1116	500
Хлориди, мг/дм ³	36	18	235	350
Натрій, мг/дм ³	15	16	52	-
Кальцій, мг/дм ³	72	89	353	-
Магній, мг/дм ³	7	19	156	-
Залізо, мг/дм ³	0,25	0,65	0,65	0,3
Фтор, мг/дм ³	0,46	0,5	0,3	0,7
Барій, мг/дм ³	0,45	0,5	0,6	0,1

Побутові стічні води з шахт району (обсягом 350–500 м³/добу) надходять на станції перекачування побутових стічних вод, а далі транспортуються на міські очисні споруди. Після очищення й знезараження ці води скидають у Західний Буг. Загальний обсяг побутових стоків у 1994 р. складав понад 1,35млн. м³, однак після закриття нерентабельних шахт він суттєво знизився й у 2005 р. не перевищував 0,6 млн. м³. Після ліквідації шахт їхні каналізаційні системи не демонтували, а передали іншим організаціям для подальшої експлуатації.

Зливова каналізація на шахтах відсутня, а далі дощові води з поверхонь породних відвалів та промислових майданчиків неорганізовано стікають у понижені місцевості та гідромережу району. Для збирання стоків за периметром відвалів на копальнях використовують водовідвідні канали.

Для шахт Нововолинського гірничопромислового району властиві інтенсивні водопрпливи в головні та підготовчі гірничі виробки. У період будівництва шахт району максимальний сумарний водопрплив складав на шахтах № 9 “НВ” (70 м³/год), № 8 “НВ” (40 м³/год) і № 2 “НВ” (30 м³/год). Під час проходження та відпрацювання гірничих виробок у їх обводненні беруть участь підземні води горизонтів, які залягають у 10–15 метровому інтервалі над покрівлею або в підшві, а також води із затопленого простору старих гірничих виробок [177].

У період реструктуризації шахтного виробництва та у зв’язку із ліквідацією дільничних водовідливів відбувалося часткове затоплення гірничих виробок, а після зупинки центрального водовідливу – суцільне їхнє заповнення. В процесі цього в порожнинному просторі гірничих виробок сформувався техногенний (гірничий) водоносний горизонт.

Як під час розроблення кам’яного вугілля, так і після ліквідації шахт у межах техногенного водоносного горизонту важливу роль відігравали шахтні води. Шахтні води за компонентним складом є метаморфізованим аналогом підземних вод, що дреноються гірничими виробками. Ступінь метаморфізації шахтних вод залежить від терміну перебування в кисневому або в безкисневому середовищі лав та інтенсивності окисно-відновлювальних процесів.

Для хімічного складу шахтних вод характерна нестійкість. Згідно із даними гідрогеологічних досліджень, склад води в гірничих виробках коливається в широкому діапазоні: вміст гідрокарбонатів сягає 445–1080 мг/дм³, сульфатів – 201–3530 мг/дм³, хлоридів – 27–239 мг/дм³, натрію – 203–1543 мг/дм³ і кальцію – 20–304 мг/дм³. Реакція середовища лужна, рідше слабокисла або кисла. Органолептичні та інші санітарні показники шахтних вод незадовільні. Залежно від терміну перебування в шахті, води прозорі або з бурим відтінком, із невизначеним запахом або із запахом сірководню. У водах відзначають вміст деяких мікроелементів у кількостях, що перевищують ГДК для питних вод (табл. 3.4.) [179].

**Вміст речовин-забруднювачів у шахтних водах Нововолинського
гірничопромислового району**

Назва хімічного елементу	Вміст, мг/дм ³	ГДК, мг/дм ³	Назва хімічного елементу	Вміст, мг/дм ³	ГДК, мг/дм ³
Бор	2-5	0,5	Кадмій	0,023-0,936	0,001
Барій	0,2-9,0	0,1	Стронцій	9,15-23,16	7,0
Бром	0,5-1,9	0,2	Фтор	2,25-4,62	0,7-1,5
Залізо	0,4	0,3	Хром	0,018-0,073	0,05
Літій	0,1-0,3	0,03	Марганець	0,2-7,8	0,1

Донецький вугільний басейн, або Донбас – промисловий регіон, що охоплює Донецьку область без Приазов'я, південь Луганської області, а також прилеглі частини суміжних зі сходу і заходу областей – схід Дніпропетровської (Україна) та захід Ростовської області (Росія). У кам'яновугільних відкладах Донбасу знаходиться 330 вугільних пластів, із них 130 мають робочу потужність більше 0,45 м. Найбільша потужність розроблюваних пластів (0,6–1,8) м. Пласти товщиною 2 м зустрічаються рідко. У межах Донбасу налічується близько 300 шахт та 20 збагачувальні фабрики. Центральний район Донбасу (ЦРД) є найстарішим промисловим районом. Вугільна промисловість у районі почала розвиватись ще в 1870 році. Цей район відрізняється складними гірничо-геологічними умовами. До 85% запасів зосереджені в тонких і дуже тонких крутих пластах. Роботи ведуть на глибинах від 800 до 1160 м. У межах Центрального Донбасу основним структурним елементом є Головна антикліналь. Шахти цього району відпрацьовують свити крутопадаючих пластів північного й південного крил Донбасу.

У Донецькому гірничопромисловому регіоні налічується 1186 териконів, із яких 390 горять. Об'єм гірничих порід у териконах та відвалах становить близько 1 км³. У межах Донбасу терикони, що горять, щодобово викидають 162 т шкідливих газів (H₂S, SO₂, CO й ін.) [180].

Глибини залягання шахтних вод на Центральному Донбасі іноді до 800–1000 м. У Центральному Донбасі зустрічаються шахтні води від кислих до лужних. У ЦРД усі шахтні води переважно є нейтральними. Мінералізація шахтних вод Донбасу є невисокою та змінюється від 0,5 до 3,5 г/дм³. Шахтні води ЦРД є сульфатно-гідрокарбонатні та гідрокарбонатно-сульфатні з різним катіонним складом. У шахтних водах Донбасу присутні різні мікроелементи, найхарактернішими з яких є алюміній, рубідій, барій, нікель, а також встановлений підвищений вміст бромю, бору, стронцію, літію, цезію, германію та інших мікроелементів.

Внаслідок фільтрації забруднювальних речовин, перетоку із водоносних горизонтів із мінералізованими водами на більшості водозаборів, що розміщені в основному в промисловій частині Донбасу, відзначається збільшення мінералізації від 1,1 до 3,0 г/дм³ (ГДК: 1,0 - 1,5 г/дм³), загальної жорсткості від 10,0 до 34,5 мг-екв/дм³ (ГДК: 7,0 - 10,0 мг-екв/дм³). Вміст фенолів у підземних водах в окремих місцях сягає 1,1 г/дм³ (ГДК - 0,001 мг/дм³), роданідів - 270,0 мг/дм³ (ГДК - 0,1 мг/дм³), ціанідів до 4,5 мг/дм³ (ГДК - 0,1 мг/дм³). Також відмічається підвищений вміст сульфатів, хлоридів, нітратів, азоту амонійного та інших забруднювальних речовин до значень, що перевищують норми.

На Донеччині перевищення ГДК стосуються насамперед ртуті та арсену, флуору й бромю, свинцю й цинку, азотистих сполук та бору. Найкраще у підземних водах регіону вивчено азотисті сполуки та ртуть, для яких з'ясовано не лише джерела надходження, форми міграції та закономірності розповсюдження, а й вплив на організм людини. Великою проблемою для підземних вод Донеччини є підвищена мінералізація підземних вод, яка з одного боку пов'язана із впливом шахтних вод на підземну гідросферу, а з іншого – обумовлена специфікою процесів їхнього формування у південних районах Донецької області [181,182].

Сучасна схема, коли вода після відстійників направляється на фільтри, куди додають реагенти, інтенсифікуючи процеси очищення, застосовується на шахті № 22 ім. Кірова ВО «Стаханов вугілля», шахти «Комісаровская» і «Никанор», ПО «Луганськ вугілля», ВО «Волинська», «Торезантрацит», ВО «Донецьквугілля».

Але шахт, що мають таку схему очищення небагато і окрім того, вони не позбавлені недоліків: необхідність вільних територій для розміщення майданчиків зневоднення осаду, наявність шламонакопичувачів, що негативно позначається на довкіллі.

Під впливом гірничих виробок дренуються водоносні горизонти в південно-західній частині Запорізької області, в Кривбасі, Західному Донбасі, Нікопольському марганцево-рудному басейні. Шахтні води підвищеної мінералізації дренуються в нижчі водоносні горизонти і мігрують на великі відстані, засолюючи родючі ґрунти та поверхневі прісні води півдня України. З цієї причини виявилось під загрозою водопостачання Нікополя [183].

Щорічно скидається від 17 до 30 млн. м³ високомінералізованих шахтних вод, додатково забруднених стоками господарсько-побутової каналізації Кривого Рога. Це призводить до неприпустимого забруднення річки Інгулець, яка є джерелом господарсько-питного водопостачання Миколаєва та Снігурівки. Так, перевищення допустимих концентрацій хлоридів досягло у поточному році 7 разів, сухого залишку - 9, жорсткості - 3 рази, бактеріального забруднення - у 20 і більше разів. Важливим питанням гігієни довкілля для Одеської області є забезпечення господарсько-питних потреб населення доброякісною водою в достатній кількості.

У гірські виробки шахти "Житомирська" надходять води сульфатно-гідрокарбонатно - хлоридні, натрієво-кальцієво-магнієві або натрієво-магнієво-кальцієві з мінералізацією 1,3 - 1,8 г/дм³. В процесі подальшого відпрацювання запасів оцінюваного вугільного пласта в гірничі виробки шахти "Житомирська" будуть надходити в основному сульфатно-гідрокарбонатно-хлоридні, натрієво-кальцієво-магнієві води з мінералізацією в середньому 2 г/дм³. Сполуки натрію у воді 0,2 - 0,6 г/дм³, хлору - не більше 0,2 г/дм³, кількість сульфату - в межах 0,5 - 1,0 г/дм³. За вмістом сульфатів води залишаються сильно агресивними до бетонів і в основному середньо-агресивні до металевих конструкцій. Кількість завислих речовин у водах становить 60,80 мг/л. Така вода обмежено придатна для зрошення, в цілому якісний склад шахтних вод є незадовільним. Скидання

шахтних вод у гідрографічну мережу за умови повного відпрацювання запасів шахтою може збільшити мінералізацію в річці Харцизької на 0,1 г/дм³ [184, 185].

3.4. Висновки та узагальнення до 3 розділу

У 3 розділі дисертаційної роботи проведена оцінка екологічної небезпеки від забруднення гідросфери стічними та шахтними водами, моніторинг цих забруднень, проведений огляд перспективних технологій очищення від найбільш поширених забруднень. Встановлено, що значна частина поверхневих та підземних водних ресурсів, особливо в районах концентрування потужних промислових комплексів, піддаються техногенному впливу, що зумовлено зростанням об'ємів скиду умовно та нормативно очищених стічних вод а також збільшенням об'ємів забруднень гідросфери шахтними водами.

Накопичення токсичних складових стічних вод створює суттєву техногенну небезпеку водноресурсному потенціалу держави. Повною мірою це стосується і стоків, забруднених речовинами, які відносяться до 2-го та 4-го класу небезпеки такі як органічні барвники, органічні розчинники та радіонукліди, які є одними із найнебезпечніших для гідросфери. Завдяки унікальним властивостям (пористій структурі та високорозвиненій поверхні, високій адсорбційній здатності) такі мінеральні сорбенти як бентоніт, палигорськіт, глауконіт здатні вибірково поглинати із водних розчинів речовини різних класів, в тому числі і радіоактивні ізотопи.

Як під час розроблення кам'яного вугілля, так і після ліквідації шахт у межах техногенного водоносного горизонту важливу роль відіграють шахтні води. Шахтні води - одні із основних забрудників гідросфери, за компонентним складом є метаморфізованим аналогом підземних вод, що дреноються гірничими виробками. Ступінь метаморфізації шахтних вод залежить від терміну перебування в кисневому або в безкисневому режимі. Перспективним методом обезсилення шахтних вод є електродіаліз.

Основні результати, викладені в 3 розділі, в повній мірі відображені в наукових працях дисертантки [186-189].

РОЗДІЛ 4

УДОСКОНАЛЕННЯ АДСОРБЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ПРИРОДНИХ СОРБЕНТІВ

Природні сорбенти з кожним роком знаходять все ширше застосування у хімічних, харчових та природоохоронних технологіях. Основними перевагами використання природних сорбентів є:

1. Природні сорбенти широко розповсюджені в Україні;
2. Природні сорбенти є доступним, недорогим матеріалом;
3. Адсорбційні технології з використанням природних дисперсних сорбентів забезпечують високу ступінь очищення;
4. Відпрацьований природний адсорбент досить часто не потребує регенерації - модифіковані іонами чи молекулами забрудника природні сорбенти в багатьох випадках можуть використовуватись як новий ефективний продукт (часто пролонгованої дії).

Недоліком застосування природних сорбентів є те, що імплементації адсорбційної технології із використанням природних сорбентів в конкретну технологію очищення досить часто не супроводжується попередніми дослідженнями з ціллю оптимізації процесу очищення, а саме:

- обґрунтуванням вибору конкретного типу сорбенту для конкретних технологій очищення;

- врахуванням розподілу діаметру пор природних та модифікованих сорбентів, використанням оптимальних співвідношень природних та модифікованих сорбентів для інтенсифікації процесів зовнішньої дифузії;

- використанням методів прогнозування сорбційних процесів у системах із природними сорбентами;

- аналізом залежності процесів сорбції полютантів від зміни гідродинамічних умов та використання оптимальних гідродинамічних умов реалізації процесів сорбції;

- розглядом процесу сорбції поллютантів природними сорбентами як інтегрованого процесу із врахуванням оптимальних умов відділення відпрацьованих сорбентів від очищеного водного середовища.

Кожний із цих напрямків оптимізації потребує спеціальних досліджень, які повинні проводитись із врахуванням конкретних умов очищення, (характеристики забрудненого середовища, вимог до ступеня та селективності очищення і т.п.), але на жаль загальнопризнаної методики проведення таких досліджень не існує. Оскільки в цій роботі неможливо охопити всі варіанти таких умов очищення, нижче нами приведено методику проведення таких досліджень для конкретних поллютантів та конкретних умов очищення. Свідомо були вибрані різні системи забруднене середовище – природний сорбент із ціллю демонстрації застосування розроблених методик визначення різних профілей оптимізації процесів очищення. Такі методики можуть бути застосовані для дослідження оптимальних умов очищення конкретних забруднених водних середовищ із використанням природних сорбентів.

4.1. Характеристика розподілу діаметру пор природних та модифікованих сорбентів

Процес адсорбції у великій мірі залежить від розміру пор адсорбентів [190,191]. Визначення розміру пор природних та модифікованих адсорбентів, характерних для дифузійного масообмінного процесу поглинання забруднень із стічних вод, дозволяє керувати їх селективною здатністю. У випадку мономолекулярної адсорбції структура пор адсорбенту має значення тільки в тому випадку, коли значну кількість поверхні займають пори, діаметр яких не перевищує одного або двох діаметрів молекул адсорбтива. Якщо ж пори дуже малі, то кількість адсорбованої речовини знижується. Адсорбенти з малими порами можна розглядати, як молекулярні сита. Це явище Мак-Бен назвав персорбцією. Присутність пор малого діаметру характерна для всіх видів адсорбентів, тому кожен із них проявляє в тій чи іншій мірі персорбційні властивості.

За температури, нижчої за критичну, адсорбція протікає полімолекулярно, і розмір пор адсорбенту відіграє надзвичайно суттєву роль в утворенні полімолекулярних адсорбованих шарів. Від розміру пор залежить верхня межа числа мономолекулярних шарів речовини, яка може бути адсорбована в цих порах. Пори малого діаметру заповнюються за більш низьких відносних тисків, великі пори – за більш високих.

Про будову пор адсорбенту багато цінної інформації може дати значення густини. Якщо відомі уявна та дійсна густини адсорбенту, то можна розрахувати загальний об'єм пор. Мак-Бен запропонував класифікувати густини за чотирма групами:

- насипна густина (або об'ємна вага) - вага адсорбенту в одиниці об'єму рідини;
- уявна густина (або густина гранул) визначається витісненням ртуті, тобто рідини, яка не може проникати в пори адсорбенту;
- питома вага (інколи називається дійсною густиною) визначається витісненням рідини, яка частково або повністю проникає в пори адсорбенту;
- дійсна густина, яка відноситься до компактного твердого матеріалу, із якого складається адсорбент.

Питома вага враховує лише частину капілярних пор, уявна густина – весь об'єм пор, а насипна густина враховує і простір між гранулами.

Визначаючи уявну густину ймовірно слід враховувати ефекти стиснення та проникнення. Потенціальна теорія передбачає стиснення рідини, а теорія капілярної конденсації – розтяг рідини в порах. Ефект стиснення повинен переважати над ефектом розтягу в адсорбентах із дуже малими порами.

Пори адсорбентів поділяються на макро-, перехідні- та мікропори. Макро- та перехідні пори служать транспортними артеріями в процесі адсорбції [192].

Від кількості мікропор та розподілу їх за радіусами залежить не тільки ефективність адсорбційних процесів, а і форма ізотерми [193,194]. З іншого боку за формою ізотерми можна скласти відносне уявлення про розподіл мікропор в адсорбенті.

Існують дві теорії, які дають відомості про розподіл пор в адсорбенті, але ні одна із них не вважається досконалою [195]. Теорія капілярної конденсації дозволяє розрахувати розподіл пор за радіусами тільки за умови, що весь адсорбційний процес обумовлений тільки капілярною конденсацією. З іншого боку, теорія полімолекулярної адсорбції зовсім не враховує можливість капілярної конденсації. І тільки використання обох теорій одночасно дасть можливість наближено описати розподіл пор за радіусами в адсорбенті.

У промисловості як адсорбенти традиційно використовують активоване вугілля, алюмогелі, силікагелі та ін. Перспективною заміною цих адсорбентів є природні дисперсні мінерали, які володіють достатньо високою адсорбційною здатністю [195,196]. Вагомою їх перевагою є і можливість регулювання їхньої структури шляхом модифікування, наприклад бентонітових порід сульфатною кислотою і т.п. .

Механізм адсорбції можна пояснити специфікою будови і неоднорідністю поверхні сорбентів, в першу чергу, пов'язаної із наявністю адсорбційних центрів різної природи – обмінних катіонів, атомів кисню та гідроксильних груп на базальних гранях частинок, координаційно ненасичених іонів Mg^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , а також обмінних катіонів та гідроксильних груп на бокових гранях та ребрах кристалів. Механізм адсорбції пояснюється утворенням водневих зв'язків пектинової молекули із активними позитивно зарядженими комплексами часточок сорбентів.

Вибірковість адсорбції глинистих мінералів пояснюється не лише наявністю мікро-, мезо-, макропор, але й участю в адсорбційних процесах нанотрубок та існуванням пор між ними, що утворилися в процесі формування пакетів та вільними незкомпенсованими зарядами.

Для визначення структури пор природних (глауконіту, палигорськиту та бентоніту) та модифікованих сорбентів (бентоніту) за допомогою електронного газового аналізатора використовували зразки з однаковим гранулометричним складом та середнім діаметром частинки ($1.5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$). Отримані результати представлені на рис. 4.1.

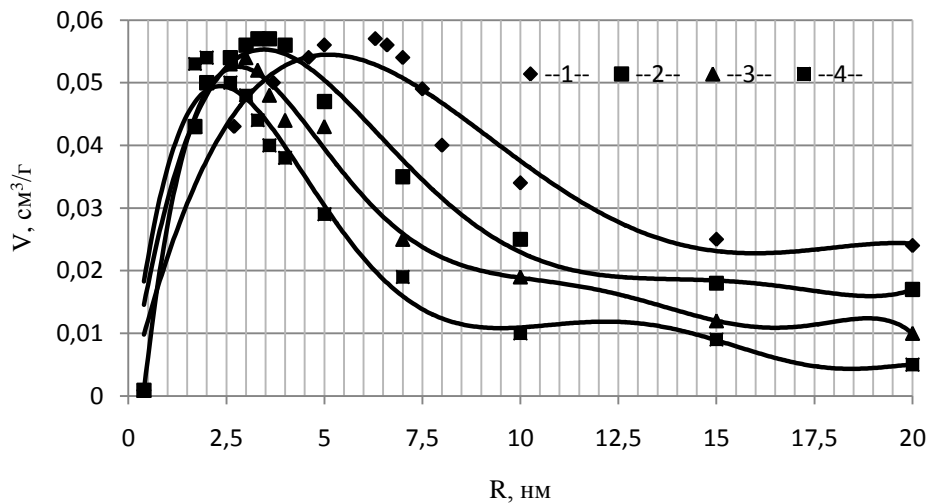


Рис. 4.1- Графік розподілу радіусів та об'ємів пор природних сорбентів: 1- модифікований бентоніт; 2 – природний бентоніт; 3 – палигорськіт; 4 – глауконіт.

З наведених графічних залежностей видно, що в основному радіус пор природних сорбентів знаходиться в діапазоні 1,8...2,5 нм – мікропори та перехідні пори - 2,5...5,0 нм. Розподіл пор за об'ємами відповідно: мікропори – 0,004...0,016 см³/г, перехідні – 0,016...0,053 см³/г, макропори - 0,053...0,056 см³/г. Визначені радіуси та об'єми пор природних сорбентів підтверджують обґрунтування селективності адсорбції щодо забруднень в стічних водах [194]. Необхідно відмітити, що радіус пор модифікованого бентоніту Ільницького родовища зміщується в сторону перехідних пор та макропор, що дозволяє стверджувати про розширення діапазону селективної сорбції.

Збільшення кількості перехідних пор вказує, що основний внутрішній масообмін відбувається саме в цих порах. Крім цього в таких порах може частково відбуватись і капілярна конденсація, яка спостерігається тоді, коли сфера дії полів не скомпенсованих поверхневих сил поширюється на весь об'єм пор. Під дією цих сил рідка фаза в порах сорбенту утворюється за тисків, менших за тиск насиченої пари рідини над вільною поверхнею для даної температури. Транспортними артеріями цільового компонента до перехідних пор є макропори природних та модифікованих сорбентів.

За результатами приведених досліджень доведено, що внутрішньодифузійні масообмінні процеси проходять в області розмірів пор природних та модифікованих сорбентів, характерних для перехідних.

4.2. Методи прогнозування сорбційних процесів із використанням природних сорбентів (на прикладі адсорбції прямих барвників)

Можливість передбачити та регулювати інтенсивність сорбційних процесів дозволяє в значній мірі підвищити ефективність використання сорбентів, зокрема в природоохоронних технологіях.

Моделювання механізму селективної здатності природних сорбентів в системі «рідина-тверда фаза» в основному залежать від кінетики цих процесів. Якщо час циклу адсорбції є значно меншим від часу дифузії в частинках адсорбенту, проблематичним стає використання відомих кінетичних рівнянь адсорбції, які описують процес з достатньо довгим часом насичення адсорбенту. Окрім цього, з огляду на невеликий ступінь насичення адсорбенту за короткий час, дифузійний опір в частинці може бути настільки малий, що найбільш значний опір створюється в зовнішньодифузійній області. Це спричиняє необхідність прийняття до уваги саме цього параметру в кінетичних рівняннях.

Експлуатаційні властивості неорганічних сорбентів в значній мірі залежать не тільки від форми їх кристалічної решітки, але і від форми елементарної частинки, гранулометричного складу та коефіцієнту заповнення пор. Дослідження кінетики сорбційних процесів базується на стадіях, які розділені між собою в часі і в просторі.

Промислові адсорбційні процеси протікають найчастіше в асоціаціях частинок, розміри яких є кратними кільком діаметрам зерен адсорбенту. Більшість теорій, які використовуються для побудови математичної моделі масообміну в процесі адсорбції на зерні адсорбенту та встановлення швидкості адсорбційного процесу, допускають, що адсорбція проходить на доступній для рідини границі фаз «рідина – тверде тіло». Поверхня цієї границі фаз складається як із зовнішньої поверхні частинки сорбенту, так і з поверхні його пор. Кінетична

характеристика сорбенту пов'язана із пористістю частинки адсорбенту, а сумарна швидкість процесу визначається швидкістю лімітуючої стадії.

Використання традиційних методів розрахунку швидкості масообмінних процесів - це довготривалий та трудомісткий процес із достатньо великою похибкою експерименту. Тому використання нестандартних підходів для прогнозування механізму та кінетики сорбційних процесів створює можливість ефективнішого використання сорбційних здатностей не тільки штучних, але і природних мінералів.

Прогнозування процесу кінетики адсорбції прямих барвників з стічних вод дозволяє встановити швидкість досягнення рівноваги, максимальну сорбційну ємність адсорбенту для певного складу розчину, механізм сорбційного процесу та розрахувати коефіцієнти дифузії масообмінного процесу, а загалом – побудувати оптимізаційний профіль промислового процесу.

Для вивчення кінетики сорбції прямих барвників із стічних вод природними сорбентами використовували реактор з мішалкою. В реактор поміщали приготовлений розчин з концентрацією барвника – 10мг/л. Аналіз всіх розчинів проводився фотоелектроколориметричним методом. Концентрацію сорбату у всіх точках розчину і безпосередньо на поверхні сорбенту для заданих чисел обертів лопатевої мішалки приймали постійною, тобто розглядали дифузію з погляду ідеального перемішування. Такий метод дозволяє з високою точністю визначити транспорт маси речовини з розчину до поверхні сорбенту за відсутності, або незначного впливу дифузійного пограничного шару на дифузію [197].

Відомо, що гідродинамічні характеристики незначно впливають на інтенсивність внутрішньодифузійних процесів адсорбції, які проходять у поровому просторі адсорбенту [193]. Нами проведені теоретичні розрахунки коефіцієнта заповнення пор в природних сорбентах прямими барвниками (рис.4.2) в залежності від числа обертів мішалки на основі розробленої математичної моделі з врахуванням ефективних коефіцієнтів внутрішньої дифузії [194]. Гранулометричний склад сорбентів та їх розподіл по фракціях однаковий.

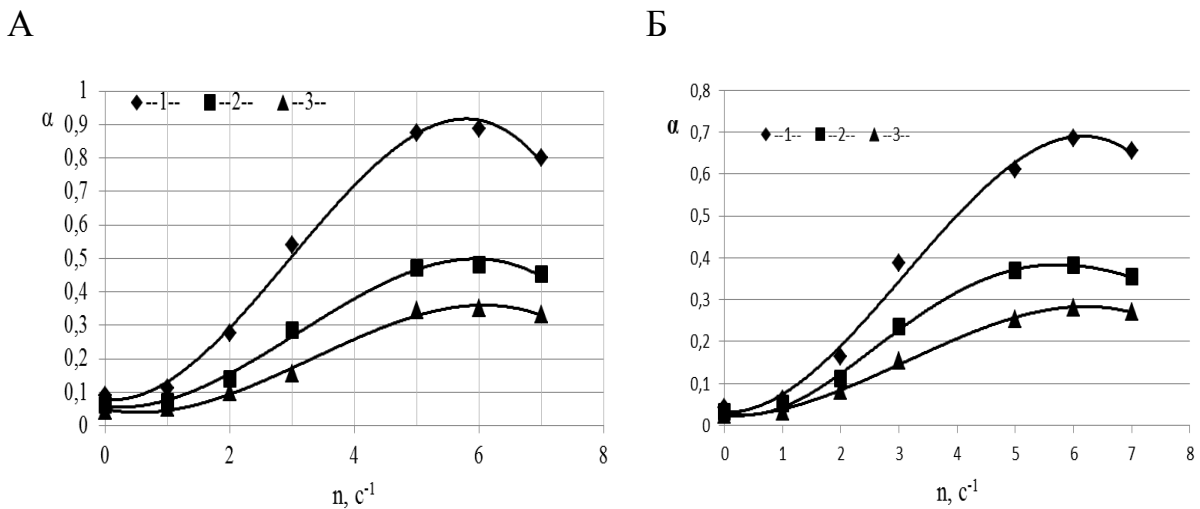


Рис. 4.2 - Вплив числа обертів мішалки на коефіцієнт заповнення пор адсорбенту (1-глауконіт; 2 –палигорський; 3 – активований бентоніт) прямими барвниками відповідно: А - аніонним червоним 8С; Б – активним алим 4ЖТ.

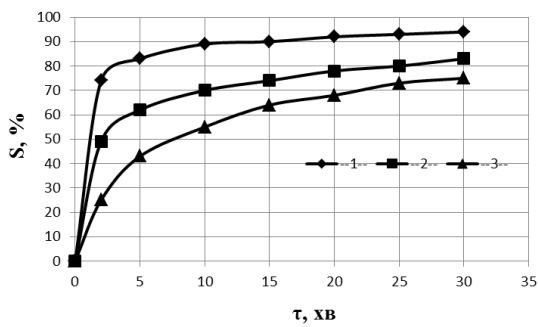
З представленої графічної залежності видно, що максимальний коефіцієнт заповнення пор прямими барвниками для природних адсорбентів досягається за $n=5 \text{ c}^{-1}$.

Встановлення механізму кінетики сорбції є складним завданням і вимагає обліку всіх чинників, що впливають на швидкість масообміну, зокрема діаметру зерна адсорбенту, швидкості перемішування та інш. Попередньо визначений оптимальний безперервний режим перемішування дозволяє досягнути ступеня сорбції до 94 % прямих барвників із стічних вод природними сорбентами (рис.4.2).

На основі графічних залежностей, розрахункових ефективних коефіцієнтів внутрішньої дифузії та форми кінетичних кривих можна стверджувати, що процес із зовнішньодифузійного, або змішаного, переходить у внутрішньодифузійний, який характеризується числом Біо ($Bi \rightarrow \infty$).

Проте більш надійну інформацію про механізм дифузії дає метод переривання або так званої "кінетичної пам'яті" [197,198].

А



Б

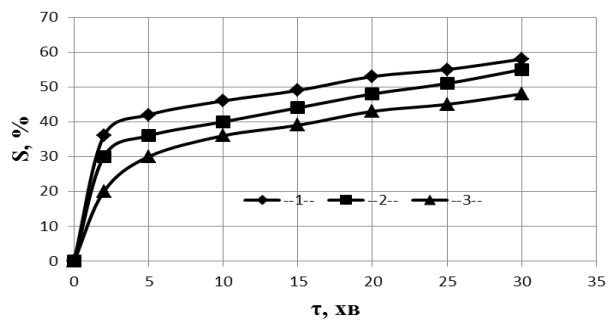
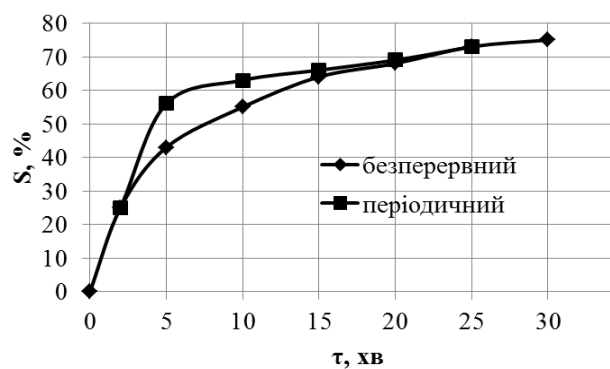


Рис. 4.3 - Кінетика сорбції прямих барвників (А - аніонного червоного 8С; Б – активного алого 4ЖТ) природними сорбентами: 1-глауконіт; 2 - палигорськіт; 3 – активований бентоніт.

На рис. 4.4 представлені кінетичні криві сорбції барвників на прикладі активованого бентоніту в дослідях з перериванням перемішування через 5 хв. тривалістю в 10 хв. ($\Delta t=10$ хв). Градієнти концентрації в зерні адсорбенту вирівнюються протягом часу переривання контакту сорбенту та розчину, тобто, коли процес дифузії сповільнюється. Тому після відновлення контакту швидкість обміну виявляється більшою в порівнянні з швидкістю, котра була до переривання. Таким чином зростання швидкості сорбції служить стверджуючим фактором внутрішньодифузійного процесу, що підтверджується на рис. 4.4.

А



Б

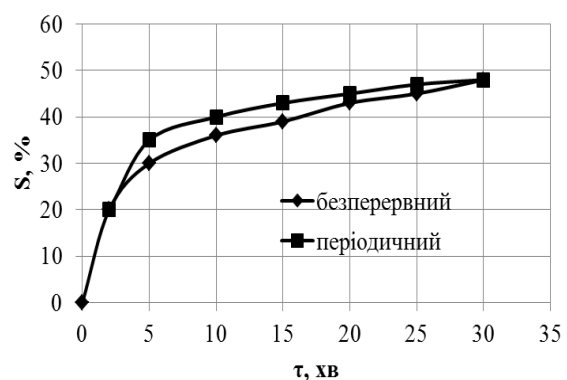


Рис. 4.4 - Кінетичні криві сорбції барвників (А - аніонного червоного 8С; Б – активного алого 4ЖТ) активованим бентонітом за змінних режимів перемішування.

Для розрахунку степені досягнення адсорбційної рівноваги (F) використовували модель гелевої дифузії з обмеженого об'єму в елементарну частинку адсорбента кулястої форми [197].

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot e^{-\frac{\pi \cdot D_{\text{гн}} \cdot t}{R^2}} \quad (4.1),$$

де: $D_{\text{гн}}$ – коефіцієнт дифузії, м²/с; t – час сорбції, хв.; R^2 – радіус зерна адсорбенту, м.

Необхідно відзначити, що степенева залежність частково характеризує критерій Фур'є.

$$Fo = \frac{D \cdot t}{R^2} \quad (4.2)$$

Розрахунок коефіцієнта внутрішньої дифузії проводився на основі розробленої математичної моделі, приведеної в розділі 2.

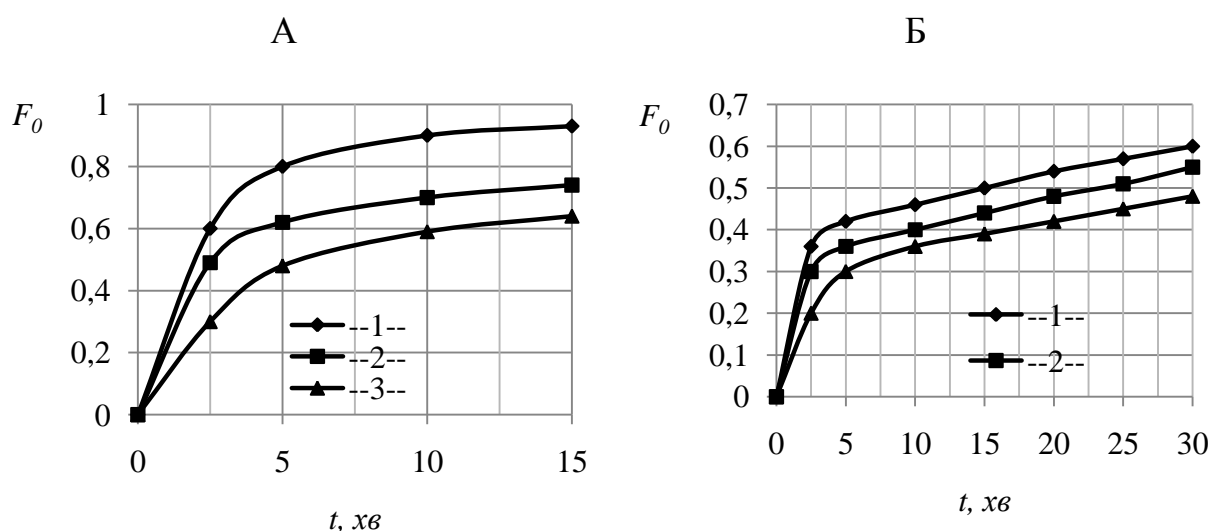


Рис. 4.5. - Кінетика зміни F_0 в процесі сорбції прямих барвників (А - аніонного червоного 8С; Б - активного алого 4ЖТ) природними сорбентами: 1-глауконіт; 2 - палигорськіт; 3 – активований бентоніт.

Характер кінетичних кривих на рис.4.5 підтверджують домінуючий механізм внутрішньої дифузії в процесі адсорбції прямих барвників із стічних вод природними дисперсними сорбентами.

Для прогнозування зовнішньодифузійного процесу використовували теорію локальної ізотропічної турбулентності.

В [136] наводиться методика розрахунку теоретичного коефіцієнта масовіддачі на підставі теорії локальної ізотропної турбулентності для апаратів з механічними пристроями для випадку розчинення твердих частинок, розміри яких перевищують товщину дифузійного пограничного шару.

На рис. 4.6 представлені експериментальні та розрахункові значення коефіцієнтів масовіддачі β в залежності від числа обертів n . Отримані залежності, які лежать в однаковій площині, дозволяють стверджувати про адекватність запропонованої методики розрахунку коефіцієнта масовіддачі з метою прогнозування інтенсивності процесу сорбції.

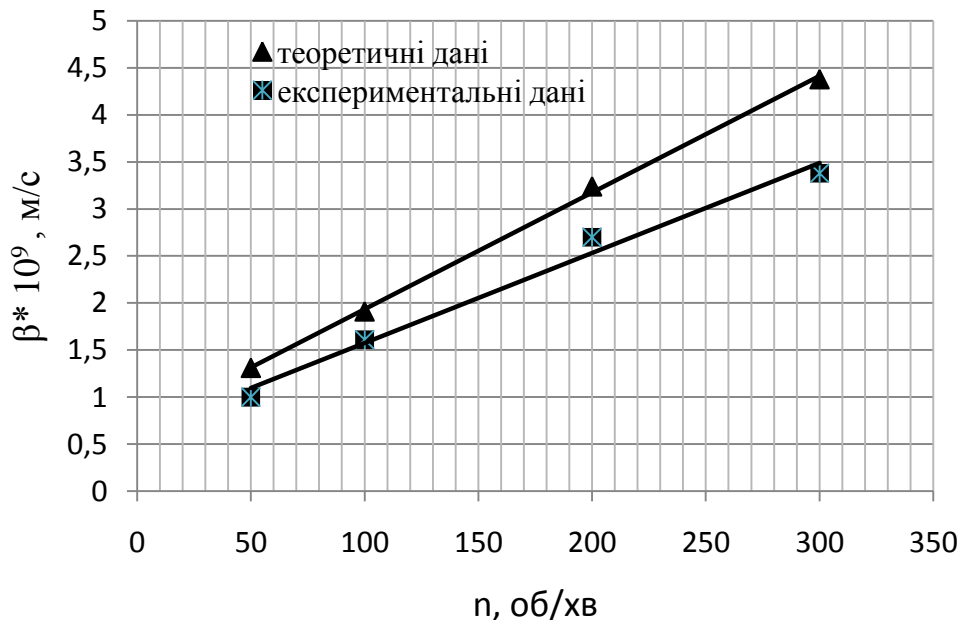


Рис. 4.6 - Залежність коефіцієнта масовіддачі від швидкості перемішування для модельного розчину "забрудник - сорбент".

Незначне відхилення теоретичних даних від експериментальних пояснюється різницею величини радіальної сепарації твердих частинок біля стінок перемішуючого апарату та в центрі, яка характерна для апаратів малого діаметру без відбивних перегородок (рис. 4.6).

Внаслідок цього явища спостерігається збільшення коефіцієнту масовіддачі в порівнянні з розрахунковим. Для кореляції даних автори [199] рекомендують вводити поправочний коефіцієнт k_β , значення та визначення якого пов'язане із радіальною неоднорідністю розподілу часточок сорбенту. Автори роботи стверджують, що чим менші розміри апарату, тим вище значення коефіцієнту k_β .

Таким чином, враховуючи поправочний коефіцієнт k_β значення експериментального коефіцієнту масовіддачі будуть наближатись до теоретичного коефіцієнта масовіддачі. Запропонована методика теоретичного визначення β може бути рекомендована для оцінки коефіцієнту масовіддачі в процесі адсорбції на дрібнодисперсній фракції сорбенту, що протікає в зовнішньодифузійній області.

4.3. Встановлення оптимальних співвідношень природних та модифікованих сорбентів для інтенсифікації процесів зовнішньої дифузії (на прикладі сорбції цезію із радіоактивних відходів)

Радіоактивні водні розчини складають більше 99 % всіх утворених рідких радіоактивних відходів (РРВ).

Обсяги утворення низько- та середньо активних відходів становлять 95-99% від загального об'єму утворюваних РРВ. До високоактивних відходів в основному відносять відпрацьоване ядерне паливо (ВЯП), або продукти його переробки. В Україні поводження з високоактивними відходами обмежується охолодженням відпрацьованого ядерного палива і направленням його на зберіганням у сухі сховища [200,201].

Синтез неорганічних сорбентів для нейтралізації рідких радіоактивних відходів, зокрема від Cs-134, пов'язаний зі складними та ресурсозатратними операціями, вимагає дорогого устаткування та реагентів, що суттєво впливає на їх

вартість та унеможлиблює їх застосування для розв'язання проблем, пов'язаних із переробкою великих об'ємів РРВ.

Важливість та необхідність розробки нових малоенергозатратних та малоресурсозатратних технологій для нейтралізації рідких радіоактивних відходів, насичених іонами цезію та стронцію, підтверджують дані накопичення та концентрації радіонуклідів Sr-90 та Cs-137 у ґрунтових водах на прикладі об'єкту укриття ЧАЕС, концентрації яких у ґрунтових водах перевищують гранично допустимі у 10–1000 разів.

Відомо, що поглинання радіоактивних елементів значною мірою залежить від рН середовища, наприклад поглинання Sr-90 гідроксидами заліза та мангану у кислому середовищі не перевищує 50 %, тоді як у нейтральному сягає 70 %, а у лужному досягає 98 %. Проте, вилучення Cs-134 на гідроксиді мангану не проходить у всьому інтервалі рН. Видалення цезію солями заліза з додаванням вапняного молока проходить лише на 4–25% [202–204].

Зважаючи на економічні аспекти, особливої уваги заслуговують адсорбенти на основі природної сировини, які здатні поглинати з рідкої фази та утримувати у своїй структурі радіоактивні елементи.

Мінерально-сировинна база України представлена багатьма мінералами (природні цеоліти, глауконіти, бентоніти, палигорськіти), які мають розвинену пористу структуру, володіють адсорбційними та іонообмінними властивостями і можуть з успіхом використовуватись у природоохоронних технологіях для сорбційного очищення стоків [205].

Перспективність використання природних адсорбентів у технологічних процесах очищення стоків зумовлена не тільки їх достатньо високою адсорбційною ємністю, але й існуванням ефективних методів покращення адсорбційних властивостей мінералів та природи модифікуванням їх поверхні, широким розповсюдженням в надрах України та промисловим розробленням великої кількості родовищ, невисокою вартістю мінералів.

Основне завдання полягало у дослідженні впливу співвідношення комплексних природних сорбентів на інтенсивність сорбції Cs-134 з рідких

радіоактивних відходів в динамічних умовах та розрахунку теоретичних коефіцієнтів зовнішньої дифузії для підтвердження експериментальних результатів.

Адсорбційні процеси в системі «рідина-тверде тіло» характеризуються різною формою ізотерм рівноваги. Для більшості адсорбційних систем, в яких використовуються пористі тіла, характерна форма ізотерми Ленгмюра. На рис. 4.7 представлено ізотерму адсорбції стронцію з рідких радіоактивних відходів природними сорбентами, а також їх сумішами за температури 20⁰ С.

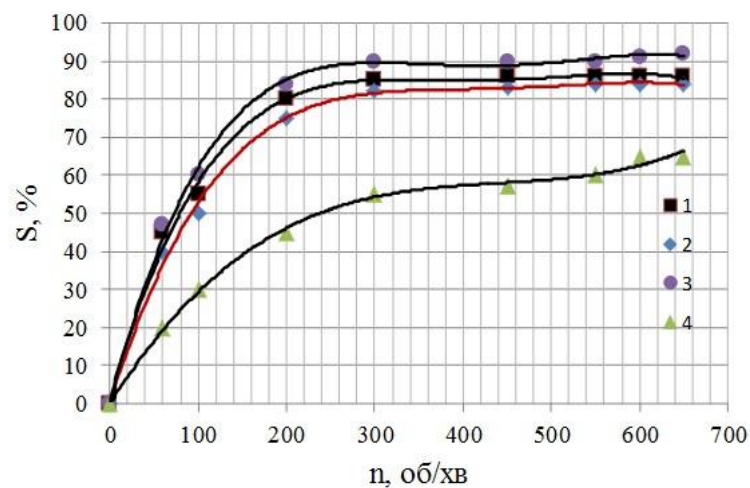


Рис. 4.7 - Ізотерма сорбції стронцію: 1 – модифікована оксидом титану бентонітова глина Язівського родовища сірки; 2 – монтморилоніт:палигорськіт (1:1) Дашуківського родовища; 3 – модифікована оксидом титану бентонітова глина Язівського родовища сірки і монтморилоніт Дашуківського родовища (1:1); 4 – палигорськіт Дашуківського родовища.

Дослідження проводили за концентрації цезію в модельному розчині рівному $C = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Порівняно висока сорбційна ємність суміші монтморилоніту та палигорськіту (1:1) Дашуківського родовища щодо Cs-134 (80 %) пояснюється розвинутою структурою пор.

Модифікування природної глини Язівського родовища оксидом титану збільшує сорбційну ємність щодо цезію до 85 % [199, 206]. Однак найбільшу сорбційну ємність (0,35 мг-екв Cs на 1 г сорбенту) мають зразки на основі

бентонітової глини Язівського родовища сірки, модифіковані оксидом титану та монтморилоніт Дашуківського родовища у співвідношенні 1:1 (отриманий сорбент ми назвали композиційним). Цей ефект можна пояснити явищем емерджентності запропонованої системи, що дозволяє підвищити сорбційні властивості для зниження сумарної радіоактивності забруднених водних середовищ.

Сорбційну здатність композиційного сорбенту визначали у динамічних умовах. Наважку сорбенту поміщали у ємність, додавали відповідний об'єм розчину Cs, дотримуючись оптимального співвідношення „тверда фаза : рідина” = 1 : 100 [199]. Постійний температурний режим процесу (20°C) підтримували за допомогою термостату. Перемішування модельного розчину проводили в апараті з лопатевою мішалкою, частота обертів якої змінювалася в інтервалі 50–650 об/хв. Тривалість перемішування становила 40-50 хвилин. Проби відбиралися через певні проміжки часу і аналізувалися на вміст Cs у розчині. Суспензію розділяли центрифугуванням (400 об./хв., час розділення 15 хв.), відбирали аліквоту розчину і аналізували її на вміст цезію.

Отримані дані, які приведені на рис. 4.8, свідчать про те, що зовнішньодифузійний масообмінний процес найбільш ефективно проходить за 300 об/хв.

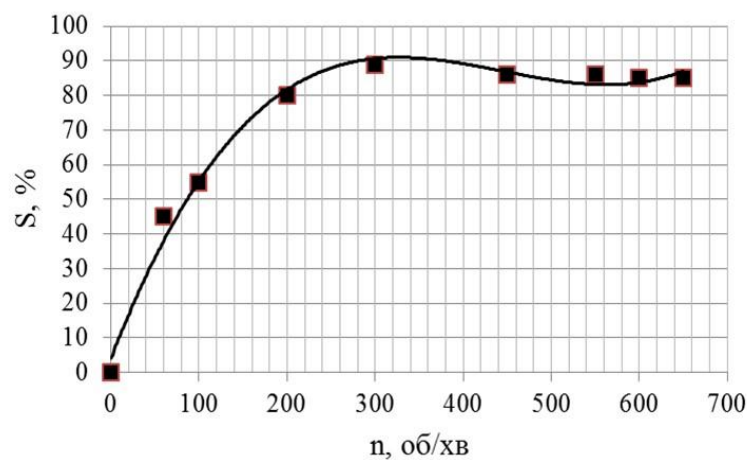


Рис. 4.8 - Залежність ступеня сорбції цезію композиційним сорбентом (модифікована оксидом титану бентонітова глина Язівського родовища сірки і монтморилоніт Дашуківського родовища (1:1)), від числа обертів.

Співвідношення „рідина : тверда фаза” = $100 \text{ см}^3/\text{мг}$, вихідна концентрація цезію $1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$, рН=7

Подальше збільшення швидкості обертів не впливає на інтенсивність процесу сорбції, що дає змогу стверджувати про те, що масообмінні процеси переходять у внутрішньодифузійну область, у цьому випадку зовнішні параметри не впливають на кінетику сорбції. В процесі обтікання твердого тіла рідиною поблизу твердої поверхні виникає дифузійний пограничний шар, який характеризується поступовим затуханням турбулентних пульсацій у міру наближення до границі розділу фаз. Тобто для інтенсифікації зовнішньодифузійного процесу адсорбції необхідно максимально зменшити товщину пограничного шару.

У розвинених турбулентних потоках зовнішньої фази перенесення речовини відбувається в основному міграцією елементарних вихорів, які переміщують макроскопічні об'єми середовища, створюючи хаотичний перерозподіл твердої фази. Внаслідок цього розрахунок коефіцієнту турбулентної дифузії суттєво ускладнюється і для наближених розрахунків його прирівнюють до числа Рейнольдса в рідкій фазі, яка переміщується, що збільшує похибку досліджень. Отримані залежності коефіцієнта масовіддачі від числа обертів (рис. 4.9), які лежать в однаковій площині дозволяють стверджувати про адекватність запропонованої методики розрахунку коефіцієнта масовіддачі для прогнозування інтенсивності процесу сорбції.

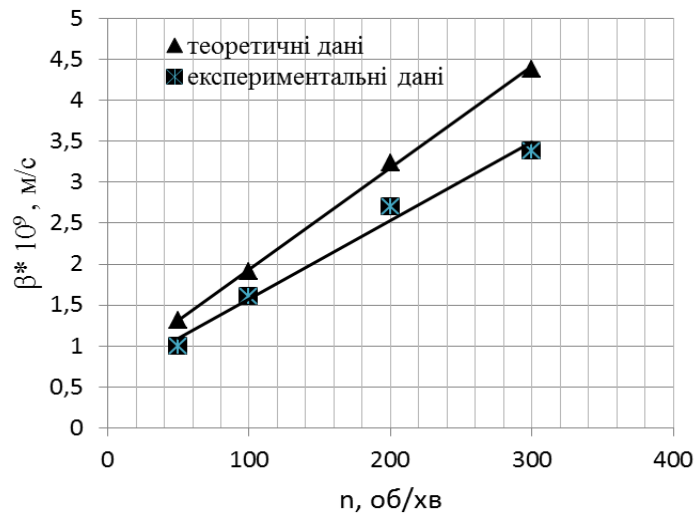


Рис. 4.9 - Залежність коефіцієнта масовіддачі від числа обертів для модельного розчину з цезієм для комплексного сорбенту.

Результати експериментальних досліджень можуть бути представлені також і у вигляді узагальнених змінних $Sh = f(Re_m)$ (рис. 4.10), що дозволяє отримати лінійне рівняння для прогнозування інтенсивності процесу сорбції цезію з рідких радіоактивних відходів.

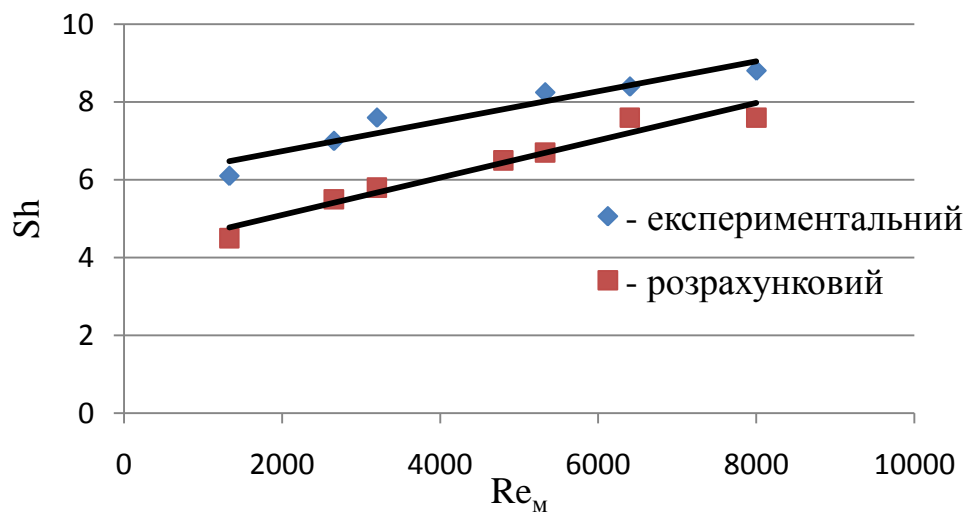


Рис. 4.10 - Залежність числа Шервуда від числа Рейнольдса.

Отримані значення апроксимуються прямою лінією, що відповідає рівнянню

$$Sh = 5,3 + 2,42 \cdot 10^{-4} \cdot Re_m \quad (4.3)$$

Оскільки фізичні параметри системи не змінювалися під час дослідів в залежність (4.3) не враховано число Шмідта (Sc).

Проведеними дослідженнями встановлено зростання степені сорбції іонів стронцію (до 90 %) композиційним сорбентом на основі модифікованих оксидом титану бентонітових порід Язівського родовища та монтморилоніту Дашуківського родовища у співвідношенні 1:1. Розроблена методика теоретичного визначення коефіцієнту масовіддачі β у зовнішньодифузійній області. За величиною критерію Біо встановлено, що максимальна ступінь поглинання забрудника відповідає внутрішньодифузійній області. Встановлена залежність (4.3) критерію Шервуда від гідродинамічних режимів перемішування дозволяє прогнозувати інтенсивність сорбційних процесів в динамічних умовах і може бути використана для оцінки β .

4.4. Інтенсифікація внутрішньодифузійних процесів сорбції поллютантів за рахунок зміни гідродинамічних умов (на прикладі поглинання барвних речовин)

Дослідження процесів адсорбції барвних речовин із цукрових розчинів та підбір ефективних вітчизняних природних сорбентів для їх видалення є актуальним, оскільки забарвленість цукру, який виробляється в Україні, досить висока і не відповідає нормам Міжнародних стандартів якості, а потрапляння барвних речовин у стічні води призводить до їх забруднення і збільшення екологічної небезпеки у випадку скиду їх в поверхневі води.

З метою зменшення кількості забруднень в стічних водах цукрового виробництва та з метою зниження забарвленості напівпродуктів цукрового виробництва та білого кристалічного цукру найбільш перспективно застосовувати для їх очищення природні дисперсні сорбенти, які є порівняно недорогими, а тому не потребують регенерації та широко розповсюджені в надрах України. У роботі для вивчення сорбційного видалення барвних речовин були використані природні дисперсні мінерали України – активований бентоніт, палигорськіт та глауконіт у

природній формах, а також модельні розчини сахарози та напівпродукти цукрового виробництва.

Кінетика процесу адсорбції барвних речовин характеризується двома масообмінними процесами: зовнішньодифузійним та внутрішньодифузійним. Лімітуючу стадію процесу визначає характер адсорбції.

Кінетичні криві адсорбції барвних речовин активованим бентонітом, палигорськітом та глауконітом, представлені на рис.4.11. Аналіз кривих показав, що за перші 20 хвилин контакту відбувається різке зростання величини адсорбції, що відповідає етапу заповнення зовнішньої легкодоступної поверхні мінеральних сорбентів. Після цього швидкість адсорбції зменшується на 7 – 7,5 % відповідно для палигорськіту та активованого бентоніту і на 9 % для глауконіту.

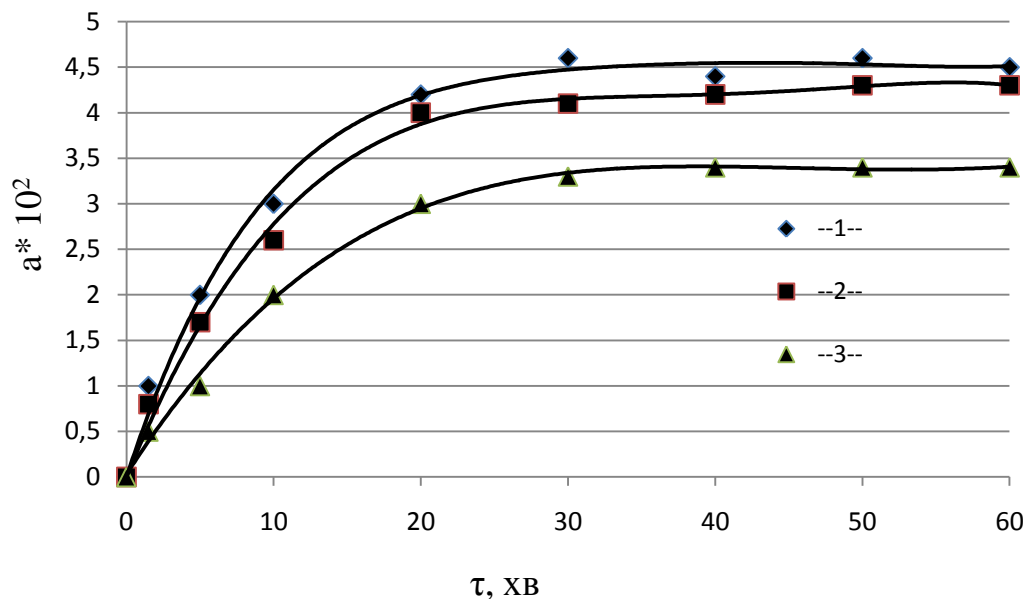


Рис. 4.11- Кінетика адсорбції барвних речовин на сорбентах: палигорськіт (1); активований бентоніт (2), глауконіт (3)

У випадку високих концентрацій барвних речовин в модельному розчині кінетика процесу є внутрішньодифузійною (в нашому випадку за концентрацій $C > 25$ мг/дм³). В області низьких концентрацій (що відповідає лінійному характеру ізотерм адсорбції) кінетика є зовнішньодифузійною ($C < 5$ мг/дм³). У проміжному інтервалі концентрацій кінетика є змішаною. Це припущення є

попереднім і характер кінетики масообміну визначається величиною масообмінного числа Біо (Bi):

$$Bi = \frac{\beta \cdot R}{D_e} \quad (4.4)$$

де β - коефіцієнт масовіддачі (м/с); R – радіус зерна адсорбенту (м), D_e – коефіцієнт молекулярної дифузії у рідині (м²/с).

Використання числа Bi для встановлення механізму сорбції вимагає попередньої інформації про коефіцієнти β та D_e . За величини $Bi \rightarrow 0$ ($Bi < 0,1$) кінетика процесу має зовнішньодифузійний механізм, а за $Bi \rightarrow \infty$ ($Bi > 50$) – внутрішньодифузійний [207, 208].

Нами досліджено процес поглинання барвних речовин за концентрації $C = 10$ мг/дм³, яка лежить за попередньою оцінкою (на основі аналізу ізотерм адсорбції) у проміжній області. Відомо, що зовнішньодифузійний опір може бути зменшено за рахунок активізації гідродинамічного режиму в апараті. З цією метою нами досліджено процес сорбції барвних речовин природним дисперсним сорбентом активованим бентонітом у динамічних умовах.

Для проведення експериментів готувався модельний розчин із концентрацією барвних речовин 10 мг/дм³ та оптимальною кількістю сорбенту (активованого бентоніту) 50г на 1 дм³ розчину. Вивчення гідродинамічних характеристик проводили в апараті з лопатевою мішалкою, частота обертів якої змінювалася в інтервалі 50-300 об/хв. Проби відбиралися через певні проміжки часу і аналізувалися на вміст у розчині барвника.

На рис. 4.12 представлені результати експериментальних досліджень кінетики адсорбції барвних речовин на активованому бентоніті у вигляді залежності зміни концентрації барвника в розчині C від часу за різних чисел обертів n .

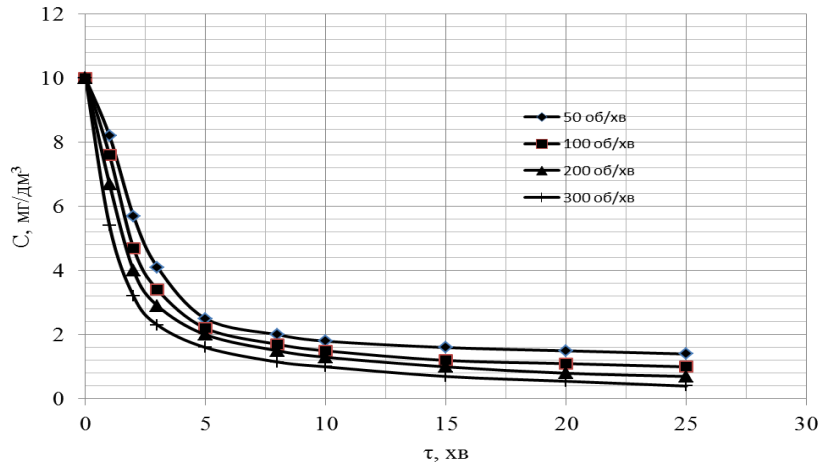


Рис. 4.12 - Вплив перемішування на інтенсифікацію процесу сорбції барвних речовин активованим бентонітом.

Максимальна інтенсифікація процесу сорбції відповідає умовам переходу процесу у внутрішньодифузійну область. Підвищення числа обертів понад 300 об/хв не призводить до збільшення швидкості поглинання барвника. Це означає, що процес адсорбції протікає у внутрішньодифузійній області, у якій зовнішній вплив перемішування змінює кінетику сорбції.

Очевидно, що домінування зовнішньодифузійного процесу спостерігається тільки в початковій проміжки часу, коли на поверхні адсорбенту концентрація молекул барвника дорівнює 0, а в розчині - дорівнює початковій концентрації $C_n = 10 \text{ мг/дм}^3$. Для цих умов нами визначено коефіцієнт масовіддачі згідно залежності [207]:

$$\beta = \frac{\Delta M}{\sum F(C_n - 0) \cdot \Delta \tau} \quad , \quad (4.4)$$

де ΔM - маса поглинутих барвних речовин, $\sum F$ - сумарна площа поверхні адсорбенту (м^2); C_n - початкова концентрація (мг/дм^3); $\Delta \tau$ - тривалість процесу поглинання (с).

Масу поглинених барвних речовин з розчину визначали згідно рівняння матеріального балансу:

$$\Delta M = V \cdot (C_n - C_1) \quad (4.5)$$

Про зовнішньодифузійну область на початку процесу адсорбції свідчить той факт, що зміна концентрації барвних речовин носить лінійний характер, а це означає, що на процес не накладається внутрішньодифузійний транспорт речовини, що спостерігається для часу понад 100 секунд (рис.4.12).

Для визначення коефіцієнтів масовіддачі на поверхні частинок адсорбенту необхідно визначити загальну поверхню з врахуванням гранулометричного складу та середній діаметр частинок активованого бентоніту. Для даного гранулометричного складу середній діаметр частинок дорівнює $d_{cp} = 0,253 \cdot 10^{-3}$ м.

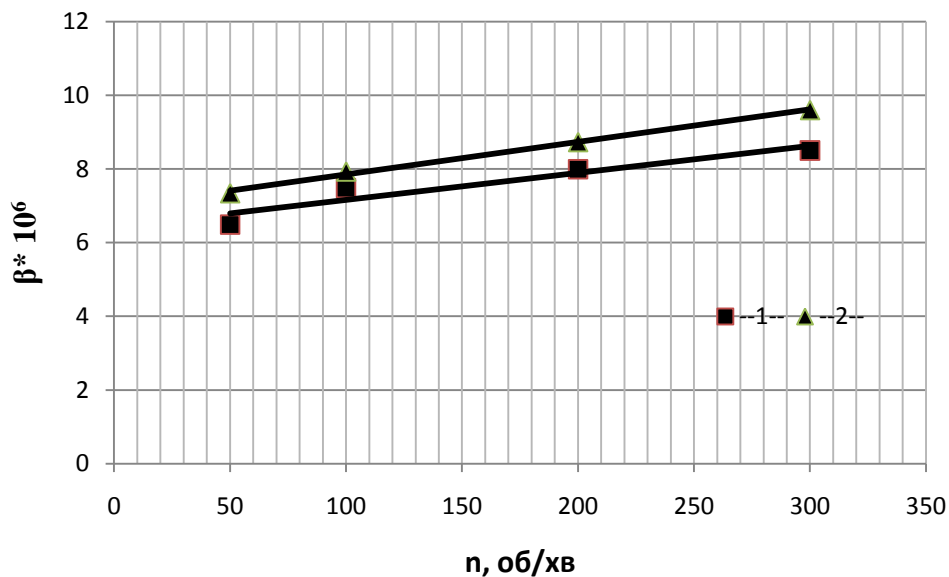


Рис. 4.13 - Вплив числа обертів на коефіцієнт масовіддачі: 1- експериментальні результати; 2 – результати розрахунків за рівнянням (4).

На рис.4.13 представлені експериментальні значення коефіцієнтів масовіддачі β в залежності від числа обертів n . З представлених результатів випливає, що збільшення числа обертів (до 30 об/хв) сприяє збільшенню

коефіцієнтів масовіддачі, а значення β , визначені експериментально та теоретично мають однаковий кут нахилу, що підтверджує мінімальну похибку експерименту.

З метою прогнозування інтенсивності сорбційних процесів нами використана методика розрахунку теоретичного коефіцієнта масовіддачі на підставі теорії локальної ізотропної турбулентності для апаратів з механічними пристроями для випадку розчинення твердих частинок, розміри яких перевищують товщину дифузійного порганичного шару, яка наведена в [199]. Відповідно до цієї теорії розрахунок коефіцієнта масовіддачі β_p проводили згідно методики, приведеної в розділі 2.

Як видно з рис.4.13, отримані значення мають один порядок. У той же час теоретично розраховані результати коефіцієнта β , згідно з літературними даними для апаратів малого діаметру без відбивних перегородок, (що відповідає лабораторній установці), внаслідок радіальної сепарації твердих частинок спостерігається збільшення коефіцієнта масовіддачі в порівнянні з розрахунковим. З цією метою автори [199] рекомендують вводити поправочний коефіцієнт k_β , значення якого > 1 і його визначення пов'язане із радіальною неоднорідністю розподілу часток в динамічних умовах. Коефіцієнт k_β визначається в залежності від співвідношення концентрації частинок біля стінок апарату до середньої концентрації твердої дисперсії в розчині. Авторами роботи доведено, що із зменшенням розміру значення коефіцієнта k_β зростає. Таким чином, враховуючи поправочний коефіцієнт k_β значення експериментального та теоретичного коефіцієнта масовіддачі значно наближаться.

Отже, метод теоретичного визначення β може бути рекомендований для оцінки коефіцієнта масовіддачі в разі адсорбції на дрібнодисперсній фракції сорбенту, що протікає в зовнішньодифузійній області.

Результати експериментального дослідження представлені у вигляді узагальнених змінних $Sh = f(Re_m)$ (рис.4.14). Отримані значення апроксимуються прямою лінією, що відповідає рівнянню:

$$Sh = 6,12 + 3,47 \cdot 10^{-4} \cdot Re_M \quad (4.6)$$

У діапазоні чисел Рейнольдса модифікованого $1000 < Re < 8000$.

В залежності (4.6) не враховано число Шмідта (Sc) оскільки фізичні параметри системи не змінювалися під час дослідів.

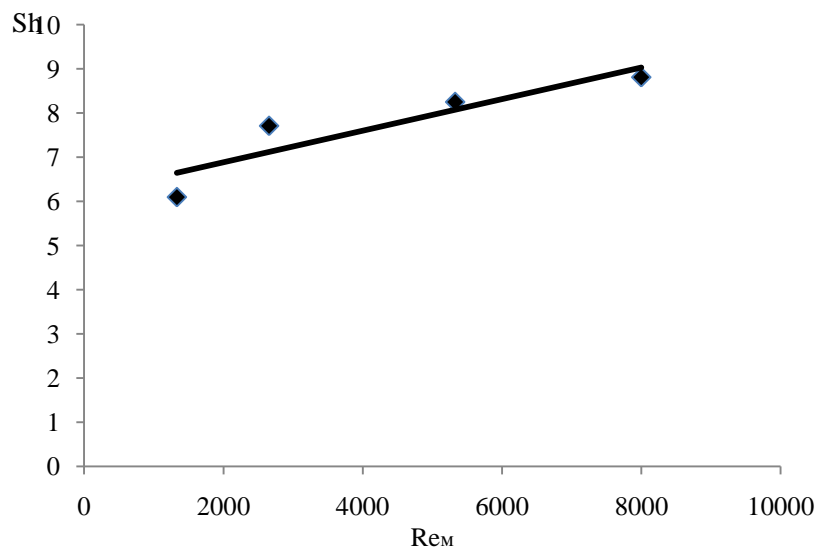


Рис. 4.14 - Залежність числа Шервуда від числа Рейнольдса

Нами попередньо (на підставі аналізу ізотерми адсорбції) зроблено припущення про проміжний характер кінетики процесу. Визначення коефіцієнта масовіддачі β дозволяє точно оцінити значення Bi . Так, для $\beta = 6 \cdot 10^{-6}$ м/с число Bi рівне 40,5. Величина Bi знаходиться в межах: $0,2 < 40,5 < 50$, тобто у проміжній області, що підтверджує наші припущення. На підставі експериментальних досліджень адсорбції барвних речовин на активованому бентоніті за його низьких концентрацій процес визначається, як зовнішньою, так і внутрішньою дифузією в залежності від числа обертів перемішування. За числа обертів $n \geq 300$ об/хв процес лімітується внутрішньою дифузією, що відповідає максимальному ступеню інтенсифікації процесу. Попередню оцінку коефіцієнта

масовіддачі β можна проводити на підставі рівняння (4.6), отриманого на основі теорії локальної ізотропної турбулентності.

Таким чином, встановлена залежність коефіцієнта масовіддачі β від інтенсивності перемішування. Показано, що максимальна ступінь інтенсифікації відповідає внутрішньодифузійному режиму.

Дослідження внутрішньодифузійної кінетики адсорбції барвних речовин на природних сорбентах та визначення ефективних коефіцієнтів внутрішньої дифузії дозволить повністю описати механізм процесу адсорбції.

Досліди проводили за температури 20°C та початкової концентрації барвників 10 мг/дм^3 . У всіх випадках для очищення в реактор з мішалкою завантажували 50 г сорбенту та 1 дм^3 штучно забрудненого відповідним барвником розчину. Оптимальне число обертів мішалки - 300 об/хв . Кінетичні криві для різних адсорбентів показано на рисунку 4.15.

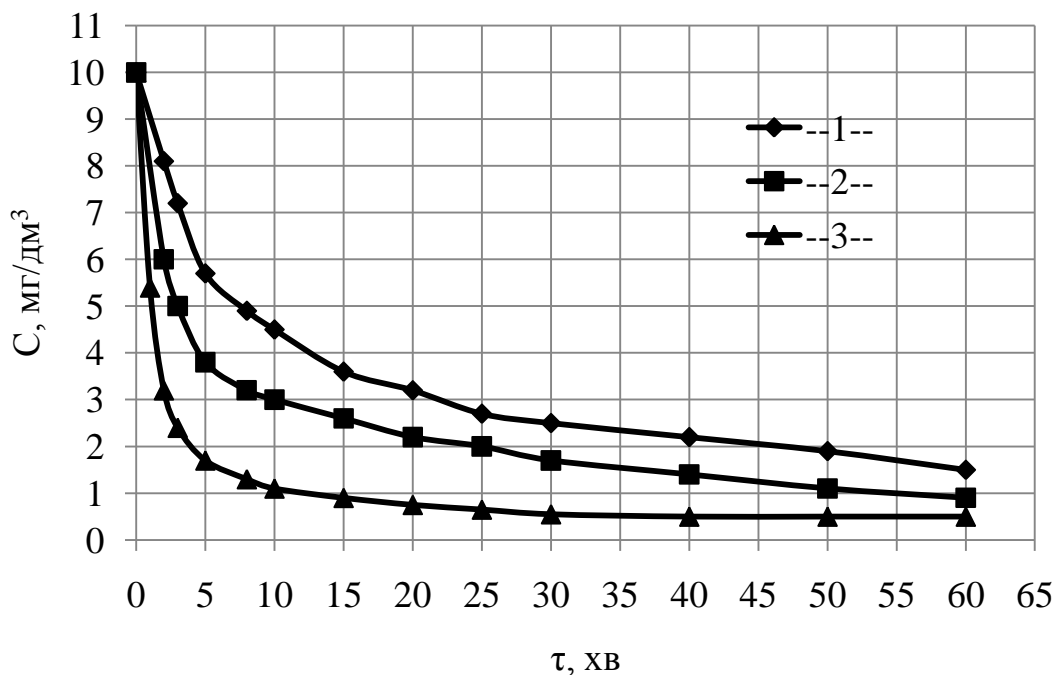


Рис. 4.15 - Кінетика сорбції барвних речовин природними дисперсними сорбентами: 1- глауконіт; 2- активований бентоніт; 3-палигорський.

Як зображено на рисунку 4.15, найефективніші для очищення стоків від барвних речовин є палигорський та активований бентоніт.

Цей процес буде найбільш інтенсивним для адсорбції у вказаному діапазоні початкової концентрації. Вважаючи форму частинок сферичною, для сорбції компоненту в апараті з мішалкою в умовах внутрішньодифузійного процесу за методикою, приведено в розділі 2, проводимо розрахунок додатніх коренів характеристичного рівняння та ефективного коефіцієнту внутрішньої дифузії. Результати приведені в табл.4.1.

Таблиця 4.1

Результати експериментальних розрахунків

Палигорськіт	Глауконіт
$\mu_1=2,42$	$\mu_1=2,12$
$\text{tg}\alpha=1,93*10^{-3}$	$\text{tg}\alpha=0,57*10^{-3}$
$D_{\text{вн}}=5,7764*10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$	$D_{\text{вн}}=5,5882*10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$

Таким чином інтенсифікація внутрішньодифузійних процесів сорбції барвних речовин активованим бентонітом покращується за рахунок зміни гідродинамічних умов, що сприяє зменшенню товщини пограничного шару на поверхні сорбенту внаслідок турбулізації потоку. Запропонована методика дає можливість встановити домінуючий механізм сорбційного процесу та теоретично спрогнозувати швидкість поглинання барвних речовин природними дисперсними сорбентами.

4.5. Дослідження оптимальних умов відділення відпрацьованих сорбентів від очищених стоків (на прикладі осадження відпрацьованих сорбентів очищення стоків від барвників)

Процес адсорбційного очищення забруднених стоків складається із двох стадій:

- 1.Адсорбція забруднень природними сорбентами у апараті з мішалкою.
- 2.Відділення відпрацьованих сорбентів від очищеного рідинного середовища.

Ефективним параметром інтенсифікації процесу адсорбції виступає дисперсність сорбенту (із збільшенням дисперсності зростає поверхня масообміну, а отже і адсорбційна ємність сорбенту). Але для другої стадії (відділення від рідинного середовища відпрацьованого сорбенту) збільшення дисперсності призводить до збільшення часу реалізації процесу, зменшення ступеня очищення рідинного середовища від дрібнодисперсних механічних забруднень.

Природні сорбенти володіють розвинутою пористою структурою, що проявляється у значній розбіжності у густині різних частинок. В зв'язку з цим процес осадження сорбенту у воді під дією сили тяжіння досить тривалий [209]. Нами запропоновано підвищити інтенсивність осадження відпрацьованого сорбенту шляхом укрупнення частинок внаслідок їх агломеризації в результаті введення в систему флокулянта. Добре зарекомендував себе поліакриламід (ППА) – полімерний коагулянт, хімічно інертний до природних сорбентів із досить високими флокуляційними властивостями.

Попередніми дослідженнями [211] встановлено, що у випадку відділення відпрацьованого сорбенту після очищення стоків від барвників в полі гравітаційних сил за співвідношення сорбент: стічна вода 1:10 створюються умови накопичення вторинних забруднень із відпрацьованих сорбентів, крім того, тривалість очищення за високих концентрацій прямих барвників досягає 4 годин, тому сам спосіб є недостатньо ефективним.

Нами досліджувалась ефективність застосування ПАА для покращення осадження відпрацьованих сорбентів очищення стічних вод від розчинених барвників. Очищення стічних вод від прямих барвників проводили із використанням сорбенту (модифікованого бентоніту) більшої тонини помелу з діаметром частинок 0,25-0,5 мм, що забезпечувало збільшення адсорбційної здатності за рахунок збільшення площі активної поверхні (що дозволило збільшити ефективність очищення), а використання ПАА дозволило зменшити тривалість осадження використаного сорбенту.

Обробку стічної води сорбентом проводити в статичних умовах умовах перемішування, що дозволило інтенсифікувати процес очищення. Для зменшення тривалості очищення стічної води від сорбенту додавали ПАА, дозування якого дозволило знизити тривалість осадження до 45 хв. Як барвники використовували індигокармін і прямий барвник зеленого кольору.

Бентоніт попередньо подрібнювали до розміру частинок 0,25-0,5 мм. та модифікували 25 % розчином сульфатної кислоти за кімнатної температури в апараті з мішалкою, після чого модифікований адсорбент відмивали від маточного розчину дистильованою водою до нейтральної реакції промивної рідини та висушували. Готували модельний розчин стічної води розчиненням барвників у воді в процесі перемішування.

Процес очищення стічної води із розчиненими барвниками здійснювали в статичних та динамічних умовах - без перемішування та в апараті з мішалкою з частотою обертів - 300 об/хв. До приготовленого модельного розчину додавали сорбент у співвідношенні сорбент:стічна вода 1:5 та 1:10 і витримували до настання його знебарвлення. Для покращення процесу осадження використаного сорбенту рекомендовано використовувати 2% робочий розчин поліакриламід. Для приготування цих розчинів 15%-ий розчин полімеру дозували в об'ємі $13,3\text{см}^3$ і доводили у мірній колбі до мітки 100см^3 дистильованою водою (табл.4.2).

Результати досліджень ефективності застосування ПАА для інтенсифікації процесу очищення стоків від прямих барвників із використанням адсорбційної технології з природними сорбентами приведені в таблиці 4.2.

Як видно із таблиці запропонований спосіб має переваги в тому, що за меншого співвідношення сорбент : стічна вода 1:10 в системі, із використанням ПАА, в порівнянні з системою, без використання ПАА (1:20), використання 2% розчину поліакриламід дозволило досягти в 1,5 - 2 рази швидшого осадження сорбенту модифікованого бентоніту в стічній воді.

На запропонований спосіб інтенсифікації процесу відділення відпрацьованого сорбенту від очищених стоків із використанням флокуляційного осадження подана заявка на Патент України [211].

Таблиця 4.2

Ефективність застосування ПАА для інтенсифікації процесу очищення стоків

Середо-вище	Барвник	Концентрація барвника $C_{бар}$, г/л	Співвідношення бентоніт: стічна вода	Кількість ПАА 2% розчину, мл	Тривалість очищення, год
1	2	3	4	5	6
Модифікований бентоніт + ПАА	Прямий барвник зеленого кольору	0,1	1 : 5	5	2 год
		0,1	1 : 10	5	1,5 год
	Прямий барвник зеленого кольору при перемішуванні	0,1	1 : 10	5	0,75 год
		Індигокармін	0,1	1 : 5	5
	0,1		1 : 10	5	2,15 год
	Індигокармін при перемішуванні	0,1	1 : 10	5	1,0 год
Модифікований бентоніт без ПАА	Прямий барвник зеленого кольору	0,1	1 : 10		2,15 год
		0,1	1 : 20		3,2 год
	Прямий барвник зеленого кольору при перемішуванні	0,1	1 : 20		1, 2 год
		Індигокармін	0,1	1 : 10	
	0,1		1 : 20		6,15 год
	Індигокармін при перемішуванні	0,1	1 : 20		2,2 год

4.6. Висновки та узагальнення до 4 розділу

Дослідженнями встановлено, що для встановлення профілю оптимізації імплементації адсорбційної технології із використанням природних сорбентів в конкретну технологію очищення необхідно (в залежності від конкретних умов

впровадження природоохоронної технології) провести ряд попередніх досліджень. Ці дослідження можуть включати: обґрунтування вибору конкретного типу сорбенту для конкретних технологій очищення; дослідження розподілу діаметру пор природних та модифікованих сорбентів, встановлення оптимальних співвідношень природних та модифікованих сорбентів для інтенсифікації процесів зовнішньої дифузії; прогнозування сорбційних процесів із використанням природних сорбентів; аналіз залежності процесів сорбції поліютантів від зміни гідродинамічних умов та використання оптимальних гідродинамічних умов реалізації процесів сорбції; дослідження оптимальних умов відділення відпрацьованих сорбентів від очищеного водного середовища.

Дослідження характеристики розподілу діаметру пор природних та модифікованих сорбентів показали, що в основному радіус пор природних сорбентів знаходиться в діапазоні 1,8...2,5 нм – мікропори та перехідні пори - 2,5...5,0 нм. Розподіл пор за об'ємами відповідно: мікропори – 0,004...0,016 см³/г, перехідні – 0,016...0,053 см³/г, макропори - 0,053...0,056 см³/г. Визначені радіуси і об'єми пор природних сорбентів підтверджують обґрунтування селективності адсорбції щодо забруднень в стічних водах. За результатами приведених досліджень доведено, що внутрішньодифузійні масообмінні процеси проходять в області розмірів пор природних та модифікованих сорбентів, характерних для перехідних.

Дослідження методів прогнозування сорбційних процесів із використанням природних сорбентів дозволили встановити залежність коефіцієнтів масовіддачі β від числа обертів n . Запропонована методика теоретичного визначення β може бути рекомендована для оцінки коефіцієнту масовіддачі в процесі адсорбції на дрібнодисперсній фракції сорбенту, що протікає в зовнішньодифузійній області.

Дослідженнями оптимальних співвідношень природних та модифікованих сорбентів для інтенсифікації процесів зовнішньої дифузії встановлено зростання степені сорбції іонів стронцію (до 90 %) композиційним сорбентом на основі модифікованих оксидом титану бентонітових порід Язівського родовища та монтморилоніту Дашуківського родовища у співвідношенні 1:1. Розроблена

методика теоретичного визначення коефіцієнту масовіддачі β в зовнішньодифузійній області. Доведено, що максимальна ступінь інтенсифікації відповідає внутрішньодифузійному режиму. Встановлена залежність критерію Шервуда від гідродинамічних режимів перемішування дозволяє прогнозувати інтенсивність сорбційних процесів в динамічних умовах і може бути використана для оцінки β .

Встановлено, що інтенсифікація внутрішньодифузійних процесів сорбції барвних речовин активованим бентонітом покращується за рахунок зміни гідродинамічних умов, що сприяє зменшенню товщини пограничного шару на поверхні сорбенту внаслідок турбулізації потоку. Запропонована методика дає можливість встановити домінуючий механізм сорбційного процесу та теоретично спрогнозувати швидкість поглинання барвних речовин природними дисперсними сорбентами.

Пропонований спосіб інтенсифікації відділення відпрацьованого сорбенту від очищених стоків із використанням поліакриламідну має переваги в тому, що за меншого співвідношення сорбент : стічна вода 1:10 в системі, із використанням ПАА, в порівнянні з системою, без використання ПАА (1:20), (використовувався 2% розчин поліакриламідну) досягалось в 1,5 - 2 рази швидше осадження сорбенту модифікованого бентоніту в стічній воді.

Основні наукові результати, відображені в четвертому розділі, в повній мірі відображені в публікаціях [147,144,212-215].

РОЗДІЛ 5

УДОСКОНАЛЕННЯ ЕЛЕКТРОДІАЛІЗУ ШЛЯХОМ ВИКОРИСТАННЯ МІЖМЕМБРАННОЇ ІОНІТОВОЇ ЗАСИПКИ

5.1. Аналіз існуючої інформації щодо перспектив опріснення стічних та шахтних вод із використанням електродіалізу

Для очищення стічних та шахтних вод від занечищень існує багато реагентних, іонообмінних та адсорбційних методів. Шляхи підвищення ефективності застосування одного із найбільш перспективних таких методів – адсорбційного методу очищення із застосуванням природних дисперсних сорбентів, детально досліджені в 4 розділі цієї роботи. Але вказаними вище методами неможливо добитись обезсолювання забруднених водних середовищ – для цього необхідно використовувати інші технологічні підходи. Найбільш перспективними напрямками вирішення проблеми обезсолювання природних та шахтних вод є демінералізація йонним обміном із подальшим, зворотним осмосом та нанофільтруванням. Однак у цьому випадку утворюється велика кількість відпрацьованих концентратів і регенераційних розчинів, економічно-доцільних способів перероблення яких поки що немає. Концентрати й регенераційні розчини містять іони жорсткості, натрію, хлориди та сульфати. Вилучення іонів жорсткості з нейтральних розчинів добре вивчено [217, 218]. Оpubліковано праці з вилучення сульфатів із води [219, 220], зокрема електродіалізом [221]. Аналіз результатів цих досліджень свідчить, що важливо вибрати способи вилучення цих іонів у формі, зручній для використання.

Дослідники [222,223] наводять результати досліджень електрохімічного перероблення розчинів хлориду натрію в чотирикамерному електродіалізаторі. Визначено вплив технологічних параметрів на процес. Показано, що у випадку використання мембран МК-40 та МА-40 виникають обмеження за концентраціями одержуваних кислоти й лугу та сірчаної кислоти в анодній області.

Електродіаліз із іонітовими мембранами, який є одним із головних методів мембранних технологій, це комбінований метод, в якому суміщаються процеси

електролізу та діалізу. Важливим є пошук шляхів інтенсифікації процесу електродіалізу. Одним із таких методів інтенсифікації є використання міжмембранних прокладок із електроізоляційних матеріалів, що приводить до суттєвого збільшення падіння напруги та зменшення робочої поверхні мембран. Тому значний інтерес викликає використання іонітів у формі гранул як міжмембранної засипки.

Але для успішного застосування в електродіалізі прокладок із електроізоляційних матеріалів необхідною умовою є попереднє дослідження електропровідності матеріалів, які будуть застосовуватись для міжмембранної засипки. Електропровідність залежить від багатьох факторів, зокрема, від природи речовини, розчинника та його концентрації, температури. За величиною електропровідності можна визначати вміст різних речовин та їх сполук у досліджуваних розчинах. Її визначають за допомогою кондуктометрів різних конструкцій, вимірюючи електричний опір шару рідини, яка міститься між двома електродами, зануреними в досліджуваний розчин.

Вимоги, що ставляться до точних вимірювань електропровідності, зводяться до:

- точного регулювання температури;
- усунення поляризації електродів;
- високої точності самих електричних вимірювань.

Електрометричний метод визначення електропровідності дозволяє прискорити та збільшити точність її визначення в порівнянні з іншими методами. Дослідження електропровідності почалися в кінці дев'ятнадцятого сторіччя і продовжуються сучасними вітчизняними та зарубіжними вченими [124].

Нами досліджувалась електропровідність іонообмінної смоли КУ-2 як міжмембранної засипки в системах «іонообмінна смола – розчин NaCl» та «іонообмінна смола – розчин NH₄Cl» згідно методик, детально описаних у розділі 2.4 на експериментальних установках, приведених на рис.2.2. та рис.2.3.

5.2. Дослідження електропровідності іонообмінної смоли КУ-2 як міжмембранної засипки в системі іонообмінна смола – розчин NaCl

Електропровідність рідин (рідких мінеральних та органічних добрив, розчинів електролітів тощо) використовується, як міра їх концентрації і тому теорія комутаційних режимів вимірювальних електродів (струмопроводів) набуває тепер широкого практичного застосування. На межі розділу фаз електрод – рідина виникає контактна напруга поляризації, яка обумовлена стрибком потенціалів і має полярність, протилежну до полярності прикладеної напруги.

Нами проводилось визначення електропровідності іонообмінної смоли КУ- 2. Отримані результати дали можливість вивчати концентраційну залежність питомої електропровідності смоли в досліджуваних розчинах.

Приведення в рівновагу з розчинами NaCl проводилось за таким алгоритмом: спочатку проводимо вимірювання опору чистого розчину NaCl відповідної концентрації в U-подібній трубці, що обладнана нержавіючими електродами, які зафіксовані на однаковому рівні. Для вимірювання опору було проведено калібрування кондуктометра N5721M, і побудовано калібрувальні графіки (рис. 5.1.) за допомогою яких здійснювали розрахунок опору.

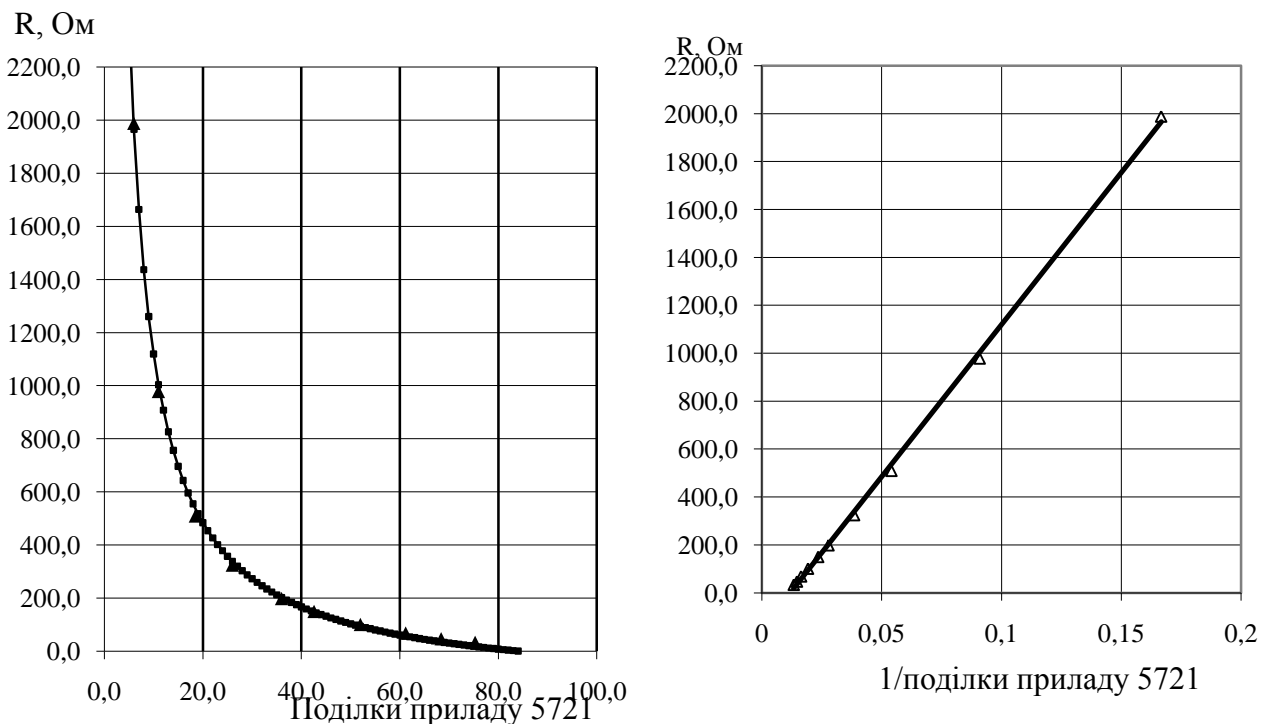


Рис. 5.1 - Графіки калібрування кондуктометра N5721M.

В подальшому через іоніт пропускався розчин NaCl до тих пір, поки опір вихідного розчину не став таким же, як і вхідного. Фіксувався час перетікання з U-подібної трубки в колбу – (3 хв. 58 сек), періодично вимірювався опір системи катіоніт – (0,1, 0,2 ... 0,5 М) розчин NaCl. Результати вимірювань приведені в табл.. 5.1, 5.2).

Таблиця 5.1

Опір розчинів NaCl в U-подібній трубці не заповненій смолою

Концентрація NaCl, моль/л	Опір R, Ом	Обернений опір 1/R, 1/Ом	Електропровідність (кондуктометр <i>sensIon</i> TM 5), міліСіменс/см	Температура, °С
1	2	3	4	5
Для 0,5 М розчину	44,54	0,022451729	46,60	21,4
Для 0,4 М розчину	64,41	0,015525254	38,80	21,4
Для 0,3 М розчину	71,96	0,013895728	30,40	21,4
1	2	3	4	5
Для 0,2 М розчину	151,54	0,00659871	20,80	21,4
Для 0,1 М розчину	265,57	0,003765539	10,76	21,4
Для 0,05 М розчину	517,61	0,001931943	5,82	21,4
Для 0,025 М розчину	1003,78	0,000996238	2,88	21,4

Таблиця 5.2

Опір системи іоніт-розчини NaCl в U-подібній трубці

Концентрація NaCl, моль/л	Опір R, Ом	Обернений опір 1/R, 1/Ом	Електропровідність (кондуктометр <i>sensIon</i> TM 5), міліСіменс/см	Температура, °С
Для 0,5 М розчину	93,39	0,01070778	46,7	21,4

Для 0,4 М розчину	80,07	0,01248950	39,5	21,4
Для 0,3 М розчину	84,34	0,01185625	30,7	21,4
Для 0,2 М розчину	108,34	0,00922985	20,8	21,4
Для 0,1 М розчину	258,85	0,00386325	10,9	21,4
Для 0,05 М розчину	234,02	0,00427316	6,20	21,4
Для 0,025 М розчину	357,18	0,00279971	2,94	21,4

Залежності зворотного опору чистого розчину та системи іоніт – розчин від концентрації розчину ($1/R$) встановлювали експериментально і будували на одному графіку (рис. 5.2.). За допомогою отриманої залежності визначали концентрацію ізопрвідного розчину (за якого концентрація опору розчину така ж, як і у іоніту).

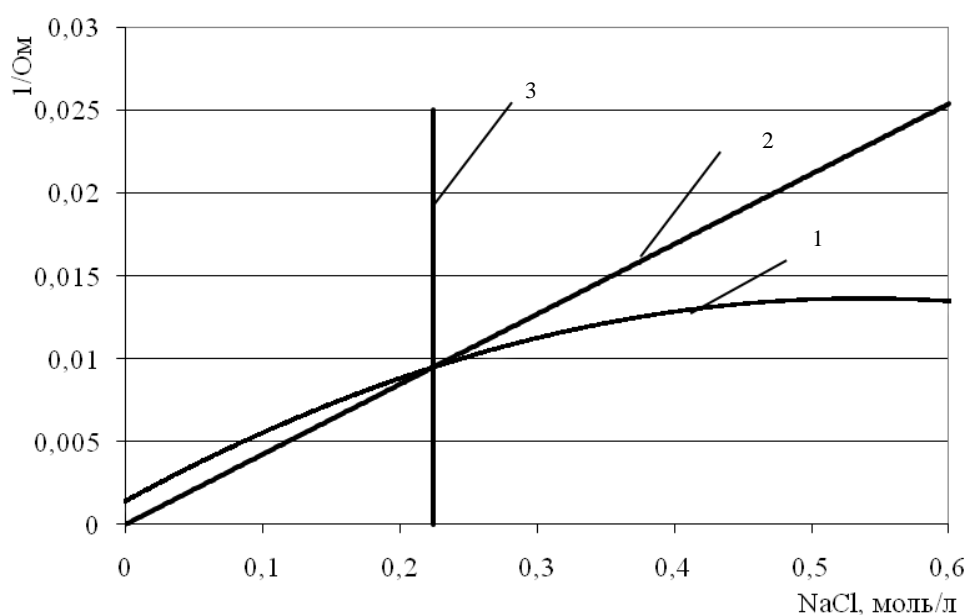


Рис. 5.2 - Визначення точки ізоелектропровідності смоли КУ-2 в розчині NaCl в U-подібній трубці: 1- врівноважений іоніт; 2 – розчин NaCl; 3 – лінія ізоелектропровідності.

В подальшому проводилось центрифугування, для видалення урівноваженого розчину, вимірювався опір комірки до і після центрифугування (табл.. 5.3.,5.4.).

Таблиця 5.3

Опір системи іоніт-розчини NaCl до центрифугування

Концентрація NaCl, моль/л	Опір R, Ом	Обернений опір 1/R, 1/Ом	Температура, ° С
1	2	3	4
Для 0,5 М розчину	43,05	0,023229669	21,4
Для 0,4 М розчину	53,99	0,018520289	21,4
Для 0,3 М розчину	57,35	0,017435845	21,4
1	2	3	4
Для 0,2 М розчину	66,25	0,015094086	21,4
Для 0,1 М розчину	91,06	0,010981311	21,4
Для 0,05 М розчину	113,74	0,00879166	21,4
Для 0,025 М розчину	131,38	0,007611251	21,4

Таблиця 5.4

Опір системи іоніт-розчини NaCl після центрифугування

Концентрація NaCl, моль/л	Опір R, Ом	Обернений опір 1/R, 1/Ом	Температура, °С
Для 0,5 М розчину	252,35	0,003962807	21,4
Для 0,4 М розчину	302,75	0,003303086	21,4
Для 0,3 М розчину	347,22	0,002880031	21,4
Для 0,2 М розчину	389,61	0,002566682	21,4

Для 0,1 М розчину	426,46	0,002344885	21,4
Для 0,05 М розчину	484,19	0,002065305	21,4
Для 0,025 М розчину	554,75	0,001802613	21,4

Згідно отриманих експериментальних даних знаходили опір ізо – точки (349,41 Ом) і будували графік залежність питомої електропровідності від концентрації розчину NaCl (рис.5.3.). Із рівняння, отриманого після побудови графіку $y = 9,2686x + 0,0623$ знаходили питому електропровідність розчину для ізо-точки – $2,56 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ або Сіменс/м.

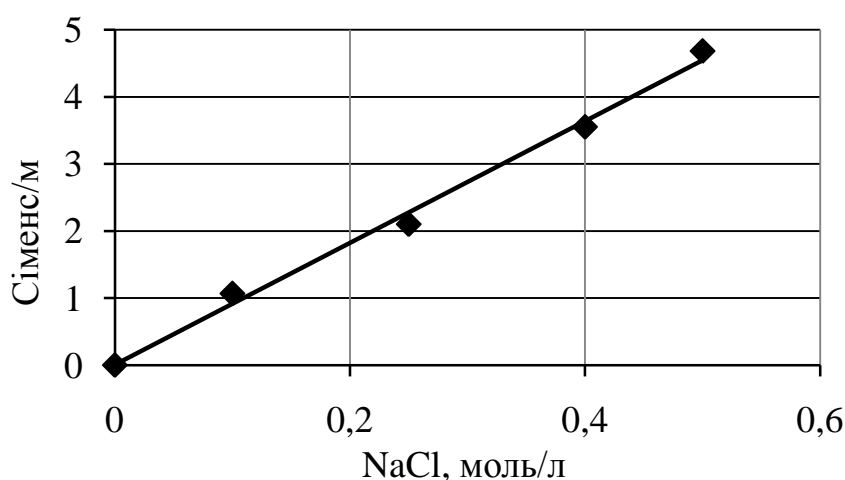


Рис. 5.3 - Залежність питомої електропровідності від концентрації розчину NaCl.

Після обчислення опору та питомої електропровідності для ізо – точки знаходилась константа комірки для центрифугування згідно формули (2.2), значення якої склало $2,56 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1} * 349,41 \text{ Ом} = 894,49 \text{ м}^{-1} = 894,5 \text{ 1/м}$. Вимірювався опір ізо-точки, який склав: до центрифуги - 64,17 Ом; після центрифуги - 372,75 Ом.

Дані щодо питомої електропровідності іоніту після центрифугування приведені в таблиці 5.5.

Таблиця 5.5

Питома електропровідність іоніту після центрифугування

Концентрація NaCl, моль/л	Питома електропровідність, Сіменс/м
Для 0,025 М розчину	1,62
Для 0,05 М розчину	2,30
Для 0,1 М розчину	1,85
Для 0,2 М розчину	2,10
Для 0,3 М розчину	2,96
Для 0,4 М розчину	2,58
Для 0,5 М розчину	3,55

Із використанням отриманих вище результатів будувався графік залежності питомої електропровідності від опору іоніту після центрифугування (рис.5.4.).

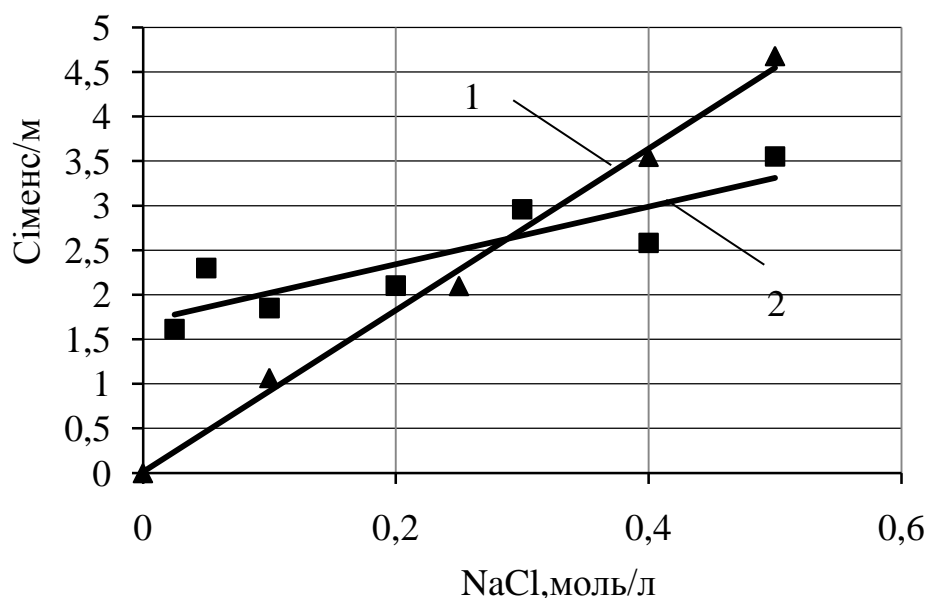


Рис. 5.4 - Залежність питомої електропровідності від концентрації розчину: 1 – розчин NaCl; 2 – іоніт після центрифугування.

Отримані дані можуть бути використані для розрахунку процесу електродіалізу розчинів, що містять NaCl, із використанням міжмембранної засипки іонітом КУ – 2.

5.3. Дослідження електропровідності іонообмінної смоли КУ 2 як міжмембранної засипки в системі іонообмінна смола – розчин NH₄Cl

Солі амонію — це кристалічні речовини із іонним типом зв'язку. До складу солей амонію входять один або декілька катіонів та аніон кислотного залишку. Солі амонію утворюються в процесі взаємодії відповідних кислот із аміаком або розчином гідроксиду амонію. Більшість солей амонію безбарвні. В процесі взаємодії з сильними основами та в процесі нагрівання солі амонію легко розкладаються з утворенням аміаку. В термічному відношенні солі амонію нестійкі і в процесі нагрівання порівняно легко розкладаються.

Основна небезпека забруднення гідросфери солями амонію полягає у перенасиченні води аміаком. Присутність аміаку у високих концентраціях є важливим показником фекального забруднення водойм. Показником забруднення води органічними речовинами тваринного походження є солі аміаку, азотної та азотистої кислот. Вміст амонійних солей вище 0,1 мг/дм³ вказує на свіже забруднення води, оскільки аміак є початковим продуктом розкладання органічних азотовмісних речовин. Одночасний вміст у воді аміаку, нітритів та нітратів свідчить про явне неблагополуччя джерел водопостачання, постійне їх забруднення. Підвищення кількості нітритів та нітратів без вмісту аміаку вказують на припинення забруднення. Вміст у воді аміаку та нітритів вказують на недавню появу постійно діючого джерела забруднення. Присутність у воді одних нітратів говорить про закінчення процесів мінералізації.

Основним чином аміак потрапляє до водойм із очисних споруд стічних вод та відходів тваринного походження, забрудненого повітря та стоків сільськогосподарських угідь. Перевищення рівня аміаку у водоймі призводить до екологічної нестабільності екосистеми в цілому, в процесі витіснення азот-

чутливих видів руйнуються функціональні зв'язки між усіма ланками екосистеми (рослинами, тваринами, мікроорганізмами), що призводить до порушення саморегуляції екосистеми.

Було встановити що, за разового вживання солей амонію (200-500 мг/кг до маси тіла), вони спричиняють порушення нервової системи, нирок, викликають набряк легень. Короткотривале вживання води із концентрацією солей амонію у межах 75-360 мг/кг викликає підвищення артеріального тиску. За тривалої дії питної води із високим рівнем амонію спостерігалось зниження вмісту кальцію в організмі, відбувалася зміна в рН крові та зменшувалася вага тіла. У випадку вживання аміаку у вигляді солей амонію, об'ємом 100 мг/кг на добу, у людському організмі порушується метаболізм глюкози, чутливість тканин до інсуліну, кислотно-лужна рівновага. Вдихання парів аміаку може спалити дихальні шляхи, призвести до токсичного отруєння організму.

Нами досліджувалась система іонообмінна смола КУ 2 – розчин NH_4Cl . Дослідження реалізувались за таким алгоритмом:

Спочатку смолу переводили в сольову форму, після чого готувались розчини NH_4Cl (0,1, 0,2 ... 0,8 М). Вимірювався опір кожного розчину в U-подібній трубці без смоли, за допомогою зафіксованих на однаковому рівні платинових електродів (табл.5.6.).

Таблиця 5.6

Опір розчинів NH_4Cl в U-подібній трубці не заповненій смолою

Концентрація NH_4Cl , моль/л	Опір R, Ом	Обернений опір $1/R$, 1/Ом	Електропровідність (кондуктометр <i>sensIon</i> [™] 5), міліСіменс/см	Температура, °С
Для 0,1 М розчину	484,19	0,002065	12,38	21,9
Для 0,2 М розчину	279,68	0,003575	24,9	21,9
Для 0,3 М розчину	192,41	0,005197	36,0	21,9
Для 0,4 М розчину	141,12	0,007086	46,4	21,9
Для 0,7 М розчину	94,33	0,010601	79,0	21,9
Для 0,8 М розчину	71,96	0,013896	92,2	21,9

Іонообмінна смола приводилась в рівновагу з розчином NH_4Cl в U-подібній трубці. Для цього з ділильної лійки поволі подавався розчин NH_4Cl в U-подібну трубку із смолою. Періодично фіксувались покази опору вихідного розчину, якщо опір вхідного і вихідного розчину ставав однаковим, подача розчину припинялась. Після цього вимірювався опір системи іоніт-розчин платиновими електродами, які були занурені в U-подібну трубку. Аналогічно приводився у рівновагу, а потім вимірювався опір системи іоніт-розчин із розчинами NH_4Cl інших концентрацій (табл.5.7.).

Таблиця 5.7

Опір системи іоніт-розчини NH_4Cl в U-подібній трубці

Концентрація NH_4Cl , моль/л	Опір R, Ом	Обернений опір $1/R$, 1/Ом	Електропровідність (, міліСіменс/см	Температура, °С
Для 0,1 М розчину	194,27	0,005147	12,47	21,9
Для 0,2 М розчину	166,66	0,00600	24,9	21,9
Для 0,3 М розчину	144,51	0,00692	36,1	21,4
Для 0,4 М розчину	129,51	0,007721	46,5	21,9
Для 0,7 М розчину	118,80	0,008417	79,2	21,9
Для 0,8 М розчину	98,17	0,010185	91,0	21,9

Для знаходження концентрації ізопровідного розчину будували графік залежності зворотного опору чистого розчину та системи іоніт-розчин від концентрації розчину (рис. 5.5.). Точка перетину показувала концентрацію ізопровідного розчину $C_{\text{iso}} = 0,518$ моль/л. Після визначення цієї концентрації готували експериментальний розчин, яким доводили до рівноваги іонообмінну смола до концентрації ізопровідного розчину.

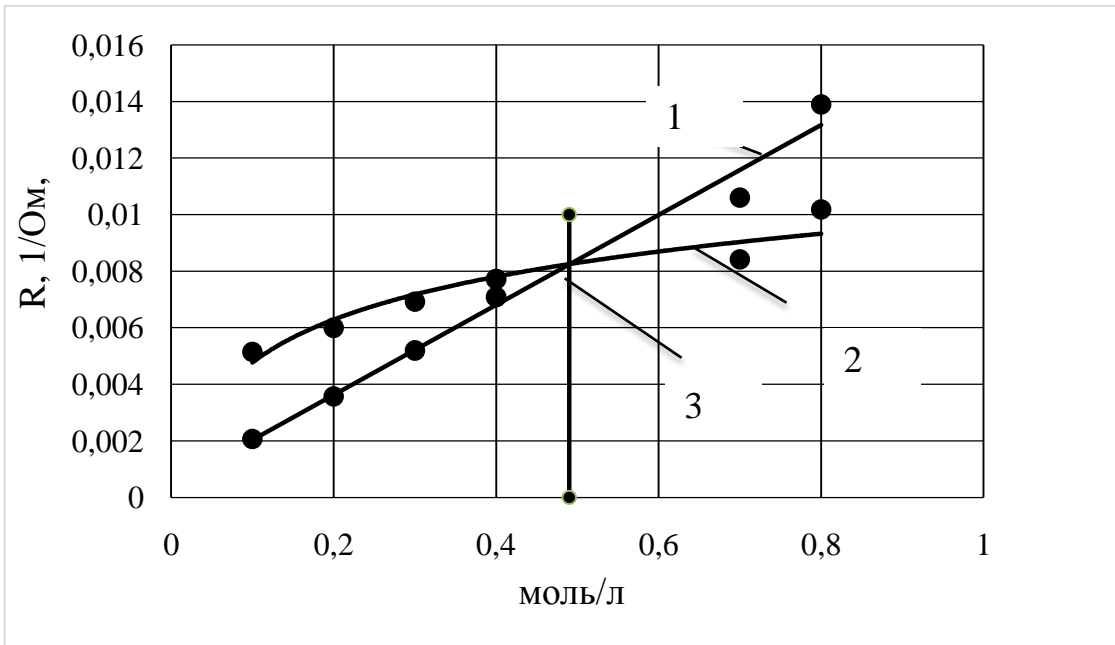


Рис. 5.5 - Визначення точки ізоелектропровідності смоли КУ-2 в U-подібній трубці: 1 - розчин NH_4Cl ; 2- іоніт; 3- лінія ізоелектропровідності.

Урівноважену до концентрації ізопровідного розчину іонообмінну смолу завантажували в центрифужну комірку, і проводили центрифугування (підбирався режим для повного видалення рівноважного розчину - 15 хв. при 5 тис. об/хв). Експеримент проводився на одній порції смоли.

Вимірювався опір комірки із іонообмінною смолою $R_{iso} = 596 \text{ Ом}$.

За довідниковими даними знаходили і будували концентраційну залежність питомої електропровідності розчину NH_4Cl і з її допомогою визначали k_{iso} при C_{iso} (рис. 5.6.).

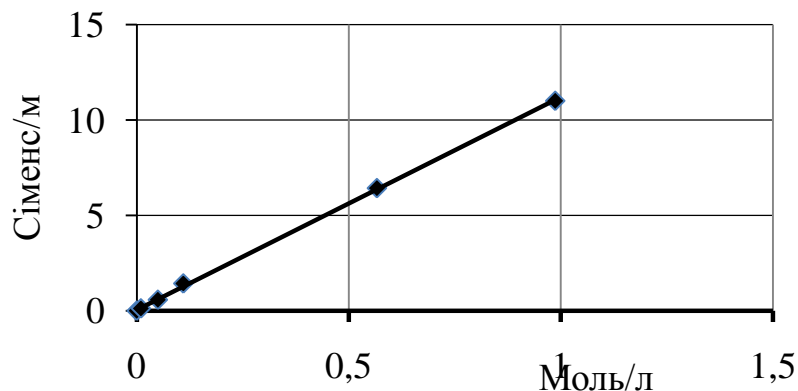


Рис. 5.6 - Графік залежності питомої електропровідності від концентрації розчину NH_4Cl .

Використовуючи залежність питомої електропровідності розчину NH_4Cl у = $11,136x + 0,061$ знаходилось значення $k_{iso} = 5,8296 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ або Сіменс/м.

Із використанням рівняння (2.2) розраховувалась константа комірки $\Gamma = 5,8296 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1} * 596 \text{ Ом} = 3474,442\text{м}^{-1}$. Із використанням значення константи Γ , розраховувалась величина питомої електропровідності для кожної концентрації розчину (табл. 5.8.).

Таблиця 5.8

Питома електропровідність та опір іоніту після центрифугування

Концентрація NH_4Cl , моль/л	Опір R, Ом	Обернений опір $1/R$, $1/\text{Ом}$	Питома електропровідність, Сіменс/м
Для 0,1 М розчину	1003,776	0,000996	3,461370207
Для 0,2 М розчину	826,1400	0,001210	4,205632944
Для 0,3 М розчину	695,8733	0,001437	4,992922467
Для 0,4 М розчину	517,6137	0,001932	6,712422229
Для 0,7 М розчину	642,9525	0,001555	5,403885357
Для 0,8 М розчину	756,3543	0,001322	4,593669482
Для 0,518 М розчину	596,2576	0,001677	5,827080989

Із використанням отриманих вище даних будувався графік залежності питомої електропровідності іоніту після центрифугування від концентрації (рис.5.7).

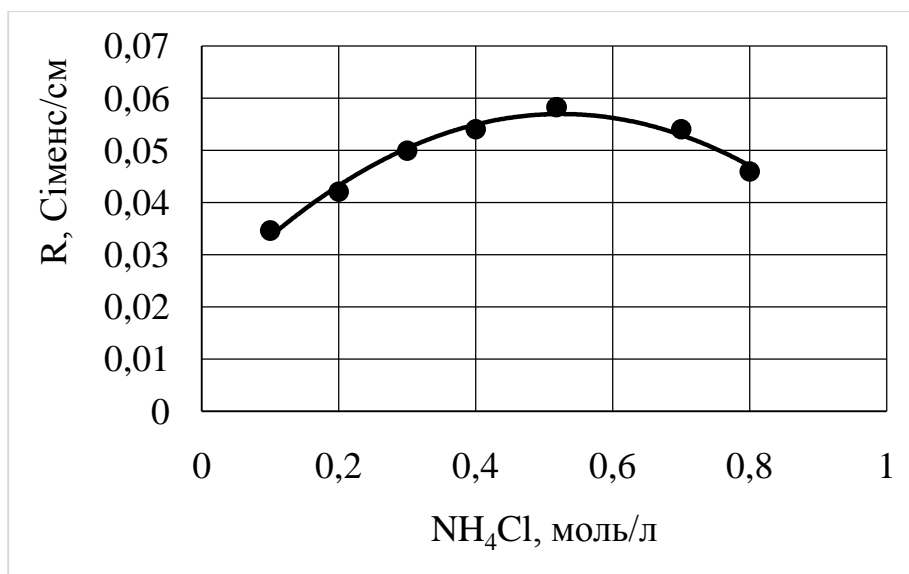


Рис. 5.7 - Графік залежності питомої електропровідності іоніту після центрифугування від концентрації хлориду амонію.

Отримані дані можуть бути використані для розрахунку процесу електродіалізу розчинів, що містять розчини NH_4Cl , із використанням міжмембранної засипки іонітом КУ – 2.

5.4. Розроблення математичної моделі процесів переносу в іонних провідниках з ціллю вибору оптимальних умов функціонування іонообмінних матеріалів

Для моделювання процесів електромасопереносу в електродіалізаторах, які містять міжмембранну засипку, необхідно мати інформацію щодо транспортно-структурних параметрів та механізму перенесення струму не тільки в іонообмінних мембранах [29, 30], але також і в гранульованих іонітах. В даний час є численні літературні дані щодо електропровідності іонообмінних смол в розчинах електролітів різної природи, проте інформація про механізми перенесення струму в цих матеріалах відсутня.

Для розрахунку величини струму, що протікає через різні структурні фрагменти неоднорідної системи, може бути використана трьохпровідна модель, спочатку розроблена для іонообмінних колонок [223]. Після доповнення цієї моделі рівняннями зв'язку між її параметрами та структурними параметрами

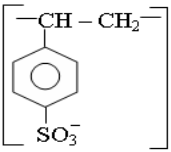
двохфазної моделі з'явилася можливість використовувати таку розширену модель для опису електропровідності смол і мембран [123, 124]. Іонообмінні смоли, як і мембрани, є мікрогетерогенними матеріалами, що складаються з гелевої фази та включень рівноважного розчину. Гелева фаза іонообмінної смоли є сукупністю гідратованих іонних пар фіксований іон - протиіон, і її гідратна ємність, яка визначає величину електропровідності смоли, залежить від іонної форми останньої.

Нами проводились дослідження впливу природи протиіону на перенесення струму через структурні фрагменти сульфокатіонітової смоли КУ-2 шляхом аналізу параметрів розширеної трьохпровідної моделі, визначених із концентраційної залежності питомої електропровідності смоли в розчинах різних електролітів.

Фізико-хімічні характеристики катіонообмінної смоли КУ-2 в стандартному 0,1 М розчині NaCl представлені в табл. 5.9. Вплив іонної форми на вологовміст смоли в 0,1 М розчинах відповідних електролітів показано на рис. 5.8 у вигляді залежності $W_{\text{наб}}$ від радіуса протиіону. Як видно з рисунку, вологовміст смоли КУ-2 залежить від природи протиіону і закономірно зменшується у випадку переходу смоли від H^+ до NH_4^+ -форми.

Таблиця 5.9

Фізико-хімічні властивості дослідженої смоли КУ-2

Смола	Структурна ланка	$Q, \frac{\text{мг} - \text{екв}}{g_{\text{наб}}}$	$W_{\text{наб}}, \%$ 0,1 М NaCl	$n, \frac{\text{моль} \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{моль} - \text{SO}_3^-}$ 0,1 М NaCl
КУ-2		3.5 ± 0.2	52.2 ± 2.6	8.2 ± 0.4

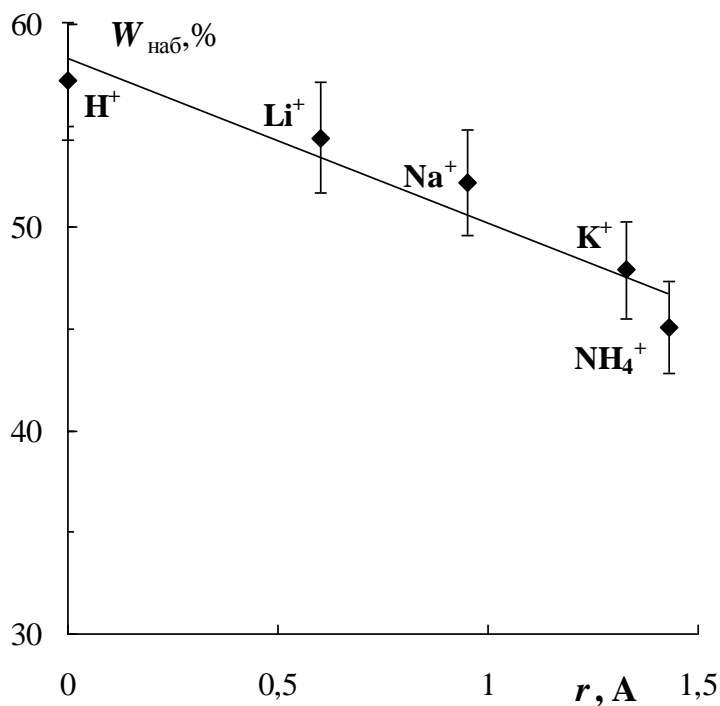


Рис. 5.8 - Вологовміст смоли КУ-2 в залежності від радіусу проти іону.

Зменшення гідратних характеристик смоли в цьому ряді пов'язано із збільшенням кристалографічного радіусу протиіону [63, 225] і, як наслідок, зменшенням радіуса іону в гідратованому стані в цьому ж ряді [225, 226, 31]. Раніше така закономірність вже була відзначена для сульфокатіонітових смол [227, 131] та мембран [228].

Концентраційні залежності електропровідності різних іонних форм смоли КУ-2 та розчинів HCl , LiCl , NaCl , KCl і NH_4Cl зображені на рис. 5.9.

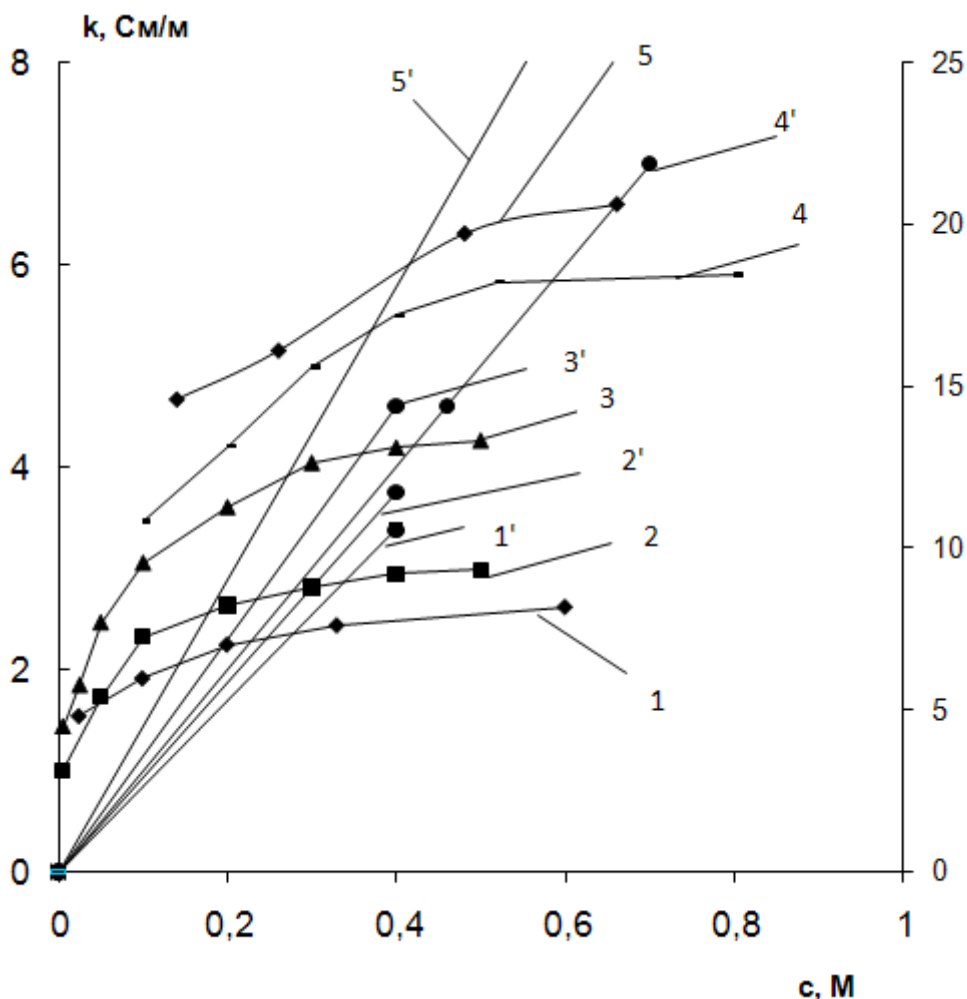


Рис. 5.9 - Концентраційні залежності електропровідності смоли КУ-2 в різних іонних формах і розчинів електролітів: 1 - 5 - іонна форма смоли КУ-2: 1 - H^+ ; 2 - Li^+ ; 3 - Na^+ ; 4 - K^+ ; 5 - NH_4^+ ; 1' - 4' розчини: 1'- HCl ; 2'- $LiCl$; 3'- $NaCl$; 4'- KCl ; 5 - NH_4Cl (криві 1 і 1' відносяться до правої осі).

Із порівняння рис.5.8 та рис.5.9 видно, що порядок розташування сольових форм щодо електропровідності протилежний порядку їх розташування у гідратній ємності катіоніту і збігається з рядом рухливості відповідних іонів в розчині [229]. Отриманий результат обумовлений зменшенням рухливості протиіонів в іонообмінному матеріалі в результаті зростання ступеня їх гідратації, що узгоджується із літературними даними [223]. Необхідно відзначити, що аномально висока електропровідність іоніту в H^+ -формі пов'язана з тим, що перенесення протону в іонообмінному матеріалі, так же як і його перенесення у водних розчинах кислот, відбувається за естафетним механізмом.

Концентраційні залежності електропровідності смоли в розчинах електролітів різної природи були використані для знаходження параметрів розширеної трьохпровідної моделі, згідно із якою струм в іоніті може розповсюджуватись трьома паралельних каналами:

- послідовно через гель і розчин (параметр a);
- тільки через гель (параметр b);
- тільки через розчин (параметр c).

Частки струму, що протікають через гель та розчин в змішаному каналі рівні відповідно d і e (рис. 5.10).

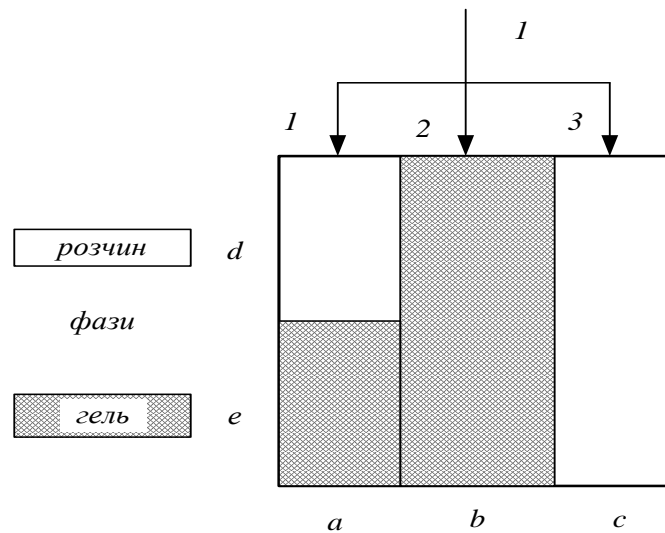


Рис. 5.10 - Схематичне зображення трьохпровідної моделі провідності іонообмінника.

Основні рівняння трьохпровідної моделі:

$$K_{см} = \frac{aK_d}{e + dK_d} + bK_d + c, \quad (5.1),$$

$$a + b + c = 1, \quad (5.2),$$

$$e + d = 1 \quad (5.3)$$

пов'язують між собою параметри, що характеризують частки струму, які проходить через зазначені канали (a, b, c, d, e) та параметри K_{cm} і K_d , що є електропровідністю смоли (K_{cm}) та її гелевої фази (K_{iso}), нормовані на електропровідність розчину (K):

$$K_{cm} = \frac{K_{cm}}{K} \text{ і } K_d = \frac{K_{iso}}{K}. \quad (5.4).$$

Для іонообмінної смоли і мембрани розрахувати параметри трьохпровідної моделі можна тільки у тому випадку, якщо зв'язати їх з параметрами двофазної моделі провідності цих матеріалів, яка враховує їх мікрогетерогенну неоднорідність:

$$f = ae + b \quad (5.5),$$

$$b = f^{1/\alpha} \quad (5.6),$$

$$c = (1 - f)^{1/\alpha} \quad (5.7),$$

$$a = 1 - (1 - f)^{1/\alpha} - f^{1/\alpha} \quad (5.8),$$

$$e = (f - b)/a \quad (5.9),$$

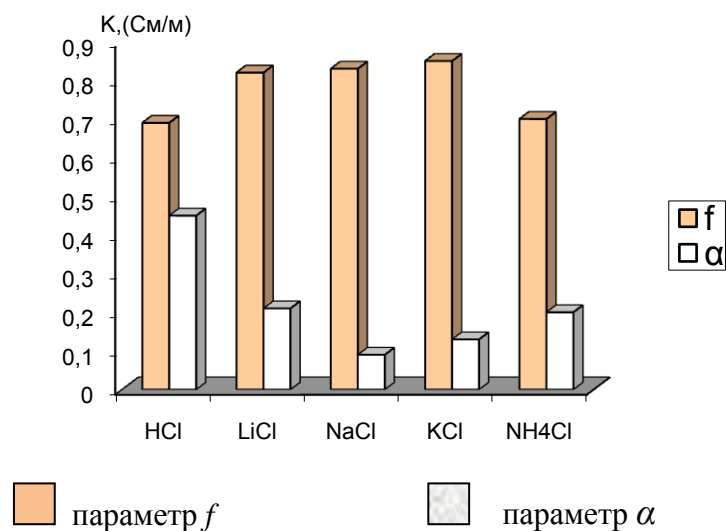
$$d = 1 - (f - b)/a. \quad (5.10).$$

Структурні параметри двофазної моделі провідності відображають об'ємну частку гелевої фази f та взаємне розташування провідних фаз гелю і розчину α в набряклому полімері відповідно [28, 30, 33]. Параметр α змінюється від -1 до +1: $\alpha = 1$ відповідає паралельному розташуванню фаз щодо транспортної осі, $\alpha = -1$ - послідовному, $\alpha \rightarrow 0$ - хаотичному.

Авторам [123] вдалося розробити метод, що дозволяє на основі однієї концентраційної залежності - електропровідності смоли, розрахувати всю сукупність модельних параметрів a , b , c , d , e , f , α . Знайдені за допомогою розробленої в [230] комп'ютерної програми параметри розширеної трьохпровідної моделі для смоли КУ-2 в різних іонних формах представлені у вигляді гістограм на рис.5.11.

Аналіз параметрів f та α (рис.5.11а) показує, що смола в K^+ - та Na^+ -формі має ідентичну структуру: практично однакове співвідношення об'ємних часток фаз гелю та розчину (параметр f близько 0,85) і подібне, близьке до хаотичного, взаємне розташування провідних фаз (параметр α менше 0,15). Перехід смоли в Li^+ - форму супроводжується зростанням ступеня впорядкованості провідних фаз, що свідчить про збільшення параметру α до 0,2. Це обумовлено значним зростанням гідратної ємності смоли в результаті посиленої структурируючої дії, яку надає іон Li^+ на найближчі молекули води.

Перехід іоніту в протонну форму супроводжується зменшенням об'ємної частки гелевої фази та збільшенням об'ємної частки рівноважного розчину. У цьому випадку відбувається подальша впорядкованість структури смоли (зростання параметру) в результаті формування в набряклому полімері додаткових ділянок із паралельним з'єднанням фаз гелю та розчину.



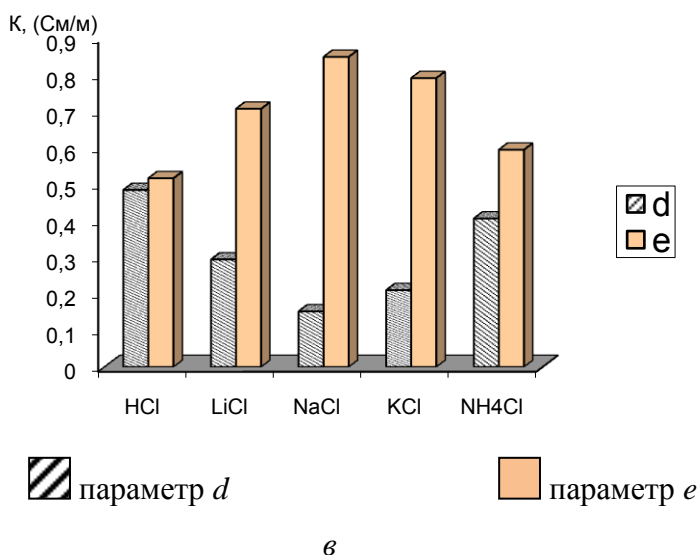
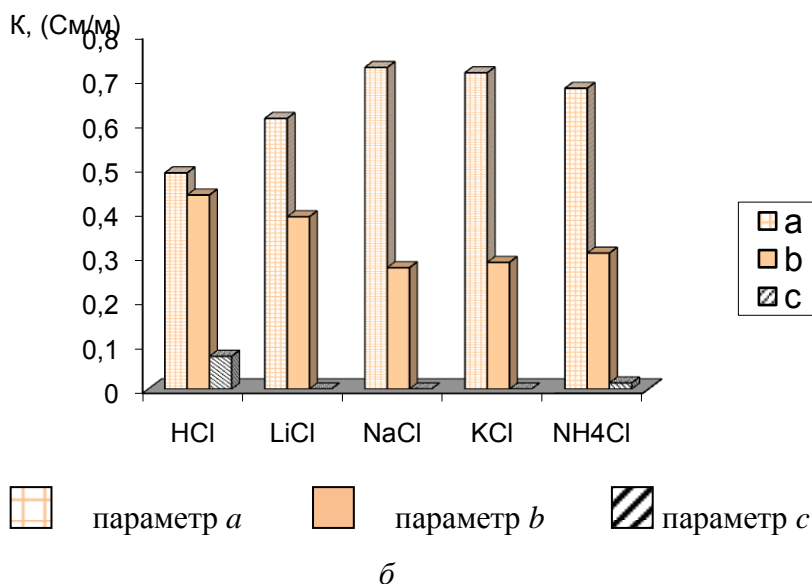


Рис. 5.11 - Модельні параметри для смоли КУ-2 в різній іонній формі

Параметри a , b , c , d і e , що характеризують шлях протікання струму через структурні фрагменти набряклого полімеру, доповнюють інформацію про його внутрішню структуру. На рис. 5.11б представлені значення параметрів трьохпроводної моделі (a , b , c) смоли КУ-2 різної іонної форми. З малюнка видно, що незалежно від природи протиіону, основна частка струму переноситься через канал із послідовним розташуванням фаз гелю та розчину (параметр a). Перехід смоли із однієї іонної форми в іншу супроводжується перерозподілом напрямів струму в іоніті. У той же час для іонообмінних мембран, в тому числі і виготовлених на основі смоли КУ-2, встановлено, що основна частка струму (приблизно 60%) переноситься каналом чистого гелю (параметр b) і практично не

залежить від природи полімерної матриці та питомої вологості мембрани [124].

Необхідно відзначити, що гранула іоніту в сольовій формі практично не має наскрізних пор, заповнених рівноважним розчином. Частка струму, що протікає через канал c , мізерно мала для смоли в сольових формах (рис. 5.11б). Перехід смоли в протонну форму супроводжується формуванням в структурі полімеру каналу, заповненого рівноважним розчином, в результаті зменшення об'ємної частки гелевої фази (рис. 5.11а) і, як наслідок, зростанням об'ємної частки розчину. Однак частка струму, що проходить через канал c , і в цьому випадку не перевищує 0,1.

На рис. 5.11в показано вплив природи протиіону на співвідношення провідності розчином (параметр d) і гелем (параметр e) в змішаному каналі a . Як видно із рисунку, в разі сольових форм іоніту у випадку послідовного з'єднання провідних фаз переважає перенос струму гелем (параметр e становить 0,7-0,8), в той час як для смоли в протонній формі частки струму, що протікає через гель та розчин в змішаному каналі, практично однакові. Особливий характер розподілу струму по провідних каналах в цьому випадку, мабуть, пов'язаний із естафетним механізмом перенесення протону, як в розчині, так і в іонообміннику.

Аналіз модельних параметрів для смоли КУ-2 в NH_4^+ -формі (рис. 5.11а-в) свідчить про те, що вони займають проміжне положення між параметрами смоли в сольовій та протонній формах. Це обумовлено гідролізом NH_4Cl , в результаті чого смола знаходиться в змішаній NH_4^+ - і H^+ -формі.

Виконаний аналіз параметрів розширеної трьохпровідної моделі провідності іонообмінної смоли КУ-2 в різній іонній формі показав, що, незалежно від природи протиіона, основна частка струму в іоніті переноситься через канал з послідовним розташуванням провідних фаз гелю та розчину. Виявлені відмінності в модельних параметрах для смоли в сольовій та протонній формі, пов'язані з особливим механізмом перенесення протону, підтверджують адекватність застосованого підходу для оцінки впливу природи протиіону на перенесення струму через структурні фрагменти сульфокатіонітової смоли. Проміжне

положення параметрів для смоли в NH_4^+ -формі пов'язане з частковим переходом смоли в H^+ -форму через гідроліз NH_4Cl .

5.5. Принципова технологічна схема очищення стічних та шахтних вод природними сорбентами з використанням електродіалізу із міжмембранним наповненням КУ-2

Переваги пропонованого способу очевидні. Він не вимагає спеціального створення нової системи сорбційного типу, а передбачає використання будь-якої діючої установки (рис. 5.12.).

Недоліком методів іонообмінного корегування мінерального складу шахтних та стічних вод, які існують на даний час, є невисока робоча обмінна ємність іонообмінного матеріалу, що призводить до зменшення корисної тривалості фільтроциклу, збільшення часу регенерації іонообмінників, росту витрати води на власні потреби і, як наслідок - до підвищення собівартості іонообмінного очищення води.

Нами пропонується комбінована технологічна схема (рис. 5.12.) очищення стічних та сильно мінералізованих шахтних вод із використанням високих селективних сорбційних здатностей природних сорбентів для поглинання основних забрудників та з подальшим знесоленням методом електродіалізу з міжмембранною засипкою КУ-2.

Забруднена вода подається у відстійник (В-1) для осадження грубозернистих включень. Після освітлення насосом Н-1 вода подається в мішалку в яку через ваговий дозатор (ВД) засипається природний сорбент певного гранулометричного складу. Для однорідності розподілу сорбенту та інтенсифікації процесу сорбції мішалка працює 5-10 хв. з числом обертів 250-300 об/хв. Після цього суспензія подається у відстійник (В-2) в якій одночасно завантажується флокулянт (поліакриламід) з метою зменшення часу осадження твердої фракції сорбенту.

використання електродіалізної установки (ЕДУ), в якій для інтенсифікації процесу крім мембрани, катоду та аноду присутня засипка катіоніту марки КУ-2.

Безперервний процес очищення складається з таких стадій:

- іонний обмін, в процесі якого розчинені в воді іони-забрудники адсорбуються на зернах катіоніту у відповідності умов термодинамічної рівноваги та масоперенесення;

- безперервне відведення іонів через шар іоніту і іоноселективні мембрани;

- безперервна регенерація іоніта іонами водню і гідроксиду, отриманими в результаті електролізу молекул води під дією постійного струму.

Пропозиції щодо організації очищення шахтних вод із допомогою електродіалізу передані ТзОВ «Проектний центр гірничо-хімічної промисловості», що підтверджується відповідним актом (Додаток Д). Матеріали дисертації будуть використані для розроблення вихідних даних на проектування установки очищення шахтних вод шахти «Великомостівська». Продуктивність установки складе $720 \text{ м}^3/\text{добу}$. Очікуваний економічний ефект від впровадження установки, розрахований відділом кошторисів ТзОВ «Проектний центр гірничо-хімічної промисловості», складе 1 млн 370 тис.грн в рік.

5.6. Висновки та узагальнення до 5 розділу

Аналізом існуючої інформації щодо перспектив опріснення стічних та шахтних вод із використанням електродіалізу встановлено, що електродіаліз є одним із головних методів мембранних технологій - це комбінований метод, в якому суміщаються процеси електролізу та діалізу. Використання у електродіалізі міжмембранних прокладок із електроізоляційних матеріалів дозволяє суттєвого збільшити падіння напруги та зменшити робочу поверхню мембран.

Дослідження електропровідності іонообмінної смоли КУ-2 як міжмембранної засипки в системах «іонообмінна смола – розчин NaCl» та «іонообмінна смола – розчин NH_4Cl » дозволили встановити значення концентрацій ізопровідного розчину, значення опорів та констант комірок із іонообмінною смолою, насиченою ізопровідним розчином, побудувати графіки залежності питомої

електропровідності іоніту після центрифугування від концентрації досліджуваних розчинів. Отримані дані можуть бути використані для розрахунку процесу електродіалізу у досліджуваних системах із використанням міжмембранної засипки іонітом КУ – 2.

Виконаний аналіз параметрів розширеної трьохпровідної моделі провідності іонообмінної смоли КУ-2 в різній іонній формі показав, що, незалежно від природи протиіона, основна частка струму в іоніті переноситься через канал із послідовним розташуванням провідних фаз гелю та розчину. Виявлені відмінності в модельних параметрах для смоли в сольовій та протонній формі, пов'язані із особливим механізмом перенесення протону, підтверджують адекватність застосованого підходу для оцінки впливу природи протиіону на перенесення струму через структурні фрагменти сульфокатіонітової смоли. Проміжне положення параметрів для смоли в NH_4^+ -формі пов'язане з частковим переходом смоли в H^+ -форму через гідроліз NH_4Cl .

Запропонована ефективна технологічна схема демінералізації стічних та шахтних вод із застосуванням електродіалізу із міжмембранною засипкою іонітом.

Приведена у розділі інформація знайшла своє повне відображення у публікаціях [186,187].

ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційної роботи розв'язано актуальне науково-практичне завдання підвищення рівня екологічної безпеки гідросфери шляхом удосконалення процесів очищення стічних та шахтних вод від забруднень адсорбцією їх природними сорбентами та процесів обезсолювання із застосуванням електродіалізу.

Основні наукові та практичні результати роботи полягають у наступному:

1. Аналіз екологічної небезпеки від забруднення гідросфери стічними та шахтними водами показав, що практично всі поверхневі та значна частина підземних водних ресурсів, особливо в районах розташування потужних промислових комплексів, відчувають антропогенний вплив, що підтверджується щорічним зростанням об'ємів скиду умовно та нормативно очищених стічних вод та збільшенням об'ємів забруднень гідросфери шахтними водами.

2. Дослідженнями характеристик розподілу діаметру пор природних та модифікованих сорбентів встановлено, що в основному радіус мікропор природних сорбентів знаходиться в діапазоні 1,8...2,5 нм – мікропор та перехідних пор - 2,5...5,0 нм., що підтверджує обґрунтування селективності адсорбції забруднень із стічних вод. Доведено, що внутрішньодифузійні масообмінні процеси проходять в області розмірів пор природних та модифікованих сорбентів, характерних для перехідних.

3. Дослідження методів прогнозування сорбційних процесів із використанням природних сорбентів дозволили встановити залежність коефіцієнтів масовіддачі β від числа обертів n , що дозволяє оцінити значення коефіцієнта масовіддачі в процесі адсорбції на дрібнодисперсній фракції сорбенту, що протікає в зовнішньодифузійній області.

4. Встановлено зростання степеня сорбції іонів стронцію (до 90%) композиційним сорбентом на основі модифікованих оксидом титану бентонітових порід Язівського родовища та монтморилоніту Дашуківського родовища у співвідношенні 1:1. Доведено, що максимальна ступінь інтенсифікації відповідає внутрішньодифузійному режиму, тому залежність критерію Шервуда від

гідродинамічних режимів перемішування дозволяє прогнозувати інтенсивність сорбційних процесів в динамічних умовах і може бути використана для оцінки β .

5. Встановлено, що використання ПАА для інтенсифікації відділення відпрацьованого сорбенту від очищених стоків за меншого співвідношення сорбент : стічна вода (1:10) в порівнянні з системою, без використання ПАА (1:20), дозволяє досягти в 1,5 - 2 рази швидшого осадження сорбенту.

6. Досліджена електропровідність іонообмінної смоли КУ-2 як міжмембранної засипки електродіалізерів в системах «іонообмінна смола – розчин NaCl» та «іонообмінна смола – розчин NH₄Cl» та встановлені значення концентрацій ізопрвідного розчину, значення опорів та констант комірок із іонообмінною смолою, насиченою ізопрвідним розчином, побудовані графіки залежності питомої електропровідності іоніту після центрифугування від концентрації досліджуваних розчинів.

7. Аналіз параметрів розширеної трьохпровідної моделі провідності іонообмінної смоли КУ-2 в різній іонній формі показав, що, незалежно від природи протиіона, основна частка струму в іоніті переноситься через канал з послідовним розташуванням провідних фаз гелю та розчину.

8. Розроблена ефективна технологічна схема демінералізації стічних та шахтних вод із застосуванням електродіалізу із міжмембранною засипкою іонітом. Результати дисертації передані для впровадження у ТзОВ «Проектний центр гірничо-хімічної промисловості». Очікуваний економічний ефект від впровадження установки очищення шахтних вод шахти «Великомостівська» продуктивністю 720 м³/добу, розрахований відділом кошторисів ТзОВ «Проектний центр гірничо-хімічної промисловості», складе 1 млн 370 тис.грн в рік.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2014 році. – К.: Міністерство екології та природних ресурсів України, ФОР Грінв Д.С. – 2016. – 350 с. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.menr.gov.ua/docs/activity-dopovidi/NacDopovid2014.pdf>.
2. Стан мінерально-сировинної бази України. Державна служба геології та надр України. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.geo.gov.ua/storinka/stan-mineralno-syrovynnoyi-bazy-ukrayiny>.
3. Яцик А.В. Екологічна ситуація в Україні і шляхи її поліпшення / А.В. Яцик. – К. : Оріяни, 2003. – 84 с.
4. Драгинский В.Л. Коагуляция в технологии очистки природных вод / В. Л. Драгинский, Л. П. Алексеева, С. В. Гетманцев. – М. : Научное издание, 2005. – 576 с.
5. Березуцкий В.В. Проблемы очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / В.В. Березуцкий, Д.Л. Донской, Г. В. Слепцов // Машиностроитель. – 1996. – №6. – С. 22-23
6. Леськів Г.З. Очищення стічних вод від барвників шляхом адсорбції на природних сорбентах : дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01 / Леськів Галина Зіновіївна. – Львів, 2008. – 126 с.
7. Филипчук В.Л. Природоохоронні системи очистки та використання багатокомпонентних стічних вод із важкими металами : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук : спец. 21.06.01 “Екологічна безпека” / В. Л. Филипчук. – Донецьк, 2008. – 35 с.
8. Solodovnik T.V. Application of chitincontaining sorbents for the treatment of water solution//Abstracts of NATO advanced research workshop: “Combined and hybrid adsorbents: fundamentals and applications”, Kiev, Ukraine. –2005. – P. 27
9. Остроумов С.А. Загрязнение, самоочищение и восстановление водных экосистем / С.А. Остроумов. – М. : МАКС Пресс, 2005. – 100 с.

10. Бочкарев Г.Р. Интенсификация коагуляционной очистки высокоцветных вод / Г.Р. Бочкарев, П.В. Курбатов, С.А. Кондратьев // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – январь-февраль 2003. – №1. – С. 35-39.
11. Микитин А. М. Некоторые аспекты очистки маломутных высокоцветных вод / А. М. Микитин, П. В. Курбатов // Водоснабжение и санитарная техника. – М., 1999. – №3. – С 56-60.
12. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1982. – 448 с.
13. Мітченко А.О. Вдосконалення сорбційних технологій видалення гумінових речовин із води для раціонального використання водних ресурсів : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 21.06.01 “Екологічна безпека” / А.О. Мітченко. – К., 2004. – 20 с.
14. Кульский Л.А. Основы химии и технологии воды. Киев: Наук, думка, 1991. Т.15, №1. Заявка 18495 Японии, 1986, МКИ С 02 F 01/76. Бондарь В.В., Пономарев В.В., Гребенюк В.Д. // Химия и технология воды. - 1986. – 8, №4. – С. 15-18.
15. Высоцкая К.А. Применение радиационной обработки для обесцвечивания сточных вод содержащих красители / К.А. Высоцкая, Л.Н. Бортун // Химия и технология воды. – 1993. – Т.15. – №11-12. – С.158-177.
16. Солодовник Т.В. Сорбция растворимых красителей на хитинсодержащих материалов / Т.В. Солодовник, В.И. Унрод // Химия и технология воды. – 2003. – Т.25. – №4. – С.342 -350.
17. Вредные вещества в окружающей среде. Элементы V - VIII групп ПСЭ и их неорганические соединения / [Л. А. Аликбаева и др.]. – С.-П. : НПО "Профессионал", 2005. – 452 с.
18. Дульнева Т.Ю. Очистка воды от красителей керамическими мембранами модифицированными глинистыми минералами / Т.Ю. Дульнева, В.В. Кучерук // Химия и технология воды. – 2005. – Т.27.- №5. – С. 496-504.

19. Ягольник С.Г. Дослідження адсорбційної здатності активованого цеоліту з врахуванням ККМ прямих барвників / С.Г. Ягольник, В.В. Кочубей, В.І. Троцький // Наукові праці Одеська національна академія харчових технологій. – Вип. 28. – Т. 2. – С. 41-42.
20. Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / Б.Е. Рябчиков. – М. : ДеЛипринт, 2004. – 301 с.
21. Терентьев В.И. Биотехнология очистки воды : в 2-х ч. 1 / В.И. Терентьев, Н. М. Павловец. – СПб. : Гуманистика, 2003. – 270 с.
22. Авраменко Н.Л. Еколого-економічна оцінка ефективності технології промислового водоочищення (на прикладі ЦПВ) : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 21.06.01 "Екологічна безпека" / Н. Л. Авраменко. – К., 2005. – 20 с.
23. Гомеля М.Д. Створення нових ресурсозберігаючих технологій кондиціонування та очищення води для промислових систем водокористування : дис. доктора техн. наук : 21.06.01 / Гомеля Микола Дмитрович. – К., 2003. – 446 с.
24. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды / А.Д. Смирнов. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.
25. Кульский Л.А. Основы химии и технологии воды / Л. А. Кульский. – Киев: Наукова Думка, 1991. – 564 с.
26. Гомеля И.Н. Натрий-катионное умягчение воды в присутствии ионов железа / И.Н. Гомеля, Ю.А. Омельчук, В.М. Радовенчик // Вісник національного технічного університету України «КПІ», Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2008. – №1(1). – С. 67—70.
27. Найденко В.В. Технология очистки промышленных сточных вод. Электродиализ. / В.В. Найденко, Л.Н. Губанов, В.И. Чернышева // – Горький: ГИСИ, 1980. – 36с.
28. Gnusin N.P., Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A. Transport structural parameters to characterize ion exchange membranes // J. Membr. Sci. 2004. V. 243. P. 301-310.

29. Гнусин Н.П., Демина О.А. Моделирование переноса в электродиализных системах // Теор. основы хим. технол. 2006. Т. 40. № 1. С.
30. Гнусин Н.П., Демина О.А., Березина Н.П., Кононенко Н.А. Моделирование электромассопереноса на основе транспортно-структурных характеристик ионообменных мембран // Теор. основы хим. технол. 2004. – Т. 38. № 4. – С. 419-424.
31. Балданова Д.М., Танганов Б.Б. Плазменно-гидродинамическая концепция состояния ионов в растворах электролитов в оценке некоторых свойств. М.: Изд-во РАЕ, 2012. – 503 с.
32. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен / Ю.А. Кокотов. – Л., 1980, Химическая энциклопедия в 5 т. – М., 1990. – Т. 2.
33. Заболоцкий В.И. Перенос ионов в мембранах / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко. – М.: Наука, 1996. – 392 с.
34. Когановский А.М. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, Н.Г. Рода // – Ленинград: Химия. – 1990. – 256 с.
35. Кичкирук О.Ю. Залежність сорбційних властивостей кремнеземних адсорбентів щодо катіонів металів від рН розчинів / О.Ю. Кичкирук, Н.В. Кусяк, В.А. Тьортих // Магістеріум. Хімічні науки. – 2008. – вип. 33. – С. 16-18.
36. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов / Ю.И. Тарасевич. – К. : Наук. думка, 1988. – 248 с.
37. Соколов В.Н. Микромир глинистых пород / В.Н. Соколов. Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 3. – С. 56-64.
38. Парфим Г. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. / Г. Парфим, К. Рочестер – перевод с английского Б.Н. Тарасевича. – М.: Мир. – 1986. – 487 с.
39. Овчаренко Ф.Д. Дисперсные минералы в огнетушащих композициях / Ф.Д. Овчаренко, З.Э. Суюнова, Ю.Н. Теодорович // – К.: Наукова думка. – 1984. – 160 с.

40. Троцький В.І. Адсорбція стічних вод хімічно-активованими цеолітами / В.І. Троцький, Я.М. Ханик, С.Г. Ягольник // Науковий вісник: “Збірник науково-технічних праць”. Вип.14.4. – Львів: УДЛТУ, 2004. – С. 265-268.

41. Троцький В.І. Використання хімічно – активованих цеолітів для поглинання високомолекулярних органічних сполук / В.І. Троцький, Я.М. Ханик, С.Г. Ягольник // Збірник тез II всеукраїнської науково-практичної конференції „Біотехнологія. Освіта. Наука.”: Львів, 6-8 жовтня 2004р. – С. 76.

42. Ханик Я.М. Адсорбційне очищення стічних вод хімічно-активованими природними цеолітами / Я.М. Ханик, В.І. Троцький, С.Г. Ягольник // Праці III –ої науково-технічної конференції “Поступ в нафтопереробній та нафтохімічній промисловості”: Львів, 14-16 вересня 2004 р. – С. 201 – 202.

43. Ягольник С. Г. Використання активованих цеолітів для поглинання прямих барвників з стічних вод / С.Г. Ягольник // Праці 1-ої всеукраїнської конференції студентів, аспірантів і молодих вчених з хімії та хімічної технології.: Львів. – 2006. – С. 43.

44. Вайда М.С. Комплексная переработка цеолитового сырья / М.С. Вайда, В.А. Ларин, М.С. Малеваный и др. // Хим.промышленность. – 1992. –№5. – С. 25-28.

45. Гумницький Я.М. Кінетичні особливості фізичної активації цеолітів у млині самоподрібнення "Аерофол" / Я.М. Гумницький, М.С. Мальований, В.А. Ларін //Хім.промисловість України. – 1999. – №3. – С.41-45.

46. Родзивишова И.С. Расчет адсорбционных равновесий в бинарных растворах карбонатных кислот на цеолитах / И.С. Родзивишова, М.М. Рахлевская, Т.О. Рябухова // Физическая химия. – №2. – 1991. – С. 494-495.

47. Чорний О.Ю. Адсорбційна характеристика іонообмінних форм цеоліту типу А / О.Ю. Чорний, Л.М. Квітковський // Вісник ЛПІ. – 1995. – №276. – С. 76-79.

48. Мацієвська О. О. Використання цеолітів Карпатських родовищ у процесах очищення питної води від амонійного азоту : автореф. дис. на здобуття

наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 21.00.08 "Техногенна безпека України" / О. О. Мацієвська. – Івано-Франківськ, 1998. – 20 с.

49. Шнерх С.С. Кінетика процесу очищення води від катіонів амонію цеолітами карпатських родовищ / С.С. Шнерх, І.А. Тихонова, О.О. Мацієвська // Сучасні проблеми водопостачання та знешкодження стічних вод : укр.-польськ. наук.-техн. конф., 1996 р. : тези доп. – Львів, 1996. – С. 63-73.

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

51. Дмитрієв Є.І. Легкосуспендовані кристалічні комплексні добрива. Технологічні аспекти синтезу / Є.І. Дмитрієв, С.В. Вакал, М.С. Мальований //Хімічна промисловість України. – 2003. – №3. – С. 6-8.

52. Манк В.В. Про можливість використання природних дисперсних мінералів для відбілювання соняшникової олії / В.В. Манк, І.І. Марцін, Л.В. Фіалковська // Хімічна промисловість України. – 1997. – № 4. – С. 30-33.

53. Третинник В.Ю. Природные дисперсные минералы Украины и перспективы их использования в технологии водоочистки / В.Ю. Третинник // Химия и технология воды. – Т.20. – 1998. – №2. – С. 183-189.

54. Манк В. Методи збільшення обмінної ємності природних дисперсних сорбентів для застосування їх в технологіях очищення промислових стоків та в харчових технологіях / В. Манк, І. Марцін, М. Мальований, М. Санніков // Труды научно-технической конференции “Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов”. – Т.3. – Щелкино. – 2000. – С.656-657.

55. Мальований М.С. Використання модифікованих природних дисперсних сорбентів для утилізації відходів хімічної промисловості / М.С. Мальований, М.І. Санніков, З.С. Одноріг // Вісник Українського Будинку економічних та науково-технічних знань. – 1999. – № 4. – С. 84-87.

56. Наконечний А.Й. Моніторинг навколишнього середовища ряду регіонів України та застосування природних сорбентів для покращання

екологічної ситуації : дис. ... канд. хім. наук : 21.06.01 /Наконечний Йосип Йосипович. – Чернівці, 2000. – 213 с.

57. M. Maliovanu Experience of using natural dispersiblis adsorbents of Ukraine for cleaning industrial drains/ M.Maliovanu, Y.Gumnitsky, M.Sannikov // Konferenciya “Mikrozanieczyszczenia w srodowisku w swietle przepisow unii europejskiej”. – Ustron. – 2000. – P.90-93.

58. Мальований М.С. Технологічні аспекти кислотного модифікування природних бентонітів / М.С. Мальований, М.І. Санніков // Сборн.научн.тр.Международ.научн.-техн. конф. «Современные проблемы. – С.15-18.

59. Faghihian H. The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and strontium from nuclear wastewater and Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} from municipal wastewater / H. Faghihian, M. Ghannadi Marageh, H. Kazemian. Applied Radiation and Isotopes. – 1999. – Vol. 50. – P. 655–660.

60. Ягольник С.Г. Дослідження сорбції прямого зеленого барвника на комплексно активованому клиноптилоліті / С.Г. Ягольник, В.В. Кочубей, В.І. Троцький, Я.М. Ханік // Праці III-ої науково-технічної конференції з технології неорганічних речовин: Дніпропетровськ. – 2006 р. – С. 213.

61. Ягольник С.Г. Адсорбційне очищення стоків від барвників активованими клиноптилолітами / С.Г. Ягольник, В.І. Троцький // Праці V –ої міжнародної науково – практичної конференції „Ресурси природних вод Карпатського регіону”.: Львів, травень 2006. – С. 221-224.

62. Ягольник С.Г. Очищення стічних вод від прямих барвників активованим клиноптилолітом : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : 21.06.01 “Екологічна безпека” / С.Г. Ягольник. – Львів, 2008. – 20 с.

63. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Наукова думка, Киев, 1987. –830 с.

64. Иониты в химической технологии / Под ред. Б. П. Никольского. – Л.: Химия, 1982. – 416 с.

65. Мамченко А.В. Обессаливание воды ионитами [Текст] / А.В. Мамченко, Т.И. Якимова, В.Г. Кривдик и др. // Химия и технология воды. – 1989. – Т. 11, №11.– С. 990–1011.
66. Монгайт И.Л. Очистка шахтных вод / И.Л. Монгайт, К.Д. Текиниди, Г.И. Николадзе. – М.: Недра, 1978. – 173 с.
67. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. / А. Аширов. – Л.: Химия, 1983. – 295 с.
68. Яковлев С.В. Технология электрохимического очищения воды / С.В. Яковлев, И.Г. Краснобородко, В.М. Рогов // – Л.: Стройиздат, Ленингр. от, 1987. – 312 с.
69. Гребенюк В. Д. Электрохимическая очистка воды / В.Д. Гребенюк, Л.Х. Жигинас // Химия и технология воды. – 1998. – 20, № 3. – С. 152-163.
70. Когановский Л.М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод / Л.М. Когановский. - Киев: Наукова думка, 1983. – 147 с.
71. Гуляева Е.С., Беренгартен М.Г. Электродиализное разделение и концентрирование как способ реализации безотходной электромембранной технологии очистки сточных вод. Сборник тезисов Конкурса проектов молодых ученых в рамках Международной химической ассамблеи ICA-2010, 28 сентября, 2010. – С. 32-33
72. Джалилов М.Ф. Малоотходная технологическая схема обессаливания воды [Текст] / М.Ф. Джалилов, А.М. Кулиев, Э.А. Сафиев и др. // Химия и технология воды. – 1992. – Т.14, №2. – С. 140–147.
73. Карлин Ю.В. Электродиализное разделение Na^+ и Cl^- в импульсном токовом режиме / Ю.В.Карлин. – Электрохимия. – 1995. – 31,№5. – С. 517-521.
74. Kin T. Materials Science of Syntetic Membranes ACS, Washington. 1985. – P.365-405.
75. Basta N. Use electrodialytic membranes for waste recovery / Chem. eng., 1986. – 93, № 5. – P. 42-43.

76. Высоцкий С.П. Влияние удельного потока ионов через мембраны электродиализных аппаратов на эффективность обессоливания воды /С.П. Высоцкий. – Электростанции. – 1978. – № 7. – С. 42-44.
77. Заболоцкий В.И., Березина Н.П., Никоненко В.В., Шапошник В.А., Цхай А.А. // Мембраны. Сер. Критические технологии. 1999. – С. 4.
78. Мазанко А.Ф., Камарьян Г.М., Ромашин О.П. Промышленный мембранный электролиз. / А.Ф. Мазанко, Г.М. Камарьян, О.П. Ромашин // – М.: Химия, 1989. – 237 с.
79. Гуляева К.С., Береигартеп М.Г. Электромембранные методы в экологии. Проблемы и пути их решения. Материалы XLVIII Международной научной конференции «Студент и научно-технический прогресс», Новосибирск, 10-14 апреля, 2010. – С. 220.
80. Ялова А.Я. и др. Использование электродиализа для обработки регенерационных стоков водоподготовительных установок // Тепло-энергетика. – 1986. – № 12. – С. 45-60.
81. Кирдун В.А. Применение электродиализа в оборотных системах водоснабжения. В кн.: Замкнутые и оборотные системы водоснабжения / Сб. науч. трудов ВНИИ ВОДГЕО. – М., 1986. – С. 33-35.
82. Шапошник В.А. Кинетика электродиализа. / В.А. Шапошников. – Воронеж: ВГУ – 1989. – С. 176.
83. Береигартеп М.Г., Гуляева Е.С. Электродиализ - перспективный метод разделения и концентрирования растворов. Всероссийский научно- практический журнал «Вода: химия и экология», ЛЬ7,2009г. – С. 12-17.
84. Рогов В.М. Электрохимическая технология изменения свойств воды / В.М. Рогов, В.Л. Филипчук. – Львов: Выща шк., 1989. – 128 с.
85. Черкасов С. Электродеионизация воды: теория и практика применения / С. Черкасов. – Энергослужба предприятия. – 2005. – № 4. – С. 21-26.
86. Пилипенко А.Т. Комплексная переработка шахтных вод / А.Т. Пилипенко, И.Т. Гороновский, В.Д. Гребенюк и др. // – Киев: Техника, 1987. – 183 с.

87. Кульский Л.А. Технологии очистки природных вод / Л.А. Кульский, П.П. Строкач. – Киев: Вища школа, 1981. – 326с.
88. Гуляева ЕС., Михирамов П.И., Береигартеп М.Г. Исследование процесса обессоливания и концентрирования растворов солей при электродиализе. Сборник трудов VI международной научно-практической конференции «Экологические проблемы промышленных мегаполисов» / Под ред. Д.А. Баранова, А.А. Минаева, В.М. Клевлеева, В.В. Бирюкова, Д.В. Зубова, М.: МГУИЭ, 2009г. – С. 234-235.
89. Березина Н.П. Электротранспортные свойства, морфология и модельное описание мембран МФ-4СК, поверхностно-модифицированных полианилином / Березина Н.П., Кононенко Н.А., Филиппов А.Н., Шкирская С.А., Фалина И.В., Сычева А.А.-Р. // Электрохимия, 2010. – Т. 46. – С. 515-524.
90. Кубасов В.Л. Основы электрохимии / В.Л. Кубасов, С.А. Зарецкий. – М.: Химия, 1985. – 168 с.
91. Пляцук Л. Д. Вплив техногенних об'єктів на гідросферу як фактор екологічного ризику / Л. Д. Пляцук, О. А. Бурла // Екологічна безпека. – 2008. – № 2. – С. 40-43.
92. Запольський А.К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод./ А.К. Запольський, І.М. Клименко, В.І. Астерелін та інші // – К.: Лібра, 2000. – 552 с.
93. Высоцкий С.П. Влияние напряжения и скорости потока на перенос ионов в электродиализаторе / С.П. Высоцкий, С.Н. Копылова // Химия и технология воды. – 1987. – Т.3, №4. – С.317 - 321.
94. Рудобашта С. П. Массоперенос в системах с твердой фазой / С. П. Рудобашта. – М. : Химия, 1980. – 248 с.
95. Дубяга В.П. Мембранные технологии для охраны окружающей среды и водоподготовки [Текст] / В.П. Дубяга, А.А. Поворов // ВИНТИ РАН, Информационно-аналитический журнал «Мембраны». – 2002. – № 13. – с.3-10.
96. Манк В.В. Адсорбційне очищення і регенерація трансформаторних масел природними дисперсними мінералами / В.В. Манк, І.І. Марцін, В.Б.

Абрамов, В.О. Могуленко // Хімічна промисловість України. – 1997. – № 4. – С. 25-30.

97. Equilibrium and Kinetic Studies of the Adsorption of Zn(II) Ions onto Natural and Activated Kaolinites / Ali Riza Kul, Necla Caliskan // Adsorption Science & Technology. – February 2009. – Volume 27, Number 1. – PP. 85— 05.

98. Большанина С.Б. Особливості фільтраційних процесів в технології адсорбційного доочищення модельних розчинів від заліза загального / С.Б. Большанина, В.Д. Дудченко // XVIII междунар. научно-технич. конф. [“ Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов ”], (Бердянск, 7 - 11 июня 2010 г.) : сб. науч. трудов / под ред. В. Ф. Костенко, А. И. Абрамовича : в 2-х т. 2. – Х. : УкрВОДГЕО, 2010. – С. 286.

99. Брык М.Т. Мембранная технология в пищевой промышленности [Текст] / М.Т. Брык, В.Н. Голубев, А.П. Чагаровский. – К.: «Урожай», 1991. – 224 с.

100. Эпоян С.М. Анализ существующих методов очистки сточных вод молокозаводов / С.М. Эпоян, Н.С. Горбань, С.С. Фомин // Науковий вісник будівництва. – Харків : ХДТУБА, ХОТВ АБУ, 2010. – №. 57. – С. 393-398.

101. Gorindan K.R., Nazayanan P.K. Bench scale studies of demineralisation by electro dialysis. Proc. 7th Int. Symp. Fresh Water Sea. Amsterdam, 1980, №2, Athens, 1980. – P. 59.

102. Shaposhnik V.A., Kuzminykh V.A., Grigorchuk O.V., Vasil'eva V.I. // J. Membrane Science. – 1997. – V. 133. – P. 27-37.

103. Пономарев М.И. Опреснение воды электродиализом в импульсном режиме / М.И. Пономарев, О.Р. Шендрик, В.Д. Гребенюк и др. // Химия и технология воды. – 1989. – 11, № 1. – С. 58.

104. Запольський А.К. Водопостачання, водовідведення та якість води / А.К. Запольський. – К.: Вища школа, 2005. – 671 с.

105. Справочник по свойствам, методам анализа и очистки воды. //Торновский И.Т., Кульский Л.А., Когановский А.М., Шевченко М.А.. В 2-х ч. (Под общ. ред. Пилипенко А.Т.). – К., Наукова думка, 1980.
106. Шевченко М.А., Лизунов В.В. Технология обработки воды / М.А. Шевченко, В.В. Лизунов. – К., Будівельник, 1980. – 116 с.
107. Химический энциклопедический словарь / гл. ред. Кнунянц И.Л. – М.: Советская энциклопедия, 1983. – С. 366.
108. Глосарій термінів з хімії // Й. Опейда, О. Швайка. Ін-т фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Донецький національний університет. – Донецьк Вебер, 2008. – 758 с. — [ISBN 978-966-335-206-0](https://doi.org/10.15663/978-966-335-206-0)
109. www.plasma.com.ua/ua/chemistry/chemistry/cation_exchangers.html
110. Углянская В.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Т.А., Чикин Г.А. Состояние воды в ионообменных материалах. Катионит КУ-2-8 в форме щелочных и щелочно-земельных элементов // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. №6. С.1637-1642.
111. www.chemimpex.net/index.php/ios/ios-azot/azot.../ku-2-8
112. www.plasma.com.ua/ua/chemistry/chemistry/ammonium_chloride.html
113. www.himiksam.com.ua/uk/a-110/амоній-хлористий-осч
114. Кульський Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. /АН УССР, ИКХХВ/, 3-е изд. перераб. и доп. – К., Наукова думка, 1980. – 563 с.
115. Накорчевська В.Ф. Хімія води: Конспект лекцій. - К.: КНУБА, 1998. - 65 с.
116. Даффа реакция — Меди // Химическая энциклопедия в 5 томах. – М.: Большая Российская Энциклопедия, 1990. – Т. 2. – 671 с.
117. Будіщев М.С. Електротехніка, електроніка та мікропроцесорна техніка. Підручник. / М.С. Будіщев. – Львів: Афіша, 2001. – 424 с.
118. Brayden D.J. Controlled release technologies for drug delivery. Drug Discovery Today. 2003. 8 (21): 976—78.

119. Основные пути совершенствования технологии водоподготовки в странах СНГ: [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.mediana-filter.ru/vodopodgotovka_technology.html.

120. Поляков А.М. Некоторые аспекты первапорационного разделения жидких смесей. Часть 1 [Текст] / А.М. Поляков. – ВИНТИРАН, Информационно-аналитический журнал «Мембраны». – 2004. – №4(24). – С.29-44.

121. ГОСТ 202555.1-89 Иониты. Метод определения статической обменной емкости.

122. ГОСТ 10898.1-84 Иониты. Методы определения влаги.

123. Гнусин Н.П., Демина О.А., Анникова Л.А. Метод расчета модельных параметров ионообменных смол / Н.П. Гнусин, О.А. Демина, Л.А. Анникова. – Электрохимия. 2009. Т. 45. № 4. С. 522-528.

124. Демина О.А., Кононенко Н.А., Фалина И.В. Новый подход к характеристике ионообменных мембран с помощью набора модельных параметров / О.А. Демина, Н.А. Кононенко, И.В. Фалина. – Мембраны и мембранные технологии. 2014. Т. 4. № 2. С. 83 – 94.

125. Мешкова-Клименко Н.А., Епоян С.М., Гомеля М.Д., Нездоймінов В.І., Чернишев В.М., Кашковський В.І., Кавіцька А.О., Смолін С.К., Євдокименко В.О. Інтенсифікація вод промислово-урбаністичних центрів. ІКХХВ ім. А.В. Думанського/ Київ, ТОВ „Ексклюзив” 2013. – 239 с.

126. В.В. Гончарук. Наука о воде. / В.В. Гончарук. – ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України. – Київ, Наукова думка, 2010. – 510 с.

127. Antos D. Dynamika preparatywnej kolumny chromatograficznej./ D. Antos // Praca doktorska. – Rzeszów. – 1997.

128. Семенишин Є.М. Експериментальне визначення коефіцієнтів дифузії на основі екстрагування з короткого шару / Є.М. Семенишин, В.І. Троцький, І.М. Петрушка, О.Р. Попович // Вісник НУ “Львівська політехніка” Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2002. – № 461. – С.259-262.

129. Petrus R., Wymiana masy w układzie „ciałj stale-ciecz” [Текст]/ Akselrud G., Gumnicki Y., Piantkowski W. – Rzeszow, 1998. – 365 p.

130. Петрушка І.М. Кінетика внутрішньодифузійної сорбції органічних розчинників природними сорбентами / І.М. Петрушка, М.С. Мальований, Я. М. Гумницький // «Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського». – №3(74). – 2012. – С. 131-134.

131. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии / А.Г. Касаткин - М.: Химия.- 1972.-784 с.

132. Рудобашта С.П. Кинетика массопередачи в системах с твердой фазой / С.П. Рудобашта. – М.: МИХМ. – 1976. – 93 с.

133. Рощина Т.М. Адсорбционные явления и поверхность / Т.М. Рощина, В.П. Передовой, Ф.Л. Ковш // Соросовский образовательный журнал. 1998. –№2. – С. 89–94.

134. Ahmad A., Sumathi S, Hameed B.H. Residual oil and suspended solid removal using natural adsorbents chitosan, bentonite and activated carbon: A comparative study/ et al. / A. Ahmad, S. Sumathi, B.Hameed //Chemical Engineering Journal. – №108. – 2005. – P. 179-185.

135. Петрушка І.М. Ефективні шляхи модифікування бентонітовмісних природних мінералів для інтенсифікації сорбційних процесів в системах «рідина-тверда фаза» / Петрушка І.М., Петрушка К.І. // 2-й Міжнародний конгрес «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування. Збірник матеріалів Національного університету «Львівська політехніка». – Львів. – «ЗУКЦ». – 19.09.2012. – С.143.

136. Брагинский Л.Н. Перемешивание в жидких средах / Л.Н. Брагинский, В.И. Богачев, В.М. Барабаш // – Ленинград: Химик, 1984. – 336 с.

137. Петрушка І.М. Забезпечення безпеки рідинного середовища природними дисперсними сорбентами / І.М. Петрушка, К.І. Петрушка // Стан природних ресурсів, перспективи їх збереження та відновлення: II Міжнародна науково-практична конференція, 11 – 13 жовтня 2012 р.: тези доповідей. – 2012. – С. 128.

138. Петрушка І.М. Перспективність використання природних сорбентів для забезпечення екологічної безпеки водноресурсного потенціалу держави / М.С. Мальований, І.М. Петрушка, Ю.О. Малик, К.І. Петрушка // Науковий вісник НЛТУ України. Збірник науково-технічних праць. – 2013. – № 23.4. – С. 68-75.

139. Мальований М.С. Використання гелевої моделі для дослідження кінетики адсорбції прямих барвників з стічних вод природними сорбентами / М.С. Мальований, І.М. Петрушка, К.І. Петрушка // Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. – Випуск 2(79). – 2013. – С.129-132.

140. Петрушка І.М. Характеристика розподілу діаметру пор природних та модифікованих сорбентів / І.М. Петрушка, О.Д. Тарасович, К.І. Петрушка // Науковий вісник НЛТУ України. Збірник науково-технічних праць. – 2013. – № 23.7. – С. 102-106.

141. Петрушка І.М. Перспективи застосування комплексних сорбентів на основі глобулярної форми вуглецю для очищення стічних вод / І.М. Петрушка, О.Д. Тарасович, К.І. Петрушка // Збірник матеріалів 3-го міжнародного конгресу «Захист навколишнього середовища, енергоощадність. Збалансоване природокористування». Національний університет «Львівська політехніка». Львів, 17- 19 вересня 2014р. – 2014. – С. 88.

142. Петрушка І.М. Комплексні сорбенти в природоохоронних технологіях / І.М. Петрушка, К.І. Петрушка //Збірник матеріалів 3-го міжнародного конгресу «Захист навколишнього середовища, енергоощадність. Збалансоване природокористування». Національний університет «Львівська політехніка». Львів, 17- 19 вересня 2014р. – 2014. – С. 95.

143. Петрушка І.М. Інтенсифікація сорбції цезію комплексними природними сорбентами з рідких радіоактивних середовищ / І.М. Петрушка, Ю.Й. Ятчишин, К.І. Петрушка // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2014. – №5/10 (71) – С. 47-51.

144. Петрушка І.М. Методи прогнозування сорбційних процесів з використанням природних сорбентів / І.М. Петрушка, М.С. Мальований, Ю.Й. Ятчишин, К.І. Петрушка // Наукові праці Одеської національної академії

харчових технологій. Міністерство освіти і науки України. – Одеса. – 2015. – № 47.-Том 1. – С. 48-52.

145. Петрушка І.М. Очищення цукровмісних розчинів від барвних речовин природними сорбентами / І. М. Петрушка, К.І. Петрушка // Цукор України. – №3(111). – 2015. – С. 13-17.

146. Петрушка І.М. Основи моделювання механізму сорбції забрудників з рідинних середовищ природними сорбентами / І.М. Петрушка, М.С. Мальований, К.І. Петрушка // Збірник наукових праць Вінницького політехнічного інституту. – “Екологія”, Україна. – 2015. – 80 с.

147. Петрушка І.М. Математичне моделювання ресурсозберігаючих технологій очищення стічних вод / І. М. Петрушка, М.С. Мальований , К.І. Петрушка // Сучасні проблеми інформатики в управлінні, економіці та освіті : XIV Міжнародний науковий семінар / за наук. ред. д.е.н., проф. М. М. Єрмошенка; Національна академія управління; Міжнародна академія інформатики. Київ – оз. Світязь. – К. : СІК ГРУП УКРАЇНА, 29 червня – 3 липня 2015 р. : тези доповідей. – 2015. – С. 210-213.

148. Петрушка І.М. Раціональне використання природно-ресурсного потенціалу для забезпечення екологічної безпеки водного середовища / І.М. Петрушка, О.І. Мороз, К.І. Петрушка // Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Регіон-2015: стратегія оптимального розвитку». – Харків. – 2015. – С. 286-288

149. Мальований М.С. Перспективи використання електродіалізу для очищення шахтних вод» / М.С. Мальований, К.І. Петрушка // Прикладні аспекти техногенно-екологічної безпеки: збірник матеріалів Міжнародної науково-практичної конференції / Національний університет цивільного захисту України. – Х.: НУЦЗУ – 2015. – С.129.

150. Malovanyu M. Determination of Electrical Conductivity of Ion Exchange Resins / M. Malovanyu, K. Petrushka // V Міжнародний молодіжного наукового форуму “Litteris et Artibus”, 26–28 листопада, 2015 р. : тези доповідей. – Україна, Львів: Видавництво Львівської політехніки. – 2015. – С. 454.

151. Шмандій В.М. Екологічна безпека – одна з основних складових національної безпеки держави / В.М. Шмандій, О.В. Шмандій // Екологічна безпека. – 2008. – Вип. 1. – С. 9-15.

152. Сокур М.І. Економічні аспекти екологічної безпеки (монографія) / М.І. Сокур, В.М. Шмандій, П.С. Гаврилов, К.О. Латишев, О.В. Харламова. – Кременчук: ПП Щербатих, 2011. – 200 с.

153. Інформація стосовно поводження з відходами та небезпечними хімічними речовинами [Електронний ресурс] / матеріали з сайту Міністерства охорони навколишнього природного середовища України. Режим доступу: <http://www.menr.gov.ua/content/article/7995>.

154. Пат. на корисну модель України МПК С02F 1/28. Спосіб очищення стічних вод від прямих барвників / Мальований М.С., Петрушка К.І., Петрушка І.М., Голодовська О.Я.; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». – № u201700842; заявл. 31.01.2017, №2723/ЗУ/17.

155. Зубков Р.М., Аверін Г.В. Енергетичні проблеми демінералізації шахтних вод // Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів / Збірка Доповідей I Міжнародної Наукової Конференції аспірантів та студентів. Т.1 - Донецьк: ДонНТУ, ДонНУ, 2002. - С. 90-91.

156. Баб'як О.С, Біленчук П.Д., Чирва Ю.О. Екологічне право України: Навчальний посібник. – К.: Атіка, 2000. – 216 с.

157. Очистка стоков и создание безотходных производств : [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://igooeg.ru/content/view/221/2/>

158. Шмандій В.М. Управління екологічною безпекою на регіональному рівні (теоретичні та практичні аспекти): дис... доктора техн. наук. : 21.06.01 / Володимир Михайлович Шмандій. – Харків., 2003. – 356 с.

159. Вишневський В.І. Річки і водойми України. Стан і використання / В.І. Вишневський. – К.: Віпол, 2000. – 376 с.

160. Заверуха Н.М. Основи екології / Заверуха Н.М., Серебряков В.В., Скида Ю.А. – К.: Каравела, 2006. – 368 с.

161. Мала гірнича енциклопедія: у 3 т. / за ред. В. С. Білецького. – Д.: Східний видавничий дім, 2004-2013.
162. M.A. Petrova Sorption of Sr on Clay Minerals Modified with Ferrocyanides and Hydroxides of Transition Metals / M.A. Petrova, I.M. Krip, A.G. Flowers, T.V. Shimchuk, I.M. Petryshka // ISSN № 1066-3622 Radiochemistry.- 2008. Vol. 50. No.5. p.p. 502-507.
163. Петрушка И.М. Внешнедиффузионная кінетика адсорбции красителя аніонного красного 8С на глауконите / И.М. Петрушка, Я.М. Гумницький, М.С. Мальований // «Теоретические основы химической технологий» .Т. 46, №6 .-2012.- С.-1-5.10.
164. Петрушка І.М. Сумісний помел та кислотне модифікування бентонітів з ціллю отримання сорбента для очищення рідинних середовищ від органічних забрудників / І.М. Петрушка, М.С. Мальований // «Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського» .-№ 2(73).-2012.- С.-167-170.
165. Норми радіаційної безпеки України (НРБУ–97); Державні гігієнічні нормативи. – Київ: Відділ поліграфії Українського центру держсанепіднагляду МОЗ України, 1997.–121 с.
166. Кузнецов Ю.В. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений / Кузнецов Ю.В., Щебетковский В.Н., Трусков А.Г.; под. ред. чл.–кор. АН СССР В.М. Вдовенко. //2–е изд., перераб. и доп. – М.: Атомиздат, 1974. – 360 с.
167. Овчаренко Ф.Д. Ионный обмен и поверхностные явления на дисперсных минералах / Ф.Д. Овчаренко. В кн: Успехи коллоидной химии. – М.: Наука, 1973. – С.67-77.
168. Зубков Р.М., Редько А.Л. Екологічні проблеми донецько-макіївської промислово-міської агломерації // Вісник Донбаської державної академії будівництва та архітектури. Збірник наукових праць. Випуск 99-4 (18). Матеріали XXV студентської науково-технічної конференції студентів (27-28 квітня 1999 р.). – С. 78.
169. Шахтные воды Луганщины: [Електронний ресурс]. – Режим доступу:

http://xxi.com.ua/net/7_45_1.htm.

170. Несмашний А.Є., Андрєєва Н.А. Динаміка ґрунтових процесів в умовах підтоплення шахтними водами // Матеріали наук.-практ. Конференції «Екологічна безпека техногенно перевантаження Регіонів та раціональне використання Надр», 17-21 вересня 2001 року, АР Крим, м. Коктебель. – С. 72–75.

171. Рудько Г.І. Техногенні чинники екологічних змін геологічного середовища Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну / Г.І. Рудько, М.Д. Бойчук. – Вісн. Укр. будинку екон. та наук.-техн. знань. – 1998. – № 4. – С. 92–95.

172. Кравців С.С. Вивчення динаміки техногенного рельєфу на території Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геогр. – 1994. – Вип. 19 – С. 162–164.

173. Бучацька Г.М. Геохімічні та гідрогеохімічні особливості Червоноградського гірничопромислового району / Г.М. Бучацька // Вісник Львівського університету. Серія „Геологічна“. – Львів, 2002. – Вип. 16. – С.144–154.

174. Ярош Ю. Хімізм шахтних вод Червоноградського гірничопромислового району як один із чинників негативного впливу на геологічне середовище / Ю. Ярош, В. Харкевич // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. – 2003. – Вип. 17. – С. 137–147.

175. Бучацька Г.М. Гідрогеологічні умови та гідрогеохімічна зональність Львівсько-Волинського вугільного басейну / Г.М. Бучацька // Вісник Львівського університету: Серія „Геологічна“. – 2009. – Вип. 23. – С. 175–183.

176. Іванов Є.А. Ландшафтно-географічне дослідження територій порушених вугільною промисловістю // Географія і сучасність. – 2000. – Вип. 3. – С. 101–106.

177. Результати геолого-екологічних досліджень відвалів гірничої промисловості Нововолинської міської агломерації. Звіти / За ред. І.І. Залеського. – Рівне, 2002. – 45 с.

178. Технологические возможности и перспективы использования водного и теплового потенциалов шахтных вод Украины. Стаття из журнала «Уголь Украины» №12, 2006.

179. Концептуальні основи поліпшення стану довкілля гірничодобувних районів України / Коржнев Н.М., Міщенко В.С., Шестопапов В.М., Яковлев Є.О. – К.: РВПС НАНУ, 2000. – 76 с.

180. Зубков Р.М., Матлак Е.С. Екологічна обстановка в Донецькій області // Одеський гідрометеорологічний інститут. Матеріали III Всеукраїнської наукової студентської конференції "Екологічні проблеми регіонів" (м. Одеса, 25-26 квітня 2001 р.). – С. 30-32.

181. Улицький О.А. Геохімічні особливості шахтних вод Донбасу / О.А. Улицький // Вісник Харківського національного університету ім.В.Н. Каразіна. Серія: „Геологія. Географія. Екологія“. – 2009. – Вип. 31. – С.79–82.

182. Суярко В.Г. Геохимия подземных вод восточной части Днепровско-Донецкого авлакогена / Суярко В.Г. //ХНУ им. В.Н. Каразина – Харьков, 2006. – 225 с.

183. Тарасова Е.А. Химический состав шахтных вод Донецко-Макеевского района Донбасса и новые методы его прогнозирования / Е.А.Тарасова, Ю.А. Проскурня // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: „Гірничо-геологічна“. – 2007. – Вип. 112. – Том 1. – С. 38–42.

184. Руденко Л.Г., Палієнко В.П., Шевченко Л.М. та ін. Проблеми природокористування в гірничодобувних районах України (географічний аспект) // Укр. геогр. журн. – 2005. – № 3. – С. 18–23.

185. Суярко В.Г. Гідрогеохімія (геохімія підземних вод) / Суярко В.Г. – Харків, ХНУ ім. В.Н.Каразіна, 2010. – 112 с.

186. Петрушка К.І. Очищення стічних вод методом електродіалізу / К.І. Петрушка, М.С. Мальований, І.М. Петрушка // Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг: Матеріали I Міжнародна науково-технічна конференція : тези доповідей. - Львів: ЗУКЦ – 2015. – С. 109-111.

187. Петрушка К.І. Перспективи застосування електродіалізу для обезсолювання стічних вод / К.І. Петрушка, М.С. Мальований, Н.А. Кононенко, І.М. Петрушка // Екологічна безпека як основа сталого розвитку суспільства.

Європейський досвід і перспективи: II Міжнародна науково-практична конференція: тези доповідей. – Львів: ЛДУ БЖД – 2015. – С. 228-229.

188. Петрушка І.М. Математичне моделювання ресурсозберігаючих технологій очищення стічних вод / І.М. Петрушка, О.І. Мороз, К.І. Петрушка // Актуальні проблеми економіки 2016.– №4 (178). – С. 433 –439.

189. Петрушка І.М. Способи прогнозування сорбційних процесів в природоохоронних технологіях / І.М.Петрушка, К.І. Петрушка // Збірник матеріалів 4-го міжнародного конгресу «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування», 21- 23 вересня 2016р. – Національний університет «Львівська політехніка», Львів – 2016. – С. 134.

190. Хейфец Л.И. Многофазные процессы в пористых средах / Л.И. Хейфец, А.В. Неймарк. – М.: Химия, 1980. – 320 с.

191. Дубинин М.М. К проблемам поверхности и пористости адсорбентов / М. М. Дубинин // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1974. №3. – С. 996-1001.

192. Аксельруд Г.А. Аналитическая теория диффузионного извлечения вещества из пористых тел: автореф. дисс. докт. хим. наук: спец. 05.17.08 / Г.А. Аксельруд – Минск: 1966. – 40 с.

193. Дубинин М.М. Развитие представлений об объемном заполнении микропор при адсорбции газов и паров микропористыми адсорбентами / М.М. Дубинин, В.А. Астахов // Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971. №1. – С. 5-28.

194. Петрушка І.М. Внутрішньодифузійна кінетика процесу адсорбції барвників природними сорбентами / І.М. Петрушка // Восточно-европейский журнал передовых технологий.- 2011.-№4/б (52).- С.15-17.

195. Лыков А.В. Явление переноса в капиллярно-пористых телах/ Под ред. А. В. Лыкова – М.: Госиздат техн-теорет. лит., 1954. – 296 с.

196. Овчаренко Ф.Д. Черкасское месторождение бентонитовых и палыгорскитовых глин / Ф.Д. Овчаренко, А.В. Островская, Н.Г. Кириченко, М.Г. Довгий. – К.: Наукова думка, 1966. – 224 с.

197. Туницкий Н.Н. Методы физико-химической кинетики. [Текст]/ Туницкий Н.Н., Каминский В.А., Тимашев С.Ф. – М.: Химия, 1972. – 198 с.

198. Пимнева Л.А. Исследование кинетики сорбции и механизма взаимодействия ионов меди, бария и иттрия в фазе карбоксильного катионита КБ-4Пх2 [Текст]/ Л.А. Пимнева, Е.Л. Нестерова // *Фундаментальные исследования*. – 2008. – № 4. – С. 24 – 28.
199. F. Helfferich *Multicomponent Chromatography*./ F. Helfferich, G. Klein// Marcel Dekker. – New York. – 1970.
200. Кульський, Л. А. Очистка вод атомних електростанцій [Текст] / Л. А. Кульський, Э. Б. Страхов, А. М. Волошинова, В. А. Близныкова. – К.: Наук. думка, 1979. – 209 с.
201. Черкасов С. Электродеионизация воды: теория и практика применения / С. Черкасов // *Энергослужба предприятия*. – 2005. – № 4. – С. 21-26.
202. Башарин А.В. Сорбционное выделение ^{137}Cs и ^{90}Sr карбонатосодержащим природным минералом трепелом [Текст] / А.В. Башарин, А.А. Вишневецкая, М.А. Другаченок, А.С. Лебедев, А.А. Баклай // *Радиохимия*. – 2003. – Т.45, №3. – С. 262–264.
203. Gafvert T. Removal of radionuclides at a waterworks [Text] / T. Gafvert, C. Ellmark, E. Holm // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2002. – Vol. 63. – P. 105–115.
204. Vorozhtsov N.N.-Jurn. Intermediates (for synthetic dyes) [Text] / Vorozhtsov N.N.-Jun.// *The chemistry of synthetic dyes* / ed. Venkataraman K. - N.Y.; L., 1970. – V.3. – P. 85-167.
205. M.A. Petrova Sorption of Sr on clay minerals modified with ferrocyanides and hydroxides of transition metals / M.A. Petrova, I.M. Krip, A.G. Flowers, T.V. Shimchuk, I.M. Petryshka // ISSN № 1066-3622 *Radiochemistry*.- 2008. – Vol. 50. No.5. – P. 502-507.
206. Петрушка І.М. Механізм сорбції Cs-137 та Cs-134 рідких радіоактивних відходів модифікованими Язівськими глинами [Текст] / І.М. Петрушка, М.С. Мальований, К.І. Петрушка // *Восточно-европейский журнал передовых технологий*. – 2012. – №4/б (58). – С.28-31.

207. Аксельруд Г.А. Массообмен в системе «твердое тело-жидкость». – Львов: изд. Львовского ун-та. – 1970. – 187 с.
208. Романков П.Г. Массообменные процессы химической технологи / П.Г. Романков, Ф.М. Фролов. – Л.: Химия. – 1990. – 384 с.
209. Гудков А.Г. Механическая очистка сточных вод : Учебное пособие / Гудков А.Г. – Вологда: ВоГТУ, 2003. – 152 с.
210. Деклараційний патент на корисну модель UA № 4249, МПК C02F1/28. Спосіб очищення стічних вод від прямих барвників. Ханик Я.М., Троцький В.І., Ягольник С.Г Бюл. №1, 2005 р.
211. Заявка на видачу патенту на винахід (КМ) України u201700842 від 30.01 2017р.МПК C02F1/28. Спосіб очищення стічних вод від прямих барвників / Мальований М.С., Петрушка К.І., Голодовська О.Я, Петрушка І.М.; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка».
212. Заявка на видачу патенту на винахід (КМ) України u201700911 від 01.03 2017р. Спосіб очищення сульфідних стоків / Мальований М.С., Ріпак Н.С., Голодовська О.Я.; Петрушка К.І., заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка»
213. Malovanyu Myroslav Investigation of resin KU-2 conductivity for application in electro dialysis of wastewater / Myroslav Malovanyu, Kate Petrushka, Natalia Kononenko, Olga Demina // Ion transport in organic and inorganic membranes: International conference, 23 - 28 May, Krasnodar. – 2016. – P. 186.
214. Мальований М.С. Електродіаліз із використанням міжмембранної засипки іонообмінних смол / М.С. Мальований, К.І. Петрушка // Збірник матеріалів 4-го міжнародного конгресу «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування», 21- 23 вересня 2016р. – Національний університет «Львівська політехніка», Львів. – 2016.– С. 168.
215. Malovanyu M. Danger Pollution of the Hydrosphere Ammonium Salts / M. Malovanyu, K. Petrushka //Матеріали VI Міжнародного молодіжного наукового форуму “Litteris et Artibus”, 24–26 листопада, 2016 р. – Україна, Львів: Видавництво Львівської політехніки. – 2016. – С. 466.

216. Петрушка К.І. Методи прогнозування ефективності очищення стічних та шахтних вод природними сорбентами / К.І. Петрушка, М.С. Мальований, І. М. Петрушка // Актуальні задачі сучасних технологій: V Міжнародна науково-технічна конференція молодих учених та студентів, 17-18 листопада 2016р.: тези доповідей. – Тернопіль, Україна: М-во освіти і науки України, ТНТУ ім. І. Пулюя. – 2016. – С. 22.

217. Гомеля Н.Д. Кондиционирование воды для ресурсосберегающих систем водопользования / Н.Д. Гомеля, Т.А. Шаблий, Ю.В. Носачева // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2004. – № 4. – С. 55-58.

218. Шаблий Т.А. Разработка эффективной технологии умягчения воды для промышленного водопотребления / Т.А. Шаблий, И.Н. Гомеля, Е.В. Голтвяницкая // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2010. – № 1. – С. 53-58.

219. Малахов И.А. Технология глубокого умягчения и повторного использования отработанных сульфатных растворов в схемах водопользования / И.А. Малахов, Л.П. Полетаев, В.Е. Космодаминский и др. // Химия и технология воды. – 1992. – Т. 14. – № 4. – С. 298-303.

220. Сальникова Е.О. Очистка сточных вод от сульфат-ионов с помощью извести и оксосульфата алюминия / Е.О. Сальникова, И.Ф. Гофенберг, Е.Н. Туранина и др. // Химия и технология воды. – 1992. – Т. 14. – № 2. – С. 152-157. 880 мг-екв/дм³), а також ступеня очищення води (початкова концентрація NaCl, мг-екв/дм³ : – 534, – 626)

221. Писарска Б. Анализ условий получения H₂SO₄ и NaOH из растворов сульфата натрия методом электролиза / Б. Писарска, Р. Дылевски // Журн. прикл. химии. – 2005. – Т. 78. – № 8. – С. 1311-1316.

222. Носачова Ю.В. Очищення стічних вод від сульфат-іонів за допомогою вапна та алюмінієвого коагулянту / Ю.В. Носачова, О.С. Зеленюк, М. Д. Гомеля // Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2010. – № 1. – С. 48-50.

223. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., Певницкая М.В. Электрохимия ионитов. Новосибирск: Наука, 1972. – 200 с.

224. Н.С. Ахметов. Неорганическая химия. Учебное пособие для ВУЗов. —

2-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1975. – 672 с.

225. . Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.

226. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. - М.: Изд. АН СССР, 1957. - 218 с.

227. Манк В.В., Гребенюк В.Д., Куриленко О.Д. Исследование чисел гидратации ионообменных смол методом ЯМР // Докл. АН СССР. 1972. Т.203. №5. С.1115-1117.

228. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Демина О.А. Влияние природы противоиона на электрохимические и гидратационные свойства сульфокатионитовой мембраны МК-40 // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 8. С. 955-959.

229. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981.–486 с.

230. Демина О.А., Фалина И.В. Расчет модельных параметров ионообменных материалов в рамках расширенной трехпроводной модели. А.с. 2014662877 РФ, № 2014660629; заявл. 20.10.14; опубл. 10.12.14.

ДОДАТКИ

00477



УКРАЇНА

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, тел. (380-32) 237-49-93, 258-27-58, факс: (380-32) 258-26-80
 ел. пошта: coffice@lp.edu.ua, інтернет: www.lp.edu.ua

12.04.2017 № 67-01-693

на № _____

До спеціалізованої вченої ради
 Д 20.052.05 Івано-Франківського
 національного університету нафти і газу

ДОВІДКА

про використання у навчальному процесі
 Національного університету «Львівська політехніка»
 результатів досліджень та розробок,
 одержаних при виконанні дисертаційної роботи
 Петрушки Катерини Ігорівни

Основні положення про результати дисертаційного дослідження роботи Петрушки Катерини Ігорівни на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека впроваджені у навчальний процес Національного університету «Львівська політехніка» та застосовуються при викладанні дисципліни «Технології та устаткування для очищення промислових стічних вод» на кафедрі екології та збалансованого природокористування та кафедрі екологічної безпеки та природоохоронної діяльності Національного університету «Львівська політехніка» для студентів спеціальності 101 «Екологія»- спеціалізації «Екологія та охорона навколишнього середовища» та 183 «Технології захисту навколишнього середовища» - спеціалізації «Прикладна екологія та збалансоване природокористування». Зокрема, у навчальному процесі дисципліни «Технології та устаткування для очищення промислових стічних вод» аналізується процес комплексного очищення стічних та шахтних вод з використанням комплексного методу очищення (Розділ 2 «Адсорбційні методи очищення стічних вод», та Розділ 7 , «Очищення води від специфічних домішок (мікроорганізми, азотні сполуки, важкі метали, сполуки фтору, радіоізотопи)»).

Проректор з науково-педагогічної роботи
 Національного університету
 «Львівська політехніка»
 к.т.н., доц.

Давидчак О.Р.



Державне підприємство "Український інститут інтелектуальної власності"
(УКРПАТЕНТ)

(01601, м. Київ-42, вул. Глазунова, 1)

31.01.2017 № 2723/ЗУ/17

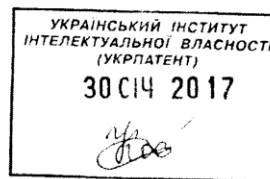
Розписка про одержання заявки на корисну модель

Вх. №12985 Дата одержання **30.01.2017 15:40:23**

Номер заявки **u 2017 00842** (в подальшому обов'язково посилатись на цей номер)
Заявник **НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"**
Назва корисної моделі **СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ПРЯМИХ БАРВНИКІВ**
Адреса для листування **Національний університет "Львівська політехніка", вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів, 79013**

Подані матеріали

17/ЗУ/Вх№5255 Заява про видачу патенту на винахід (КМ)
17/ЗУ/Вх№5259 Формула винаходу (КМ) (арк. - 1, прим. - 3).
17/ЗУ/Вх№5258 Опис винаходу (КМ) (арк. - 3, прим. - 3).
17/ЗУ/Вх№5260 Реферат (арк. - 1, прим. - 3).
17/ЗУ/Вх№5257 Документ, що підтверджує неприбутковість особи (арк. - 1, прим. - 1).
17/ЗУ/Вх№5256 Квитанція № 0.0.683419211.1, дата 10.01.2017, сума 80,00 грн.



Прийняв(ла) Костенко А.С.

08.02.17 89





Державне підприємство "Український інститут інтелектуальної власності"
(УКРПАТЕНТ)

(01601, м. Київ-42, вул. Глазунова, 1)

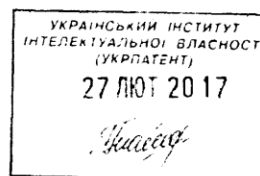
01.03.2017 № 5247/ЗУ/17

Розписка про одержання заявки на корисну модель
Вх.№131759 Дата одержання 27.02.2017 18:10:03

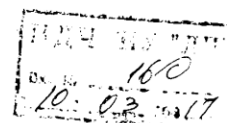
Номер заявки **u 2017 01911** (в подальшому обов'язково посилатись на цей номер)
Заявник **НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"**
Назва корисної моделі **СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ СУЛЬФІДНИХ СТОКІВ**
Адреса для листування **Національний університет "Львівська політехніка", вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів, 79013**

Подані матеріали

17/ЗУ/Вх№12759 Заява про видачу патенту на винахід (КМ)
17/ЗУ/Вх№12763 Формула винаходу (КМ) (арк. - 1, прим. - 3).
17/ЗУ/Вх№12762 Опис винаходу (КМ) (арк. - 3, прим. - 3).
17/ЗУ/Вх№12764 Реферат (арк. - 1, прим. - 3).
17/ЗУ/Вх№12761 Документ, що підтверджує неприбутковість особи (арк. - 1, прим. - 1).
17/ЗУ/Вх№12760 Квитанція № 40429, дата 03.02.2017, сума 80,00 грн.



Прийняв(ла) Гуртова Т.В.



«Затверджую»
 Директор ТзОВ «Проектний центр
 гірничо-хімічної промисловості»

Штангрет М.М.

15 квітня 2017 року



АКТ

передачі матеріалів дисертаційної роботи Петрушки К.І. «Удосконалення адсорбційно - іонообмінних процесів очищення стічних та шахтних вод» для використання в процесі проектування установки очищення шахтних вод шахти «Великомостівська»

Цим актом стверджується, що Петрушкою К.І. передано у ТзОВ «Проектний центр гірничо-хімічної промисловості» результати її дисертаційної роботи по дослідженню очищення шахтних вод із допомогою електродіалізу. Матеріали дисертації будуть використані для розроблення вихідних даних на проектування установки очищення шахтних вод шахти «Великомостівська». Продуктивність установки складе 720 м³/добу. Очікуваний економічний ефект від впровадження установки, розрахований відділом кошторисів ТзОВ «Проектний центр гірничо-хімічної промисловості», складе 1 млн 370 тис.грн в рік.

**Від ТзОВ «Проектний центр
гірничо-хімічної промисловості»**

Начальник технологічного відділу

 Грудка А.М.

Головний інженер проекту

 Корольчук Л.Л.



Від НУ «Львівська політехніка»

Зав.кафедри ЕЗП, д.т.н., проф.

 Мальований М.С.

Аспірант

 Петрушка К.І.